

KATALIZA

Ćwiczenie 75

Synteza kompleksów niklu

Celem ćwiczenia jest synteza dwóch kompleksów – małowcząsteczkowego $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, oraz kompleksu niklu immobilizowanego na nośniku polimerowym; charakterystyka spektralna otrzymanych kompleksów.

Sprzet

- pipety miarowe o poj. 5 ml – 2 szt.,
- pipety miarowe o poj. 1 ml – 2 szt.,
- piety Pasteura – 5 szt.,
- chłodnica zwrotna – 1 szt.,
- kolbka okrągłodenna o poj. 25 ml – 1 szt.,
- mieszadło magnetyczne – 1 szt.,
- czasza grzejna,
- lejek ze spiekem szklanym $\Phi=20-25$ mm – 1 szt.,
- szalka na preparat – 1 szt.,
- strzykawka o poj. 10 ml – 1 szt.,
- buteleczki o poj. 5 ml – 3 szt.,
- kolbka miarowa o poj. 25 – 1 szt.,
- kolbki miarowe o poj. 100 ml – 2 szt.,
- łopatka metalowa – 1 szt.

Odczynniki

- alkohol izopropylowy,
- chlorek niklu(II) sześciowodny - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- etanol, 96%,
- trifenylfosfina,
- nośnik polimerowy z grupami funkcyjnymi,
- chlorek metylenu,

Wykonanie ćwiczenia:

Synteza bis(trifenylfosfina)dichloroniklu(II) $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [1]

W kolbce okrągłodennej o poj. 25 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i czaszę grzejną, umieścić 0,28 g PPh_3 i 3,0 ml alkoholu izopropylowego. Całość ogrzać do łagodnego wrzenia. W osobnej buteleczce przygotować roztwór 0,12 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 1,5 ml etanolu i

lekko podgrzać, aż do rozpuszczenia soli niklu. Tak uzyskany roztwór powoli wkropić za pomocą pipety Pasteura poprzez chłodnicę do wrzącego roztworu PPh_3 . Powinno obserwować się natychmiastowe wypadanie osadu. Po samoczynnym oziębieniu mieszaniny do temperatury pokojowej osad odsączyć, przemyć (na lejku) schłodzonym etanolem (2 x 2 ml) i wysuszyć na powietrzu. Zważyć, obliczyć wydajność. Otrzymany produkt scharakteryzować za pomocą spektroskopii FTIR. Dodatkowo wykonać widma FTIR wyjściowych substratów.

Synteza heterogenicznego kompleksu niklu(II)

W buteleczce o poj. 5 cm³ odważyć 0,1 g żywicy (rodzaj żywicy oraz stopień jej funkcjonalizacji, w mmol N/g, podaje prowadzący na zajęciach), a następnie dodać 1 ml chlorku metylenu. W osobnej buteleczce przygotować 1 ml roztworu $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w metanolu (ilość równomolowa w stosunku do grup aminowych/iminowych). Roztwór metanolowy przenieść ilościowo za pomocą pipetki do buteleczki z żywicą i umieścić na wytrząsarce. Reakcję prowadzić przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwór posorpcyjny odsączyć za pomocą strzykawki z filtrem z waty do kolby miarowej o poj. 100 ml. Uzupełnić wodą do kreski. Z tak przygotowanego r-ro pobrać 10 ml roztworu do kolbki miarowej o poj. 100 ml i uzupełnić wodą do kreski. Ilość jonów niklu(II) immobilizowanych na nośniku polimerowym określić metodą UV-Vis na podstawie zawartości tych jonów w roztworze posorpcyjnym.

Kompleks niklu na żelu polimerowym przemyć kilkakrotnie metanolem, a następnie wysuszyć, po czym scharakteryzować za pomocą spektroskopii FTIR. Dla porównania wykonać widmo FTIR wyjściowej żywicy. Wykonać zdjęcia mikroskopowe żywicy przed i po modyfikacji chemicznej.

Oznaczanie zawartości jonów niklu

Zawartość jonów niklu w roztworach posorpcyjnych oznaczyć spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru UV-Vis. Pomiar wykonać w kuwetach o grubości warstwy absorbującej 1 cm, przy długości fali 563 nm, stosując jako odnośnik wodę.

Do kolbki miarowej o poj. 25 ml pobrać 1 ml rozcieńczonego roztworu posorpcyjnego, dodać 2 ml buforu i 5 ml Br-PADAP i uzupełnić wodą do kreski miarowej. Wykonać widma UV-Vis uzyskanego roztworu. Na podstawie krzywej kalibracyjnej określić stężenie jonów niklu niezwiązanego przez żywicę. Wykorzystując tę informację obliczyć zawartość

procentową niklu w katalizatorze heterogenicznym. Obliczyć stosunek Ni:N w żywicy i na tej podstawie zaproponować strukturę powstałego kompleksu.

Opracowanie wyników:

Sprawozdanie powinno zawierać krótki wstęp literaturowy (1 strona tekstu, czcionka 12, odstęp 1,5, tekst wyjustowany) z zakresu zastosowania związków niklu w katalizie, sprecyzowany cel ćwiczenia (z odpowiednimi reakcjami wykonanymi w edytorze wzorów chemicznych) oraz zwięzły opis wykonanych eksperymentów, obliczenia, propozycje struktury wytworzonych kompleksów,

Przy opracowaniu wstępu literaturowego należy wykorzystać minimum dwie publikacje naukowe o zasięgu międzynarodowym opublikowane w ostatnich 10 latach. Wykorzystane do opracowania wstępu literaturowego publikacje powinny zostać zacytowane w odpowiednim miejscu tekstu oraz w prawidłowy sposób zestawione na końcu sprawozdania.

Zagadnienia

- Nikiel i jego podstawowe właściwości (budowa elektronowa, stopnie utlenienia,
- Podstawowe informacje na temat związków kompleksowych (typy ligandów, budowa, typowe kompleksy, podstawy nazewnictwa, teorie wiązań itp.)
- Podstawowe informacje na temat reakcji sprzęgania katalizowanych związkami niklu (typy reakcji, najważniejsze układy katalityczne zawierające nikiel, przykładowe mechanizmy reakcji, przykładowe kierunki wykorzystania reakcji sprzęgania),
- Procesy przemysłowe katalizowane związkami niklu.

Literatura pomocnicza:

1. H. Maciejewski, J. Guliński, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, 2003.
2. Kettle S.F.A., Fizyczna chemia nieorganiczna, PWN, 1999.
3. Publikacje naukowe o zasięgu międzynarodowym z zakresu tematyki ćwiczenia.