

29  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS  
DÍMEROS HIDROLÍTICOS HETEROMETÁLICOS  
DE CROMO ( III ), IRIDIO ( III ) Y RODIO ( III ).

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C O**

**P R E S E N T A :**

LUIS GERARDO MARTINEZ JARDINES.



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado para el tema:

<b>Presidente</b>	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens.
<b>Vocal</b>	Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández.
<b>Secretario</b>	Prof. Silvia Elena Castillo Blum.
<b>1er. suplente</b>	Prof. David Díaz.
<b>2do. suplente</b>	Prof. Ana María Sosa Reyes.

Lugar donde se desarrolló el tema:

**Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de  
Posgrado, Lab. 214, Facultad de Química, UNAM.**

Sustentante

  
Luis Gerardo Martínez Jardines

Asesor

  
Dra. Silvia E. Castillo Blum

**DEDICO ESTA TESIS A LAS PERSONAS MAS  
MARAVILLOSAS DEL MUNDO:**

**MIS PADRES**

**GRACIAS POR SU AMOR Y COMPRENSION.**

## **AGRADECIMIENTOS.**

- *A mi asesora, una de las personas más bellas que he conocido.*
- *A la Dra. Norah Barba, por sus comentarios acerca de la tesis.*
- *Al Dr. David Díaz, por permitirme utilizar su equipo de trabajo y sus aportaciones a la tesis.*
- *A la Dra. Josefina de Gyves y a Mayte, por su ayuda en la determinación de la concentración de los metales en mis compuestos.*
- *A todos mis familiares, en especial a mis primos que son como mis hermanos.*
- *A mis tías, Toncha, Bertolda y Tere, por soportarme tanto.*
- *A los químicos 91, con los cuales descubrí lo más valioso que puede existir, la amistad.*
- *A mis compañeros del lab. 214, gracias por tantos momentos felices.*
- *A mis amigos de primer ingreso.*
- *A mi secretaria. Lo mejor que me pudo haber sucedido es conocerte... TQM.*
- *A todos mis amigos y amigas, por los buenos momentos que hemos compartido y los que vendrán.*
- *A fundación UNAM, por la beca que me proporcionó durante el desarrollo de la tesis.*
- *A nuestra casa de estudios, por darme esta oportunidad.*

## Indice

	Página
Resumen.	1
1. Introducción.	4
2. Antecedentes.	6
2.1 Química de los metales rodio, iridio y cromo.	6
2.1.1 Propiedades químicas del rodio.	6
2.1.2 Química del rodio(III).	6
2.1.3 Propiedades químicas del cromo	8
2.1.4 Química del cromo(III).	9
2.1.5 Propiedades químicas del iridio.	11
2.1.6 Química del iridio(III).	12
2.1.7 Oxidación de hexaacuairidio(III) y procesos relacionado.	13
2.2 Procesos de hidrólisis.	15
2.3 Procesos de dimerización y polimerización.	16
2.4 Dímeros hidrolíticos.	18
3. Objetivos.	21
4. Sección experimental.	22
4.1 Solución de perclorato de hexaacuarodio(III).	22
4.1.1 Síntesis del complejo perclorato de hexaacuarodio(III).	22

4.1.2 Determinación de la concentración de rodio en el monómero	
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	22
4.2 Solución de perclorato de hexaacuacromo(III).	23
4.2.1 Síntesis del complejo perclorato de hexaacuacromo(III).	23
4.2.2 Determinación de la concentración de cromo en el monómero	
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	24
4.3 Solución de perclorato de hexaacuairidio(III).	24
4.3.1 Síntesis del complejo perclorato de hexaacuairidio(III).	24
4.3.2 Determinación de la concentración de iridio en el monómero	
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	24
4.4 Solución del dímero hidrolítico Cr(III)-Cr(III).	25
4.4.1 Síntesis del dímero hidrolítico	
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4](\text{ClO}_4)_4$	25
4.5 Solución del dímero hidrolítico Rh(III)-Cr(III).	25
4.5.1 Síntesis del dímero hidrolítico	
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4](\text{ClO}_4)_4$	25
4.5.2 Determinación de la carga del dímero heterometálico	
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4](\text{ClO}_4)_4$	26

4.6 Solución del dímero hidrolítico Ir(III)-Rh(III).	26
4.6.1 Síntesis del dímero hidrolítico	
$[(H_2O)_4Ir(\mu-OH)_2Cr(OH_2)_4](ClO_4)_4$	26
4.6.2 Determinación del agente oxidante en el proceso	
Ir(III)→Ir(IV).	29
4.7 Análisis del dímero hidrolítico $[(H_2O)_4Ir(\mu-OH)_2Cr(OH_2)_4](ClO_4)_4$	29
4.7.1 Determinación de la concentración de iridio y rodio en la especie obtenida.	29
4.7.2 Análisis de la carga de la especie obtenida.	30
4.7.3 Determinación de la capacidad de intercambio de la resina.	31
4.8 Purificación por cromatografía de intercambio iónico.	31
4.8.1 Preparación de la resina de trabajo.	31
4.8.2 Purificación del compuesto perclorato de hexaacuairidio(III).	32
4.8.3 Purificación del compuesto perclorato de hexaacuairidio(III).	32
4.8.4 Purificación de la especie obtenida iridio-rodio.	32
4.9 Equipo empleado.	33
4.10 Reactivos.	33
5. Análisis de resultados y discusión.	34



5.1 Síntesis de los iones hexaacua Cr(III), Ir(III) y Rh(III).	34
5.1.1 Solución de perclorato de hexaacuacromo(III).	34
5.1.1.1 Análisis de la concentración de cromo en el monómero $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	36
5.1.2 Solución de perclorato de hexaacuarodio(III).	36
5.1.2.1 Análisis de la concentración de rodio en el monómero $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	39
5.1.3 Solución de perclorato de hexaacuairidio(III).	39
5.1.3.1 Análisis de la concentración de iridio en el monómero $[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	41
5.2 Síntesis del dímero heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	44
5.3 Síntesis del dímero heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	49
5.3.1 Determinación de la concentración de los metales en los compuestos sintetizados mediante ICP.	62
5.3.2 Análisis de la carga de las especies obtenidas.	64
5.3.2.1 Análisis cualitativo.	64
5.3.2.2 Análisis cuantitativo.	65
6. Conclusiones.	68
7. Referencias.	69
8. Lista de figuras.	72

## Resumen.

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de especies hidrolíticas de iridio(III)-rodio(III), y de la especie hidrolítica dimérica de rodio(III)-cromo(III).

La obtención de las distintas especies hidrolíticas heterometálicas involucró la síntesis de los monómeros acuosos  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  y  $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , las cuales se encuentran informadas en la literatura, junto con su caracterización por espectroscopia electrónica de absorción UV-visible.

Tabla 1 Transiciones asignadas a los monómeros hexaacua de Cr, Ir y Rh.

Compuesto	Longitudes de onda, nm
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,	666, 574, 408 y 264
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	310 y 265
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,	396 y 308

Se sintetizó el compuesto  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4(\text{ClO}_4)_4$  ya informado y se obtuvo su espectro electrónico de absorción UV-visible, por lo que se presenta aquí.

Tabla 2 Transiciones asignadas al dímero  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4^{4+}$ .

Longitud de onda, nm	Transiciones
572	${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g} (\text{Cr})$
400	${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g} (\text{Cr})$ y ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
308	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
254	Transferencia de carga

Para la síntesis de las especies de iridio(III)-rodio(III), se hizo un diseño de experimentos con el objeto de encontrar las condiciones de reacción adecuadas.

A partir de las condiciones de reacción estudiadas en la síntesis del dímero rodio(III)-cromo(III), se trabajó en la obtención de especies hidroóxicas de iridio(III)rodio(III), considerando al aumento en la inercia de estos iones metálicos ante procesos de sustitución. De esta manera las variables manejadas fueron temperatura, pH inicial de cada uno de los iones acua, tiempo de reacción y relación estequiométrica.

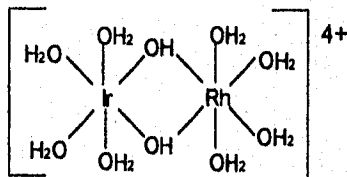
Los compuestos sintetizados fueron purificados por cromatografía de intercambio iónico y caracterizados por espectroscopía electrónica de absorción UV-visible.

El estudio de la concentración de los metales se llevó a cabo por ICP (Plasma Inductivamente Acoplado). La relación estequiométrica fue determinada a partir de las concentraciones de cada uno de los metales presentes en el compuesto.

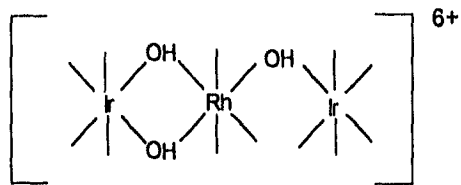
El estudio de la carga de las diferentes especies obtenidas se realizó cualitativa y cuantitativamente mediante cromatografía de intercambio catiónico.

Se obtuvieron 4 nuevos compuestos, para los cuales se sugieren las siguientes estructuras:

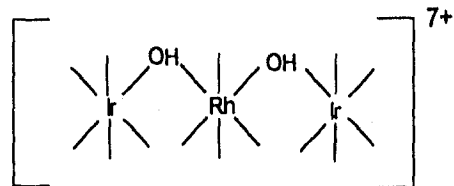
1)



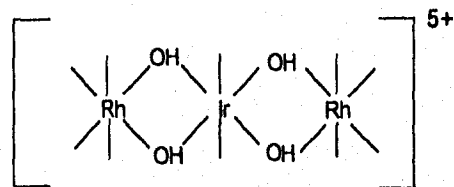
2)



3)



4)



\*Las moléculas de H<sub>2</sub>O han sido omitidas por simplicidad.

## 1. Introducción.

La química de los iones acuosa de los metales de transición ha representado un reto importante en el campo de la química de coordinación, ya que los iones metálicos tienden a hidrolizarse en solución acuosa, generando oligómeros con puentes hidroxilo, cuya caracterización química resulta difícil.

Los complejos binucleares con puentes hidroxilo, son los primeros productos de la polimerización hidrolítica (ruptura de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  formando puentes  $\text{OH}^-$ ) de los iones metálicos en solución acuosa. Este tipo de procesos, se favorece al trabajar en medio alcalino, donde las especies  $\text{OH}^-$  predominantes en la solución, forman los puentes que unen los centros metálicos. Para controlar el grado de polimerización, es necesario mantener ciertas condiciones de reacción, como por ejemplo, bajas temperaturas. Sin embargo, la reacción sólo se detendrá al momento de protonar todas las especies  $\text{OH}^-$  existentes en el medio de reacción, por lo que el pH juega un papel sumamente importante en este tipo de procesos.

La formación de complejos polinucleares con puentes hidroxilo, está relacionado con procesos de precipitación y redisolución de hidróxidos y óxidos de relevancia geológica. En el campo de la biología, por ejemplo, este tipo de complejos actúa como reactivo en ciertas enzimas<sup>1,2</sup>, cediendo dos electrones en las reacciones redox que llevan a cabo. En los procesos de curtición, la piel del animal adquiere la estabilidad característica por medio de la unión de las cadenas polipeptídicas del colágeno a complejos o moléculas capaces de actuar como grupos puente. Básicamente las soluciones de sulfato de  $\text{Cr(III)}$ , son las utilizadas en este proceso. Estudios de caracterización de estas soluciones, han mostrado la presencia de especies diméricas con puentes hidroxilo y puentes sulfato. No obstante, el proceso por el cual se unen al colágeno ha sido muy pobremente explorado.<sup>3</sup>

Consecuentemente, existe interés en las propiedades de este tipo de compuestos y los procesos relacionados con su formación. Gran variedad de estudios se han realizado sobre este tipo de procesos, enfocándose la mayoría, a especies diméricas homometálicas, donde se informan datos cinéticos y termodinámicos relacionados con la formación y ruptura de los puentes hidrox; por otra parte la caracterización total de este tipo de especies, representa un reto para el químico, principalmente por la dificultad que presenta obtener información contundente acerca de la estructura de este tipo de especies. Finalmente, el estudio de especies diméricas heterometálicas prácticamente no ha sido explorado,<sup>4,5</sup> por lo que el presente trabajo, es una contribución a la química de estas especies.

## 2. Antecedentes.

Investigaciones relacionadas con procesos de polimerización en iones metálicos cinéticamente inertes, tales como  $[M(H_2O)_6]^{3+}$ , donde  $M(III) = Cr^6, Ir^7$  y  $Rh^8$ , han proporcionado invaluable información estructural, así como datos cinéticos y termodinámicos acerca de su formación, ruptura y reacciones de interconversión, como por ejemplo de especies con 2 puentes de  $OH^-$  a una con un puente de  $OH^-$  y viceversa.

### 2.1 Química de los metales rodio, iridio y cromo.

#### 2.1.1 Propiedades químicas del rodio.

En 1804, Wollaston, aisló un nuevo elemento a partir de platino nombrándolo rodio (Gr.  $\rho\acute{o}\delta\omicron\nu$ , rosa) a causa de los colores rojos de sus compuestos.<sup>9a</sup> En estado metálico es medianamente blando, dúctil y color plata-blanco. Es insoluble en agua regia, a menos que se encuentre en forma de esponja. Es atacado por bisulfato de sodio fundido, formando un complejo con ligantes sulfato, soluble en agua, el cual, bajo tratamiento con álcali, precipita como  $Rh(OH)_3$ . El hidróxido es soluble en ácido clorhídrico; la adición de cloruro de amonio a la solución causa la precipitación de  $(NH_4)_3[RhCl_6]$  el cual puede ser reducido al metal.

Los estados de oxidación I y III son los más importantes en la química de este elemento, sin embargo, existen compuestos donde el rodio se encuentra en estados de oxidación de -I, 0, II, IV, V y VI. Los compuestos, donde el rodio presenta el estado de oxidación (III) son los más comunes dentro de la química de este elemento. Invariablemente presentan geometría octaédrica, como sus similares de  $Co(III)$ .

#### 2.1.2 Química del $Rh(III)$ .

La variedad de compuestos con el  $Rh(III)$ , incluye a los iones  $[RhX_6]^{3+}$ , donde  $X = F, Cl, Br$  y  $SCN$ , de igual manera se ha informado la caracterización de los iones tipo  $[RhX_5]^{2+}$ ,  $[RhX_7]^{4+}$ ,  $[Rh_2X_9]^{3+}$  y  $[Rh_2X_{10}]^{4+}$  ( $X = Cl$  o  $Br$ ).

El rodio(III) tiene la configuración  $d^6$  y todos sus compuestos son diamagnéticos, la naturaleza de este metal ofrece la oportunidad de su caracterización por espectroscopía RMN de  $^{103}\text{Rh}$ , etc.

El espectro electrónico UV-visible de los compuestos, muestra dos máximos de absorción hacia el azul en la parte final del espectro, aunque en muchos casos, sólo la primera banda permitida por spin ( $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$ ) es observada, mientras que la segunda banda se ve frecuentemente oscurecida por transferencias de carga. Las bandas de absorción son las responsables del color amarillo, rojo o café-rojizo de los compuestos de  $\text{Rh(III)}$ .<sup>10</sup>

La química del ion acuá  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ha sido ampliamente investigada. Datos cinéticos muestran la inercia del ion frente a procesos de sustitución.<sup>11, 8, 4, 17-20</sup>

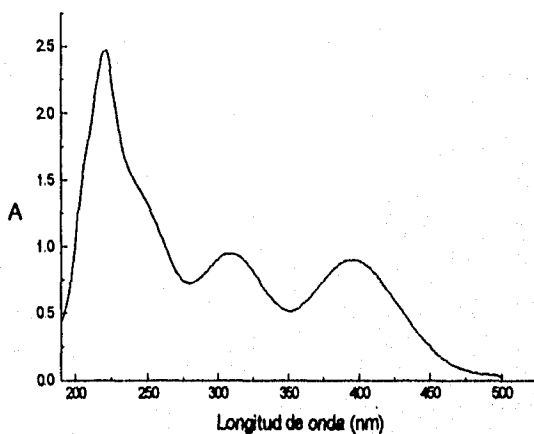


Fig. 2.1 Espectro electrónico de absorción UV-visible del  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en  $\text{HClO}_4$  2.0 M,

$T=25\text{ }^\circ\text{C}$ .



