

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava modelových koordinačních sloučenin niklu s akcentem
na metody jejich fyzikálně-chemického studia

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně pod vedením
RNDr. Josefa Husárka a použil jsem pouze uvedené literatury.

Olomouc, duben 2008

Podpis:



PODĚKOVÁNÍ

Velmi rád bych poděkoval RNDr. Josefu Husárkovi za vedení této bakalářské práce i při jeho velkém pracovním vytížení, za jeho trpělivý a vroucný přístup, praktické rady a předané zkušenosti.

Chtěl bych také poděkovat prof. RNDr. Richardu Pastorkovi, CSc. za půjčení chemikálií, doc. RNDr. Zdeňku Šindelářovi, CSc. za magnetochemická měření, Marii Šindelářové za spektrální měření (UV/VIS, IR), Pavle Richterové za elementární analýzu a stanovení halogenů a v neposlední řadě celé katedře anorganické chemie za poskytnutí laboratoře a přístrojů.

OBSAH

ÚVOD	5
TEORETICKÁ ČÁST	6
I. Základní fakta o koordinačních sloučeninách	7
II. Charakteristika niklu jako chemického prvku a centrálního atomu	14
III. Koordinací sloučeniny niklu v nízkém oxidačním stavu (-I, 0, I)	16
IV. Koordinací sloučeniny v oxidačním stavu (II)	16
IV. 1. Oktaedrické komplexy Ni (II)	16
IV. 2. Tetraedrické komplexy Ni (II)	17
IV. 3. Čtvercové komplexy Ni (II)	18
IV. 4. Anomální chování komplexů Ni (II)	18
IV. 5. Komplexy s Ni (II) v koordinačním čísle 5	19
V. Koordinací sloučeniny niklu v oxidačním stavu (III) a (IV)	21
V. 1. Faktory ovlivňující stabilitu niklu ve vyšších oxidačních stavech	23
V. 2. Magnetochemické vlastnosti koordinačních sloučenin Ni (III) a Ni (IV)	24
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
Základní postup při studiu syntézy a fyzikálně chemické analýze komplexních sloučenin	26
Použité chemikálie v preparativní části	31
Preparativní část	32
Výsledky fyzikálně-chemické analýzy	33
DISKUZE	35
SEZNAM OBRÁZKŮ	42
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	43
SEZNAM LITERATURY	46
SEZNAM POUŽITÉHO SOFTWARE	48

ÚVOD

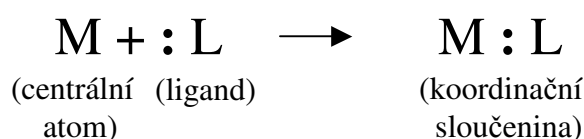
Tato bakalářská práce je zaměřena na studium koordinačních sloučenin s niklem jako centrálním atomem a rozdělil jsem ji na část teoretickou a experimentální. V první z nich jsou uvedeny základní fakta o těchto sloučeninách potřebné k pochopení jejich vlastností. Část experimentální je již zaměřena prakticky.

Připravil jsem celkem 4 modelové sloučeniny, z nichž 2 nejsou dosud v literatuře popsány. Seznámil jsem se tak nejen se základní metodikou výzkumu těchto sloučenin, ale také s řešením této problematiky z pozice syntetika. Jako student učitelské dvojkombinace jsem se rovněž snažil o určitý didaktický podtext, aby tato práce případně mohla sloužit jako výchozí materiál pro nové studenty pracující na bakalářské práci na naší katedře anorganické chemie a seznámila je tak s danou problematikou.

TEORETICKÁ ČÁST

I. ZÁKLADNÍ FAKTA O KOORDINAČNÍCH SLOUČENINÁCH [1,2,3]

Koordinační sloučeniny jsou složeny z částic obsahujících centrální atom nebo ion, na který jsou koordinačními vazbami vázány atomy, případně atomové skupiny, které se označují jako ligandy. Vznik koordinační sloučeniny je tedy možné vysvětlit jako reakci Lewisovské kyseliny a Lewisovské báze. Při reakci mezi Lewisovskou kyselinou (centrální atom – akceptor volného elektronového páru) a Lewisovskou bází (ligand – donor volného elektronového páru) vzniká koordinačně kovalentní vazba. Toto chemické „páření“ můžeme popsat jednoduchým schématem: [4]



Koordinačně kovalentní (donor - akceptorová) vazba je typická pro sloučeniny přechodných prvků, které nemají plně obsazeny 3d, 4d, 5d nebo 4f, 5f orbitaly. Přestože vazba mezi kationtem přechodného kovu a ligandem může nabývat rozmanitých podob, lze ve skutečnosti uvažovat pouze dva krajní vazebné stavy. V prvním z nich je donor – akceptorová vazba považována za jednoduchou vazbu σ , zatímco ve druhém se jedná o vazbu násobnou, která přichází v úvahu pouze v případě, že ligand vystupuje jako donor σ elektronového páru a současně také jako π – akceptor. První výše uvedený příklad „krajní“ vazebné interakce je charakteristický pro centrální atom přechodného kovu koordinační sloučeniny mající oxidační číslo II a vyšší. Ve druhém případě jsou uvedené vazebné poměry typické pro koordinační sloučeniny s centrálním atomem dosahujícím oxidačního čísla I nebo dokonce i čísla menšího (např. karbonyly kovů a některé organokovové sloučeniny). Je však nutné upozornit, že význam takových čísel má v řadě případů pouze formální charakter.

Je třeba se zmínit rovněž o sloučeninách, ve kterých je jako ligand vázán nenasycený uhlovodík (π – komplexy). V tomto případě nevystupuje molekula nenasyceného uhlovodíku jako ligand s atomy mající volné elektronové páry, které se klasicky koordinují na centrální atom. Tyto ligandy však obsahují ve své molekule násobnou vazbu (dvojnou či trojnou) a π – elektrony, které se podílejí na koordinaci uhlovodíku na centrální atom (např. Zeisova sůl ~ $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$) [5].

Koordinační sloučeniny (komplexy) lze z názvoslovného hlediska rozdělit na sloučeniny: [6]

a) s komplexním kationtem

např. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ chlorid hexaamminnikelnatý

b) s komplexním aniontem

např. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ tetrakyanonikelnatan draselný

c) s komplexním kationtem i aniontem

např. $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$ pentakyanonikelnatan tris(ethylendiamin)chromitý

d) komplexní neelektrolyty

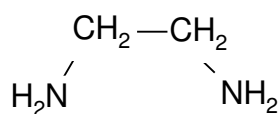
např. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]$ tetraaqua-dinitronikelnatý komplex

e) vícejaderné komplexy

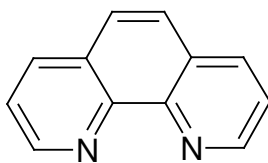
např. $[(\text{NH}_3)_5 - \text{Cr} - \text{OH} - \text{Cr} - (\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ chlorid μ -hydroxo-bis(pentaamminbromitý)

Ligandy klasifikujeme na základě počtu donorových atomů a podle náboje ligandu [7]. Většinou se setkáváme s jednodonorovými ligandy nesoucí záporný náboj (např. X^- , CN^- , OH^-), resp. s vícedonorovými neutrálními ligandy (obr. 1), které vytvářejí koordinaci na kovové ionty strukturně složitě sloučeniny tzv. cheláty. Mezi nejstálejší koordinační sloučeniny patří cheláty s pěti - a šestičlennými kruhy.

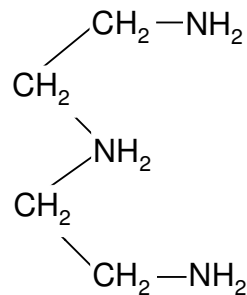
Obr.1: Příklady některých vícedonorových ligandů



1,2 - ethandiamin
ethylendiamin



1,10 - phenantrolin



diethylentriamin

Koordinační sloučeniny se často dělí také na základě koordinačního čísla, jenž je dáno celkovým počtem donorových atomů vázaných k centrálnímu atomu nebo iontu. Přechodné prvky disponují v komplexech všemi koordinačními čísly v rozmezí 2 až 9. Nejčastěji se však vyskytují komplexy s koordinačním číslem 4 a 6. Jsou známy také komplexy s koordinačním číslem vyšším než 9, ale takové případy nepatří k nejběžnějším.

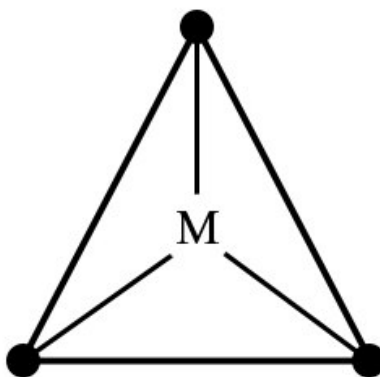
Obr.2: *Prostorová uspořádání ideálních koordinačních polyedrů odpovídajících koordinačním číslům 2 až 9*

Koordinační číslo 2:



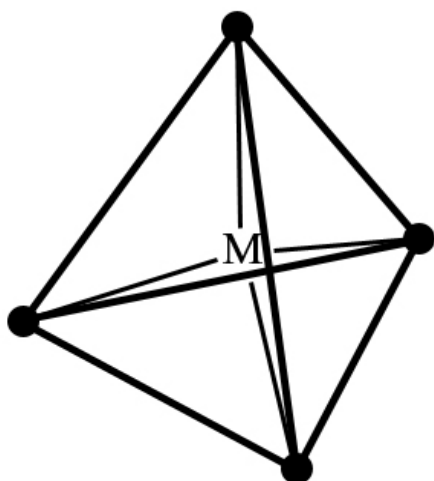
Lineární uspořádání

Koordinační číslo 3:

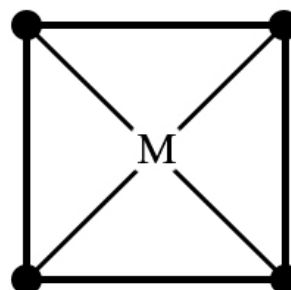


Trojúhelníkové uspořádání

Koordinální číslo 4:

