

Ταυτοποίηση μιας ένωσης του ιριδίου στην οποία το ιρίδιο έχει τυπική οξειδωτική κατάσταση +9

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μια από τις σημαντικότερες ταξινομήσεις στη χημεία και εντός του περιοδικού πίνακα είναι η έννοια των τυπικών οξειδωτικών καταστάσεων. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενώσεων που περιέχουν στοιχεία με ασυνήθιστες καταστάσεις οξείδωσης έχει μεγάλο ενδιαφέρον για τους χημικούς. Η υψηλότερη πειραματικά γνωστή οξειδωτική κατάσταση για χημικό στοιχείο είναι προς το παρόν η +8, αν και έχουν προταθεί και υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις. Στις ενώσεις που περιέχουν στοιχεία στην οξειδωτική κατάσταση +8 περιλαμβάνονται αρκετές ενώσεις του ξένου (π.χ. XeO_4 και XeO_3F_2) και τα καλώς χαρακτηρισμένα οξείδια των ρουθηνίου και οσμίου, RuO_4 και OsO_4 , αντίστοιχα, τα οποία είναι εξαιρετικά οξειδωτικά. Το ιρίδιο, το οποίο έχει εννέα ηλεκτρόνια σθένους, αναμένεται να έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα να οξειδωθεί πέρα από την κατάσταση οξείδωσης +8. Σε πρόσφατα πειράματα απομόνωσης χημικών οντοτήτων μέσα σε μήτρες ευγενών αερίων, απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε το μόριο IrO_4 . Η δομή των ηλεκτρονίων σθένους του ιριδίου στο IrO_4 είναι $5d^1$, με τυπική κατάσταση οξείδωσης για το Ir τη +8. Η απομάκρυνση του απομένουστος d ηλεκτρονίου από το IrO_4 θα οδηγούσε στο κατιόν του τετροξειδίου του ιριδίου, $[\text{IrO}_4]^+$, για το οποίο πρόσφατα προβλέφθηκε ότι θα είναι σταθερό και στο οποίο το ιρίδιο θα βρίσκεται στην τυπική οξειδωτική κατάσταση +9. Στο παρελθόν, υπήρξαν κάποιες εικασίες σχετικά με τον σχηματισμό του κατιόντος $[\text{IrO}_4]^+$, αλλά αυτές οι πειραματικές παρατηρήσεις δεν έχουν επιβεβαιωθεί δομικά. Στο άρθρο αυτό, περιγράφεται ο σχηματισμός του $[\text{IrO}_4]^+$ και η ταυτοποίησή του μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας φωτοδιάστασης (infrared photodissociation spectroscopy). Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί που έγιναν στο ανώτατο δυνατό θεωρητικό επίπεδο, προβλέπουν ότι το κατιόν $[\text{IrO}_4]^+$, με δομή T_d -συμμετρίας (τετραεδρική γεωμετρία) και ηλεκτρονική δομή d^0 , είναι το πλέον σταθερό από όλα τα πιθανά ισομερή $[\text{IrO}_4]^+$.

Για το πλήρες άρθρο, βλ.

Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of IX

Guanjun Wang, Mingfei Zhou, James T. Goettel, Gary J. Schrobilgen, Jing Su, Jun Li, Tobias Schlöder & Sebastian Riedel

Nature 514, 475–477 doi:10.1038/nature13795

(Από την προσωπική συλλογή επιστημονικών άρθρων του συναδέλφου Καθηγητή Σπύρου Περλεπέ)