Tabla 2.1. Bandas de absorción del compuesto  $[\text{Rr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar, $\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Transiciones
396	47	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$
308	55	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$

Dentro de la caracterización de este compuesto se incluye su espectro electrónico de absorción UV-visible, asignando las transiciones a los máximos observados<sup>8</sup> Por otra parte, se presenta la información obtenida a partir de difracción de rayos-X de monocristal para este compuesto, ratificando su geometría octaédrica.<sup>12</sup>

### 2.1.3 Propiedades químicas del cromo.

El cromo fue descubierto en Siberia por Nicolas-Louis Vauquelin en el mineral crocoita,  $\text{PbCrO}_4$ . Fourcroy y Haüy sugirieron el nombre de cromo (del Griego chroma, color) para el nuevo elemento a causa de la gran variedad de sus compuestos coloridos.<sup>9b</sup>

La química del cromo abarca muchas reacciones, principalmente como ion. Es resistente al ataque de una gran variedad de compuestos químicos a temperatura ambiental pero reacciona con muchos de éstos a temperaturas elevadas, prueba de ello es la velocidad de corrosión del cromo por  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2$  la cual es función de la temperatura. Durante la electrodeposición el cromo absorbe considerables cantidades de  $\text{H}_2$ . Reacciona lentamente con ácido sulfúrico diluido, no es atacado por ácido fosfórico y es resistente al ataque de muchos ácidos orgánicos incluyendo al ácido fórmico, cítrico y tartárico, pero es atacado lentamente por ácido acético.<sup>13</sup>

Es insoluble en ácido nítrico y agua regia ya que dichos ácidos pasivan al cromo. La pasivación es la formación de una capa de óxido sobre la superficie del metal que no permite que el metal continúe oxidándose. El cromo en este estado puede activarse mediante procesos de reducción, como por ejemplo, tratamiento con hidrógeno.

Como un típico elemento de transición, el cromo forma muchos compuestos coloridos y paramagnéticos. Presenta los siguientes estados de oxidación: -II, -I, 0, I, II, III, IV, V, VI. Los más comunes y estables son: II, III y VI; el más alto estado de oxidación, VI, corresponde a la pérdida de los electrones de los orbitales  $3d$  y  $4s$ . Los bajos estados de oxidación, -II, -I, 0 y I son estados formales de oxidación, en los que el cromo forma compuestos con carbonilos, nitrosilos y compuestos orgánicos. El cromo en estos bajos estados de oxidación es fuertemente reductor. El estado de oxidación más bajo conocido en solución acuosa es II. El estado de oxidación III, es el más estable e importante. El cromo (III) forma algunos compuestos binarios semejantes a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  y los haluros  $\text{CrX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Sin embargo, la química de solución del Cr(III) es casi enteramente química de coordinación y compuestos con ligantes quelato, de los cuales muchos son conocidos. Sólo se han purificado unos pocos compuestos de  $\text{Cr}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{5+}$ ,<sup>14</sup> ya que comúnmente los compuestos en estos estados de oxidación son intermediarios en la reducción de compuestos de  $\text{Cr}^{6+}$ . Por otra parte no hay compuestos de  $\text{Cr}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{5+}$  en solución acuosa ya que rápidamente se reducen a  $\text{Cr}^{3+}$  o se oxidan a  $\text{Cr}^{6+}$ . Todos los compuestos de  $\text{Cr}^{6+}$  contienen oxígeno excepto el  $\text{CrF}_6$ . Los compuestos de Cr(VI) son agentes oxidantes completamente efectivos. El cromo forma varios peróxidos, cuando está en compuestos de  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  y  $\text{Cr}^{4+}$ .

El cromo presenta configuración electrónica  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ . Esta distribución de los electrones más externos se favorece sobre  $3d^4 4s^2$ , debido al incremento en la estabilidad de la capa semillena  $3d$  con un electrón en cada uno de los orbitales.

#### 2.1.4 Química del Cr(III).

Existen muchos complejos de cromo(III) que, con algunas excepciones son hexacoordinados.<sup>21</sup> La característica principal es su relativa inercia cinética en solución acuosa, a esto se debe que puedan aislarse muchas especies complejas y el que una gran parte de la química clásica de los complejos estudiada por los

primeros investigadores, en especial por S.M. Jørgensen y A. Werner, se refiere al cromo.

Estas sustancias se conservan bien en solución, aún cuando sean termodinámicamente inestables.<sup>6,22</sup>

Se ha sintetizado el ion hexaacuacromo(III) que tiene una estructura octaédrica regular, en solución acuosa,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , el valor de su primer pKa es 4.0. Se han asignado las tres transiciones permitidas en el espectro electrónico de absorción en la región UV - visible.<sup>15,6</sup> (fig. 2.2).

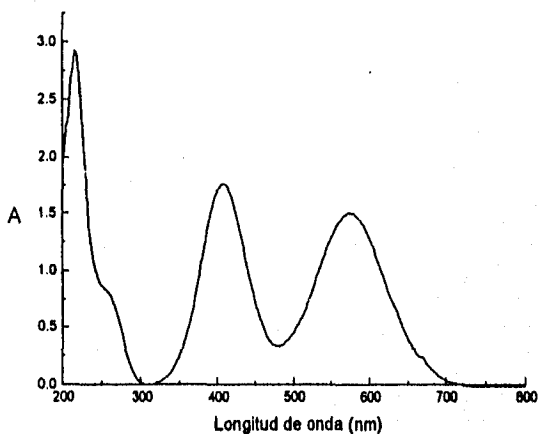


Fig 2.2. Espectro electrónico de absorción UV-visible del  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en  $\text{HClO}_4$  2.0 M,  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Las longitudes de onda que corresponden a los máximos de absorción y sus correspondientes coeficientes de extinción molar son: 408 nm,  $15.6\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ; 574 nm,  $13.4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ; 264 nm,  $4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.1.5 Propiedades químicas del iridio.

El iridio fue descubierto por Smithson Tennant en 1804, su nombre fue sugerido del Latín, *iris*, arco iris, por la variedad de los colores de sus sales.<sup>9c</sup> El iridio se presenta en cantidades extremadamente pequeñas en estado natural, existiendo una abundancia relativa en la litósfera de aproximadamente  $10^{-7}$  % en cierto número de depósitos conocidos, en los Montes Urales, Colombia, Ontario, Transvaal, etc.

El número atómico del iridio es 77 y su configuración electrónica es  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$  con peso atómico de 192.22 g/mol. Esta distribución de los electrones más externos es favorecida porque se incrementa la estabilidad de la capa 5d. Se puede hacer una analogía con la configuración del Cr.

Es un metal enteramente noble y no es atacado por agua regia. El metal reacciona con oxígeno a altas temperaturas formando el dióxido. El iridio es atacado por cloro a altas temperaturas y por una mezcla de hidróxido de potasio y nitrato de potasio fundidos, formando a partir de estos reactivos el dióxido  $\text{IrO}_2$ . Cuando se pasa cloro sobre una mezcla caliente de iridio y cloruro de potasio, se producen cristales negros de  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ . El metal es atacado por ácido clorhídrico sólo en presencia de un agente fuertemente oxidante como el  $\text{NaClO}_3$  a  $120^\circ \text{C}$ .

Al igual que para el rodio, los números de oxidación del (I) al (III) son los más importantes, pero el iridio forma varios compuestos con halógenos muy estables y con donadores como el oxígeno, en los cuales el estado de oxidación es  $4^+$ . En reacciones de adición, los otros estados de oxidación son confinados a muy pocos compuestos. Con pocas excepciones, donadores como el fósforo, arsénico y sulfuro reducen el Ir(IV) a Ir(III).

Los complejos de Ir(I), cuadrados, son parecidos a los de Rh (I) y éstos se presentan con CO, olefinas y fosfinas terciarias como ligantes. Como ligantes estos complejos son capaces de experimentar reacciones de adición oxidativa dando complejos hexacoordinados de Ir(III).

### 2.1.6 Química del Ir(III).

El iridio (III) es un ion  $d^6$  con configuración  $(t_{2g})^6$ , como consecuencia todos estos compuestos son diamagnéticos, el número de coordinación es por lo general seis.<sup>7</sup> El Ir(III) es una clase de aceptor que forma complejos con ligantes suaves como: CO, fosfinas, arsinas, tioéteres y ion ioduro. Se conocen complejos con los ligantes  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $MR_3$  ( $M= P, As, Sb$ ),  $R_2S$  y CO, del tipo  $[IrX_6]^{3-}$  donde X = algún ligante de los anteriormente mencionados.

Existe un número grande de complejos hidroxilo conteniendo fosfinas o arsinas; pocos de estos complejos contienen un grupo carbonilo.

El  $K_3[IrCl_6]$  puede obtenerse por reducción de  $K_2[IrCl_6]$ , usando oxalato o alcohol etílico como agente reductor. Las sales de potasio y amonio son moderadamente solubles en agua, pero las sales de rubidio y cesio son sólo parcialmente solubles.

Se ha demostrado que el cambio de valencia del Ir entre  $[IrCl_6]^{3-}$  y  $[IrCl_6]^{2-}$  es rápido en solución ácida diluida, y se conoce que el parámetro del campo cristalino ( $10Dq$ ) para el  $[IrCl_6]^{3-}$  es  $25000\text{ cm}^{-1}$ .

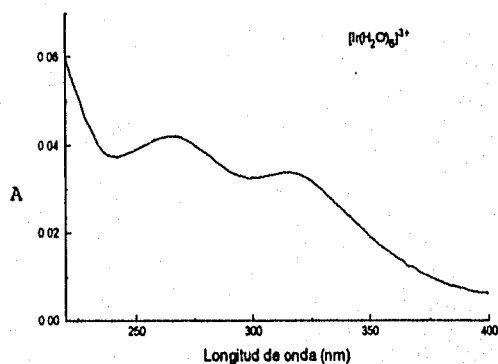


Fig.2.3 Espectro electrónico de absorción UV-visible del  $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$  en  $HClO_4$  2.0 M,  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Beutler y Gamsjäger fueron los primeros en informar la preparación del ion hexaacuairidio(III),  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en 1976, y posteriormente demostraron que número de coordinación del ion complejo formado es seis.<sup>23</sup>

Se prepararon cristales de perclorato de iridio(III) hidratado. Se registró su patrón de Rayos X y se comparó con el de  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  siendo casi idénticos. Los estudios espectroscópicos de I.R. y U.V - visible (fig. 2.3) fueron un gran soporte para la determinación de la geometría octaédrica.<sup>7,16, 24, 25</sup>

#### 2.1.7 Oxidación de hexaacuairidio(III) y procesos relacionados.

La química de solución acuosa del iridio en sus altos estados de oxidación III, IV y V, así como las interconversiones entre estos estados ha sido estudiada mediante procedimientos que involucran la oxidación electroquímica o química con Ce IV del ion  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , formando un producto café-verde de Ir(V). Estudios subsecuentes de reducción de esta especie, indican la formación de un compuesto azul-púrpura de Ir(IV) y después la formación de un compuesto amarillo pálido de Ir(III), diferente al monómero hexaacuairidio(III).

Las especies de Ir(IV) e Ir(V), son inestables en solución acuosa, con tiempos de vida media (25° C) de ~5 h y ~1 día, respectivamente, formando productos estables de Ir(III). Por cromatografía de intercambio catiónico fueron separados como dos dímeros, Ir(III)<sub>A</sub> y Ir(III)<sub>B</sub> y caracterizados mediante RMN de <sup>17</sup>O, asignándoles las estructuras:  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  y  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{IrOHIr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ , respectivamente.<sup>16</sup>

En la figura (2.4) se muestran los espectros electrónicos de estas especies.

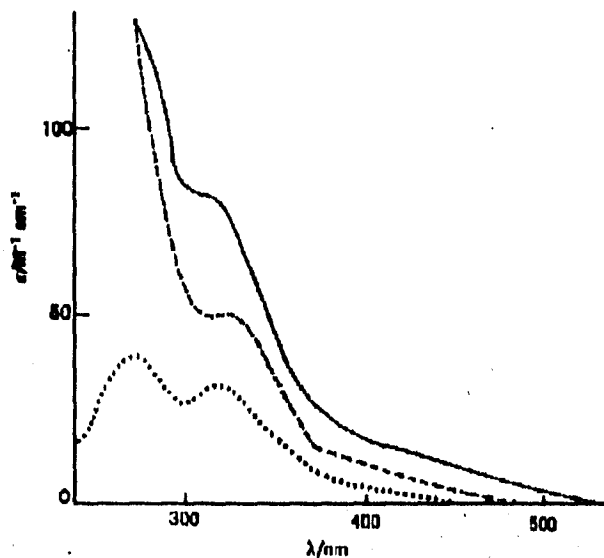


Fig. 2.4 Espectro electrónico de absorción UV-visible de las soluciones de  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (...),  $\text{Ir}(\text{III})_A$  (---), y  $\text{Ir}(\text{III})_B$  (—) en  $\text{HClO}_4$  2.0 M.

La oxidación electroquímica de los compuestos  $\text{Ir}(\text{III})_A$  y  $\text{Ir}(\text{III})_B$  lleva a la formación de un compuesto azul y otro púrpura de  $\text{Ir}(\text{IV})$ , con conversión espontánea del compuesto azul al morado. Los estudios realizados de RMN de  $^{17}\text{O}$ , establecen dos estructuras diméricas con doble y sencillo puente, asignando la estructura  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$  para el compuesto azul y  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{IrOIr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{6+}$  para el compuesto morado. Las especies de  $\text{Ir}(\text{III})$  e  $\text{Ir}(\text{IV})$ , fueron oxidadas con  $\text{Ce}(\text{IV})$ , dando el mismo espectro de  $\text{Ir}(\text{V})$ .<sup>31</sup>

La figura (2.5) muestra los espectros electrónicos de las especies de  $\text{Ir}(\text{IV})$  e  $\text{Ir}(\text{V})$ .

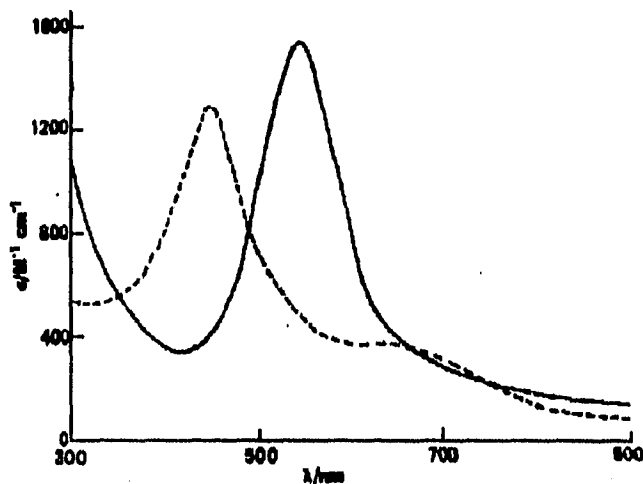


Fig. 2.5 Espectro electrónico de absorción UV-visible de las soluciones Ir(V) (- -) y Ir(IV) (morado) (—) en HClO<sub>4</sub> 2.0 M.

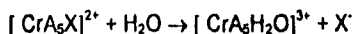
## 2.2 Procesos de hidrólisis.

El cromo(III) se caracteriza por su marcada tendencia a formar complejos polinucleares, muchos de los cuales han sido purificados y caracterizados. La polimerización del Cr(III) es el resultado de la hidrólisis y de reacciones asociadas, con formación de puentes. Los complejos de este tipo constan desde dímeros hasta polímeros, con características coloidales. Excepto bajo especiales circunstancias, se ha notado que dichas reacciones son inevitables en medios neutros, básicos e igualmente probables en medios ligeramente ácidos.

Las sales de cromo (cloruros, sulfatos, nitratos, etc.) son complejos acua caracterizados por iones semejantes a:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  y  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ .

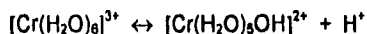


La reacción de sustitución en solución acuosa que se lleva a cabo al reemplazar grupos de coordinación por moléculas de agua (acuación) es común, <sup>4,17</sup>



La reacción anterior depende de varios factores incluyendo la tendencia relativa de coordinación del  $H_2O$  y  $X^-$ , y la concentración de  $X^-$ . De esta manera, cada solución acuosa de Cr(III) es potencialmente una solución de complejos acua.

Los complejos acua se comportan como ácidos, la acidez de dichas soluciones se explica por la ecuación siguiente:

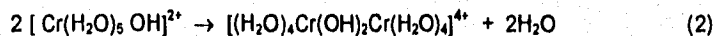
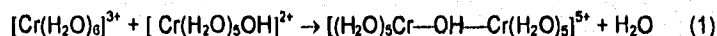


El equilibrio puede ser desplazado hacia la derecha por calor y por adición de una base. El orden de la magnitud de la primer constante de hidrólisis es  $10^{-4}$  <sup>(26)</sup>. Como el pH de la solución del Cr(III) se incrementa, el equilibrio se desplaza y muchas de las moléculas de agua coordinadas pueden convertirse en grupos OH.

### 2.3 Procesos de dimerización y polimerización.

Como resultado de la formación de grupos  $OH^-$ , una nueva reacción, puede ocurrir con la formación de complejos polinucleares consistentes en cadenas o anillos de iones Cr(III) conectados por puentes de grupos  $OH^{(6d)}$ .