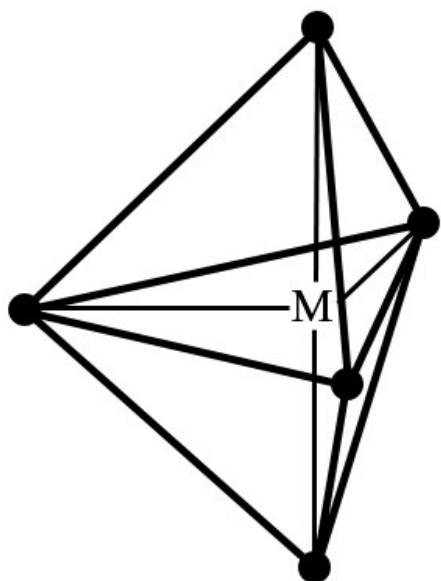


Tetraedrické uspořádání

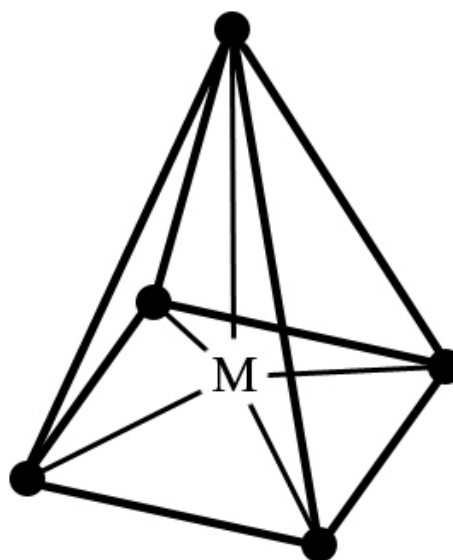


Čtvercové rovinné uspořádání

Koordinální číslo 5:

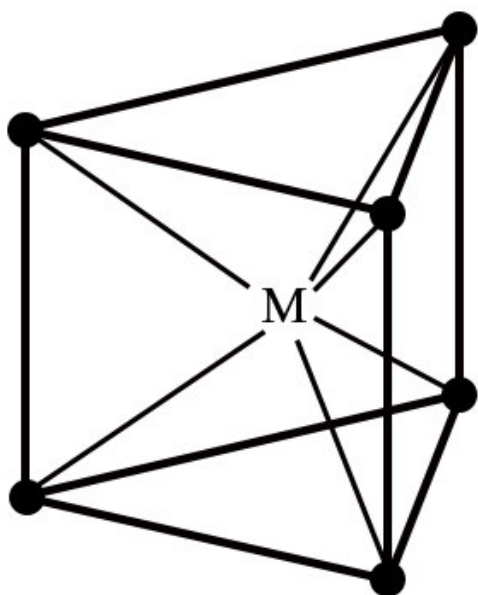


Trigonálně bipyramidální
uspořádání

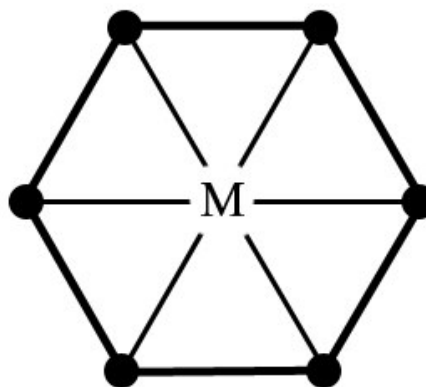


Tetragonálně pyramidální
uspořádání

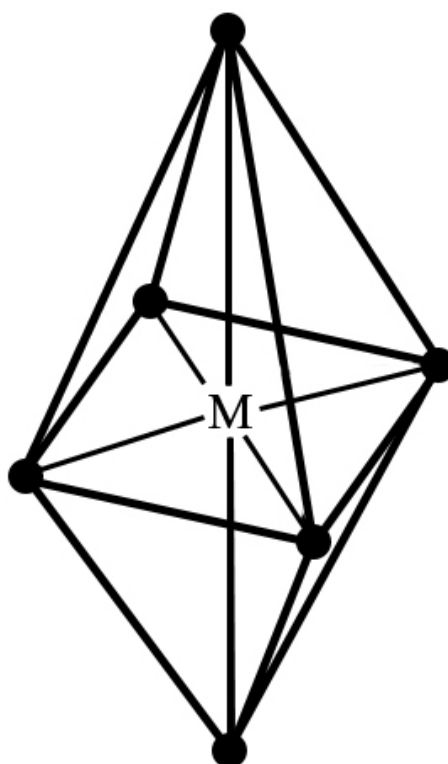
Koordinální číslo 6:



Trigonálně prizmatické
uspořádání

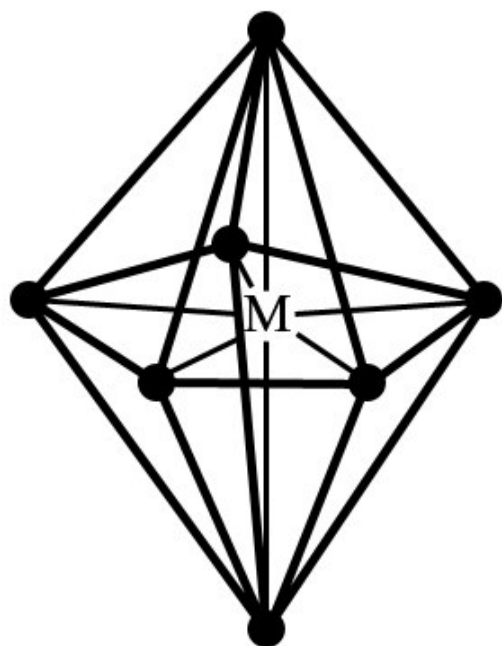


Rovinné uspořádání

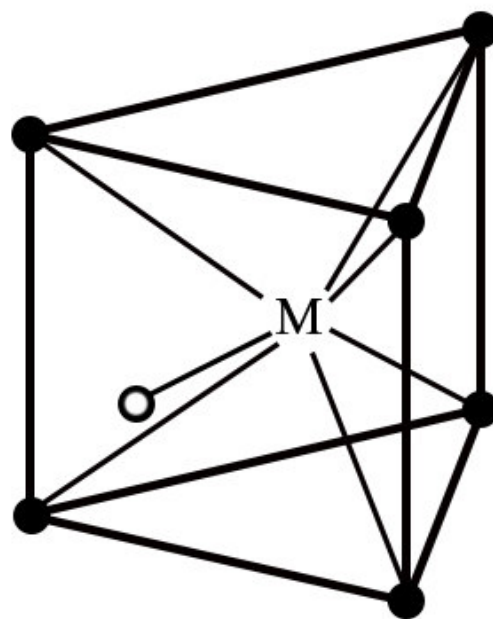


Oktaedrické uspořádání

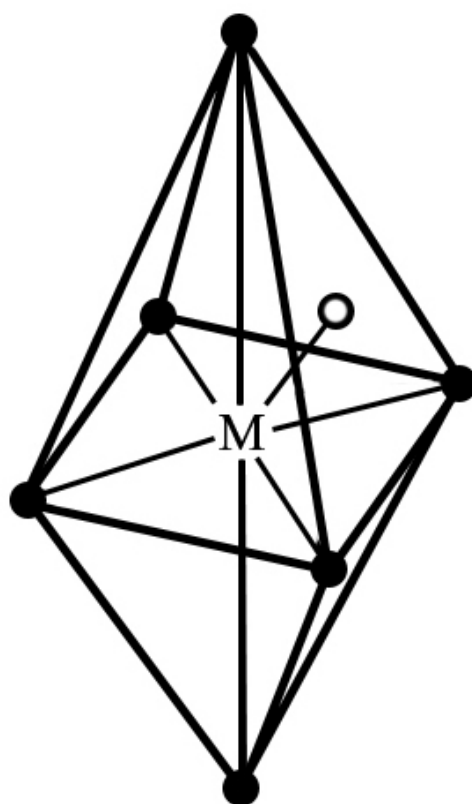
Koordinace číslo 7:



Pentagonálně bipyramidální
uspořádání

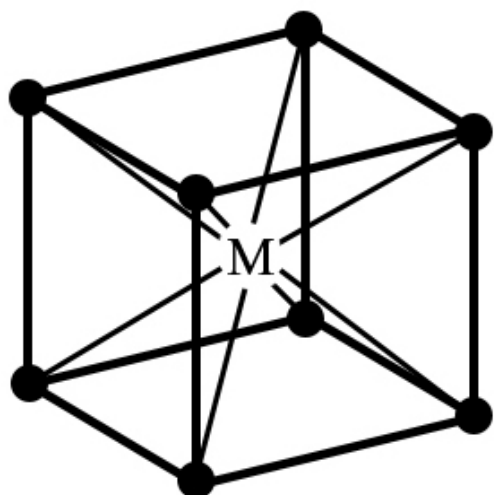


Trigonálně prizmatické
uspořádání s ligandem
koordinovaným na jednu ze tří
rovnoběžných stěn

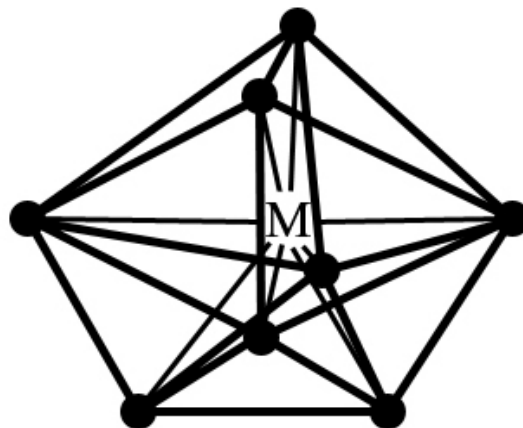


Oktaedrické uspořádání se sedmým
ligandem koordinovaným na střed
jedné ze stěn

Koordinální číslo 8:

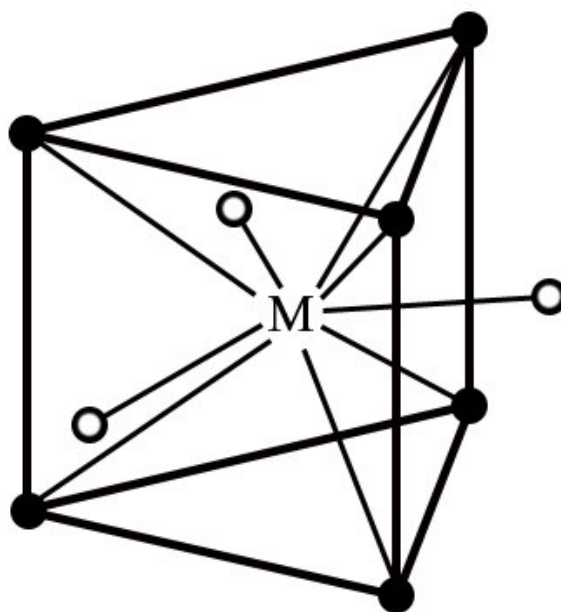


Krychlové uspořádání



Dodekaedrické uspořádání

Koordinální číslo 9:



Trigonální prizmatické uspořádání se třemi ligandy umístěnými nad každou z jeho svislých stěn

II. CHARAKTERISTIKA NIKLU JAKO CHEMICKÉHO PRVKU A CENTRÁLNÍHO ATOMU [1]

Nikl je stříbřitě lesklý, dobře kujný a tažný, což umožňuje jeho snadné zpracování. Je také sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým nejrozšířenější prvkem zemské kůry vůbec (jeho obsah je 99 ppm). Kromě jeho ryzí podoby se v přírodě vyskytují také rudy, z nichž nejvýznamnější jsou laterity (řadíme sem silikátové a oxidické rudy jako garnierit $(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ a limonit $(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, což jsou rudy vyskytující se především v oblasti tropických pásů jako např. Nová Kaledonie, Kuba a Queensland) a sulfidy niklu (vyskytující se v mírných pásech jižní Afriky či Kanady, např. pentlandit $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, který je vždy doprovázen mědí, kobaltem a drahými kovy). Nejdůležitějším nalezištěm niklu je Sudbury v Kanadě, kde se těží také dalších 14 prvků. Naleziště tvoří sulfidové výchozy rozložené okolo ohromné prohlubně, pravděpodobně meteoritického původu.

