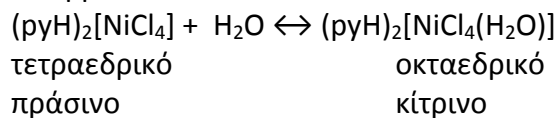


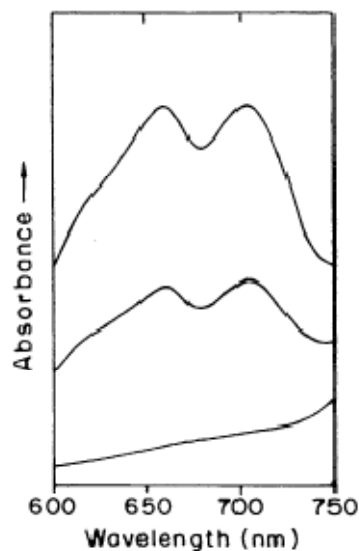
ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΑ ΑΛΟΓΟΝΟΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ Ni(II)

Ένα από τα πιο διακεκριμένα χαρακτηριστικά των συμπλόκων του Ni(II) είναι η μετατροπή μεταξύ διαφορετικών γεωμετριών ένταξης. Η πιο κοινή από όλες είναι η μετατροπή οκταεδρικό \leftrightarrow επίπεδο τετραγωνικό. Η τετραεδρική γεωμετρία στα σύμπλοκα του Ni(II) είναι περισσότερο σπάνια και αυτό οφείλεται στην σχετικά μικρότερη ενέργεια σταθεροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου από τις άλλες γεωμετρίες. Τα απλούστερα παραδείγματα τετραεδρικών συμπλόκων του Ni(II) είναι αυτά με τα ογκώδη αλογονίδια και μπορούν να απομονωθούν σχετικά εύκολα στη στερεά κατάσταση, ως άλατα με ογκώδη κατιόντα όπως τα NR_4^+ , PR_4^+ κλπ. Έτσι μπορούμε να μειώσουμε την πιθανότητα για σχηματισμό οκταεδρικών συμπλόκων.

Εκτός από τα άλατα του $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ με αλκυλ-αμμωνιακά κατιόντα, η ύπαρξή του έχει αναφερθεί και σε άλατα με αρωματικά κατιόντα όπως το πυριδίνιο. Το ενδιαφέρον σε αυτά είναι ότι μπορούμε εύκολα να ελέγξουμε στην στερεά κατάσταση την ισορροπία:



Το $(\text{pyH})_2[\text{NiCl}_4]$ απορροφά εύκολα υγρασία από τον ατμοσφαιρικό αέρα και μετατρέπεται στο $(\text{pyH})_2[\text{NiCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ το οποίο είναι ανιονικό πολυμερές μιας διάστασης με γεφυρωτικούς χλώρο υποκαταστάτες. Θερμαίνοντας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία μπορούμε να οδηγήσουμε την αντίδραση προς τα αριστερά. Η παραπάνω διαδικασία φαίνεται εύκολα καταγράφοντας τα φάσματα ορατού του άνυδρου συμπλόκου άλατος.



Η πάνω καμπύλη δείχνει το φάσμα του μόλις παρασκευασμένου $(\text{pyH})_2[\text{NiCl}_4]$ σε Nujol, η μεσαία καμπύλη το ίδιο δείγμα μετά από 5 min ενώ η κάτω καμπύλη το φάσμα του $(\text{pyH})_2[\text{NiCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ που σχηματίστηκε μετά από 20 min έκθεση στην ατμόσφαιρα του εργαστηρίου.

Συνθετικό Μέρος

1. $(Et_4N)_2[NiCl_4]$, τετραχλωρονικελικό(II) τετρααιθυλαμμώνιο

Διαλύουμε σε αιθανόλη (10 mL) 1.19 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (5 mmol) και προσθέτουμε στο διάλυμα 1 mL TEOF. Θερμαίνουμε ήπια για 20 min (Διάλυμα Α). Ξεχωριστά, διαλύουμε 1.84 g ένυδρο χλωριούχο τετρααιθυλαμμώνιο ($Et_4NCl \cdot H_2O$) (10 mmol) σε 5 mL EtOH και προσθέτουμε 1 mL TEOF. Θερμαίνουμε και αυτό το διάλυμα για 20 min (Διάλυμα Β). Προσθέτουμε το διάλυμα Β στο Α και θερμαίνουμε μέχρι βρασμού μέχρι να αρχίσει να σχηματίζεται στερεό και κατόπιν αφήνουμε το σύστημα να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διηθούμε το γαλάζιο στερεό που σχηματίζεται με ηθμό Gooch υπό κενό και εκπλένουμε με ελάχιστο όγκο διαιθυλαιθέρα. Ξηραίνουμε το στερεό στους $110^\circ C$ για 15 min, ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την απόδοση. Το στερεό είναι υγροσκοπικό και οι χειρισμοί του πρέπει να γίνονται γρήγορα.

2. $(Et_4N)_2[NiBr_4]$, τετραβρωμονικελικό(II) τετρααιθυλαμμώνιο

Διαλύουμε σε αιθανόλη (10 mL) 1.36 g $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ (5 mmol) και προσθέτουμε στο διάλυμα 1 mL TEOF. Θερμαίνουμε ήπια για 20 min (Διάλυμα Α). Ξεχωριστά, διαλύουμε 2.10 g βρωμιούχο τετρααιθυλαμμώνιο (Et_4NBr) (10 mmol) σε 5 mL EtOH και προσθέτουμε 1 mL TEOF. Θερμαίνουμε και αυτό το διάλυμα για 20 min (Διάλυμα Β). Προσθέτουμε το διάλυμα Β στο Α και θερμαίνουμε μέχρι βρασμού μέχρι να αρχίσει να σχηματίζεται στερεό και κατόπιν αφήνουμε το σύστημα να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διηθούμε το μπλε στερεό που σχηματίζεται με ηθμό Gooch υπό κενό και εκπλένουμε με ελάχιστο όγκο διαιθυλαιθέρα. Ξηραίνουμε το στερεό στους $110^\circ C$ για 15 min, ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την απόδοση. Το στερεό είναι υγροσκοπικό και οι χειρισμοί του πρέπει να γίνονται γρήγορα.

3. $(pyH)_2[NiCl_4] \cdot H_2O$ και $(pyH)_2[NiCl_4]$, ένυδρο και άνυδρο τετραχλωρονικελικό(II) πυριδίνιο

Διαλύουμε 1.19 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (5 mmol) στην μικρότερη δυνατή ποσότητα νερού. Σε αυτό το διάλυμα προσθέτουμε πυριδίνη (0.81 mL, 10 mmol) και 4 mL πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Θερμαίνουμε το διάλυμα μέχρι βρασμού, έως ότου αρχίσει να σχηματίζεται στερεό και αφήνουμε το μίγμα να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διηθούμε το κίτρινο στερεό με ηθμό Gooch υπό κενό και εκπλένουμε με ελάχιστο όγκο ψυχρής αιθανόλης και διαιθυλαιθέρα. Ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την απόδοση.

Μεταφέρουμε το στερεό σε ύαλο ωρολογίου και το θερμαίνουμε στο πυριαντήριο στους $85^\circ C$ μέχρι να αποκτήσει πράσινο ομοιογενές χρώμα (περίπου 15 min). Ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την απόδοση.