El primer paso en este proceso puede ser el siguiente:



El diol producido por la segunda reacción es estabilizado por el anillo de cuatro miembros. Existe una fuerte tendencia a convertir un complejo con un solo enlace puente a un complejo con un doble enlace puente.

El dímero hidrolítico con un solo puente  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$  (I), conduce a la reacción de ciclización transformándose al dímero con doble puente,  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$  (V). Estudios realizados acerca de la dependencia del pH en la constante de velocidad de reacción de primer orden, informan tres mecanismos de formación que involucran la ciclización del dímero con un solo puente protonado (I), mono-desprotonado (II) y doble-desprotonado (III),<sup>27</sup> figura (2.6).

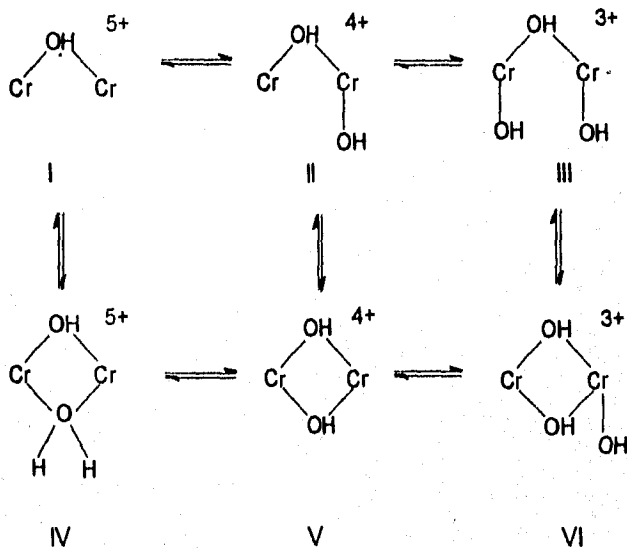


Fig. 2.6 Mecanismo de ciclización. I = Dímero con un solo puente, II = Dímero con un solo puente monodesprotonado, III = Dímero con un solo puente doble desprotonado; IV = Dímero con dos puentes protonado, V = Dímero con dos puentes, VI = Dímero con dos puentes monodesprotonado.

Muchos productos polinucleares contienen moléculas de agua (o grupos que pueden ser desplazados por moléculas de agua) y todavía pueden actuar como ácidos, es decir, producirán iones  $H^+$  y por lo tanto quedarán grupos OH coordinados. Así un proceso continuo de formación de cadenas unidas por puentes de OH<sup>-</sup> puede dar como resultado la formación de moléculas grandes, como por ejemplo la formación de especies tetraméricas a partir de la dimerización del dímero hidrolítico con dos puentes OH.<sup>28,29</sup>

Las investigaciones realizadas en estos procesos, han demostrado que la deprotonación juega un papel sumamente importante en la polimerización de iones metálicos en solución, ya que facilitan los procesos de sustitución involucrados en la formación de especies polinucleares.

#### 2.4 Dímeros hidrolíticos.

El interés en la hidrólisis y polimerización hidrolítica de iones metálicos en solución acuosa es la primacía de numerosos estudios en sistemas relacionados.<sup>9,30</sup> Se presentan mezclas de especies en equilibrio, y la purificación y caracterización de cada una de las especies se convierte en incierta, por lo que se dificulta la asignación tanto de las fórmulas como de las constantes de equilibrio. Existen casos en los que las especies involucradas son inertes, se interconvierten lentamente, así que hay la posibilidad de analizar el sistema, separando los componentes individuales en su forma pura.<sup>31</sup> Entonces se establece la existencia de la especie hidrolizada y la oportunidad de probar la estructura es más grande.

La polimerización hidrolítica de  $Cr^{3+}$  fue el sujeto de numerosas investigaciones<sup>12,22,32-40</sup>. Se obtuvo una cantidad importante de información acerca de la estructura y propiedades de una serie de oligómeros hidrolíticos, incluyendo datos cinéticos y termodinámicos. La inercia del Cr(III) fue un factor importante en el desarrollo de esta química, en virtud de que fue posible purificar una serie de oligómeros de Cr(III): El éxito de este trabajo estimuló el interés de estudiar el comportamiento

hidrolítico de otros centros metálicos cinéticamente inertes e iniciar investigaciones de  $\text{Rh}^{3+}$ <sup>(33)</sup>.

Numerosos investigadores han seguido una variedad de métodos para sintetizar polímeros hidrolíticos de Cr(III). Uno de los primeros fueron los que hizo Bjerrum, donde determinó el grado de hidrólisis<sup>41</sup>, medida por la concentración del ion hidrógeno, mediante el uso de un electrodo de vidrio. La hidrólisis da especies tanto monoméricas como poliméricas<sup>30</sup>.

En adición, se ha postulado la existencia de  $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$  y  $\text{Cr}_{12}(\text{OH})_{30}^{6+}$  e informado muchos valores para las constantes de formación.

Subsecuentemente, en los trabajos de Bjerrum y otros investigadores<sup>39</sup> se llegó a la misma conclusión acerca de la formación de un complejo binuclear. Más recientemente, Laswick Plane<sup>15</sup> y Finholt<sup>42</sup> exploraron la inercia de los polímeros hidrolíticos de Cr(III), purificaron cada especie individual mediante el uso de resinas de intercambio iónico.

Una solución de nitrato o perclorato de cromo se mantuvo a reflujo por varias horas a 100° C, obteniéndose un monómero de Cr(III), un dímero de fórmula  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y en una menor cantidad un polímero mayor, de alta carga, presumiblemente un trímero. Ardon y Plane<sup>33</sup> mostraron que el dímero fue idéntico al producto principal de oxidación de la solución de perclorato de cromo.

Así, proveen un método conveniente para la preparación de este dímero. El carácter del dímero fue confirmado por el abatimiento del punto de congelación. De las dos posibles fórmulas estequiométricas  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}^{4+}$ , la forma correcta fue mostrada, a través de estudios cinéticos de intercambio utilizando <sup>18</sup>O por Kolaczowski y Plane<sup>22</sup>.

Algunas investigaciones sobre polímeros hidrolíticos de iones metálicos cinéticamente inertes semejantes al  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  e  $\text{Ir}^{3+}$ ,<sup>32-40</sup> empezaron a proporcionar valiosa información acerca de oligómeros formados al principio de la polimerización, así como datos cinéticos y termodinámicos acerca de la

formación, rompimiento y reacciones de interconversión de oligómeros hidrolíticos individuales.<sup>22</sup>

En el caso del Cr(III), se incluyen datos de oligómeros como el tetrámero, mientras que para el Rh(III), el dímero fue más extensamente estudiado.

Ambos dímeros hidrolíticos el de Cr(III) y el de Rh(III) fueron preparados y se confirmó el hecho de que en su estructura tienen dos grupos puente hidroxilo,  $[(H_2O)_4 M (\mu-OH)_2 M (OH)_4]^{4+}$  (<sup>24</sup>). En el caso del Ir(III), se purificó un dímero y se utilizaron datos de RMN O<sup>17</sup> para establecer el hecho de que presenta la misma estructura que sus análogos Cr(III) y Rh(III) (<sup>25</sup>).

Se ha establecido la existencia de dos oligómeros hidrolíticos heterometálicos, el primero entre el Cr(III) y Rh(III), del cual se encuentran informados los experimentos para la síntesis, así como la caracterización y estructura de Rayos-X del dímero heterometálico, considerando como el primero de su clase.<sup>4</sup> Por otra parte se encuentra informada la síntesis y caracterización del dímero  $[(H_2O)_4 Ir (\mu-OH)_2 Cr (OH)_4]^{4+}$ .<sup>(5)</sup>

### 3. Objetivos.

- Sintetizar y caracterizar dímeros hidrolíticos heterometálicos de Rh(III) e Ir(III).
- Determinar cuáles son las condiciones de reacción que favorecen el proceso de formación de un dímero.
- Caracterizar otros posibles productos de hidrólisis.
- Caracterizar el dímero hidrolítico  $[(H_2O)_4Rh(\mu-OH)_2Ir(OH_2)_4]^{4+}$  mediante su espectro electrónico de absorción en la región UV-visible.

## 4 Sección Experimental.

### 4.1 Solución de perclorato de hexaacuarodio(III) en ácido perclórico 2N.

#### 4.1.1 Síntesis del complejo perclorato de hexaacuarodio(III).

La síntesis del complejo se llevó a cabo mediante una mezcla de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1 g,  $4.48 \times 10^{-3}$  mol) disuelto en 10 mL de agua destilada con 15 mL de ácido perclórico (concentración = 70%). La mezcla de reacción se calentó a ebullición por dos horas, evaporando a un volumen aproximado de 12 mL manteniéndolo constante mediante la adición de ácido perclórico. Durante este proceso se forma un precipitado café-rojizo, el cual se redisuelve en el transcurso de la ebullición; aproximadamente cuatro horas después de iniciada la ebullición. La mezcla de reacción se enfría y se adicionan 10 mL más de ácido perclórico continuándose con la evaporación hasta un volumen final de 10 mL. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente precipitando el perclorato de hexaacuarodio(III). Los cristales se filtran en un embudo de vidrio sinterizado y se lavan con ácido perclórico concentrado enfriado a 0°C. Posteriormente se redisuelven en 20 mL de ácido perclórico 2N.<sup>11</sup>

El complejo obtenido se purificó mediante cromatografía de intercambio iónico empleando resina catiónica Dowex 50W X 2.

Se obtuvo el espectro electrónico en la región ultravioleta-visible del compuesto obtenido y se comparó con el informado en la literatura.<sup>8</sup>

#### 4.1.2 Determinación de la concentración de rodio en el monómero $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

La concentración de rodio en el complejo se determinó espectrofotométricamente en base a su reacción con una solución 1 M de  $\text{SnCl}_2$  en ácido clorhídrico concentrado, que produce una solución color rosa-vino, y se determina su absorbancia en 475 nm. El color característico aparece a temperatura ambiente muy lentamente, sin embargo al calentar la mezcla de reacción a ebullición, el color se desarrolla en aproximadamente 15 minutos.

Procedimiento de estandarización. A una alícuota de solución estándar, de concentración conocida de rodio se le adicionaron 10 mL ácido clorhídrico concentrado y 10 mL de una solución 1M cloruro de estaño(II), esta solución se diluyó con agua a aproximadamente 30 mL, calentándose a ebullición por aproximadamente 15 minutos. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se adicionan 10 mL más de cloruro de estaño(II) 1M, para reemplazar el estaño(II) que pudiera haber sido oxidado por acción del aire. Finalmente, la solución resultante se lleva a un volumen de 100 mL con agua destilada. La absorbancia de la solución se mide a 475 nm, utilizando como blanco una solución de cloruro de estaño(II) en ácido clorhídrico concentrado. El intervalo de concentración estudiado fue de 4 a 20 ppm, en el cual se cumple la ley de Beer. Las soluciones estándar se prepararon secando  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a  $80^\circ \text{C}$  en una estufa de vacío durante 3 horas.

El coeficiente de extinción molar a 475 nm es de  $\epsilon=3139.56 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (promedio de tres mediciones).<sup>(19)</sup>

El análisis de rodio en el monómero hexaacuarodio(III), dio una concentración de  $3.3523 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

#### 4.2. Solución de perclorato hexaacuacromo(III) en ácido perclórico 1M.

##### 4.2.1 Síntesis del complejo perclorato de hexaacuacromo(III).

La especie monomérica hexaacuacromo(III) fue generada en ácido perclórico 1.0 M (92.1 mL), mediante reducción de  $\text{CrO}_3$  (0.997 g, 9.971 mmol) con peróxido de hidrógeno al 30% (7.8 mL). La mezcla de reacción se calentó en baño de agua a  $50^\circ \text{C}$  durante 20 minutos, favoreciendo con esto la reducción del Cr(VI) y eliminando el exceso de peróxido hidrógeno. Se obtuvo su espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible y se comparó con el informado en la literatura.<sup>30</sup>



#### 4.2.2 Determinación de la concentración de cromo en el monómero $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

El análisis de cromo en el monómero obtenido se realizó mediante espectrometría de absorción atómica. Se obtuvieron tres soluciones estandar para tal medición, las cuales contenían 5.0 ppm, 3.0 ppm y 1.0 ppm de cromo en ácido nítrico 1.0 M. La concentración que presentó la solución fue de 0.0987 M.

#### 4.3 Solución de perclorato hexaacuairidio(III) en ácido perclórico 1M.

##### 4.3.1 Síntesis del complejo perclorato de hexaacuairidio(III).

Se disolvió 1g (2.468 mmol) de hexacloroiridato (IV) de sodio en 600 mL de solución de hidróxido de sodio  $\approx 0.1$  M, el color de la solución cambia de rojo a verde en unos minutos. El cambio gradual de verde a amarillo es indicativo de la sustitución de  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$ . La solución se mantiene a  $35^\circ\text{C}$  por cuatro horas mediante baño termostático; inmediatamente después de la aparición del primer tinte azul se adicionaron 200 mg de ácido ascórbico para evitar la oxidación de Ir(III) a Ir(IV). La solución se enfría a  $5^\circ\text{C}$  y se mantiene así por 30 minutos adicionando ácido perclórico 2 M hasta alcanzar un pH de 8. La mezcla de reacción se centrifugó separando el precipitado amarillo de  $[\text{Ir}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$ . Posteriormente se redisolvió en ácido perclórico 2 M. El compuesto obtenido fue purificado mediante cromatografía de intercambio iónico empleando resina catiónica Dowex 50 WX2.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible del monómero obtenido y se comparó con el informado en la literatura.<sup>7</sup>

##### 4.3.2 Determinación de la concentración de iridio en el monómero $[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

A partir de análisis espectrofotométrico se determinó la concentración de iridio en la solución. Una alícuota de la solución de la especie monomérica, (que contiene aproximadamente 5 mg de iridio, 0.026 mmol) se oxidó mediante digestión con 20 mL de ácido perclórico concentrado por 2 horas, manteniendo el volumen de ácido constante. Después de este tiempo la solución se concentró a un volumen

final de 6 mL. La mezcla de reacción se llevó a 50 mL con una solución de  $\text{HClO}_4$  1.15 M -  $\text{NaCl}$  1.10 M. La solución se mantuvo a  $60^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Después de este tiempo, la solución se calentó a ebullición durante una hora, con el propósito de eliminar el cloro formado en el transcurso de la reacción. Se obtuvo el espectro de absorción de la solución resultante y se determinó la concentración utilizando el coeficiente de extinción molar en 486 nm ( $\epsilon = 2963.19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). El coeficiente de extinción molar se obtuvo a partir de tres estándares de iridio.<sup>43</sup> La concentración de iridio en la solución fue de  $2.1281 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

#### 4.4 Solución del dímero hidrolítico Cr(III)-Cr(III) en ácido perclórico 2M.

##### 4.4.1 Síntesis del dímero hidrolítico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$ .

La especie dimérica se sintetizó a partir de cloruro de cromo(II). 0.246 g (2.0 mmol) se disolvieron en 100 mL de  $\text{HClO}_4$  2 N. Los reactivos utilizados fueron desgasificados en línea de vacío antes de llevar a cabo la reacción.

El ácido perclórico se trasvasó al matraz en que se encontraba el cloruro de cromo(II), mediante la técnica de Schlenck.

La formación del dímero es casi inmediata. La solución resultante presentó una coloración azul-gris, se obtuvo su espectro de absorción en la región ultravioleta-visible, comparandose con el informado en la literatura.<sup>30</sup>

#### 4.5 Solución del dímero hidrolítico Rh(III)-Cr(III) en ácido perclórico 2M.

##### 4.5.1 Síntesis del dímero hidrolítico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$ .

El dímero heterometálico fue generado a partir de la adición de una solución de  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (0.0987 mmol) en  $\text{HClO}_4$ , pH=2 y  $0^\circ\text{C}$ ; a una solución de  $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (0.0987 mmol), llevada a pH=13 con  $\text{NaOH}$  2 M. Durante la adición se mantuvo en agitación vigorosa la solución del monómero de rodio y en baño de hielo para mantener la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Al término de la adición, la solución resultante fue acidificada con  $\text{HClO}_4$  2 N hasta pH=2 con el propósito de evitar la

posible polimerización. La mezcla fue cargada en resina Sephadex SP C-25, con el fin de purificar la especie dimérica. La elución del compuesto se llevó a cabo con soluciones acidificadas de  $\text{NaClO}_4$  (1-4 M;  $[\text{HClO}_4] = 0.01 \text{ M}$ ).<sup>5</sup>

Se obtuvo el espectro electrónico de esta especie en la región ultravioleta-visible, caracterizando las bandas presentadas.