Tab. 1: Základní vlastnosti niklu [4]

Vlastnost	Hodnota
atomové číslo	28
počet přírodních izotopů	5
atomová hmotnost	58,69
elektronová konfigurace	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$
Elektronegativita	1,8
poloměr kovu (koord. č. 6)/pm	IV 48
	III 56 (ns), 60 (vs)
	II 69
teplota tání/ $^{\circ}\text{C}$	1455
teplota varu/ $^{\circ}\text{C}$	2920
$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	17,2(\pm 0,3)
$\Delta H_{\text{výp}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	375(\pm 17)
$\Delta H_{\text{sl}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (jednoatomový plyn)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	429(\pm 13)
Hustota (20°C)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	8,908
měrný elektrický odpor (20°C)/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	6,84

Pozn.: ns = nízkospinový, vs = vysokospinový

Za normální teploty nikl odolává atmosferickým vlivům. Práškový je pyroforický. Při zahřívání se pokrývá vrstvičkou oxidu a s B, Si, P, S a halogeny se slučuje za tepla, přičemž s F reaguje mírněji. S výjimkou HNO_3 se v minerálních kyselinách rozpouští jen zvolna a vůči alkalickým hydroxidům je odolný.

Nikl je v periodickém systému řazen mezi prvky přechodné, což odpovídá rozmístění valenčních elektronů do orbitalů ns a (n-1)d. Jeho základní elektronová konfigurace je $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$. Z toho plyne, že nikl vytváří stabilní sloučeniny v oxidačním stupni (II). Je také možná existence sloučenin, kde nikl vystupuje v jiném oxidačním stavu (-I, 0, I, III, IV).

Obr. 3: *Garneirit* [35]



III. KOORDINAČNÍ SLOUČENINY NIKLU V NÍZKÉM OXIDAČNÍM STAVU (-I,0,I) [4]

Sloučeniny mající atom niklu v nízkém oxidačním stavu jsou poměrně vzácné z důvodů neochoty atomu niklu poskytovat své d-elektrony do protivazebných orbitalů ligandů. Proto pro stabilizaci nízkého oxidačního stavu se využívají ligandy se silnými akceptorovými vlastnostmi, které vytvářejí tzv. zpětnou π – vazbu $M \rightarrow L$. Tak snižují elektronovou hustotu na centrálním atomu niklu, aniž by došlo k jeho oxidaci. Jedná se o ligandy CN^- , CO, fosfany apod., které se uplatňují např. ve sloučeninách $[Ni(CO)_4]$, $K_4[Ni(CN)_4]$, $[NiCl(PPh_3)_3]$. [1]

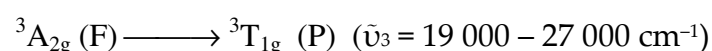
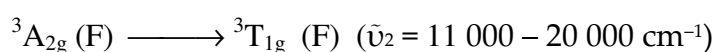
IV. KOORDINAČNÍ SLOUČENINY NIKLU V OXIDAČNÍM STAVU (II)

Tento oxidační stav (II) je u niklu ($3d^8 4s^0$) nejčastější a jeho koordinační sloučeniny jsou v tomto mocenství nejstabilnější. Mohou se proto velmi lišit koordinačními čísly a geometrií. Základními koordinačními polyedry nikelnatých komplexů jsou oktaedr (koord. č. 6), čtverec a tetraedr (koord. č. 4) nebo méně běžná trigonální bipyramida a čtvercová pyramida (koord. č. 5).

Mezi těmito strukturními typy často existují složité rovnováhy, které jsou závislé na teplotě a v některých případech také na koncentraci.

IV. 1. OKTAEDRICKÉ KOMPLEXY Ni (II)

Tomuto uspořádání odpovídá koordinační číslo 6. Vzhledem ke štěpení základního termu $3F$ v poli oktaedrické symetrie můžeme očekávat tři spinově povolené přechody. Proto se elektronová spektra oktaedrických komplexů Ni (II) obvykle skládají ze 3 pásů odpovídajících přechodům [1]:

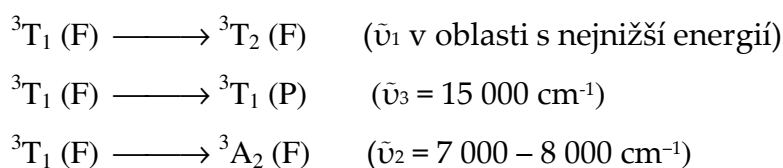


Na základě polohy maxim absorpčních pásů lze v mnoha případech očekávat i samotné zbarvení komplexů. Například koordinační částice $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je charakteristicky jablkově zeleně zbarvena, naopak u komplexů s ligandy obsahující dusík dochází vlivem silnějšího ligandového pole k posuvu hodnot absorpčních maxim do ultrafialové oblasti. Výsledné zbarvení poté může být u této skupiny látek modré až purpurové.

Magnetochemické chování oktaedrických nikelnatých komplexů je paramagnetické (přítomnost dvou nepárových e^-). Hodnoty efektivních magnetických momentů $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ se pohybují v rozmezí 2,9 – 3,4 (dle velikosti dráhového příspěvku) [8].

IV. 2. TETRAEDRICKÉ KOMPLEXY Ni (II)

Tetraedrické uspořádání odpovídá koordinačnímu číslu 4. U iontu konfigurace d^8 nacházejícího se v poli tetraedrické symetrie je štěpení základního termu volného iontu opačné než v případě oktaedrického pole. Proto se termem s nejnižší energií stává term ${}^3T_1(\text{F})$. Můžeme tedy u tetraedrických komplexů očekávat tři absorpční pásy, které lze přiřadit následujícím přechodům [10]:



Spektra tetraedrických komplexů se na rozdíl od oktaedrických vyznačují mnohem větší intenzitou. Navíc v nich, vlivem spin – orbitalové interakce, pozorujeme štěpení absorpčních pásů, které znesnadňuje jejich jednoznačné přiřazení.

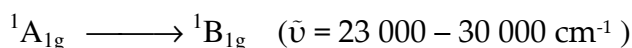
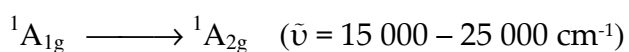
Prakticky všechny tetraedrické komplexy dvojmocného niklu mají intenzivní modrou barvu způsobenou přítomností absorpčního pásu v červené části viditelné oblasti. V některých případech můžeme pozorovat odchylky od typického modrého zbarvení (tzn. růžové, zelené). Tento jev můžeme vysvětlit absorbcí odpovídající přenosu náboje. Tento typ absorpce vykazují koordinační sloučeniny s koordinovanými bromidovými a jodidovými ionty.

Systém d^8 v tetraedrickém poli má dva nepárové elektrony. Protože je základní stav (3T_1) orbitálně degenerován, je nutné očekávat zvýšené hodnoty magnetického momentu o dráhový příspěvek [8]. Tyto komplexy jsou opět paramagnetické a hodnoty jejich efektivních magnetických momentů $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ se pohybují v rozmezí 3,5 – 4,3 a jsou vyšší než v případě oktaedrických nikelnatých komplexů. [9]

IV. 3. ČTVERCOVÉ KOMPLEXY Ni (II)

Spektra čtvercových komplexů se obvykle vyznačují velmi vysokou absorpcí v oblasti přibližně $17000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ a dále přítomností dalšího pásu v blízké ultrafialové oblasti. Tyto přechody bývají příčinou žlutého až načervenalého zbarvení (existují i odchylky ve zbarvení komplexů – jsou známy zelené i modré sloučeniny této symetrie). Avšak interpretace spekter čtvercových komplexů není snadná v důsledku přítomnosti pásů přenosu náboje ve spektru stejně jako existence π -vazby v komplexu.

Dle Levera [10] můžeme u těchto koordinačních sloučenin očekávat dva typy přechodů ze základního stavu $^1A_{1g}$:



Čtvercové komplexy dvojmocného niklu mohou být buď diamagnetické nebo paramagnetické ve vysokospinovém uspořádání s nepárovými elektrony ve dvou energeticky nejvyšších d-orbitalech. S tímto případem se ve skutečnosti nesetkáváme, neboť mezi oběma d-orbitaly je značný energetický rozdíl, který vždy nutí elektrony k vytvoření diamagnetického vztahu.

IV. 4. ANOMÁLNÍ CHOVÁNÍ KOMPLEXŮ Ni (II)

Ze struktury nikelnatých komplexů plyne, že komplexy tetraedrické (modré až zelené zbarvení) jsou paramagnetické (kvůli dvěma nepárovým elektronům) a čtvercové komplexy (zpravidla žluté až červené zbarvení) jsou diamagnetické. Při jejich přípravě a následném studiu jejich magnetického chování se ale vyskytly anomálie ve velikostech jejich magnetických momentů, které se následně vysvětlily tím, že roztoky takovýchto sloučenin mohou obsahovat směs izomerů, které jsou přibližně stejně energeticky výhodné a ustavuje se tedy mezi nimi rovnováha:

a) rovnováha tetraedr-čtverec

Studium komplexů $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) prokázalo, že diamagnetické planární formy přicházejí v úvahu, jestliže $\text{R} = \text{alkyl}$ a $\text{X} = \text{I}$.

