

00572
2
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE LA ESPECIE
DINUCLEAR



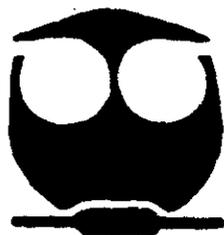
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS

(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A

VANESAA AUREA SANCHEZ ORTIZ



MEXICO, D. F.

2657/1998.

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:

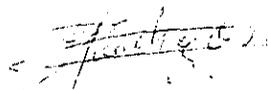
Presidente: Dra. Noráh Barba Behrens
Primer Vocal: Dr. Anatoli Iatsimirski
Secretario: Dr. Plinio Sosa Fernández
Primer Suplente: Dra. Erika Martín Arrieta
Segundo Suplente: Dr. Guillermo Mendoza (U. Gto)

Sitio donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química. U. N. A. M.

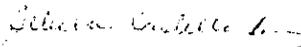
Sustentante:

Q. Vanesaa Aurea Sánchez Ortiz



Asesor:

Dra. Silvia E. Castillo Blum



Agradecimientos

A la DGAPA por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría.

A la Dra. Silvia Castillo Blum por su ayuda y confianza.

Al H. Jurado por sus comentarios y el tiempo otorgado a la revisión de este trabajo.

Al M. en C. Victor Ugalde por su valiosa ayuda con los estudios de electroquímica.

Al Dr. Jesús Gracia Mora por la ayuda que me brindo, en especial con los estudios teóricos.

Al Q. Albert Toxqui por su apoyo cuando lo necesite.

A la M. en C. Nuria Esturou Escofet por su ayuda en el estudio de RMN para obtener el momento magnético.

Al Dr. D.T. Richens por aceptar que realizara experimentos de electroquímica bajo su supervisión en la University of St. Andrews, Escocia.

Al Dr. David Díaz por permitirme el uso de la caja de guantes.

A mis padres y hermanos por su apoyo en todo momento.

A todos los amigos que me ayudaron y apoyaron incondicionalmente en todos aspectos, durante todo este tiempo.

INDICE

1. Resumen	1
2. Introducción	3
3. Antecedentes	5
3.4. Elementos	5
3.1.5. Cromo(III), d^3 .	5
3.1.6. Iridio(III), d^6 .	5
3.1.7. Rodio(III), d^6 .	6
3.8. Hidrólisis y procesos relacionados	7
3.2.9. Dímeros y oligómeros hidrolíticos	10
3.10. Reacciones de sustitución	13
3.11. Oxidación de hexaacuairidio(III) y procesos relacionados	22
4. Planteamiento del problema	25
5. Síntesis y caracterización de las especies dinucleares	
$[(H_2O)_4Cr(\mu-OH)_2Ir(H_2O)_4]^{4+}$ y $[(H_2O)_4Cr(\mu-OH)_2Rh(H_2O)_4]^{4+}$	26
5.12. Resultados y Discusión	26
5.1.13. Preparación de los iones acua: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	26
5.1.1.1. Síntesis y análisis del ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	26
5.1.1.2. Síntesis de la especie $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$	28
5.1.1.3. Análisis de la solución del ion $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$	30

5.1.1.4. Síntesis del ion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	32
5.5. Síntesis de las especies hidrolíticas dinucleares heterometálicas	33
5.2.1. Síntesis de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	33
5.2.1.1. Determinación de la relación molar Cr:Ir en el nuevo compuesto mediante análisis de ICP (Plasma Inductivamente Acoplado)	38
5.2.1.2. Determinación de la carga de la especie	39
5.2.1.3. Determinación del momento magnético	40
5.3. Síntesis de la especie dinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	44
5.4. Sección Experimental	47
5.4.1. Síntesis y caracterización de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ y $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	47
5.4.2. Síntesis de la solución acuosa de hexaacuacromo(III)	47
5.4.3. Determinación de la concentración de cromo	47
5.4.4. Síntesis de la solución acuosa de hexaacuairidio(III)	48
5.4.5. Determinación de la concentración de iridio	48
5.4.6. Síntesis de la solución acuosa de hexaacuarodio(III)	49
5.4.7. Determinación de la concentración de rodio	50
5.4.8. Síntesis de la solución de la especie dinuclear Cr-Cr	50
5.4.9. Síntesis de la especie hidrolítica de Cr-Ir	51
5.4.10. Cromatografía de intercambio catiónico	52
5.4.10.1. Preparación de la resina de intercambio iónico	52
5.4.10.2. Purificación de hexaacuairidio(III)	53
5.4.10.3. Purificación de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$	53
5.4.11. Análisis de la especie dinuclear Cr-Ir	53
5.4.11.1. Determinación de la concentración de iridio y cromo en la especie dinuclear	53
5.4.11.2. Determinación de la carga de la especie Cr-Ir	56

5.4.12. Determinación del momento magnético de la especie Cr-Ir	58
5.4.13. Síntesis de la especie dinuclear Cr-Rh	58
5.4.14. Determinación de la carga	58
6. Propiedades ácido-base y redox de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$	60
6.1. Resultados y Discusión	60
6.1.1. Propiedades ácido-base de la especie $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$	60
6.1.2. Propiedades redox de la especie $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$	67
6.1.2.1. Estudio Electroquímico	67
6.1.2.2. Reacción redox, $[\text{Cr-Ir}]^{4+} + \text{Ce(IV)}$	70
6.2. Sección Experimental	70
6.2.1. Estudio del comportamiento de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ en función de $[\text{H}^+]$	80
6.2.2. Estudio redox de la especie dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$	80
6.2.2.1. Electroquímica	80
6.2.2.2. Coulombimetría	80
6.2.2.3. Reacciones de la especie dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ con Ce(IV)	81
7. Reacción de sustitución de la especie $[\text{Rh-Cr}]^{4+}$	82
7.1. Resultados y Discusión	82
7.2. Sección Experimental	92
8. Equipo Empleado	93
9. Conclusiones	95
10. Referencias	97