#### 4.5.2 Determinación de la carga del dímero heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$ .

El análisis realizado fue cualitativo y consistió en el desplazamiento del dímero  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$  de la resina (Dowex 50W X2), por el dímero  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$  de carga conocida (4+).

El dímero hidrolítico de cromo-cromo desplaza aquellas especies con carga menor o igual a su carga (4+).

Se saturó 1 g de resina de intercambio iónico con la solución del dímero Cr-Rh, posteriormente se adicionó como eluyente una solución de  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$  a  $\text{pH}=3$ , y se comenzó la elución muy lentamente. Se tomaron fracciones de 2 mL y se obtuvieron los espectros de absorción correspondientes a cada una de las fracciones eluidas para verificar el desplazamiento del dímero Cr-Rh por la especie Cr-Cr.

#### 4.6 Solución del dímero hidrolítico Ir-Rh en ácido perclórico 2M.

##### 4.6.1 Síntesis del dímero hidrolítico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_4$ .

Para la obtención de este compuesto se realizaron varios experimentos con el fin de encontrar las condiciones óptimas de reacción. Las variables manejadas fueron: temperatura, tiempo de reacción, pH y presencia o ausencia de  $\text{O}_2$ . El procedimiento general consistió en verter la solución de uno de los monómeros a  $\text{pH}=13$ , sobre la solución del otro monómero a  $\text{pH}=2$  o a  $\text{pH}=13$ , en agitación a temperatura de  $0^\circ \text{C}$  controlada con baño de hielo.

Para llevar a  $\text{pH}=13$  las soluciones de los respectivos monómeros, se utilizó  $\text{NaOH}$  2 M. Al término de la reacción se utilizó  $\text{HClO}_4$  2N, con el propósito de parar la reacción y evitar la formación de especies poliméricas.

En los experimentos en que se utilizó atmósfera inerte (ausencia de  $\text{O}_2$ ), se trabajó en línea de vacío, desgasificando cada una de las soluciones antes de iniciar la reacción. Esto se logró bajando la temperatura de la solución a desgasificar mediante nitrógeno líquido, sacando el aire con vacío, y posteriormente introduciendo argón. Este procedimiento se repitió 3 veces.

Con el propósito de mantener la atmósfera inerte, se trabajó con una celda especial conectada a la línea de vacío, como la mostrada en la figura 4.1.

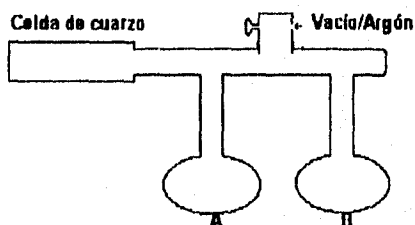


Fig. 4.1. Celda de medición, empleada para trabajar en línea de vacío.

Dentro de los recipientes A y B se colocaron cada una de las soluciones de los reactivos, se desgasificaron como ya se mencionó, tanto antes de iniciar la reacción como después de mezclar las soluciones.

Este procedimiento se realizó tres veces para cada una de las soluciones a utilizar, incluyendo la mezcla de reacción.

Experimento 1. En presencia de oxígeno.

Monómero	mmol	pH	Temp.(°C)	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0536	13	0°C	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0536	2	0°C	15 min

Experimento 2. En presencia de oxígeno.

Monómero	mmol	pH	Temp.(°C)	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0536	2	0°C	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0536	13	0°C	15 min

Experimento 3. En presencia de oxígeno.

Monómero	mmol	pH	Temp.(°C)	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0536	13	0°C	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.1072	13	0°C	15 min

Experimento 4. Bajo atmósfera de Argón.

Monómero	mmol	pH	Temp.(°C)	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	0°C	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	0°C	15 min

Experimento 5. Bajo atmósfera de Argón.

Monómero	mmol	pH	Temp.(°C)	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	20°C	60 min
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	20°C	60 min

## Experimento 6. Bajo atmósfera de Argón.

Monómero	mmol	pH	Temp.(°C)	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	20°C	4 hr
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	20°C	4 hr

## 4.6.2 Determinación del agente oxidante en el proceso Ir(III)-Ir(IV).

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, se concluyó que se formaba Ir(IV) por lo que se realizaron experimentos posteriores para estudiar la formación de una especie de Ir(IV), generada a partir de la oxidación de Ir(III). El objetivo del presente experimento fue determinar cuál era el agente oxidante en el proceso de Ir(III) a Ir(IV). Por un lado se eliminó el oxígeno del aire trabajando en línea de vacío, experimentos 4, 5 y 6. Por otra parte, se determinó la posible presencia de cloratos, los cuales se pudieran haberse generado al actuar los percloratos como agentes oxidantes en este proceso.

El procedimiento fue el siguiente: Una gota de la solución problema se mezcla con una gota de una mezcla 1:1 de una solución saturada de sulfato de manganeso(II) y ácido fosfórico (concentrado), en un pequeño recipiente de porcelana. La mezcla se calienta en horno y se enfría a temperatura ambiente. De acuerdo al contenido de cloratos presentes, una mayor o menor coloración violeta aparece.<sup>44</sup>

La mezcla de reacción no presentó ninguna coloración violeta al término del procedimiento.

4.7 Análisis del dímero hidrolítico  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)] (\text{ClO}_4)_4$ .

## 4.7.1 Determinación de la concentración de iridio y rodio en la especie obtenida.

El análisis se realizó por la técnica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). Se prepararon soluciones patrón de iridio y rodio de concentraciones 0.1 ppm, 1.0 ppm, 10.0 ppm, 20.0 ppm y 100.0 ppm, de ellos; y también soluciones estándar de la mezcla de los metales para corregir la interferencia de cada metal en las curvas

estándares correspondientes. En el caso de iridio se partió de la sal hexacloroiridato(IV) de sodio; en el de rodio se partió de la sal cloruro de rodio(III). Todas las soluciones estandar fueron preparadas en  $\text{HNO}_3$  al 1% y en  $\text{HClO}_4$  1%, ya que en una primera instancia, el análisis se realizó en  $\text{HNO}_3$ . Por esta razón se sintetizaron los compuestos, en la forma ya descrita pero se eluyeron con  $\text{HNO}_3$  2N, debido a los requerimientos técnicos del equipo.

#### 4.7.2 Análisis de la carga de la especie obtenida.

El estudio de la carga se llevó a cabo utilizando cromatografía de intercambio iónico. La resina utilizada fue Dowex 50W X2 en forma  $\text{H}^+$ . Se realizó un estudio cualitativo, consistente en saturar la resina con la especie formada de rodio-iridio. Posteriormente se desplazó el compuesto, utilizando un dímero de cromo de carga conocida. Las fracciones colectadas se monitorearon mediante espectroscopía de absorción en la región ultravioleta-visible, con el fin de comprobar el desplazamiento de la especie estudiada por el dímero conocido.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo en resina de intercambio iónico Dowex 50W X2. El estudio se basa en la cuantificación de los iones  $\text{H}^+$ , desplazados por el compuesto sintetizado.

De acuerdo a la siguiente ecuación, se determinan los protones de la resina desplazados por el compuesto:

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{ini}} + H_{\text{des}},$$

donde,

$H_{\text{tot}}$  = Protones finales.

$H_{\text{ini}}$  = Protones provenientes del disolvente.

$H_{\text{des}}$  = Protones de la resina desplazados por el compuesto.

La carga del compuesto está dada por la relación:

$$\text{Carga} = H_{\text{des}} / \text{mmol compuesto utilizados.}$$

Los protones iniciales ( $H_{\text{ini}}$ ), de cada compuesto fueron determinados potenciométricamente. Se tomó 1 mL del compuesto y se llevó a 50 mL con agua destilada, en seguida se tomaron 5 muestras de 4 mL cada una y se titularon

utilizando una solución de NaOH estandarizada, determinando el punto de equivalencia.

De igual manera se cuantificaron los protones finales ( $H_{tot}$ ), tomando 3 muestras de 5 mL para cada uno de los compuestos. Los protones desplazados fueron obtenidos por diferencia entre los protones totales y los iniciales.

#### 4.7.3 Determinación de la capacidad de intercambio de la resina.

El procedimiento fue el siguiente, se pesó un gramo de resina seca (Dowex 50W X2), colocándose en un vaso de precipitados y se agregaron 20 mL de agua destilada, manteniéndose en agitación por 15 minutos. De esta manera, la resina fue cargada en la columna y se lavó con 50 mL de agua destilada, en seguida se adicionaron 50 mL de NaCl 1N, comenzando la elución muy lentamente. La solución ácida eluida fue titulada con NaOH 1.002N, utilizando como indicador de vire fenolftaleína. El procedimiento fue repetido por quintuplicado.

La capacidad de la resina fue de 2.238 meq/g de resina seca.<sup>45</sup>

A partir del dato anterior, se calculó la cantidad de compuesto necesario para saturar la resina y realizar el análisis de la carga.

#### 4.8 Purificación por cromatografía de intercambio iónico.

##### 4.8.1 Preparación de la resina de trabajo.

El procedimiento general fue el siguiente: Se coloca la resina Dowex 50W X2 en un vaso de precipitados, y se le agrega agua destilada manteniendo en agitación por 15 minutos. Posteriormente se carga en una columna para cromatografía de intercambio iónico, la cantidad de resina necesaria para que tenga alcance una altura de 3 cm.

Por la columna se pasa agua destilada suficiente para lavar la resina cargada. Una vez lavada la resina, el pH de la solución eluida debe ser igual al pH del agua empleada para lavar.



#### 4.8.2 Purificación del compuesto perclorato de hexaacuarodio(III).

La solución del compuesto de rodio se lleva a pH = 3, empleando NaOH 2N, durante este proceso, la velocidad de cargar el compuesto en la resina debe ser lo más lento posible. Una vez cargado el compuesto, la elución se lleva a cabo con HClO<sub>4</sub> 2N, tomando fracciones de 3 mL cada una, y se monitorea mediante espectroscopía electrónica de absorción en la región ultravioleta-visible. Las fracciones obtenidas fueron analizadas de acuerdo al espectro informado en la literatura.

La pureza del compuesto se determinó en función del cociente de las absorbancias en  $\lambda = 396 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 62 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\lambda = 308 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que de acuerdo al espectro informado corresponde a 0.939.

#### 4.8.3 Purificación del compuesto perclorato de hexaacualiridio(III).

La solución de hexaacualiridio(III), en HClO<sub>4</sub> 2N, fue diluida con agua destilada hasta tener pH de 3.0, el volumen utilizado fue aproximadamente de tres litros. La solución se cargó en la resina muy lentamente. La elución se realizó con HClO<sub>4</sub> 2N, tomándose fracciones de 3 mL y monitoreándolas espectrofotométricamente en la región del ultravioleta. El espectro de las fracciones seleccionadas muestra dos máximos de absorción, en 265 nm ( $\epsilon = 55 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y en 310 ( $\epsilon = 47 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), y corresponde al informado en la literatura.<sup>8</sup>

#### 4.8.4 Purificación de la especie obtenida iridio-rodio.

La solución del dímero Iridio-rodio (HClO<sub>4</sub> 2N), fue llevada a pH = 3.0, de dos formas; la primera fue utilizando NaOH 2N, y la segunda fue diluyendo la solución con H<sub>2</sub>O. En los dos casos la solución fue cargada en la resina, de aproximadamente 1 cm de altura, muy lentamente y eluída con HClO<sub>4</sub> 2N. Las fracciones fueron colectadas muy lentamente obteniendo su respectivo espectro en la región ultravioleta-visible. Las fracciones con el mismo espectro fueron reunidas para su posterior análisis.

#### 4.9 Equipo empleado.

El espectrofotómetro empleado fue Hewlet-Packard HP8452A, de arreglo de diodos, acoplado a un baño con temperatura controlada y se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm de longitud.

El estudio de la concentración de cromo(III) en el hexaacuacromo(III), se llevó a cabo por absorción atómica.

El análisis de la concentración de iridio y rodio, en el dímero sintetizado se realizó en un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) Jobin-Yvon JY24 (secuencial).

En el estudio de la carga se utilizó un potenciómetro marca Orion, modelo 720 A.

#### 4.10 Reactivos.

Cloruro de rodio(III) hidratado (Strem Chemicals). Contenido de rodio 38-41%.

Hexacloroiridato(IV) de sodio (Strem Chemicals). Contenido de iridio 43-44%.

Oxido de cromo(VI) (Aldrich).

Cloruro de estaño(II) dihidratado (Aldrich).

Peróxido de hidrógeno (Aldrich). Concentración, 30.00%.

Hidróxido de sodio (Mallinckrodt).

Hidróxido de sodio (Aldrich). Concentración, 002N

Cloruro de Sodio (Mallinckrodt).

Ácido perclórico (Mallinckrodt). Concentración, 70.00%.

Ácido nítrico (Merck). Concentración, 65.00%.

Cloruro de cromo(II) (Merck-Schuchardt).

Los reactivos empleados en el presente trabajo fueron grado analítico y se utilizaron sin posterior purificación.

## 5. Análisis de resultados y discusión.

### 5.1 Síntesis de los iones hexaacua Cr(III), Ir(III) y Rh(III).

#### 5.1.1 Solución de perclorato de hexaacuacromo(III).

En las condiciones de trabajo, la especie predominante al inicio de la reacción es  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{46}$ , la cual se genera al poner en contacto el  $\text{CrO}_3$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en  $\text{HClO}_4$ , prevaleciendo un pH aproximadamente de 1. Las semireacciones que representan el proceso de oxido-reducción son las siguientes:



En las condiciones de trabajo el ion dicromato es un poderoso agente oxidante, el cual actúa sobre el peróxido de hidrógeno desprendiéndose oxígeno. La reacción global de síntesis es la siguiente:



En presencia de moléculas de agua, el  $\text{Cr}^{3+}$  generado, forma la especie  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , presentando una coloración azul intenso, con tonos violáceos.

En las condiciones de trabajo, la especie  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , genera cuantitativamente  $\text{Cr}^{3+}$ , dando lugar al monómero acua puro, eliminando la posible formación de especies poliméricas, ya que éstas son favorecidas en medios básicos, donde los enlaces M-OH se labilizan promoviendo la polimerización.

El análisis espectrofotométrico se llevó a cabo en la región ultravioleta-visible, obteniéndose su espectro (fig. 2.2).

Las bandas características han sido asignadas a tres transiciones permitidas por multiplicidad de spin y una prohibida para el espectro electrónico de absorción.<sup>10</sup>

Tabla 5.1 Transiciones asignadas al compuesto  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar, $\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	Transiciones
666	2	${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ (prohibida)
574	13.4	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
408	15.6	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
264	4	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$

El compuesto de  $Cr^{3+}$  presenta una geometría octaédrica, la cual corresponde a los máximos observados en su espectro electrónico.

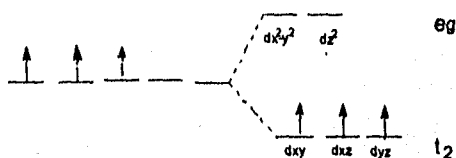


Fig. 5.1 Desdoblamiento de los orbitales d para  $Cr^{3+}$  en un campo octaédrico.

Considerando la Teoría de Campo Cristalino, para el compuesto  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , se tiene que los orbitales d, dentro de un campo octaédrico, se desdoblan por la interacción con los ligantes en dos niveles energéticos, el  $e_g$  y el  $t_{2g}$ ; el nivel  $e_g$  es el de mayor energía y corresponde a los orbitales  $dz^2$  y el  $dx^2-y^2$ ; mientras que al nivel  $t_{2g}$ , le corresponden los orbitales  $dxy$ ,  $dxz$  y  $dyz$ . De esta manera la distribución electrónica para el  $Cr^{3+}$  se muestra en la figura (5.1).

Por otro lado, el acomodo de electrones mediante el uso de orbitales moleculares, consideraría además de los electrones provenientes del metal, los electrones provenientes de los ligantes. Utilizando esta teoría se puede observar a partir del

correspondiente diagrama de orbitales moleculares, la presencia de tres electrones desapareados, por lo que el compuesto es paramagnético.

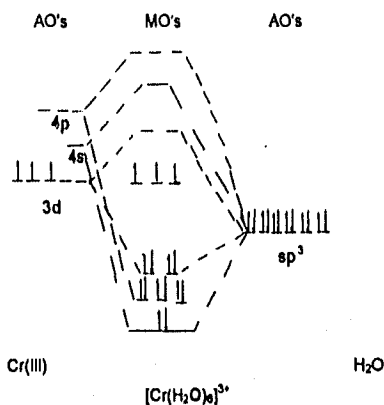


Fig. 5.2 Diagrama de orbitales moleculares para el enlace sigma del compuesto  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

De acuerdo al intervalo de absorción del compuesto, corresponden los colores absorbidos anaranjado y amarillo en el espectro electromagnético, por lo que el compuesto obtenido presentó una coloración azul-violeta.