Je-li naopak $\text{R} = \text{aryl}$ a $\text{X} = \text{Cl}$, pak vzniklé komplexy jsou paramagnetické a mají tetraedrické uspořádání [1]. U sloučenin, kde $\text{R} = \text{alkyl}$ i aryl a $\text{X} = \text{Br}$ (např. $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$), se podařilo izolovat tetraedrickou, tudíž paramagnetickou, formu i čtvercovou, diamagnetickou formu, mezi kterými se ustavuje rovnováha.

b) rovnováha oktaedr-čtverec

Při rozpouštění sloučenin $\text{Ni}(\text{II})$ čtvercové struktury NiL_4 (diamagnetické), kde L je neutrální ligand, v rozpouštědlech s koordinačními schopnostmi (např. H_2O , py) často dochází k adici dvou molekul rozpouštědla za vzniku oktaedrického komplexu, který vykazuje nenulový magnetický moment, který je závislý na teplotě a koncentraci. Dochází tedy k ustavení rovnováhy:



c) rovnováha monomer-polymer:

Jestliže rozpustíme typický čtvercový komplex (např. $[\text{Ni}(\text{Me-sal})_2]$) v rozpouštědle, které nemá koordinační schopnosti (např. chloroform, benzen), přesto naměřený magnetický moment neodpovídá přesně hodnotě, jakou bychom očekávali pro čtvercový komplex. V roztoku totiž vzniká rovnováha mezi monomermem a polymerem, v němž má $\text{Ni}(\text{II})$ koordinační číslo 5 až 6 a takovýto je paramagnetický.

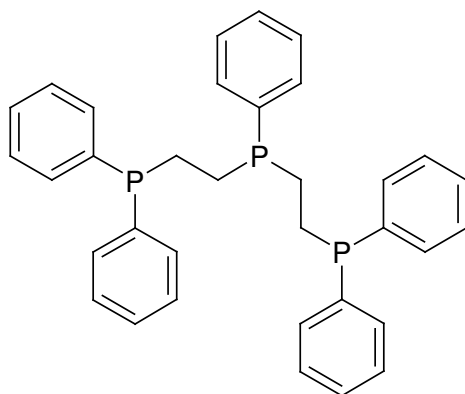
IV. 5. KOMPLEXY $\text{Ni}(\text{II})$ S KOORDINAČNÍM ČÍSLEM 5

Jsou známy též komplexy, ve kterých atom $\text{Ni}(\text{II})$ dosahuje koordinačního čísla 5. Takové komplexy mohou zaujmout strukturu buď trigonální bipyramidy nebo čtvercové pyramidy. Protože mezi oběma geometriemi není žádný podstatný rozdíl v energii, rozhodují o výsledné stereochemii samotné ligandy [1]. Nejobvyklejší jsou koordinační sloučeniny se strukturou trigonální bipyramidy (např. P,P,P-ligandy).

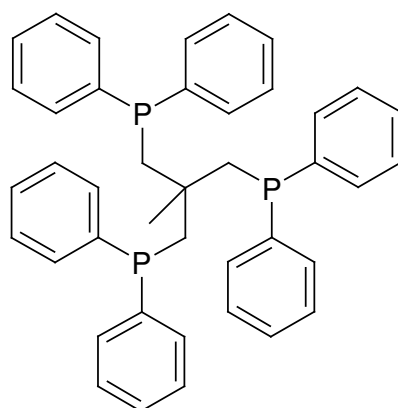
Na pracovišti Katedry anorganické chemie v Olomouci byly studovány reakce nikelnatých xanthátů a nikelnatých dithiokarbamatů s triphos ligandy (obr. 4, 5).

Autorům publikací [11-13] se podařilo připravit řadu nízkospinových nikelnatých komplexů, které byly na základě fyzikálně-chemického měření diamagnetické s absorpčními maximy v oblasti 18000 – 25000 cm^{-1} . Na základě $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopie a hlavně rentgenostrukturní analýzy byla u těchto sloučenin prokázána symetrie atomu niklu v deformovaném uspořádání trigonální bipyramidy (obr. 6).

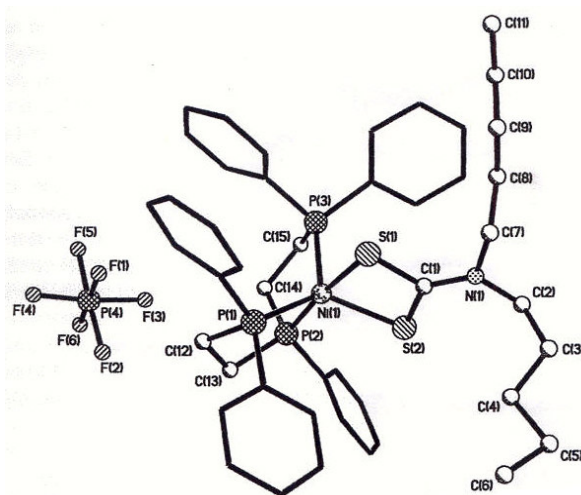
Obr. 4: *TriphosI ligand {bis (2-defenylfosfanoethyl)fenylfosfan}*



Obr. 5: *TriphosII ligand {1,1,1-tris(difenylfosfanomethyl)ethan}*



Obr. 6: *Molekulová struktura [Ni(Pe₂dtc)(triphosI)]PF₆ [13]
(Pe₂dt = dipentylldithoikarbamatový ligand)*



Tab. 2: Příklady stereochemie nikelnatých sloučenin [1]

Ox. č.	Koord. č.	Stereochemie	Příklady sloučenin
II (d8)	4	Tetraedrická	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
		čtvercová rovinná	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	5	trigonálně bipyramidální	$[\text{Ni}(\text{CN})_2](\text{PPhMe}_2)_3$
		tetragonálně pyramidální	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	6	Oktaedrická	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
		trigonálně prizmatická	NiAs
	7	pentagonálně bipyramidální	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dapbh})_2]^{2+}$

Pozn.: dapbh = 2,6-diacetylpyridinbis(benzohydrazon)

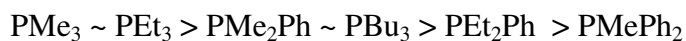
V. KOORDINAČNÍ SLOUČENINY NIKLU V OXIDAČNÍM STAVU (III a IV)

Oxidační stav III ($3d^7 4s^0$) a IV ($3d^6 4s^0$) je v koordinačních sloučeninách niklu méně obvyklý než oxidační stav (II). Obtíže spočívají již v samotné přípravě těchto sloučenin, kterou lze provádět působením silných oxidačních činidel nebo elektrochemicky. Jako oxidační činidla jsou nejčastěji užívány halogeny (chlor, brom, jod) nebo chloristan nitrosylu. Méně často se provádí oxidace kyselinou dusičnou a sloučeninami železitými a ceričitými [14].

Velmi bohatá na oxidační reakce je chemie nikelnatých komplexů s polyazamakrocyclickými ligandy. Tyto sloučeniny se staly předmětem obrovského zájmu, neboť pokusy o jejich oxidaci byly většinou úspěšné a často vedly k přípravě především niklitých sloučenin [14].

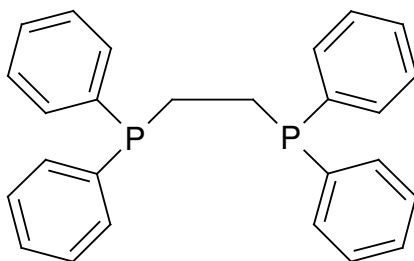
Je známo, že vznik niklité sloučeniny s těmito ligandy závisí na velikosti dutiny uvnitř makrocyclu. Proto si v citované literatuře lze povšimnout, že reakce úspěšně probíhaly s Ni(II) komplexy, které tvořily především čtrnáctičlenné tetraazamakrocycly. Fosforové ligandy také ovlivňují stabilitu niklu ve vyšším oxidačním stavu. Vedle oktaedrických komplexů jsou známy též případy, v nichž má Ni(III) koordinační číslo 5. Patří mezi ně např. komplexy $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_3(\text{PET}_3)_2]$ či $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ s trigonálně bipyramidální geometrií s atomy bromu koordinovanými v ekvatoriální rovině [1].

Je známo mnoho takových niklitých koordinačních sloučenin s monodentátním fosfanem obecného složení $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_2]$, kde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, které jsou málo stálé. Jejich stabilita, podle typu monodentátního P-ligantu, klesá v tomto pořadí [14]:



Řada niklitých a nikličitých sloučenin však byla připravena s polydentátními P-ligandy. Například literatura [15] popisuje reakci bromu s nikelnatým komplexem $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dppe})]$ [dppe = 1,2-bis(difenylofosfan)ethan] (obr. 7) v tetrachlormetanu, která vedla k hnědočerné sloučenině $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_3(\text{dppe})]$, jejíž struktura byla řešena RTG analýzou. Tato sloučenina má tvar tetragonální pyramidy, ve které má atom niklu koordinační číslo 5 a nachází se v oxidačním stavu (III).

Obr. 7: dppe ligand {1,2-bis(difenylofosfan)ethan}



V. 1. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STABILITU NIKLU VE VYŠŠÍCH OXIDAČNÍCH STAVECH [4,14]

Stabilita komplexních sloučenin Ni(III) a Ni(IV) je řízena vlastnostmi centrálního atomu a povahou koordinovaných ligandů.

Co se týče centrálního atomu, jsou známy elektronové konfigurace, z nichž některé vykazují větší stabilitu. U přechodných kovů jsou za stabilní považovány elektronové konfigurace d^0 , d^5 , d^6 a d^{10} . Pokud centrální atom dosáhne některé z nich, můžeme očekávat vyšší stabilitu sloučeniny. Pro srovnání má atom niklu v oxidačním stavu (III) elektronovou konfiguraci d^7 , která není stabilní pro žádné stereochemické uspořádání.

Naopak atom niklu v oxidačním stavu (IV) má mnohem stabilnější elektronovou konfiguraci d^6 , která je typická pro oktaedrickou geometrii.

Stabilita vyššího oxidačního stavu centrálního atomu je také určena typem ligandu. Abychom získali atom niklu v oxidačním stupni (III) a (IV), musíme jej vázat na ligandy, které jsou dobrými donory elektronů. Vytvořením vazby $M \leftarrow L$ dosáhneme zvýšené elektronové hustoty v okolí atomu niklu. Aby elektrony, které poskytl ligand na vytvoření vazby, nepřešly zcela do sféry centrálního atomu za jeho současné redukce, musíme volit takové ligandy, které jsou dostatečně elektronegativní.

Je zřejmé, že stabilizační schopnost ligandu závisí na počtu donorových atomů. Existuje jen několik niklitých sloučenin s monodentátními alkylfosfany, avšak připravit niklité nebo nikličité sloučeniny s monodentátními N- nebo S- ligandy se nedaří. Byly izolovány komplexy Ni (III) a Ni (IV) s ethylendiaminem, polyazamakrocyclickými ligandy a polydentátními fosfany (viz výše). Ve většině případů tvoří polydentátní ligandy s vyšší elektronovou hustotou na donorovém atomu stabilní komplexy s niklem ve vyšším oxidačním stavu.

I stereochemie výchozí látky ovlivňuje konečný produkt oxidace. Sloučeniny niklité jsou vlivem Jahnova-Tellerova efektu tetragonálně deformované a k tomuto geometrickému uspořádání lze dospět jak z oktaedrického, tak z planárního nikelnatého komplexu. Naopak k diamagnetickému nízkospinovému uspořádání nikličitých sloučenin obtížněji dospějeme z planárních nikelnatých komplexů.

