

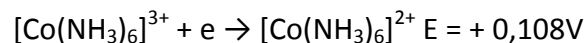
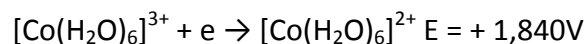
## ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Co(II) ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ

Οι πιο συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις του Co είναι +2 και +3. Το κοβάλτιο συνεχίζει την τάση της σειράς Ti, V, Cr, Mn και Fe για ελαττωμένη σταθερότητα των πολύ υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων και την αύξηση της σταθερότητας της κατάστασης με αριθμό οξείδωσης +2 σε σχέση με την κατάσταση +3. Το ένυδρο  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και μπορεί να οξειδώσει άμεσα το νερό προς  $\text{O}_2$ .



Αυτός είναι ο λόγος που ο αριθμός των απλών αλάτων που σχηματίζει το Co(III) σε σχέση με το Co(II) είναι πολύ μικρός και μπορούν να απομονωθούν μόνο όταν έχουν υποκαταστάτες που οξειδώνονται δύσκολα. Σχεδόν όλες οι ενώσεις του Co(II) διαλύονται στο νερό (εκτός των ανθρακικών αλάτων τους). Σε οκταεδρικές σύμπλοκες ενώσεις όμως το Co(II) οξειδώνεται εύκολα στις αντίστοιχες ενώσεις του Co(III) και το και αυτό οφείλεται στο ότι η ενέργεια σταθεροποίησης στο Co(III) με διαμόρφωση  $d^6$  είναι μεγαλύτερη του Co(II) που έχει διαμόρφωση  $d^7$ .

Το Co(II) και Co(III) έχουν τη τάση να εντάσσονται με υποκαταστάτες που έχουν ως δότη άτομα αζώτου, όπως  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , EDTA, -NCS, νιτρώδη ιόντα, καθώς και με αλογονούχα ιόντα και ουδέτερα μόρια όπως  $\text{H}_2\text{O}$ . Τα σύμπλοκα του Co(III) με υποκαταστάτες που έχουν άτομα δότες αζώτου είναι σταθερότερα από αυτά που έχουν άτομα δότες οξυγόνου, όπως φαίνεται από τα δυναμικά οξειδοαναγωγής αντιπροσωπευτικών συμπλόκων.

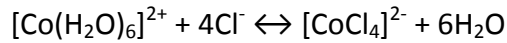


Σχεδόν όλα τα σύμπλοκα του Co(III) είναι οκτάεδρα χαμηλού σπίν και διαμαγνητικά. Σε αυτή την οξειδωτική βαθμίδα υπάρχουν και σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 5 και γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας ή τριγωνικής διπυραμίδας. Επίσης υπάρχουν και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα, κυρίως με υποκαταστάτες που έχουν άτομα δότες S ενώ τα τετραεδρικά σύμπλοκα είναι πολύ σπάνια.

Επειδή υπάρχει μικρή διαφορά στη σταθερότητα, ανάμεσα στα οκταεδρικά και τα τετραεδρικά σύμπλοκα του Co(II), σε πολλές περιπτώσεις είναι γνωστοί και οι δύο τύποι με τον ίδιο υποκαταστάτη. Τα σύμπλοκα αυτά βρίσκονται σε ισορροπία σε διάλυμα.



Το σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  που έχει ρόδινο χρώμα με θέρμανση αποβάλλει μέρος του νερού και μετατρέπεται στο τετραεδρικό σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  που έχει κυανό χρώμα. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και η προσθήκη νερού οδηγεί στην αντίστροφη πορεία. Γενικά τα σύμπλοκα των παραμαγνητικών ιόντων του Co(II) χαρακτηρίζονται από ευκολία ανταλλαγής των υποκαταστατών τους. Ομοίως, παρουσία ιόντων χλωρίου το ρόδινο εφυδατωμένο οκταεδρικό ιόν μετατρέπεται εύκολα στο κυανό τετραεδρικό σύμπλοκο του τύπου  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  και αντίστροφα.

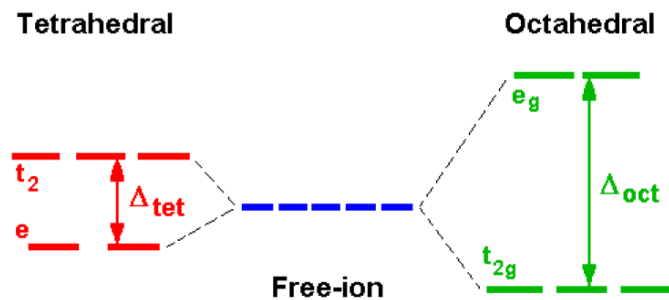


Τετραεδρικά σύμπλοκα του τύπου  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  γενικά σχηματίζονται με μονοδοτικούς ανιονικούς υποκαταστάτες, όπως  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  και  $\text{OH}^-$ . Αν στο  $\text{Co}(\text{II})$  συμπλοκοποιηθούν ουδέτεροι υποκαταστάτες μαζί με τους ανιονικούς δίνουν σύμπλοκα του τύπου  $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ .

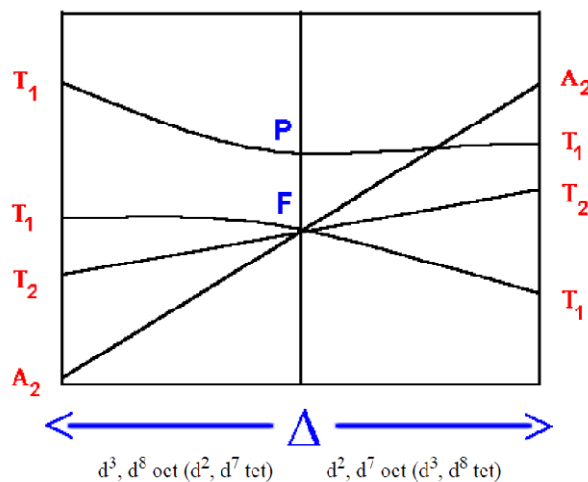
Η χημεία υψηλού σθένους του  $\text{Co}$  δεν είναι τόσο εκτεταμένη, γιατί το μέταλλο φαίνεται να οξειδώνει τους υποκαταστάτες που συνδέεται ή να οξειδώνει τους διαλύτες στους οποίους σχηματίζονται τα σύμπλόκά του. Σήμερα είναι γνωστά παραδείγματα συμπλόκων  $\text{Co}(\text{IV})$ , ενώ η υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση  $\text{Co}(\text{V})$  δεν έχει πλήρως τεκμηριωθεί.

Το  $\text{Co}(0)$  σχηματίζει τετραεδρικά σύμπλοκα των τύπων  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  καθώς και οκταεδρικά διμερή σύμπλοκα με καρβονύλιο της μορφής  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . Υπάρχουν επίσης μερικά σημαντικά σύμπλοκα του  $\text{Co}(\text{I})$ . Αυτή η οξειδωτική κατάσταση είναι περισσότερο γνωστή για το  $\text{Co}$  από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης εκτός του χαλκού. Για το  $\text{Co}(\text{I})$  ( $d^8$ ) αριθμοί ένταξης από τρία έως έξι συναντώνται σπάνια, ενώ σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 4 με δομή τετραέδρου (παραμαγνητικά) καθώς και με αριθμό ένταξης 5 με δομή τριγωνικής διπυραμίδας (διαμαγνητικό) είναι πιο συνηθισμένα.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα τετραεδρικών και οκταεδρικών συμπλόκων του  $\text{Co}(\text{II})$  είναι διαφορετικά μεταξύ τους όπως αναμένεται από τη διαφορετική σχέση του κρυσταλλικού πεδίου σε τετραεδρικό και οκταεδρικό πεδίο.

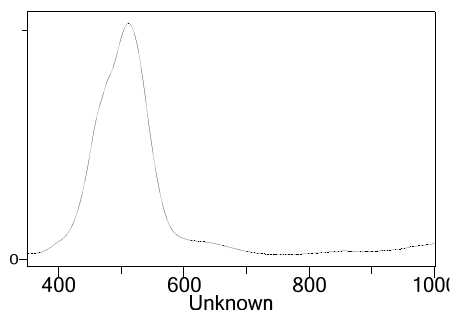


Λεπτομερέστερη πρόβλεψη των φασμάτων μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα Orgel που δείχνουν τη σχέση του F φασματοσκοπικού όρου.

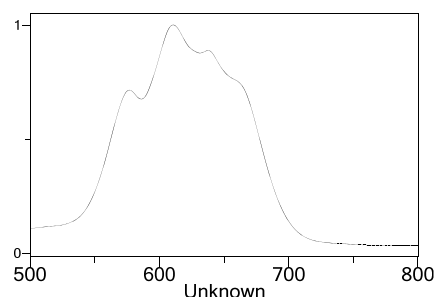


Οι γραμμές που δείχνουν τους όρους  $A_2$  και  $T_2$  είναι ευθείες και εξαρτώνται αποκλειστικά από το  $\Delta$ . Οι γραμμές για τους δύο  $T_1$  όρους είναι καμπύλες για να υπακούν στον κανόνα της «μη διασταύρωσης» και ως αποτέλεσμα εισάγουν την

αλληλεπίδραση διαμόρφωσης στις εξισώσεις της ενέργειας μετάπτωσης. Οι μεταπτώσεις που προβλέπονται είναι οι  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$ ,  ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$  για τα οκταεδρικά σύμπλοκα και οι  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ ,  ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ ,  ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$  για τα τετραεδρικά σύμπλοκα. Δύο χαρακτηριστικά φάσματα ορατού για τα οκταεδρικά και για τα τετραεδρικά σύμπλοκα του Co(II) φαίνονται παρακάτω.



Οκταεδρικό



Τετραεδρικό

### Συνθετικό μέρος

Διαλύονται 1.00 g (4.23 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 15 mL αιθανόλης και στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται 1 mL (8.46 mmol) κινολίνης διαλυμένα σε 10 mL αιθανόλης. Στο μίγμα που προκύπτει προστίθενται και 4 mL TEOF. Το τελικό μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού (θέρμανση με επαναροή, reflux) για 30 min και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το στερεό προϊόν απομονώνεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Gooch και εκπλένεται με μικρές ποσότητες ψυχρής αιθανόλης και διαιθυλαιθέρα. Ξηραίνεται στον αέρα. Υπολογίζεται η απόδοση της παρασκευής.

Μικρές ποσότητες του προϊόντος διαλύονται σε ακετόνη και σε νερό και καταγράφονται τα ηλεκτρονικά φάσματα.