#### 5.1.1.1 Análisis de la concentración de Cr en el monómero $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ .

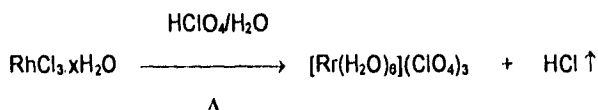
La determinación de la concentración del metal se realizó mediante absorción atómica; para lo cual se construyó previamente una curva patrón partiendo de  $CrO_3$ , con soluciones de 5, 3 y 1 ppm del metal en  $HNO_3$  1.0 M.

Realizando las correcciones por dilución se encontró que la concentración para el Cr es de 5102 ppm, la cual corresponde a 0.0981 M.

#### 5.1.2 Solución de perclorato de hexaacuarodio(III).

La síntesis del monómero, se llevó a cabo, partiendo de cloruro de rodio(III) disuelto en  $H_2O$  con adición de ácido perclórico concentrado, calentando a

ebullición y con agitación constante durante cuatro horas. La reacción es la siguiente:



En el transcurso de la reacción, se forma un precipitado café-rojizo, el cual posiblemente corresponde a la sal de rodio(III), sin embargo al continuar el calentamiento desaparece totalmente. Se obtuvieron cristales del catión hexaacuorodio(III), se obtuvo en forma de cristales amarillos, que se filtraron y redisolviéron en HClO<sub>4</sub> concentrado. El compuesto se purificó por cromatografía de intercambio iónico y se eluyó con HClO<sub>4</sub> 2N, que es el medio de trabajo para la síntesis de las especies diméricas.

El espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible para el monómero hexaacua (fig. 2.1), fue comparado con el informado en la literatura.<sup>8</sup>

Las dos transiciones observadas, son permitidas por espín, y una tercera, que se ve oscurecida por bandas de transferencia de carga.<sup>10</sup>

Analizando el compuesto mediante la teoría de Campo Cristalino, se observa que los orbitales *d* del rodio, se desdoblan dentro de un campo octaédrico en los niveles *t<sub>2g</sub>* y *e<sub>g</sub>*.

Tabla 5.2. Transiciones asignadas al compuesto [Rh(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar, ε (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Transiciones
396	47	<sup>1</sup> T <sub>1g</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>
308	55	<sup>1</sup> T <sub>2g</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>

Considerando la configuración electrónica para el Rh<sup>3+</sup> ([Kr<sup>36</sup>]4d<sup>5</sup>), se tiene la siguiente distribución de electrones:

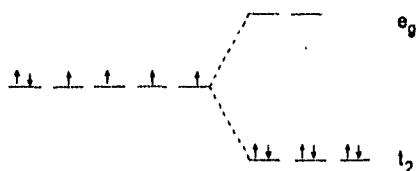


Fig. 5.3 Desdoblamiento de los orbitales d para  $Rh^{3+}$  en un campo octaédrico.

La Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC) es máxima para la configuración electrónica  $d^6$ , por lo que compuestos con esta configuración son inertes ante procesos de sustitución.

De acuerdo a las bandas de absorción que presenta la especie, se tiene que el color absorbido corresponde al violeta, por lo que el compuesto es amarillo.

Desde el punto de vista de la Teoría de Orbitales Moleculares, la distribución electrónica para el monómero  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ , se muestra en la figura (5.4), considerando tanto los electrones del metal como los de los ligantes.

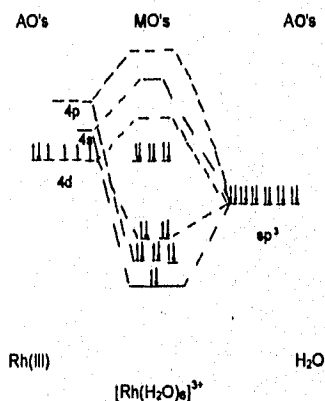


Fig. 5.4 Diagrama de orbitales moleculares para el  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$

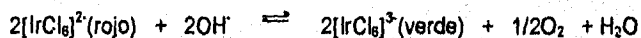
En base al diagrama de Orbitales Moleculares, se observa que todos los electrones se encuentran apareados, por lo que el compuesto es diamagnético.

#### 5.1.2.1 Análisis de la concentración de Rh en el monómero $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ .

La determinación de la concentración del metal se realizó a partir de una técnica colorimétrica, la cual se basa en la reacción del rodio con el  $SnCl_2$  en HCl concentrado, que produce una especie colorida cuyo máximo de absorción se presenta en 476 nm. Para el análisis se construyó una curva patrón, partiendo de una solución de cloruro de rodio hidratado, de concentración conocida. Las soluciones patrón fueron de 1, 5, 10, 20 y 100 ppm, en  $H_2O$ . El coeficiente de extinción molar experimental fue de  $\epsilon = 3139.56 M^{-1} cm^{-1}$  a  $\lambda = 476$  nm. Siguiendo un procedimiento similar al de las soluciones patrón, fueron tratadas cuatro muestras de la solución problema, encontrándose una concentración para el compuesto de  $1.245 \times 10^{-2}$  M.

#### 5.1.3 Solución de perclorato de hexaacuairidio(III).

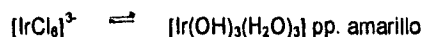
La síntesis de este compuesto se basa en el hecho de que los enlaces Ir-Cl de la especie  $[IrCl_6]^{2-}$  son labilizados marcadamente en medio alcalino, por lo que se usa hexacloroiridato(IV) de sodio como materia prima. Cuando se disuelve la sal en NaOH 0.1 N el color de la solución cambia de rojo a verde en pocos minutos. En el medio de reacción, la especie  $[IrCl_6]^{3-}$ , se reduce espontáneamente con desprendimiento de oxígeno. La reacción que corresponde a este proceso es la siguiente:



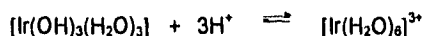
Después de 4 horas a  $35^\circ C$ , la completa sustitución, de  $Cl^-$  por  $OH^-$  fue indicada por el cambio gradual de color de verde a amarillo. La adición de ácido ascórbico evita la posible oxidación a Ir(IV).<sup>7</sup> Probablemente este proceso se lleva a cabo por un mecanismo de radicales libres.<sup>47</sup> El siguiente paso en la reacción, consiste



en la formación de hidróxido de iridio(III) hidratado, al subir el pH aproximadamente a 8 con HClO<sub>4</sub> 0.1 M.



Al redisolver el precipitado con HClO<sub>4</sub>, se obtiene la especie:



La purificación del catión se llevó a cabo por cromatografía de intercambio catiónico, utilizando resina Dowex 50W X2, para lo cual, la solución de iridio(III), fue llevada pH=3 diluyendo con H<sub>2</sub>O, ya que experimentos anteriores demostraron que al utilizar NaOH para llevar la solución a pH=3, causaba problemas de oxidación de la especie de Ir(III) a iridio(IV).

En las fracciones recolectadas se observan los máximos de absorción (tabla 5.3), informados en la literatura para el compuesto  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

El espectro electrónico de la especie  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  muestra dos bandas (fig. 2.3), las cuales corresponden a dos transiciones *d*, permitidas por spin, y una tercera que se encuentra dentro de bandas de transferencia de carga.<sup>46</sup>

Tabla 5.3. Transiciones asignadas al compuesto  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar, $\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Transiciones
310	47	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$
265	55	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$

De acuerdo a la Teoría de Campo Cristalino, el valor de 10 Dq para el Ir(III) es grande, por lo que el ión  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  absorbe radiación en la región ultravioleta-visible.

La configuración electrónica para el Ir(III), ( $[\text{Xe}^{54}]4f^{14}5d^6$ ) es  $t_{2g}^6$  por lo que la especie presenta una inercia frente a procesos de sustitución.

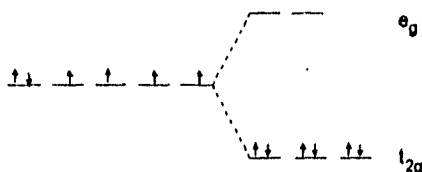


Fig.5.5 Desdoblamiento de los orbitales d para Ir<sup>3+</sup> en un campo octaédrico.

El ión [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> es una especie diamagnética, lo cual se muestra en su diagrama de Orbitales Moleculares:

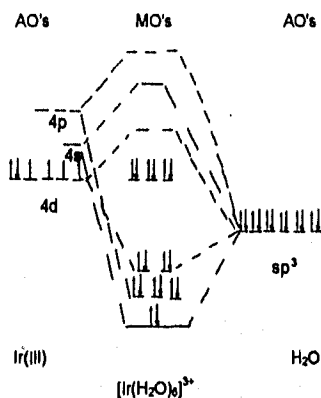


Fig. 5.6 Diagrama de orbitales moleculares para el [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>

### 5.1.3.1 Análisis de la solución del monómero [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.

La cuantificación del iridio, se basa en la conversión del monómero [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> a la especie [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. El análisis requiere la digestión de la muestra con HClO<sub>4</sub> concentrado por dos horas con el objetivo de oxidar el Ir(III) a Ir(IV). Al final de la digestión, la solución resultante presentó una coloración violeta. El calentamiento de la solución a 60 °C por 10 horas, con una solución de HClO<sub>4</sub> 1.15 M- NaCl 1.10 M, permitió la sustitución de moléculas de H<sub>2</sub>O por 'Cl', observando el proceso por los cambios de color.

La secuencia de colores durante la reacción fue: rosa, violeta, azul marino, verde esmeralda, verde olivo, amarillo y café-rojizo, dependiendo del número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  sustituidas por ligantes  $\text{Cl}^-$ .

En la figura 5.7 que presenta los espectros electrónicos correspondientes al seguimiento de la reacción, se encuentran tres que corresponden a especies previamente informadas.<sup>43</sup> Por comparación con curvas de absorción ya informadas,<sup>49-50</sup> la especie  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es oxidada y forma posteriormente el isómero  $[1,2,6\text{-IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  (1), que subsecuentemente se transforma en  $[\text{trans-IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (2),  $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$  (3), y finalmente  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  (4), especie utilizada para la cuantificación del iridio. (fig. 5.10)

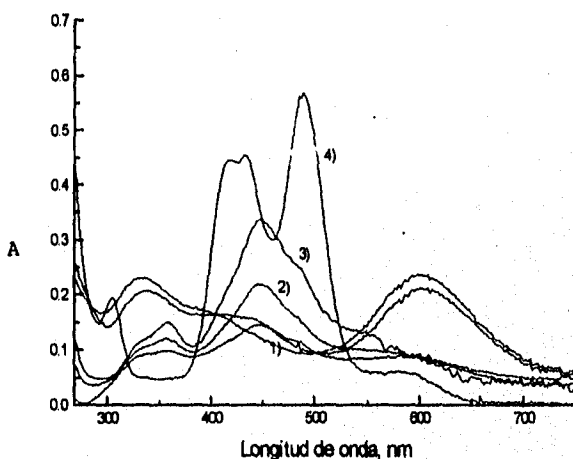


Fig. 5.7 Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del seguimiento de la reacción de cuantificación de iridio en la especie  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en  $\text{HClO}_4$  concentrado.

$T=25^\circ\text{C}$ .

El espectro correspondiente a la especie final  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  (4), presenta máximos de absorción en 578 nm, 486 nm y 424 nm, los cuales corresponden a los colores azul-verde absorbidos, y naranja-rojo observados. Por otra parte el espectro final corresponde totalmente al informado en la literatura para la especie  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ .<sup>(43)</sup>

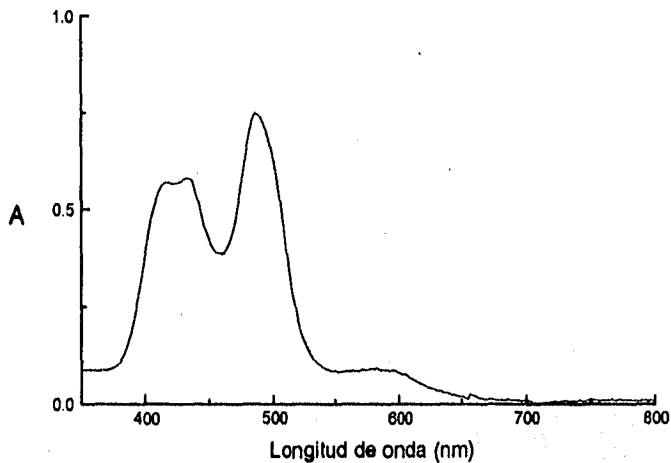


Fig.5.8 Espectro de absorción electrónica UV-visible del producto de oxidación de Ir(III) en  $\text{HClO}_4$  concentrado,  $T=25^\circ\text{C}$ .

A partir de tres soluciones patrón de hexacloroiridato(IV) de sodio, se determinó el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda de 486 nm.

Tabla 5.4 Coeficientes de extinción molar de las soluciones patrón de  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ .

Concentración (mol/L)	Coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) $\epsilon = 486 \text{ nm}$
$8.944 \times 10^{-4}$	$2960.64 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$2.504 \times 10^{-4}$	$2975.24 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$1.252 \times 10^{-4}$	$2953.67 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

En el intervalo de concentraciones estudiadas se cumple la ley de Lambert-Beer, por lo que se tomó un promedio de los coeficientes de extinción molar resultando ser de  $2963.19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

De acuerdo al coeficiente de extinción molar obtenido y utilizando la ley de Lambert-Beer, se determinó la concentración de iridio en la solución analizada, encontrándose una concentración de:

$$C = 5.19 \times 10^{-3} \text{ M}$$

#### 5.2 Síntesis del dímero heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$

La síntesis del dímero formado se llevó a cabo conforme al procedimiento informado en la literatura.<sup>4</sup> El compuesto resultante presentó una coloración verde esmeralda, el cual fue purificado mediante cromatografía de intercambio iónico utilizando una resina Sephadex SP C-25, forma  $\text{H}^+$ . Se recolectaron cinco fracciones. Las tres primeras mostraron el mismo espectro electrónico de absorción UV-visible; las otras dos, no presentaron absorbancia en la región UV-visible.

En las condiciones de reacción ( $\text{pH}=13$ ), las moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos son desprotonadas, formando grupos  $\text{OH}^-$ , lo que hace lábiles a estos cationes.<sup>17,52</sup> Este aumento en la labilidad favorece la formación de especies oligoméricas no deseadas, por lo que es preciso controlar las condiciones de reacción, para evitar reacciones en competencia. La temperatura influye en la velocidad de reacción de esta manera al trabajar a  $0^\circ \text{C}$ , se reduce la formación de especies oligoméricas. El tiempo de reacción fue de 5 minutos en un primer ensayo, en el siguiente fue de 30 minutos. El curso de la reacción se siguió mediante espectroscopía UV-visible. El primer espectro se obtuvo casi inmediatamente después de mezclar las dos soluciones; cuando se comparó este espectro con los de las soluciones empleadas como reactivos, se observó que el nuevo compuesto se forma casi inmediatamente al mezclar los monómeros, es

decir, la formación de la especie es instantánea, siendo innecesario más tiempo de reacción.

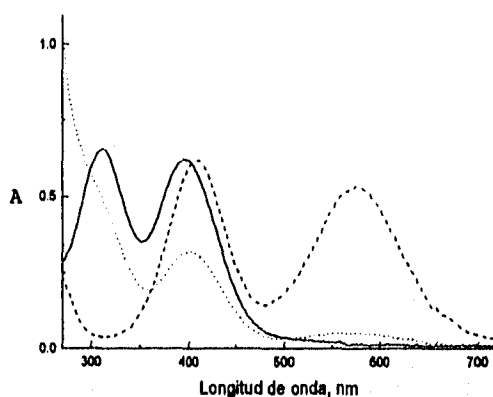


Fig. 5.9 Espectro de absorción electrónica UV-visible de las especies:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (—),  $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (---),  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$  (...) en  $\text{HClO}_4$  2 M,  $T=25^\circ\text{C}$ .

Al analizar los espectros obtenidos durante el curso de la reacción, se observa la desaparición de las bandas de absorción características de cada uno de los iones monoméricos hexaacua, y la aparición de nuevas bandas de absorción, corroborando la formación de una nueva especie. Por otra parte, las especies monoméricas fueron cargadas en una misma resina por separado, trabajando en las mismas condiciones experimentales que se utilizaron en la formación del dímero hidrolítico. La elución de estas muestra dos fracciones diferentes correspondientes a cada una de las especies monoméricas, es decir, se observa que no hubo reacción en este caso. Posteriormente se comparó el espectro de la nueva especie obtenida, con aquél resultado de la suma de espectros de las especies monoméricas de rodio y cromo.