V. 2. MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN Ni(III) a Ni(IV)

Nikl (III) s elektronovou konfigurací d^7 může mít v oktaedrickém poli konfiguraci základního stavu $t_{2g}^6 e_g^1$, která odpovídá nízkospinovému uspořádání. Niklité komplexy tak mají nepárový elektron a chovají se jako jednoduchá paramagnetika. Jejich magnetické momenty dosahují hodnoty $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 1,5 - 2,5$, a protože jejich základní stav 2E je orbitálně nedegenerován, budou mít magnetické momenty jen malé orbitální příspěvky a nebudou prakticky záviset na teplotě.

Nikl s tímto oxidačním číslem může mít také konfiguraci základního stavu $t_{2g}^5 e_g^2$ odpovídající vysokospinovému uspořádání. Základní stav ${}^4T_{1g}$ je orbitálně degenerován a magnetické momenty dosahují hodnoty $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 4,5$. Komplexy Ni(III) v tomto uspořádání získáme jen vyjmečně, neboť niklité sloučeniny jsou převážně nízkospinové. Naproti tomu jsou sloučeniny nikličité oktaedrické, diamagnetické v nízkospinové konfiguraci t_{2g}^6 [16].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

ZÁKLADNÍ POSTUP PŘI STUDIU SYNTÉZY A FYZIKÁLNĚ- -CHEMICKÉ ANALÝZE KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN

1. seznámení se s danou problematikou (chování centrálního atomu v závislosti na symetrii koordinačního polyedru)
2. studium odborné literatury (učebnice, monografie, vědecké publikace)
3. zvážení ekonomické náročnosti experimentálního řešení (cena chemikálií, provoz přístrojů)
4. syntéza a izolace sloučeniny
5. chelatometrické stanovení centrálního atomu (v této práci Ni^{2+})
6. elementární analýza C, H, N, S resp. jiných prvků (v této práci stanovení halogenů volumetrickou titrací)
7. magnetochemické měření
8. spektrochemické metody (např. UV/VIS, IR)
9. další speciální metody (např. rentgenostrukturní analýza (RTG), nukleární magnetická rezonance (NMR), elektronová paramagnetická rezonance (EPR), Mössbauerova spektroskopie, termická analýza, měření vodivosti)
10. aplikace výsledků v dalším výzkumu
11. interpretace získaných výsledků, závěrečné zhodnocení problematiky a následné sdělení dosažených výsledků odborné veřejnosti odpublikováním

POUŽITÉ METODY A PŘÍSTROJE

- chelatometrie – postupoval jsem podle literatury [17] tak, že jsem vzorek studované látky zmineralizoval kyselinou dusičnou a následně vodný roztok titroval v amoniakálním prostředí vodným roztokem chelatonu III ($c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$) na murexid do cibulově žlutého zbarvení.

$$n_{(Ni)} = n_{(chIII)} \cdot f_t$$

$$w_{(Ni^{2+})} [\%] = \frac{c_{(chIII)} \cdot V_{(chIII)} \cdot M_{(Ni^{2+})}}{m_{(vzorku)}} \cdot f_t$$
$$f_t = 1$$

- stanovení halogenů volumetrickou titrací [18]
- elementární CHNS analýza :
 - Fisons Instruments EA 1108 analyzer

Obr. 8, 9: Fisons Instruments EA 1108 analyzer



- termická analýza:
 - Exstar TG/DTA 6200 (Seiko Instruments, Inc.)
(podmínky měření: navážka 4,766 mg, teplotní gradient $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$, měřeno v rozmezí teplot 20 - 1050°C)

Obr. 10: *Exstar TG/DTA 6200 (Seiko Instruments, Inc.)*



- magnetochemické měření:
 - Laboratorní sestava obsahující Sartorius 4434 MP-8 microbalance, který používá $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ jako kalibrant. Měřeno Faradayovou metodou.

Obr. 11: *Sartorius 4434 MP-8 microbalance*



- spektrochemické metody UV/VIS; IR
 - Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrometr (použita nujolová technika)
 - Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometr (použita KBr metoda)

Obr. 12, 13: *Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrometr*



Obr. 14, 15: *Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometr*



Obr. 16: *Lis na KBr tablety do Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometr*



- vodivostní měření:
 - přístroj: Konduktometr LF 330/SET(WTWGmbH) (měřeno při 25 °C)

Obr. 17: *Konduktometr LF 330/SET*



- stanovení bodu tání:
 - přístroj: BÜCHI Melting Point B-545

Obr. 18: *BÜCHI Melting Point B-545*



POUŽITÉ CHEMIKÁLIE V PREPARATIVNÍ ČÁSTI

aceton p.a.	Lachema, a. s.
amoniak p.a.	Lachema, a. s.
n-butanol p.a.	Lachema, a. s.
Cyclam	Aldrich
Diethylether	Lachema, a. s.
Dichlormethan	Lachema, a.s.
Dimethylformamid	Lachema, a. s.
ethanol abs.	Seliko, a. s.
chelaton III p.a.	Lachema, a. s.
chloristan sodný monohydrát	FLUKA
chloroform p.a.	Lachema, a. s.
jodid nikelnatý hexahydrát	vypůjčeno
kyselina dusičná (65%) p.a.	Lach – Ner, s. r. o.
methanol p.a.	Lachema, a. s.
murexid p.a.	Lachema, a. s.
n-butanol p. a.	Lachema, a. s.
n-hexan p. a.	Lachema, a. s.
[Ni(BzBudtc) ₂]	vypůjčeno [29]
[Ni(CEtdtc) ₂]	vypůjčeno [29]
Tributylfosfan	FLUKA
Trifenylfosfan	Lachema, a. s.
TriphosI	Aldrich

PREPARATIVNÍ ČÁST

V preparativní části bakalářské práce jsem se zaměřil na syntézu nikelnatých koordinačních sloučenin majících atom niklu v běžných koordinačních číslech 4, 5 a 6. Cíleně jsem uskutečnil reakce $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s trifenylyfosfanem, resp. tributylfosfanem a $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$ (R_1 = cyklohexyl, benzyl; R_2 = ethyl, butyl) s tridentátním P-ligandem (triphosI) a polyazamakrocyclickým ligandem (cyclam).

Preparace $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$

Při syntéze tohoto komplexu byl nejdříve rozpuštěn zahorka $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) v 50 ml n-butanolu. Tento roztok byl přefiltrován a poté do filtrátu přifiltrován roztok PPh_3 (20 mol ve 25 ml n-butanolu). Takto vzniklá reakční směs byla následně refluxována 6 hodin. V průběhu zahřívání a míchání pod zpětným chladičem se vyloučila červenohnědá sraženina. Ta byla odsáta a promyta 30 cm^3 diethyletheru. Konečný produkt byl sušen pod infralampou při $40 \text{ }^\circ\text{C}$. (Výtěžek: 30%)

Preparace $[\text{NiI}_2(\text{PBU}_3)_2]$

Koordinační sloučenina tohoto složení byla připravena reakcí přefiltrovaného roztoku $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol ve 25 ml absolutního ethanolu) s PBU_3 (10 mmol). Reakční směs byla v ledové lázni v atmosféře dusíku míchána 2 hodiny a pak ponechána v mrazničce. Za 2 dny byla odsátím získána tmavě zelená substance a po opatrném promytí 20 cm^3 diethyletherem (nepatrně se rozpouští) následovalo sušení v eksikátoru nad hydroxidem sodným. Vzorek byl poté uskladněn v mrazničce při teplotě $< 0 \text{ }^\circ\text{C}$. (Výtěžek: 25%)

Preparace $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{cyclam})]\text{ClO}_4$

K přefiltrovanému roztoku $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})_2]$ (1 mol v 5 ml chloroformu) byl přifiltrován ethanolický roztok cyclamu (1 mmol v 5 ml ethanolu) a $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol v 5 ml ethanolu). Růžovofialový roztok byl ponechán k volné krystalizaci. Po 2 dnech se vyloučila fialová maz, která byla loužením v diethyletheru převedena na růžový prášek. Ten byl pak odsát a promyt n-hexanem a vysušen při $40 \text{ }^\circ\text{C}$. (Výtěžek: 15%)

Příprava [Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO₄

Na syntézu tohoto komplexu byla smíchána výchozí suspenze [Ni(BzBudtc)₂] (1 mmol) a triphosI (1 mmol) v 10 ml dichlormethanu. Suspenze byla míchaná 2 hodiny a následně přefiltrována.

K filtrátu byl poté přifiltrován roztok NaClO₄·H₂O (1 mmol v 5 ml methanolu). Vytvořil se tmavě fialový roztok, který byl ponechán k volné krystalizaci. Za 2 dny se vytvořil fialový odparek viditelně znečištěný bílým povlakem. Proto byl znovu rozpuštěn v 10 ml chloroformu a vysrážen diethyletherem. Tento produkt byl po odsátí, dekantaci v několika podílech diethyletheru a opětovném odsátí sušen pod infralampou při 40 °C. (Výtěžek: 14%)

Výsledky fyzikálně-chemické analýzy:

Tab. 3: Výsledky elementární analýzy

Koordinační sloučenina	nalezeno/vypočteno [%]					
	Ni	C	H	S	N	X(Cl, I)
[NiI ₂ (PPh ₃) ₂]	6,79	52,44	3,77	-	-	29,59
	7,01	51,66	3,61	-	-	30,32
[NiI ₂ (PBu ₃) ₂]	8,05	39,60	8,10	-	-	35,70
	8,18	40,20	7,59	-	-	35,39
[Ni(CEtdtc)(cyclam)]ClO ₄	9,98	40,05	7,44	11,39	12,90	5,80
	10,47	40,69	7,19	11,44	12,49	6,32
[Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO ₄	5,80	59,00	5,55	6,77	1,29	4,22
	5,90	59,34	5,30	6,89	1,50	3,81

Tab. 4: Výsledky fyzikálně-chemického studia izolovaných sloučenin

Koordinační sloučenina	barva	výtěžek [%]	λ_M [Scm ² mol ⁻¹]	μ_{eff}/μ_B	UV/VIS ^d [cm ⁻¹]	IR ^e [cm ⁻¹]				t [°C]
						$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{S})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	
[NiL ₂ (PPh ₃) ₂]	červenohnědá	30	14,5 ^a	3,57	9980 13690	–	–	–	–	225
[NiL ₂ (PBu ₃) ₂]	tmavě zelená	25	24,2 ^a	– ^c	16680 22730 26140	–	–	–	–	33
[Ni(Cetdtc)(cyclam)]ClO ₄	růžová	15	75 ^b	2,73	11270 17960 35650	3280m	990s	1480vs	ν_3 1089vs ν_4 624vs	– ^f
[Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO ₄	fialová	14	131,8 ^a	dia	18500 28800 30430	–	998w	1500s	ν_3 1095vs ν_4 623vs	– ^f

