

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΟΝΟ- ΚΑΙ ΔΙ-ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ- ΔΙΑΜΙΔΙΚΟΥ $\{[Ni^{II}(DQPD)]_x, x = 1,2\}$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟΥ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΑΚΟΥΣΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΔΟΝΗΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ**Π. Σιαφαρίκα¹, Μ. Γ. Παπανικολάου², Θ. Α. Καμπανός², Α. Γ. Καλαμπούνιας^{1,3,*}**¹ Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, GR-45110 Ιωάννινα, Ελλάδα² Τομέας Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, GR-45110 Ιωάννινα, Ελλάδα³ Πανεπιστημιακό Ερευνητικό Κέντρο (Π.Ε.Κ), Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών και Υπολογισμών, Ιωάννινα, Ελλάδα* akalamp@uoi.gr**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη του συμπλόκου του νικελίου με υποκαταστάτη αποπρωτονιωμένο N2,N6-δι(κινολιν-8-υλ)πυριδινό-2,6-διακαρβοξαμίδιο ($[Ni^{II}(DQPD)]_x$). Τέτοια σύμπλοκα του νικελίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην ηλεκτροκαταλυτική ή φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και επομένως, κρίνεται απαραίτητη η πλήρης κατανόηση των δομικών και δυναμικών χαρακτηριστικών τους σε στερεή κατάσταση και στα διαλύματά τους [1]. Η μελέτη του χημικού συστήματος πραγματοποιήθηκε μέσω δονητικής και ακουστικής φασματοσκοπίας, ενώ συμπληρωματικά εκτελέστηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί. Από τα φάσματα της δονητικής φασματοσκοπίας παρατηρήθηκε η επικράτηση του μονοπυρηνικού συμπλόκου του νικελίου στο στερεό που παρασκευάσθηκε $[Ni^{II}(DQPD)]$, ενώ στα διαλύματα με διαλύτη χλωροφόρμιο παρατηρούνται δύο είδη του συμπλόκου, το μονοπυρηνικό και το διπυρηνικό σύμπλοκο $[Ni^{II}(DQPD)]_2$. Από τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας στα διαλύματα εξήχθη το συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση του διπυρηνικού συμπλόκου, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την κυριαρχία του μονοπυρηνικού συμπλόκου στο διάλυμα. Έτσι, προτάθηκε μία αντιστρεπτή αντίδραση διμερισμού με το διπυρηνικό σύμπλοκο να είναι το θερμοδυναμικό σταθερότερο, όπως προέκυψε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη μίας και μοναδικής διαδικασίας αποκατάστασης με τα αποτελέσματα να προσαρμόζονται ικανοποιητικά μέσω εξίσωσης τύπου Debye. Ενδεικτικά εκτιμήθηκαν θερμοδυναμικές παράμετροι, όπως η ενθαλπία και η εντροπία ενεργοποίησης της αντίδρασης διμερισμού, μέσω της θερμοκρασιακής μελέτης ενός από τα διαλύματα του συμπλόκου, που βρέθηκαν ίσες με $\Delta H^* = 2.66 \pm 0.16$ kcal/mol και $\Delta S^* = 14.81 \pm 0.29$ cal/molK, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας συνέβαλαν στην εκτίμηση του χρόνου αποκατάστασης στα διαλύματα, ο οποίος συσχετίστηκε με τη σχετική μεταβολή του όγκου. Η μεταβολή του συγκεκριμένου μεγέθους επιβεβαιώνει την ύπαρξη δομικών αλλαγών στα διαλύματα. Πληροφορίες για τη μεταβολή του όγκου προέκυψαν και από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν για τα δύο προτεινόμενα σύμπλοκα υπό και χωρίς την επίδραση διαλύτη [2].

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχου, Ακουστικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα, Δονητική φασματοσκοπία, Μονοπυρηνικό σύμπλοκο νικελίου(II), Διπυρηνικό σύμπλοκο νικελίου(II)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Inoue, S., Yan, Y.-N., Yamanishi, K., Kataoka, Y., & Kawamoto, T. (2020). *Chem. Commun.* 56 (19): 2829.
- [2] Siafarika, P., Papanikolaou, M. G., Kabanos, T. A., & Kalampounias, A. G. (2021). *Chemical Physics.* 549: 111279.