El espectro del nuevo compuesto es diferente a la suma de los espectros de los monómeros; por lo que se aisló otro compuesto.

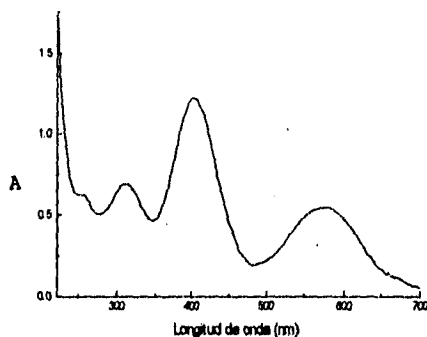


Fig. 5.10 Suma de espectros  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$  y  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  en  $HClO_4$  2.0 M,  $T = 25^\circ C$ .

Es necesario, por otra parte verificar que el compuesto en estudio era una nueva especie, diferente de los dímeros homometálicos de Cr(III) o Rh(III). Por lo que se comparó el espectro de la especie en estudio con aquellos de los dímeros homometálicos de rodio y cromo.

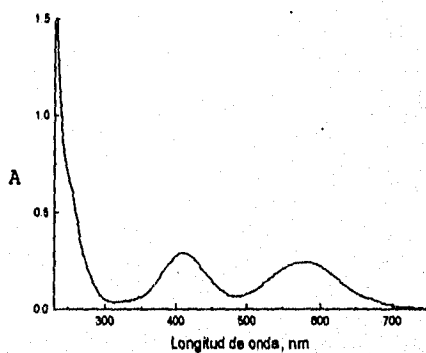


Fig. 5.11 Espectro electrónico del dímero  $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(OH)_2]^{4+}$  en  $HClO_4$  2.0 M,  $T=25^\circ C$ .

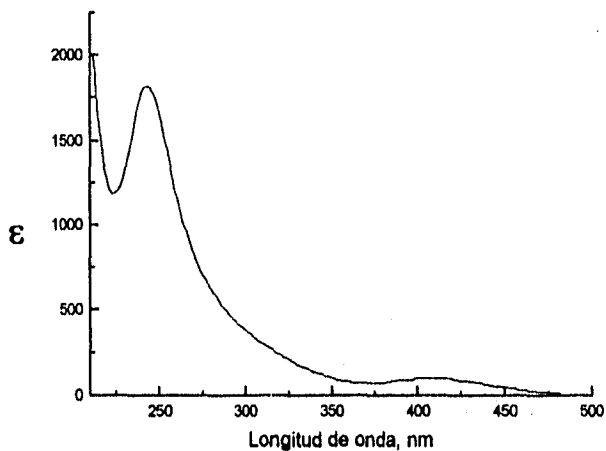


Fig. 5.12 Espectro electrónico del dímero  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH})_2]^{4+}$  ( $\epsilon = \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) en  $\text{HClO}_4$  2.0 M,  $T=25^\circ \text{C}$ .

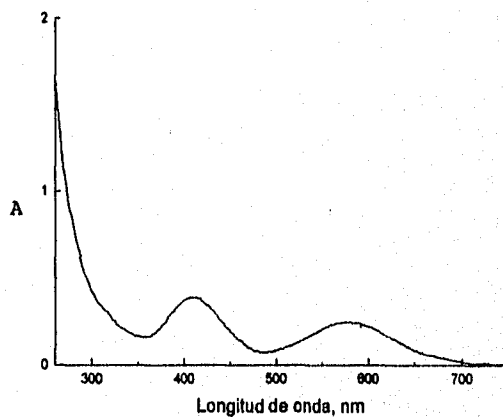


Fig. 5.13 Suma de espectros de los dímeros homometálicos de Rh(III) y de Cr(III) en  $\text{HClO}_4$  2.0 M,  $T=25^\circ \text{C}$ .



Al comparar el espectro electrónico de la especie obtenida con los respectivos espectros de los dímeros homometálicos de rodio y cromo, se observa una marcada diferencia en cuanto a los principales máximos de absorción, por lo que la posibilidad de que la especie obtenida sea alguno de estos dímeros quedó descartada. Sin embargo, quedaba la posibilidad de que el espectro de la especie obtenida, correspondiese al de la suma de los dímeros homometálicos, por lo que se hace la suma de los los espectros de los dímeros.

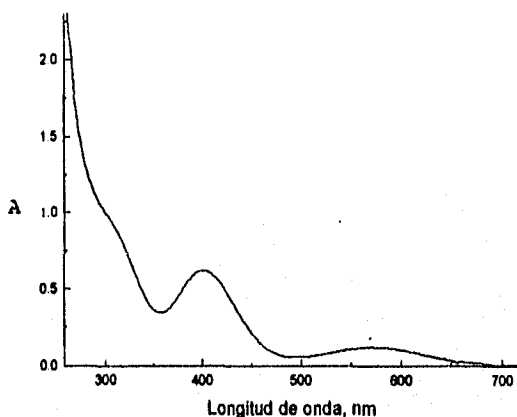


Fig. 5.14 Espectro electrónico del dímico  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$  en  $\text{HClO}_4$  2.0 M,  $T=25^\circ\text{C}$ .

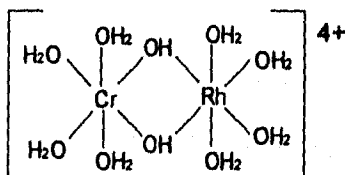
Como se puede observar, el espectro electrónico de la nueva especie obtenida es diferente a la suma de espectros de los respectivos dímeros homometálicos.

El espectro electrónico presenta tres bandas de absorción, la primera en 575 nm, la segunda en 408 nm, y la tercera en 250 nm. Se observa además un hombro en 308 nm y una banda intensa 270 nm, muy intenso que es atribuido en compuestos de este tipo a transferencia de carga de la transición  $\text{OH}^- \rightarrow \text{M}$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Cr}$ ).<sup>46</sup>

Tabla 5.5 Transiciones asignadas al dímero  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ .

Longitud de onda, nm	Transiciones
572	${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{Cr})$ .
400	${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{Cr})$ , ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}(\text{Rh})$
308	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}(\text{Rh})$
254	Transferencia de carga ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{M}$ )

Un criterio más se utilizó en la caracterización de la nueva especie. La determinación de la carga del compuesto que resultó ser de  $4^+$ , concuerda con la estructura propuesta para el dímero sintetizado:



En la estructura anterior el estado de oxidación de los centros metálicos es de (III), con dos grupos hidroxilo puente los cuales contribuyen con carga (1), cada uno de ellos para dar un compuesto con carga neta ( $4^+$ ) del compuesto.

Por otra parte, la naturaleza del compuesto está corroborada por la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.<sup>4</sup>

### 5.3 Síntesis del dímero heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ .

Para la obtención de este compuesto se realizaron varios experimentos con el fin de encontrar las condiciones óptimas de reacción. Las variables manejadas fueron: temperatura, tiempo de reacción, pH y relación estequiométrica, Rh:Ir.

Tabla 5.6 Condiciones de reacción empleadas en la obtención del dímero  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH})_4]^{4+}$

Experimento I. En presencia de oxígeno,  $T = 0^\circ \text{C}$ .

Monómero	mmol	pH	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0536	13	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0536	2	15 min

Experimento II. En presencia de oxígeno,  $T = 0^\circ \text{C}$ .

Monómero	mmol	pH	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0536	2	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0536	13	15 min

Experimento III. En presencia de oxígeno,  $T = 0^\circ \text{C}$ .

Monómero	mmol	pH	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0536	13	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.1072	13	15 min

Experimento IV. Bajo atmósfera de Argón,  $T = 0^\circ \text{C}$

Monómero	mmol	pH	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0259	13	15 min
$[\text{Ir}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0259	13	15 min

Experimento V. Bajo atmósfera de Argón,  $T = 0^\circ \text{C}$

Monómero	mmol	pH	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0259	13	60 min
$[\text{Ir}(\text{OH})_2]^{3+}$	0.0259	13	60 min

Experimento VI. Bajo atmósfera de Argón, T= 20° C

Monómero	mmol	pH	Tiempo
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	4 hrs
$[\text{Ir}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0.0259	13	4 hrs

La obtención de especies diméricas involucra la formación de grupos M-OH'. En medio alcalino, las moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos son desprotonadas, logrando con esto la formación de especies diméricas, ya que la presencia de grupos M-OH', hace más lábiles a éstas especies frente a procesos de sustitución. Sin embargo, esto puede conducir a la formación de especies poliméricas, por lo que para evitar la formación de oligómeros es necesario detener el proceso mediante la acidificación del medio de reacción. Esta polimerización también es controlada al trabajar a temperaturas de 0° C.

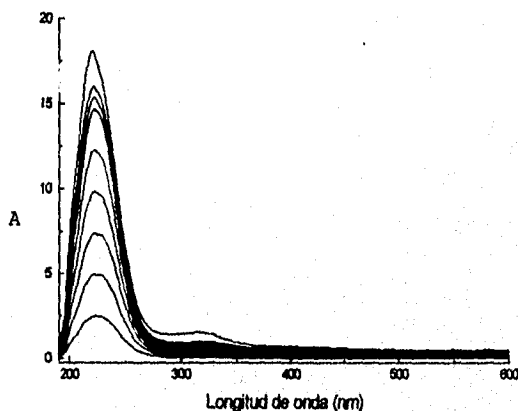


Fig. 5.15 Seguimiento de reacción, experimento I, Rh ( $1.25 \times 10^{-2}$  M) pH=13, Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$  M) pH=2, T=0° C.

En los primeros tres experimentos, se trabajó a 0° C, con un tiempo de reacción de 15 minutos. La variable manejada fue el pH inicial de las soluciones de partida,

primero, la solución de hexaacuarodio se llevó a pH = 13, manteniendo la solución de hexaacuairidio a pH = 2, el siguiente experimento, el caso contrario, y un tercer experimento en el que ambas soluciones se llevaron inicialmente a pH = 13.

La solución resultante en el experimento I, presenta una coloración amarilla pálida. De acuerdo al seguimiento de reacción, después de 15 minutos el espectro se mantiene constante, por lo que en ese momento la mezcla de reacción se acidificó y posteriormente se purificó.

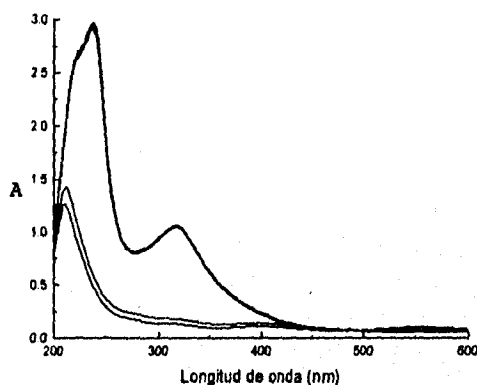


Fig. 5.16 Seguimiento de reacción, experimento II, Rh ( $1.25 \times 10^{-3}$  M) pH=2, Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$  M) pH=13, T=0° C.

El tiempo de reacción para el experimento II fue de 15 minutos. Se obtuvieron espectros cada 5 minutos, considerando el tiempo inicial, el momento en que se mezclaron los respectivos monómeros.

A diferencia del caso anterior, la solución del hexaacuairidio(III), se llevó a pH = 13, utilizando NaOH 2 N. Al momento de alcanzar el pH básico, la solución de Iridio, ligeramente amarilla, cambió a color morado pálido. En trabajos anteriores, se informa que las soluciones que contienen Ir(IV) son de color morado ( $\lambda_{\text{máx}} = 495 \text{ nm} - 510 \text{ nm}$ ) en medio ácido, mientras que aquéllas en medio alcalino presentan un máximo 580 nm.

Las especies de Ir(III) presentan una coloración amarilla, dado que generalmente se observan dos bandas de absorción en la región comprendida entre 250 y 320 nm, asignadas a las transiciones  ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$  y  $T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ .<sup>(7, 23, 24)</sup> Por otro lado, para una especie octaédrica  $d^5$  de bajo spin, se tienen las siguientes transiciones posibles:  ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ ,  ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2A_{1g}$ ; adicionalmente se observa una banda de transferencia de carga del ligante al metal (480 nm - 454 nm) para especies tipo  $IrX_6^{2-}$ .<sup>10</sup>

Por otra parte, se ha informado para la especie  $[(H_2O)_4Ir(\mu-OH)_2Ir(OH_2)_4]^{6+}$  un máximo de absorción en 547 nm,  $= 1500 M^{-1}cm^{-1}$ , en la cual el iridio presenta estado de oxidación de IV.<sup>16, 25</sup>

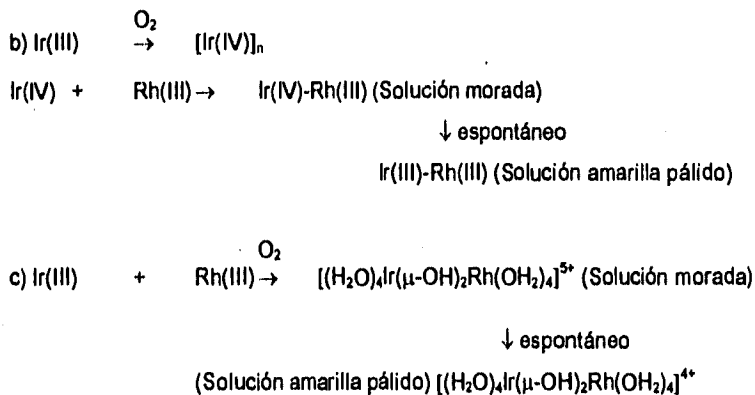
En virtud de estas observaciones se supuso que la solución obtenida en el experimento II contenía iridio en estado de oxidación (IV).

Al continuar con el experimento para la síntesis del dímero Rh(III)-Ir(III) se observó que el color morado desapareció al cabo de 30 minutos para dar una solución amarillo pálido, lo que hace pensar que el Ir(IV) decae espontáneamente a Ir(III), resultado semejante a lo observado en trabajos anteriores.<sup>16</sup>

Al comparar los espectros del transcurso de las reacciones de los experimentos I y II, se observa que se obtiene la misma especie final, a pesar de que en el segundo caso se observó la presencia de un intermediario de Ir(IV).

De acuerdo a estos resultados y a lo informado en la literatura,<sup>16, 25, 31</sup> se proponen los siguientes mecanismos de reacción para la formación del dímero Rh(III)-Ir(III):





En el experimento III, las soluciones de Ir(III) y Rh(III) se llevaron a pH = 13, y se empleó una relación molar 2:1 (Ir:Rh), con el objeto de investigar la formación de otras especies posibles. El tiempo de reacción fue de 15 minutos, se observó que los cambios espectrales asociados a la reacción fueron prácticamente igual a los dos experimentos anteriores.

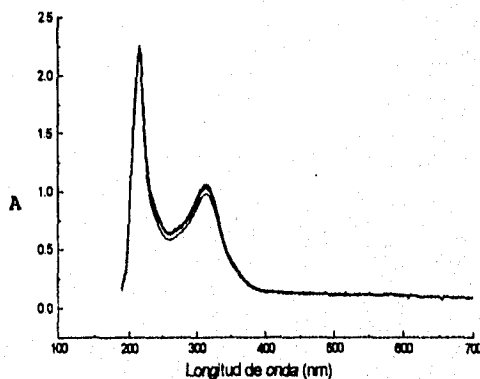


Fig. 5.17 Seguimiento de reacción, experimento III, Rh ( $1.25 \times 10^{-2}$  M) pH=13, Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$  M) pH=13, T=0° C.

De igual manera, se obtuvo la solución morada, que se cargó inmediatamente en la resina con el objeto de poder estudiarla. Sin embargo, al momento de colectar las fracciones, la especie presentaba la coloración amarilla pálida.

Analizando los resultados de los experimentos anteriores, se plantea que la formación del dímero hidrolítico en medio básico pueda involucrar la presencia de un intermediario de reacción que contenga Ir(IV). Inicialmente se pensó, que esta oxidación tenía lugar por acción del oxígeno presente en el medio de reacción, por lo que los posteriores experimentos se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón.

En el experimento IV, las soluciones iniciales se llevaron a pH básico en atmósfera inerte, trabajando en una celda de reacción especial (fig 4.1). Después de alcalinizar la solución de Ir(III), no se observó ningún cambio de color, posteriormente al mezclar los reactivos dentro de la celda, la coloración amarilla pálido permaneció, hasta los 15 minutos de reacción, y ya no se observaron cambios espectrales, por lo que se decidió detener la reacción mediante la adición de  $\text{HClO}_4$ .