Pozn.: a ... měřeno v acetonu , [Ni²⁺]= 1.10⁻³ mol.dm⁻³

b ... měřeno v DMF , [Ni²⁺]= 1.10⁻³ mol.dm⁻³

c ... nestudováno na základě hygroskopičnosti vzorku

d ... měřeno v nujolu (45000 – 9090 cm⁻¹)

e ... použita KBr technika (4000 – 400 cm⁻¹)

f ... nestudováno pro možné explozivní vlastnosti sloučeniny

DISKUZE

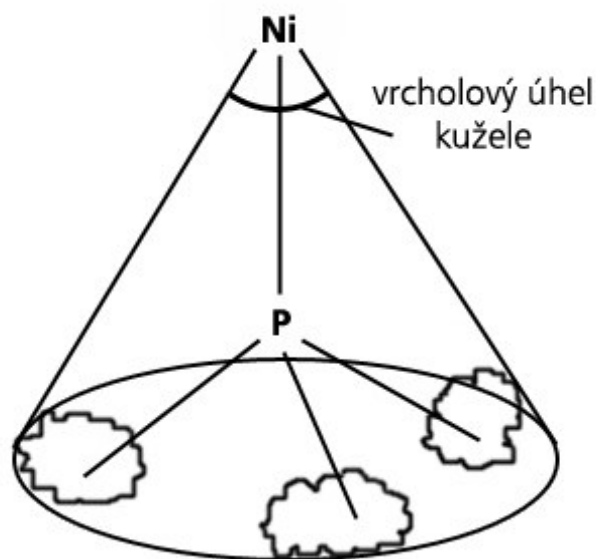
Charakteristika $[\text{NiI}_2(\text{PR}_3)_2]$ (R= fenyl, butyl)

V rámci preparativní části bakalářské práce jsem uskutečnil reakce NiI_2 s fosfanovými ligandy (PPh_3 a PBu_3). Připravil jsem 2 barevné koordinační sloučeniny o složení $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (červenohnědá látka) a $[\text{NiI}_2(\text{PBu}_3)_2]$ (tmavě zelená látka). Tyto látky mají atom niklu v koordinačním čísle 4, takže můžeme očekávat tetraedrické, ale i čtvercové uspořádání jejich koordinační sféry. Proto jsem se zaměřil na magnetochemické studium, které potvrdilo předpokládané tetraedrické uspořádání u komplexu $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3,57$) [16]. Toto měření bohužel nebylo možné provést u vzorku $[\text{NiI}_2(\text{PBu}_3)_2]$ kvůli jeho hygroskopičnosti a prokázat tak jeho diamagnetické chování v magnetickém poli (čtvercové uspořádání koordinační sféry niklu v oxidačním stavu II). Obě sloučeniny se v acetonu chovaly jako komplexní neelektrolyty ($\lambda_{\text{M}} = 14,5 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, resp. $24,2 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) [33].

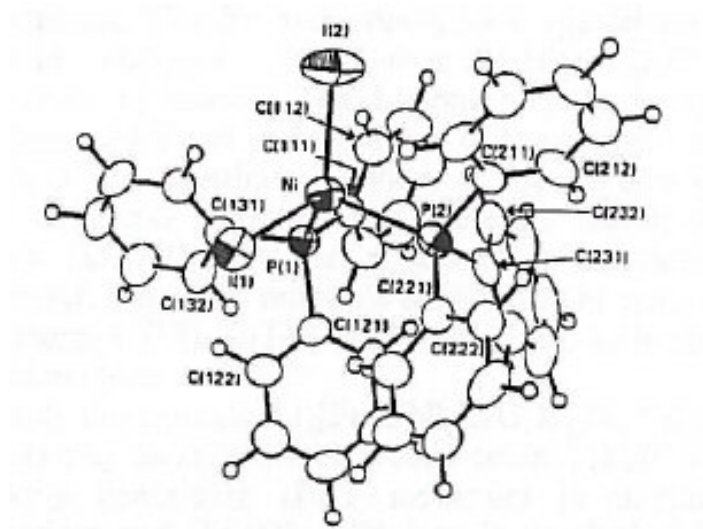
V elektronově difuzně-reflexním spektru byla u komplexu s PPh_3 ligandem nalezena dvě absorpční maxima v oblasti 9980 cm^{-1} a 13690 cm^{-1} , která odpovídají elektronovým d-d přechodům ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \longrightarrow {}^3\text{A}_2(\text{F})$ a ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \longrightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$ [1] charakteristickým pro tetraedrické nikelnaté sloučeniny. Naopak ve spektru s ligandem PBu_3 byla objevena absorpční maxima v oblastech 16680 cm^{-1} , 22730 cm^{-1} a 26140 cm^{-1} , která odpovídají elektronovým d-d přechodům typickým pro komplexy s niklem ve čtvercové symetrii ${}^1\text{A}_{1\text{g}} \longrightarrow {}^1\text{A}_{2\text{g}}$ a ${}^1\text{A}_{1\text{g}} \longrightarrow {}^1\text{B}_{1\text{g}}$ [25].

Přestože mají obě sloučeniny velmi podobné chemické složení, budou mít jinak prostorově uspořádané ligandy v koordinační sféře. V odborné literatuře [24] jsem našel informace o vrcholovém "Tolmanově úhlu" (Obr. 19), jehož velikost v mnoha případech rozhoduje o konečné symetrii koordinační sloučeniny. (Obr. 20), kde je atom niklu skutečně koordinován čtyřmi ligandy nacházejícími se ve vrcholech tetraedru [26].

Obr. 19: Znárodnění vrcholového “Tolmanova“ úhlu [1]



Obr. 20: Molekulová struktura $[\text{Ni}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [26]



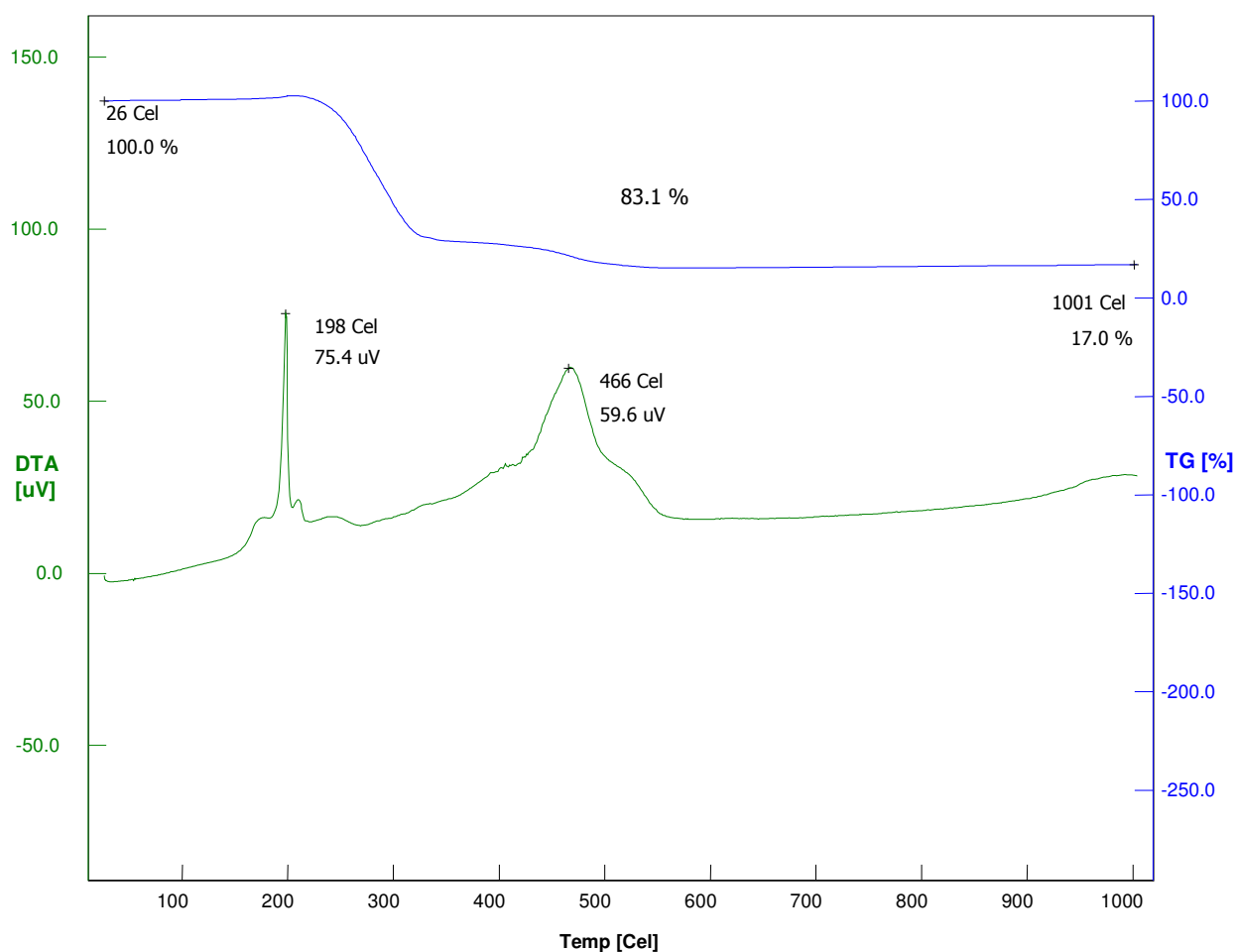
Čistotu produktů jsem měl možnost ověřit změřením teploty tání na elektrickém bodotávku. $[\text{Ni}_2(\text{PPh}_3)_2]$ tál při 225°C a $[\text{Ni}_2(\text{PBU}_3)_2]$ již při 33°C . Obě naměřené hodnoty se neliší od hodnot publikovaných v práci [27].

U sloučeniny $[\text{Ni}_2(\text{PPh}_3)_2]$ byla také provedena termická analýza (Obr. 21). Za zmínku stojí hlavně nárůst hmotnosti na TG křivce v intervalu teplot $130 - 200^\circ\text{C}$, který se projevil na DTA křivce výrazným exoeffektem při teplotě 199°C . S podobným jevem se již setkali autoři publikace [28], kteří s využitím IR spekter a za pomoci termické analýzy studovali průběh tepelného rozkladu látek o složení $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Na základě této práce se lze domnívat, že při termickém rozkladu studované látky nastala inserce kyslíku do vazby Ni-P. Další exoeфекt byl zaznamenán až při teplotě 466°C a pravděpodobně souvisí s totální „destrukcí“ komplexu. Na DTA křivce nebyl zpozorován žádný endoeфекt, tudíž vzorek neobsahuje žádný solvát (např. krystalovou vodu), což je v souladu s výsledky elementární analýzy.