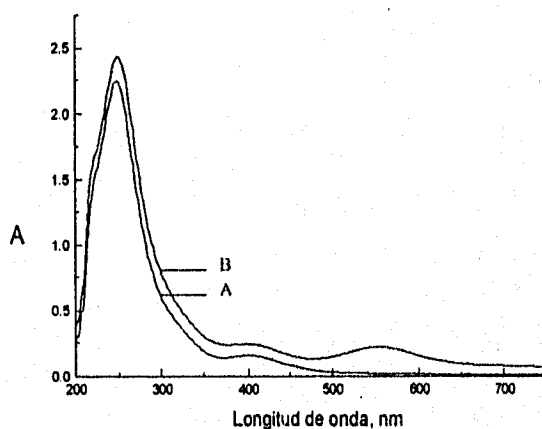


Fig. 5.18 Experimento IV, A) compuesto obtenido en atmósfera inerte, B) compuesto al contacto con oxígeno.



Sin embargo, al acidificar la mezcla no se cuidó que la solución ácida estuviera libre de oxígeno y la solución se tornó rápidamente morada.

En el espectro anterior, claramente se observa la aparición de la banda de absorción correspondiente a Ir(IV), (espectro B), lo cual puede deducirse al compararlo con especies caracterizadas anteriormente.<sup>16</sup> De esta manera se comprueba la acción del oxígeno en la oxidación del Ir(III) al Ir(IV). Por otra parte este proceso se piensa es acelerado en presencia del rodio, como lo muestran estudios relacionados a oxidaciones en solución acuosa, utilizando rodio,<sup>53</sup> por lo que muy posiblemente en este proceso actúe catalizando la oxidación del iridio(III).

La solución obtenida, fue cargada en una resina de intercambio iónico para su purificación, y en el proceso de elución se tornó del morado al amarillo pálido.

El experimento V, se llevó a cabo, de igual manera, bajo atmósfera inerte de argón, pero a diferencia de los experimentos anteriores, el tiempo de reacción se incrementó a 30 minutos, tiempo en que se detuvo la reacción mediante una solución de ácido perclórico previamente desgasificada.

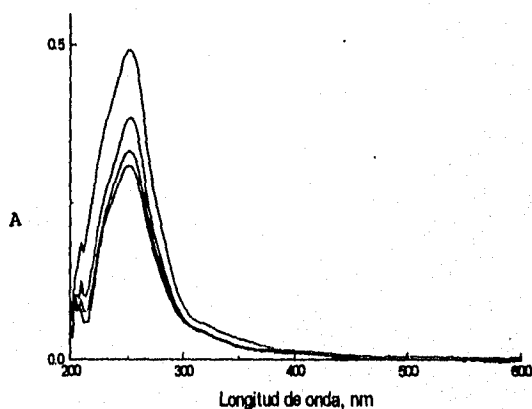


Fig. 5.19 Seguimiento de reacción, experimento V, Rh ( $1.25 \times 10^{-3}$  M) pH=13, Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$  M) pH=13, T=0° C., bajo atmósfera de argón.

La especie obtenida en el experimento V, no pasó por el color morado presentado en los experimentos anteriores, por lo que se decidió repetir el experimento, ahora a temperatura ambiente y dejando más tiempo de reacción, experimento VI. Los resultados obtenidos, son prácticamente iguales a los del experimento V.

La separación y purificación de los respectivos compuestos por cromatografía de intercambio iónico, utilizando resina Dowex 50W X2, indicó que los compuestos elulan como una sola fracción. Adicionalmente, se llevó a cabo un experimento adicional en el que se cargaron las especies monoméricas por separado en una misma resina de intercambio, el resultado muestra la elución de las especies como dos fracciones diferentes. La gráfica que resulta de sumar los espectros de Ir(III) y Rh(III) se comparó con el espectro de la especie que se propone de Ir(III)-Rh(III), y se observó que las dos gráficas son diferentes, lo que asegura que efectivamente se tiene una nueva especie.

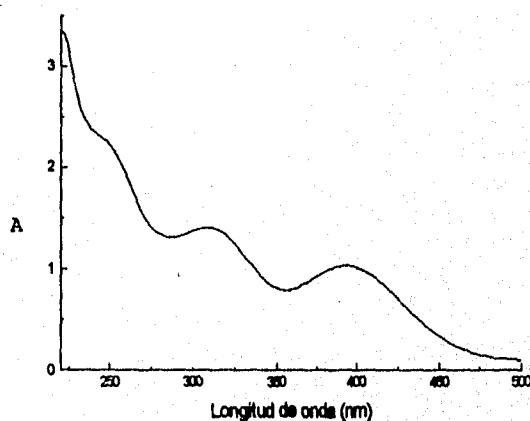


Fig. 5.20 Suma de espectros  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  y  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en  $\text{HClO}_4$  2.0 M  $T=25^\circ\text{C}$

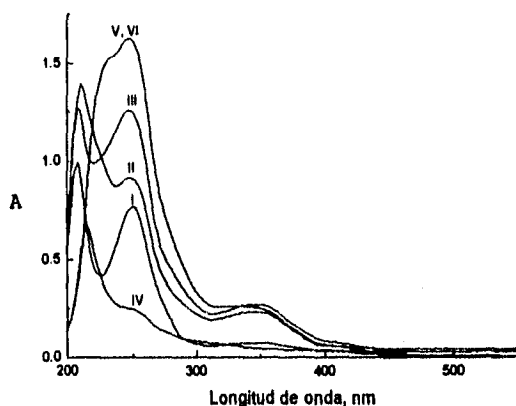


Fig. 5.21 Compuestos obtenidos en los experimentos I, II, III, IV, V, y VI en  $\text{HClO}_4$  2.0 M  $T=25^\circ\text{C}$

Los espectros electrónicos de absorción UV-visible de las especies purificadas en los diferentes experimentos, fueron comparados entre sí. Los resultados obtenidos muestran que las especies correspondientes a los experimentos I y II, corresponden a un mismo compuesto, los compuestos aislados en los experimentos V y VI son exactamente iguales entre sí y diferentes de los demás, mientras que aquellos obtenidos en los experimentos III y IV son diferentes entre sí y a los demás compuestos.

Esto permite proponer que se aislaron y purificaron cuatro especies diferentes durante el desarrollo de este trabajo.

Una vez que se obtuvieron los espectros de los compuestos sintetizados en los diferentes experimentos, se realizó la comparación con el correspondiente espectro electrónico de la suma de los dímeros de iridio (Fig 5.22) y rodio (Fig. 5.12), para asegurarnos de que los compuestos sintetizados no eran los dímeros homometálicos correspondientes.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Análisis de resultados y discusión

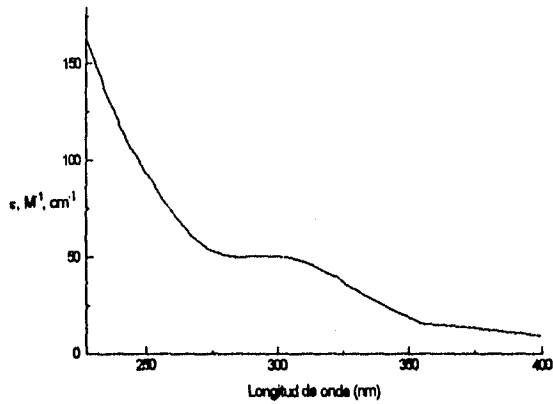


Fig. 5.22 Espectro electrónico del dímero  $[(H_2O)_4Ir(\mu-OH)_2Ir(OH_2)_4]^{4+}$  en  $HClO_4$  2.0 M  $T=25^\circ C$ .

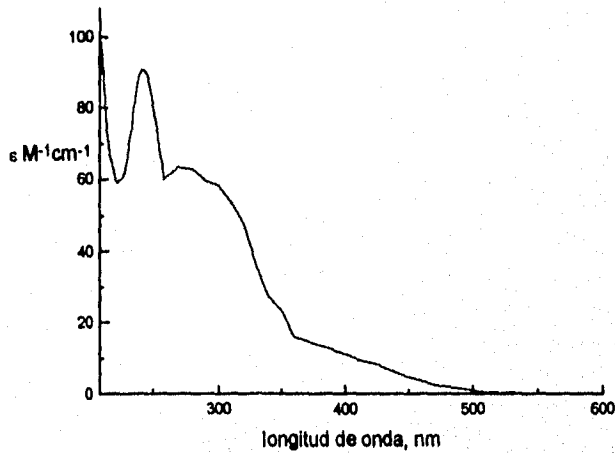


Fig. 5.23 Suma de los espectros electrónicos de los dímeros  $[(H_2O)_4Ir(\mu-OH)_2Ir(OH_2)_4]^{4+}$  y  $[(H_2O)_4Rh(\mu-OH)_2Rh(OH_2)_4]^{4+}$  en  $HClO_4$  2.0 M  $T=25^\circ C$ .

A partir de las comparaciones realizadas, se puede observar que los compuestos sintetizados son diferentes tanto a la suma de los espectros de los correspondientes dímeros homometálicos, como a los espectros por separado de los dímeros de cada metal.

Analizando los máximos de absorción de los espectros de las especies sintetizadas, se observa que presentan una banda semejante alrededor de 250 nm, semejante a aquella que muestra el dímero homometálico de rodio, y que se puede asignar a transferencia de carga del ligante al metal ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{M}$ ).<sup>6</sup> Se observa un máximo de absorción alrededor de 350 nm para las diversas especies sintetizadas y que no presenta el dímero homometálico de rodio, por lo que realmente se tienen nuevas especies entre el rodio y el iridio.

Tabla. 5.7 Transiciones de cada una de las especies obtenidas.

Compuesto I.

Longitud de onda, nm	Transiciones
346	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Ir}), {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Rh})$
280	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Rh})$
250	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Ir})$
208	Transferencia de carga

Compuesto II.

Longitud de onda, nm	Transiciones
344	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Ir}), {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Rh})$
246	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}(\text{Ir})$
210	Transferencia de carga

Compuesto III.  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{6+}$  /  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ir}(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{OH}_2)_4(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{7+}$

Longitud de onda, nm	Transiciones
418	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
346	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Ir}), {}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
246	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Ir})$
208	Transferencia de carga

Compuesto IV.  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{5+}$

Longitud de onda, nm	Transiciones
392	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
318	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Ir})$
248	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Ir})$
214	Transferencia de carga

Compuesto V=VI.  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$

Longitud de onda, nm	Transiciones
410	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
344	${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Ir}), {}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Rh})$
248	${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} (\text{Ir})$
232	Transferencia de carga

### 5.3.1 Determinación de la concentración de los metales en los compuestos sintetizados mediante ICP.

Una de las técnicas utilizadas para la determinación de la concentración de metales en solución, es el Plasma Inductivamente Acoplado (ICP), basada en el

fenómeno de emisión. Entre sus principales características está el límite de detección, que permite analizar concentraciones tan bajas como ~0.2 ppm, tanto de rodio como de iridio. El análisis de iridio se realizó a la longitud de onda de 212.681 nm, mientras que el de rodio se realizó a la longitud de onda de 343.489 nm. A estas longitudes de onda, la interferencia de los metales es casi nula, además de que el equipo de trabajo hace la corrección correspondiente a la posible interferencia de un metal sobre el otro.

Para el análisis se prepararon curvas de calibración, con estándares de 0.1 ppm, 1 ppm y 10 ppm, de cada uno de los metales en HClO<sub>4</sub> 1%. Los datos obtenidos fueron ajustados mediante el método de mínimos cuadrados, obteniendo la recta correspondiente para cada curva patrón.

Tabla 5.8 Lecturas obtenidas de los estándares de iridio y rodio.

ppm	Ir(intensidad), $\lambda=212.681$ nm	Rh(intensidad), $\lambda=343.489$ nm
0.1	5.447	7.410
1.0	84.590	80.380
10.0	901.75	807.395

El análisis de regresión lineal para cada una de las curvas estándar, nos proporciona la ecuación de una recta, de la cual se obtiene la concentración de cada metal en el compuesto en ppm.

Tabla 5.9 Datos de regresión lineal para las curvas de calibración.

Dato	Iridio	Rodio
b	-4.77583	-0.54861
m	90.64099	80.79557
r <sup>2</sup>	0.999994	1

De acuerdo a la ecuación general de la recta:

$y = mx + b$ , donde:

$y$  = Intensidad,

$x$  = Concentración en ppm.

El análisis por ICP sólo fue realizado para los compuestos obtenidos en los experimentos III, IV, V y VI, ya que en los dos primeros experimentos se obtuvo con rendimiento muy pequeño lo que impidió poder realizar este análisis.

A partir del conocimiento de la concentración del metal en el compuesto sintetizado se puede determinar la relación estequiométrica Rh:Ir., Información indispensable en la caracterización de los compuestos sintetizados.

Tabla 5.10 Concentración de iridio y rodio en los compuestos sintetizados.

Compuesto	Conc. Rh	Conc. Ir	Relación Rh:Ir
Exp-III	$0.5420E^{-6}$ M	$1.1480E^{-6}$ M	1:2
Exp-IV	$5.3030E^{-4}$ M	$2.6920E^{-4}$ M	2:1
Exp-V	$2.0445E^{-4}$ M	$2.2075E^{-4}$ M	1:1
Exp-VI	$4.7850E^{-4}$ M	$4.2260E^{-4}$ M	1:1

Una vez conocida la concentración de cada uno de los compuestos sintetizados, se calculó el rendimiento de las reacciones llevadas a cabo:

Tabla 5.11 Rendimiento de reacción.

Compuesto	mmol (teórico)	mmol (experimental)	Rendimiento (%)
Exp-III	$5.360E^{-2}$	$5.420E^{-8}$	0.01
Exp-IV	$2.590E^{-2}$	$2.692E^{-3}$	10.39
Exp-V	$2.590E^{-2}$	$5.315E^{-3}$	20.52
Exp-VI	$2.590E^{-2}$	$1.126E^{-2}$	43.49



De los resultados obtenidos se observa claramente la influencia del tiempo de reacción y la temperatura de trabajo. En los experimentos III y IV, la temperatura fue de 0° C y el tiempo de reacción de 15 minutos; mientras que para el experimento V la temperatura de reacción fue de 20° C y 15 minutos de reacción, obteniéndose un rendimiento del 20 %, el doble que se había obtenido en la reacción del experimento V. El incremento es aún más significativo, cuando se trabaja a 20° C con un tiempo de reacción de 4 horas, experimento VI, obteniéndose un rendimiento de 43 %.

En un principio se trabajó a 0° C con el propósito de controlar el grado de polimerización, sin embargo, el rendimiento es muy bajo, debido a que estos iones metálicos son inertes hacia procesos de sustitución, y a bajas temperaturas los procesos de formación de especies diméricas son muy lentos. Por otra parte cuando se trabaja a 20° C, el rendimiento de la reacción se incrementa, controlando satisfactoriamente el grado de polimerización.

### 5.3.2 Análisis de la carga de las especies obtenidas.

#### 5.3.2.1 Análisis cualitativo.

El estudio cuantitativo de la carga consistió en cargar los compuestos obtenidos en la resina de intercambio iónico, agregando posteriormente el dímero hidrolítico de  $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(OH_2)_4]^{4+}$ , el cual desplaza a los compuestos con carga menor o igual a 4+. Los resultados obtenidos en estos experimentos muestran que los compuestos I, II, V y VI presentan una carga menor o igual a cuatro, lo cual concuerda con lo esperado para estos compuestos.

Los compuestos 3 y 4 no son desplazados por el dímero  $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(OH_2)_4]^{4+}$ , por lo que la carga de estos compuestos es mayor a 4+.

5.3.2.2 Análisis cuantitativo.

Tabla 5.12 Análisis cuantitativo de la carga de las especies obtenidas.

Compuesto	H <sub>ini</sub> (mmol)	H <sub>tot</sub> (mmol)	H <sub>des</sub> (mmol)	compuesto (mmol)	Carga
Exp-3	0.971925	0.973203	1.0569E <sup>-5</sup>	1.626E <sup>-5</sup>	6.5
Exp-4	6.876225	6.880133	3.9078E <sup>-3</sup>	8.076E <sup>-4</sup>	4.84
Exp-5	7.853175	7.855700	2.5260E <sup>-3</sup>	6.378E <sup>-4</sup>	3.96
Exp-6	7.438694	7.444468	5.7742E <sup>-3</sup>	1.3517E <sup>-3</sup>	4.135

$$H_{tot} = H_{ini} + H_{des}$$

$$H_{des} = H_{tot} - H_{ini}$$

$$\text{Carga} = H_{des} / \text{mmol compuesto}$$

Donde:

H<sub>tot</sub> = Protones totales,

H<sub>ini</sub> = Protones pertenecientes a la solución en que se encuentra el compuesto,

H<sub>des</sub> = Protones desplazados por el compuesto cargado.