Od teploty 570 do 1000°C nebyl již při termické analýze zaznamenán na TG křivce žádný úbytek hmotnosti (celkový úbytek činil 83,1%). Konečné produkty termického rozkladu mohou být různého složení (nikelnaté oxidy, fosforečnany, difosforečnany). Složení produktů by mohla prozradit např. prášková RTG analýza, která nebyla z časových důvodů provedena.

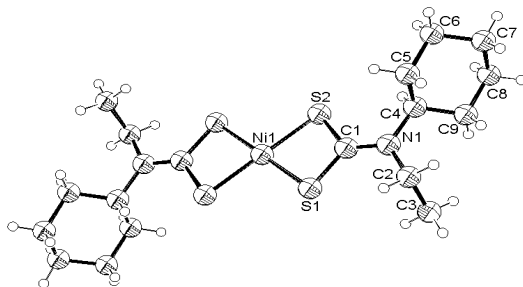
Obr. 21: TG, DTA křivky z termické analýzy $[NiI_2(PPh_3)_2]$



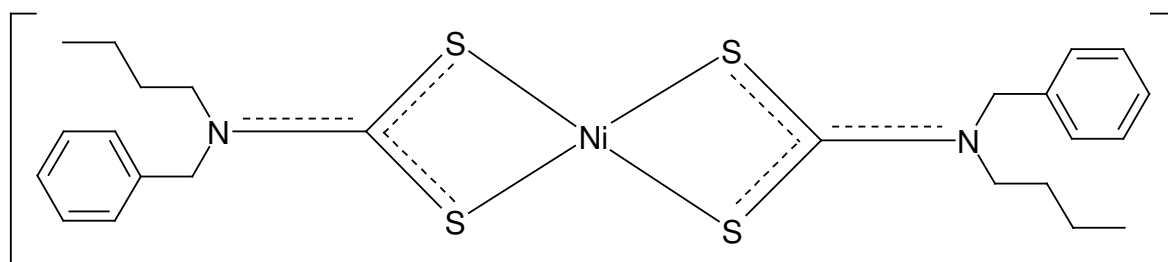
Charakteristika [Ni(CEtdtc)(cyclam)]ClO₄ a [Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO₄

Také jsem se v preparativní části zaměřil na reakce nikelnatých dithiokarbamatových sloučenin o složení [Ni(CEtdtc)₂] (Obr. 22) a [Ni(BzBudtc)₂] (Obr. 23) s ligandem cyclam a triphosI.

Obr. 22: Molekulová struktura [Ni(CEtdtc)₂] [31]
(CEtdtc⁻ = cyklohexylethyldithiokarbamatový anion)



Obr. 23: Předpokládaná struktura [Ni(BzBudtc)₂] [29]
(BzBudtc⁻ = benzylbutyldithiokarbamatový anion)



Jelikož jsou tyto izolované sloučeniny nově připravené a nejsou dosud odpublikované v žádné literatuře, opíral jsem se při hodnocení výsledků jejich fyzikálně-chemického studia o již známé práce se strukturně podobnými komplexy [13,30].

Barva komplexu [Ni(CEtdtc)(cyclam)]ClO₄ je růžová a vodivostní měření v DMF ($\lambda_M = 75 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$) ukázalo, že je elektrolytem 1:1 [33].

Magnetochemické měření prokázalo oktaedrické uspořádání koordinační sféry niklu ($\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 2,73$) [16]. Diamagnetická koordinační sloučenina [Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO₄ má fialovou barvu a ze všech mnou připravených sloučenin vykazuje v roztoku (měřeno v acetonu) největší hodnotu vodivosti ($\lambda_M = 131,8 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$), která odpovídá hodnotám pro elektrolyt 1:1 [33].

Předpokládané koordinační číslo 6 u sloučeniny s cyclamem a koordinační číslo 5 u sloučeniny s triphosI ligandem také prokázala IR a elektronová difuzně-reflexní spektra.

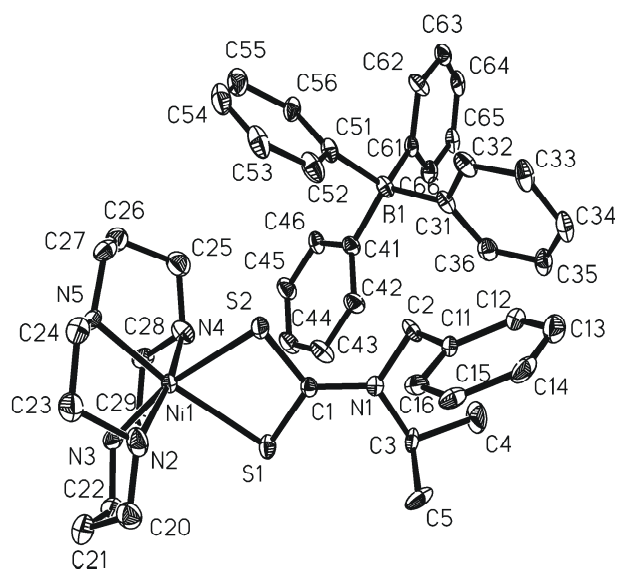
V IR obou komplexů byla nalezena nerozštěpená maxima $\nu_3(\text{ClO}_4)$ při 1089 (resp. 1095) cm^{-1} a $\nu_4(\text{ClO}_4)$ při 624 (resp. 623) cm^{-1} , což vypovídá o iontově vázaném aniontu ClO_4^- [21].

Dále byly nalezeny pro dithiokarbamaty charakteristické valenční vibrace $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$ při 990 (resp. 998) cm^{-1} a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ při 1480 (resp. 1500) cm^{-1} [32]. U komplexu s cyclamem byla navíc nalezena vibrace $\nu(\text{N-H})$ v oblasti 3280 cm^{-1} odpovídající koordinovanému cyclamu [30]. V elektronovém spektru koordinační sloučeniny $[\text{Ni}(\text{CEtdtc})(\text{cyclam})]\text{ClO}_4$ byla zachycena absorpční maxima v intervalech 11270 – 17960 cm^{-1} , která odpovídají elektronovým d-d přechodům $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ a $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ charakteristickým pro oktaedrickou symetrii [1,30].

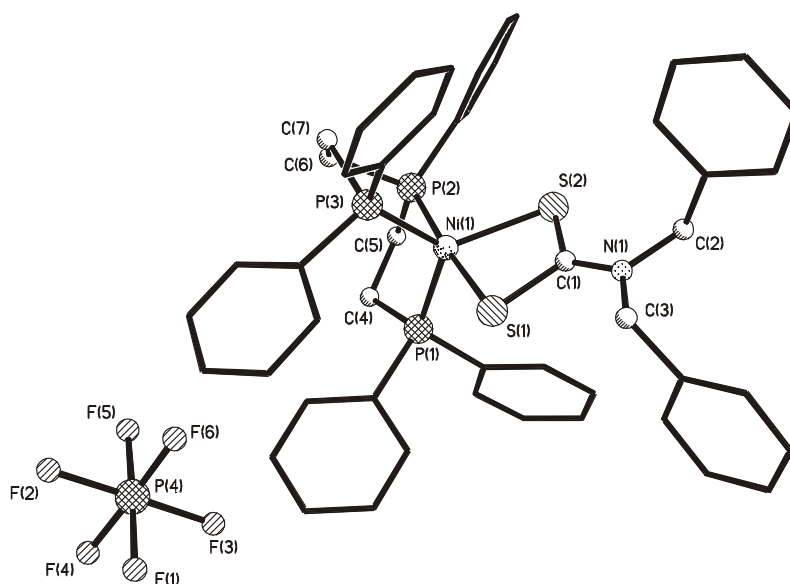
Ve spektru komplexu $[\text{Ni}(\text{BzBudtc})(\text{triphosI})]\text{ClO}_4$ byla nalezena absorpční maxima v intervalu 18500 – 28800 cm^{-1} , která náleží elektronovým d-d přechodům typickým pro nikelnaté komplexy s koordinačním číslem 5 [13,25]. V difuzně-reflexních spektrech obou připravených sloučenin byly také zachyceny maxima při vlnočtech nad 30000 cm^{-1} , která zřejmě náleží intraligandovým přechodům v dithiokarbamatové skupině S_2CN^- [32].

Zatím se mi nepodařilo připravit od obou těchto koordinačních sloučenin monokrystal a určit tak přesnou molekulovou strukturu pomocí RTG analýzy. Pouze na základě publikací [13,30] se strukturně podobnými komplexy (Obr. 24,25) a také na základě našeho fyzikálně-chemického studia jsem navrhl předpokládané uspořádání koordinační sféry niklu (Obr. 26,27).

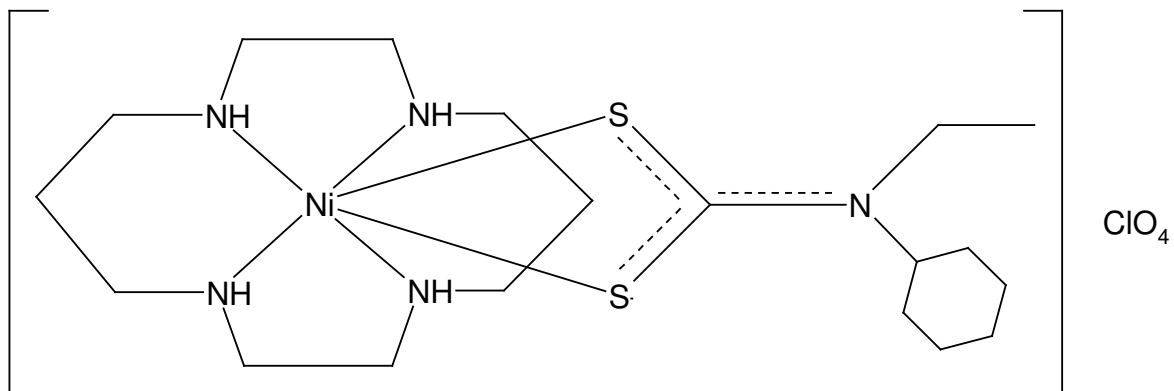
Obr. 24: Molekulová struktura $[Ni(Bz^iPrdtc)(cyclam)]BPh_4 \cdot CHCl_3$ [30]
 (Bz^iPrdtc^- = benzylisopropyldithiokarbamatový anion)