A partir de los resultados obtenidos, se observa que los compuestos V y VI presentan una carga de 4+, lo cual concuerda con el análisis cualitativo. Por otra parte, la relación estequiométrica Rh:Ir (1:1), y la comparación de espectros, nos lleva a proponer la siguiente estructura:

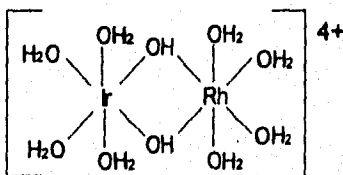
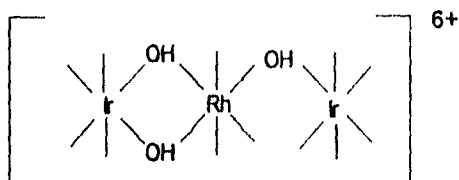


Fig.5.24 Estructura propuesta para el compuesto obtenido en los experimentos V y VI.

A)



B)

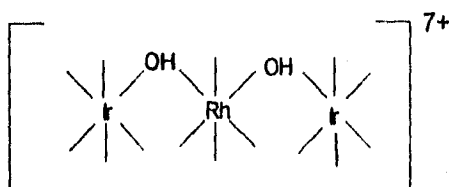


Fig. 5.25 Estructuras propuestas para el compuesto III, las moléculas de H<sub>2</sub>O han sido omitidas por simplicidad.

En el caso del compuesto obtenido en experimento III, la comparación de su espectro con los espectros de los monómeros de partida, la suma de ellos, los correspondientes dímeros homometálicos y la suma de espectros de los dímeros homometálicos, es evidencia de la formación de una nueva especie. La relación estequiométrica Rh:Ir es de 1:2, que es de esperarse puesto que inicialmente se trabajó en exceso de Iridio. A partir de estas evidencias se propone la formación de una especie trimérica con dos átomos de Iridio y uno de rodio. Por otra parte el análisis de la carga muestra un valor de 6.5, que posiblemente sea el resultado de una mezcla de dos compuestos (A y B), uno de los cuales con carga de 6 y el otro con carga de 7, los cuales presentan gran semejanza entre sí, a tal grado que sería imposible separarlos por cromatografía de intercambio iónico.

Las estructuras propuestas en base a la evidencia experimental, solo son consideradas como posibilidades, ya que es necesario tener más datos, como por

ejemplo RMN  $^{103}\text{Rh}$  o de  $^{17}\text{O}$ , para poder asegurar la estructura que realmente presenta la especie o especies del experimento III.

En el compuesto obtenido en el experimento IV, se puede inferir a partir de evidencias experimentales, que se tiene a una especie trimérica, en la cual para cada átomo de iridio hay dos átomos de rodio. Las evidencias espectrofotométricas muestran que es una especie nueva, cuya carga de  $5^+$ .

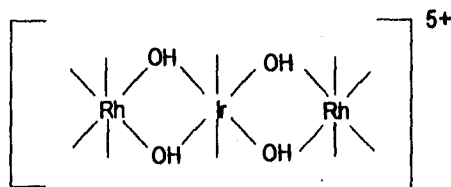


Fig. 5.26 Estructura propuesta para el compuesto IV, las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  han sido omitidas por simplicidad.

Con base en los datos experimentales se ha propuesto la estructura anterior, sin embargo existe más de una posibilidad estructural que concuerda con los datos obtenidos experimentalmente, por lo que de manera semejante al compuesto obtenido en el experimento III, es necesario tener un estudio más detallado de estos compuestos, como por ejemplo, la obtención de estructuras cristalinas. Además se recomienda trabajar en ausencia de  $\text{O}_2$  y hacer un estudio cinético para determinar el tiempo de reacción.

## 6. Conclusiones.

- Los metales Rh(III) e Ir(III) son tan inertes que es posible la formación de especies diméricas a partir de las soluciones alcalinas de sus iones hexaacua a temperaturas de 20° C.
- Se observó que la relación estequiométrica Rh:Ir es fundamental para el tipo de especie obtenida, siendo un factor importante en el grado de polimerización.
- En presencia de O<sub>2</sub> se oxida el Ir(III) a Ir(IV) en solución alcalina, y los rendimientos del dímero hidrolítico heterometálico son menores.

## 7. Referencias.

1. R.P. Hanzlik. Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry. Academic Press. New York, 1981.
2. M. J. Bjerrum, K. Kaas, E. Larsen, B. Nielsen, and J. Springborg., (1989), *Inorg. Chem.*, **28**, p. 532-538.
3. M. R. Grace and L. Spiccia., (1993), *Inorganica Chimica Acta.*, **213**, p. 103-110.
4. S.J. Crimp, G.D. Fallon and L. Spiccia., (1992), *J.C.S. Chem. Comm.*, p. 197-198.
5. V. A. Sánchez-Ortiz, Tesis, Síntesis y caracterización de un dímero hidrolítico heterometálico de iridio(III)-cromo(III), UNAM, México., Mayo 1995.
6. K. R. Ashley, R. E. Hamm and R. H. Magnuson., (1967), *Inorg. Chem.*, **6**, 413
7. P. Beutler and H. Gamsjäger., (1976), *J.C.S. Chem. Comm.*, 554.
8. R. Cervini, G.D. Fallon and L. Spiccia., (1991), *Inorg. Chem.*, **30**, 831.
9. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson. Comprehensive Inorganic Chemistry., Editorial Board. Pergamon Press. Great Britain, 1973, Vol. 3, (a) 1163, (b) .
10. A. B. P. Lever., Inorganic Electronic Spectroscopy., 2nd Edition., Elsevier Science Publishers., B. V. , Netherlands, 1984, p.419
11. G.H. Ayres and J.S. Forrester., (1957), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 365.
12. R. Cervini, G. D. Fallon, and L. Spiccia., (1991), *Inorg. Chem.*, **30**, 831-836.
13. G. V. Samsonov., Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements., (1968), 585.
14. F. A. Cotton and G. Wilkinson., Advanced Inorganic Chemistry., Interscience., New York, (1978).
15. J. A. Laswick and R. A. Plane., (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3564.
16. S. E. Castillo-Blum, D. T. Richens, and A. G. Sykes., (1989), *Inorg. Chem.*, **28**, 954-960.
17. K. Swaminathan and G. M. Harris., (1966), *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4411-4414.

18. R. J. Buchacek and G. M. Harris., (1976), *Inorg. Chem.*, **15**, 926-930.
19. G.H. Ayres and J.S. Forrester., (1955), *Anal. Chem.*, **27**, 1742.
20. G. H. Ayres and F. Young., (1952), *Anal. Chem.*, **24**, 165.
21. E. Pedersen and H. Toftlund., (1974). *Inorg. Chem.*, **13**, 1603.
22. R. W. Kolaczowski and R. A. Plane., (1964), *Inorg. Chem.*, **3**, 322.
23. P. Beutler and H. Gamsjäger., (1978), *Chimia*, **32**, 163.
24. P. Beutler and H. Gamsjäger., (1979), *J.C.S. Dalton.*, 1415.
25. S. E. Castillo-Blum, G. Sykes and H. Gamsjäger., (1986), *Polyhedron*, **6**, 101.
26. J. E. Earley and R. D. Cannon., (1966), *Transition Metal Chemistry*, **1**, 64.
27. L. Spiccia and M. Werner., (1991), *Polyhedron.*, **10**, 619-628.
28. M. R. Grace and L. Spiccia., (1991), *Polyhedron*, **10**, 2389-2397.
29. L. Spiccia., (1991), *Polyhedron*, **10**, 1865-1872.
30. M. Thompson and R. E. Connick., (1981), *Inorg. Chem.*, **20**, 2279
31. S. E. Castillo-Blum, D. T. Richens, and A. G. Sykes., (1986), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1120.
32. M. Ardon, G. Stein., (1959), *Chem. Soc.*, **20**, 95.
33. M. Ardon, R. A. Plane., (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3197.
34. M. Ardon, A. J. Linenberg., (1961), *J. Phys. Chem.*, **65**, 1443.
35. J. E. Finholt, R. E. Thompson, and R. E. Connick., (1981), *Inorg. Chem.*, **20**, 4151.
36. H. Stunzi, and W. Marty., (1983), *Inorg. Chem.*, **22**, 2145.
37. H. Stunzi, F. P. Rotzinger, and W. Marty., (1983), *Inorg. Chem.* **23**, 2160.
38. L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, and R. Giovanoli., (1987), *Inorg. Chem.*, **26**, 474.
39. L. Spiccia, W. Marty, and R. Giovanoli., (1988), *Inorg. Chem.*, **27**, 2660.
40. H. Stunzi, L. Spiccia, F. P. Rotzinger, and W. Marty., (1989), *Inorg. Chem.*, **28**, 66.
41. N. Bjerrum, Ph. D. Dissertation., Copenhagen (1908).

18. R. J. Buchacek and G. M. Harris., (1976), *Inorg. Chem.*, **15**, 926-930.
19. G.H. Ayres and J.S. Forrester., (1955), *Anal. Chem.*, **27**, 1742.
20. G. H. Ayres and F. Young., (1952), *Anal. Chem.*, **24**, 165.
21. E. Pedersen and H. Toftlund., (1974). *Inorg. Chem.*, **13**, 1603.
22. R. W. Kolaczowski and R. A. Plane., (1964), *Inorg. Chem.*, **3**, 322.
23. P. Beutler and H. Gamsjäger., (1978), *Chimia*, **32**, 163.
24. P. Beutler and H. Gamsjäger., (1979), *J.C.S. Dalton.*, 1415.
25. S. E. Castillo-Blum, G.Sykes and H. Gamsjäger., (1986), *Polyhedron*, **6**, 101.
26. J. E. Earley and R. D. Cannon., (1966), *Transition Metal Chemistry.*, **1**, 64.
27. L. Spiccia and M. Werner., (1991), *Polyhedron.*, **10**, 619-628.
28. M. R. Grace and L. Spiccia., (1991), *Polyhedron*, **10**, 2389-2397.
29. L. Spiccia., (1991), *Polyhedron*, **10**, 1865-1872.
30. M. Thompson and R. E. Connick., (1981), *Inorg. Chem.*, **20**, 2279
31. S. E. Castillo-Blum, D. T. Richens, and A. G. Sykes., (1986), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1120.
32. M. Ardon, G Stein., (1959), *Chem. Soc.*, **20**, 95.
33. M. Ardon, R. A. Plane., (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3197.
34. M Ardon, A. J. Linenberg., (1961), *J. Phys. Chem.*, **65**, 1443.
35. J. E. Finhoit, R. E. Thompson, and R. E. Connick., (1981), *Inorg. Chem.*, **20**, 4151.
36. H. Stunzi, and W. Marty., (1983), *Inorg. Chem.*, **22**, 2145.
37. H. Stunzi, F. P. Rotzinger, and W. Marty., (1983), *Inorg. Chem.* **23**, 2160.
38. L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, and R Giovanoli., (1987), *Inorg. Chem.*, **26**, 474.
39. L Spiccia, W. Marty, and R. Giovanoli., (1988), *Inorg. Chem.*, **27**, 2660.
40. H. Stunzi, L. Spiccia, F. P. Rotzinger, and W. Marty., (1989), *Inorg. Chem.*, **28**, 66.
41. N. Bjerrum, Ph. D. Dissertation., Copenhage (1908).



42. J. E. Finholt, Ph. D., Thesis Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-8879. University of California, Berkeley, April, (1960), 16.
43. E.J. Zinser and J.A. Page., (1970), *Anal. Chem.*, **42**, 789.
44. F. Feigl., Spot tests in inorganic analysis, 5th Edition., Elsevier Publishing Company. Netherlands., 1985, 297-298.
45. Dowex., Ion exchange. The Dow Chemical Company, Dow Midland., Michigan., 1964., page 36.
46. R.H. Petrucci., Química general., Editorial Addison Wesley Iberoamérica. México, 1986, p. 426.
47. D. Herrera-Ruiz., Tesis, Estudio de la interacción del tetratimolibdato de amonio, el ácido ascórbico y la N,N-dimetil-p-fenilendiamina, en medios acuomicelares., UNAM, México, 1994, p. 12.
48. A. B. P. Lever., (1974), *Journal Chemical Education*., **51**, 612-616.
49. I. A. Poulsen and C. S. Garner., (1962), *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2032.
50. J. C. Chang and C. S. Garner., (1965), *Inorg. Chem.*, **4**, 209.
51. A. A. El-Awady, E. J. Bounsall, and C. S. Garner, (1967), *Inorg. Chem.*, **6**, 79.
52. F. Basolo and R.G. Pearson., Mechanisms of Inorganic Reaction., 2nd Edition., John Wiley and Sons, New York., (1976), p. 198.
53. I. J. Ellison and R. D. Gillard., (1992), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 851-853.

## 8. Lista de figuras.

	Página
2.1 Espectro electrónico de absorción UV-visible del $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	7
2.2 Espectro electrónico de absorción UV-visible del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	10
2.3 Espectro electrónico de absorción UV-visible del $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	12
2.4 Espectro electrónico de absorción UV-visible de las soluciones de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ( $\text{Ir(III)}_A$ e $\text{Ir(III)}_B$ )	14
2.5 Espectro electrónico de absorción UV-visible de las soluciones de $\text{Ir(IV)}$ e $\text{Ir(V)}$	15
2.6 Mecanismo de ciclización.	17
4.1 Celda de medición, empleada para trabajar en línea de vacío.	27
5.1 Desdoblamiento de los orbitales $d$ para $\text{Cr}^{3+}$ en un campo octaédrico.	35
5.2 Diagrama de orbitales moleculares para el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	36
5.3 Desdoblamiento de los orbitales $d$ para $\text{Rh}^{3+}$ en un campo octaédrico.	38
5.4 Diagrama de orbitales moleculares para el $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	38
5.5 Desdoblamiento de los orbitales $d$ para $\text{Ir}^{3+}$ en un campo octaédrico.	41
5.6 Diagrama de orbitales moleculares para el $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	41
5.7 Espectro electrónico de absorción UV-visible del seguimiento de reacción de la cuantificación de $\text{Ir}$ .	42
5.8 Espectro electrónico de absorción UV-visible del producto de oxidación de $\text{Ir(III)}$ .	43
5.9 Espectro de absorción electrónica UV-visible de las especies: 1) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , 2) $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , 3) $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ en $\text{HClO}_4$ 2 M, $T=25^\circ\text{C}$ .	45
5.10 Suma de espectros $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en $\text{HClO}_4$ 2.0 M, $T = 25^\circ\text{C}$ .	46
5.11 Espectro electrónico del dímero $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ en $\text{HClO}_4$ 2.0 M, $T=25^\circ\text{C}$ .	46

5.12 Espectro electrónico del dímero $[(H_2O)_4Rh(OH)_2Rh(OH_2)_4]^{4+}$ ( $\epsilon=M^{-1}cm^{-1}$ ) en $HClO_4$ 2.0 M, $T=25^\circ C$ .	47
5.13 Suma de espectros de los dímeros homometálicos de Rh(III) y de Cr(III) en $HClO_4$ 2.0 M, $T=25^\circ C$ .	47
5.14 Espectro electrónico del dímero $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Rh(OH_2)_4]^{4+}$ en $HClO_4$ 2.0 M, $T=25^\circ C$ .	48
5.15 Seguimiento de reacción, experimento I, Rh ( $1.25 \times 10^{-2}$ M) $pH=13$ , Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$ M) $pH=2$ , $T=25^\circ C$ .	
5.16 Seguimiento de reacción, experimento II, Rh ( $1.25 \times 10^{-2}$ M) $pH=2$ , Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$ M) $pH=13$ , $T=25^\circ C$ .	52
5.17 Seguimiento de reacción, experimento III, Rh ( $1.25 \times 10^{-2}$ M) $pH=13$ , Ir ( $5.19 \times 10^{-3}$ M) $pH=13$ , $T=25^\circ C$ .	54
5.18 Experimento IV, A) compuesto obtenido en atmósfera inerte, B) compuesto al contacto con oxígeno.	55
5.19 Seguimiento de reacción, experimento 5, Rh $pH=13$ , Ir $pH=13$ , bajo atmósfera de argón.	56
5.20 Suma de espectros $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ en $HClO_4$ 2.0 M	57
5.21 Compuestos obtenidos en los experimentos I, II, III, IV, V, y VI.	58
5.22 Espectro electrónico del dímero $[(H_2O)_4Ir(OH)_2Ir(OH_2)_4]^{4+}$ .	59
5.23 Suma de los espectros electrónicos de los dímeros $[(H_2O)_4Ir(OH)_2Ir(OH_2)_4]^{4+}$ y $[(H_2O)_4Rh(OH)_2Rh(OH_2)_4]^{4+}$ .	59
5.24 Estructura propuesta para los compuestos V y VI.	65
5.25 Estructuras propuestas para el compuesto III.	66
5.26 Estructura propuesta para el compuesto IV.	67