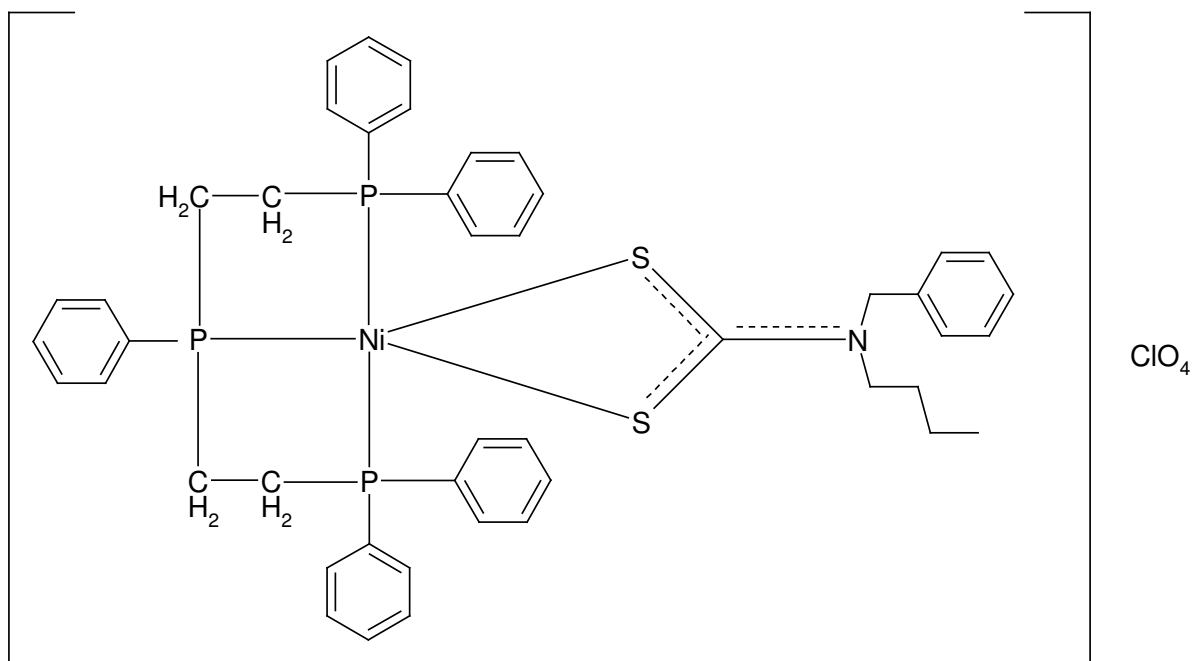
Obr. 25: Molekulová struktura $[Ni(Bz_2dtc)(triphosI)]PF_6$ [13]
 (Bz_2dtc^- = dibenzylidithiokarbamatový anion)



Obr. 26: Předpokládaná struktura $[Ni(CEtdtc)(cyclam)]ClO_4$



Obr. 27: Předpokládaná struktura $[Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO_4$



SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Příklady některých vícedonorových ligandů	8
Obr. 2: Prostorová uspořádání ideálních koordinačních polyedrů	9
Obr. 3: Garnierit	15
Obr. 4: TriphosI ligand {bis (2-defenylfosfanoethyl)fenylfosfan}	20
Obr. 5: TriphosII ligand {1,1,1-tris(difenylfosfanomethyl)ethan}	20
Obr. 6: Molekulová struktura [Ni(PE ₂ dtc)(triphosI)]PF ₆ [13]	20
Obr. 7: dppe ligand {1,2-bis(difenylfosfan)ethan}	22
Obr. 8: Fisons Instruments EA 1108 analyzer	27
Obr. 9: Fisons Instruments EA 1108 analyzer	27
Obr. 10: Exstar TG/DTA 6200 (Seiko Instruments, Inc.)	28
Obr. 11: Sartorius 4434 MP-8 microbalance	28
Obr. 12: Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrometr	29
Obr. 13: Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrometr	29
Obr. 14: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometr	29
Obr. 15: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometr	29
Obr. 16: Lis na KBr tablety do Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometru	29
Obr. 17: Konduktometr LF 330/SET	30
Obr. 18: BÜCHI Melting Point B-545	30
Obr. 19: Znázornění vrcholového “Tolmanova“ úhlu [1]	36
Obr. 20: Molekulová struktura [NiI ₂ (PPh ₃) ₂] [26]	36
Obr. 21: TG, DTA křivky z termické analýzy [NiI ₂ (PPh ₃) ₂]	37
Obr. 22: Molekulová struktura [Ni(CEtdtc) ₂] [31]	38
Obr. 23: Předpokládaná struktura [Ni(BzBudtc) ₂] [29]	38
Obr. 24: Molekulová struktura [Ni(Bz ⁱ Prdtc)(cyclam)]BPh ₄ ·CHCl ₃ [30]	40
Obr. 25: Molekulová struktura [Ni(BZ ₂ dtc)(triphosI)]PF ₆ [13]	40
Obr. 26: Předpokládaná struktura [Ni(CEtdtc)(cyclam)]ClO ₄	41
Obr. 27: Předpokládaná struktura [Ni(BzBudtc)(triphosI)]ClO ₄	41

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

: elektronový pár
Bu butyl
Bz benzyl
Bz₂dtc⁻ dibenzylidithiokarbamatový anion
BzⁱPrd⁻ benzylisopropylidithiokarbamatový anion
cyclam 1,4, 8,11-tetraazacyklotetradekan
dapbh 2,6-diacetylpyridinbis(benzohydrazon)
DMF dimethylformamid
dppe 1,2-bis(difenylfosfan)ethan
d⁻ dithiokarbamatový anion
en ethylendiamin
EPR elektronová paramagnetická rezonance
Et ethyl
Et₂Ph diethylfenyl
f_t titrační faktor
chelaton III ethylendiamintetraoctová kyselina
IR infračervené spektrum
:L ligand
m medium
M centrální atom
Me methyl
Me-sal⁻ methylsalicylátový anion
NMR nukleární magnetická rezonance
Obr. obrázek
p. a. pro analýzu
PBU₃ tributylfosfan
PEt₃ triethylfosfan
Pe₂d⁻ dipentylidithiokarbátový anion
Ph fenyl
PMe₂Ph dimethylfenylfosfan
PMe₃ trimethylfosfan

PMePh₂ diethylmethylfosfan
PPh₃ trifenyfosfan
ppm parts per milion
r rok
R uhlovodíkový zbytek
RTG rentgenografický
s. strana
s strong
Tab. tabulka
triphosI bis(2-difenyfosfanoethyl)fenyfosfan
triphosII 1,1,1-tris(difenyfosfanomethyl)ethan
UV ultrafialové spektrum
VIS spektrum viditelného záření
vs very strong
w weak
 λ_M molární vodivost
 μ_B Bohrov magneton
 μ_{eff} efektivní magnetický moment

SEZNAM LITERATURE

- [1] Greenwood N. N. , Earnshaw A.: Chemie prvků II., Informatorium, Praha 1993, s. 1121, 1423, 1421 tab, 1429, 1434, 1435, 1436, 1437.
- [2] Honza J., Mareček A.: Chemie pro čtyřletá gymnázia (2. díl), Nakladatelství Olomouc, Olomouc 1998, s. 55.
- [3] Repiská L. a kol.: Anorganická chémie pre hutníkov, ALFA, Bratislava 1990, s. 97, 206.
- [4] Březina F., Pastorek R.: Koordinační chemie, Nakladatelství UP, Olomouc 1991, s. 9, 60.
- [5] Březina F. a kol.: Novinky současné chemie, Nakladatelství UP, Olomouc 1996, s. 9.
- [6] Kameníček J., Šindelář Z., Klečková M.: Příklady a úlohy z obecné a anorganické chemie, Nakladatelství UP, Olomouc 1996, s. 19.
- [7] Názvosloví anorganické chemie, Academia, Praha 1987, s. 67.
- [8] Březina F. a kol.: Stereochemie a některé fyzikálně-chemické metody studia anorganických látek, Vydavatelství UP, Olomouc 1994, s. 173.
- [9] Cotton F. A., Wilkinson G.: Anorganická chemie, Academia, Praha 1973.
- [10] Lever A. B. P.: Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1968, s. 530.
- [11] Trávníček Z., Pastorek R., Šindelář Z., Kašpárek F., Marek J.: Polyhedron 16 (15), 2573 (1997).
- [12] Husárek J., Cvek B., Pastorek R., Šindelář Z., Pavlíček M.: Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica 42, 7 (2003).
- [13] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Cvek B., Maloň M., Pavlíček M., Šindelář Z.: Polish J. Chem. 78, 623 (2004).
- [14] Březina F., Pastorek R.: Chemické listy 88, 760 (1994).
- [15] Gray L.R., Higgins S. J., Levason W., Webster M.: J. Chem. Soc., Dalton Trans, 459 (1984).
- [16] Nejdíng A. B.: Magnetochemija komplexnykh sojedinenij perechodnykh metallov, Mir, Moskva 1970, s. 174.
- [17] Příbyl R.: Komplexometrické titrace, SNTL, Praha 1955, s. 22.
- [18] Jureček M.: Organická analýza II. ČSAV, Praha 1957, s. 140.
- [19] F. Březina, A. Zemek: Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica 40, 57 (2001).
- [20] Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica 40, 57 (2001).
- [21] Scholer R. P., Merbach A. E.: Inorg. Chim. Acta 15, 15 (1975).
- [22] Sovilj S. P., Vučković G., Babić K., Sabo T. J., Macura S., Juranić N.: J. Coord. Chem. 41, 19 (1997).

- [23] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Cvek B., Maloň M., Pavlíček M., Šindelář Z.:
Pol. J. Chem. 78, 623, (2004).
- [24] Greenwood N. N. , Earnshaw A.: Chemie prvků II., Informatorium, Praha 1993, s. 596.
- [25] Lever A. B. P.: Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1984, s. 535.
- [26] Humphry R.W., Welch A.J., Welch A.D.: Acta Cryst. C44, 1717 (1988).
- [27] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief.2, Verlag
Chemie, GmbH, Weinheim 1969, s. 1040.
- [28] Březina F., Zemek A.: Acta Univ. Palacki. Olom. 73 (1982).
- [29] Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Slovák V., Pavlíček M. : J. Coord. Chem. 60,
485 (2007).
- [30] Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: Acta Univ.
Palacki. Olom., Chemica 40, 57 (2001).
- [31] Cox M.J., Tiekink E.R.T.: Z. Kristallogr. 214, 242 (1999).
- [32] Tsipis C.A., Kessissoglou D.P., Katsoulos G.A.: Chim. Chron., New Series 14, 195
(1985).
- [33] Geary J. W.: Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).
- [34] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:GarneiriteUSGOV.jpg>

SEZNAM POUŽITÉHO SOFTWARE

- Adobe Paintshop Pro 6.0
- ISIS Draw 2.3 Standalone
- Databáze SciFinder ScholarTM 2006