Abreviaturas

- ICP, Plasma Inductivamente Acoplado,
- d.p., especie dinuclear con doble puente OH ,
- u.p., especie dinuclear con un solo puente OH ,
- u.p.-H, especie dinuclear intermediaria con un solo puente OH , desprotonada,
- K_a , constante de protonación/desprotonación,
- K_1 , constante de equilibrio entre la forma u.p y d.p,
- Ir(III)_A , $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$
- Ir(III)_B , $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ir}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$
- $\mu\text{-OH}$, puente OH ,
- $\mu\text{-O}$, puente oxo,
- Ir(V)_{CV} , Ir(V) disolución café-verdosa,
- Ir(IV)_M , Ir(IV) disolución morada,
- χ , susceptibilidad molar,
- χ_o , susceptibilidad específica del disolvente,
- $\chi_{\text{corregida}}$, susceptibilidad corregida,
- $\mu_{\text{ef.}}$, momento magnético efectivo,
- $k_{\text{obs.}}$, constante de velocidad observada,
- $k_{\text{ap.}}$, constante de velocidad aparente.

1. Resumen

Este trabajo de tesis está dedicado al estudio de la reactividad de especies dinucleares hidrolíticas heterometálicas, constituídas por metales inertes a las reacciones de sustitución, como Cr(III), Rh(III) e Ir(III).

Se realizó la síntesis de las especies dinucleares; $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ y $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ a partir de las especies monoméricas hidrolíticas; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Se presentan las condiciones adecuadas para sintetizar la especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ en solución ácida (HClO_4 y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

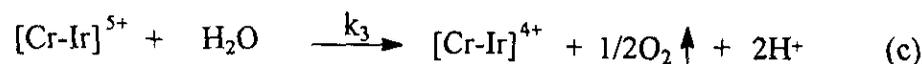
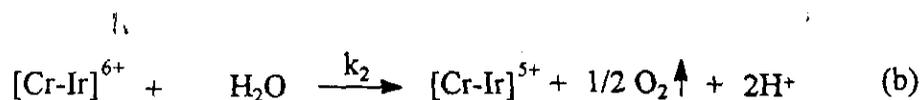
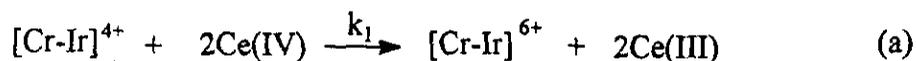
Se caracterizaron las especies en disolución acuosa, usando espectroscopía electrónica de absorción UV-Visible, se hizo análisis del contenido de metales para conocer la relación de Cr:Ir en la especie dinuclear mediante Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). Se determinaron la carga de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ por cromatografía de intercambio iónico, y el momento magnético (μ_{ef}) por el Método de Evans⁶⁷, utilizando RMN ^1H .

Una vez que se caracterizaron las especies dinucleares, se investigó el estudio del comportamiento de la especie $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ en disolución de diferente $[\text{H}^+]$. Este estudio lleva a un resultado interesante, ya que muestra que existe un equilibrio entre la especie dinuclear con un solo puente OH y la especie dinuclear con dos puentes OH , con la existencia de un intermediario a través del cual se lleva a cabo el equilibrio. Dicho equilibrio depende del pH al que se encuentre la solución de la especie dinuclear. A partir de los estudios realizados se obtiene el valor del pKa de la especie con un solo puente OH .

Continuando con el estudio de la reactividad de la especie $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$, se investigaron sus propiedades redox, para lo cual se hicieron estudios electroquímicos usando las técnicas de voltamperometría cíclica y coulombimetría. A través de la reacción de oxidación usando como agente

oxidante Ce(IV) y realizando un estudio cinético es factible explicar una serie de procesos redox.

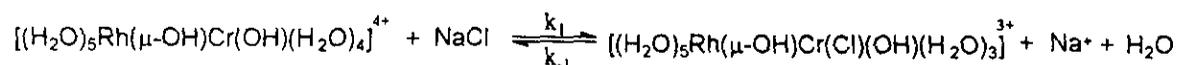
Se obtuvieron los valores de k_{obs} para el proceso de decaimiento de la especie que se forma al oxidar el centro de Ir(III), es decir; el decaimiento de Ir(V) a Ir(IV), el cual depende del inverso de la concentración de Ce(IV).



1.1. Esquema del proceso de reacciones.

A partir de los datos de las k_{obs} se obtuvo el valor de la constante del proceso, (b): $k_2 = 1.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ M}$.

Se hicieron estudios de sustitución en la especie dinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, como ligante entrante se usó Cl^- . Se observa un solo proceso de sustitución reversible.



1.2. Reacción de sustitución reversible.

Se obtuvieron las constantes de velocidad k_1 , k_{-1} y la constante de equilibrio K , y a partir de esto, se observa que existe una dependencia de la concentración de Cl^- . Los valores de las constantes son: $k_1 = 8.53215 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, $k_{-1} = 6.333367 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $K = 13.48 \text{ M}^{-1}$.

2. Introducción

Se han caracterizado los iones acuosa de metales de transición $M^{3+} = Cr,^1 Rh,^2 Ru,^3 Ir^4$ del tipo $[M(H_2O)_6]^{3+}$, y se han hecho algunos estudios de reactividad de estas especies que prueban la inercia de estos centros metálicos hacia procesos de sustitución.

Investigaciones relacionadas con procesos de polimerización de iones metálicos cinéticamente inertes, 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 dos puentes OH^- a una con un puente OH^- y viceversa.

Para la especie $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ se han realizado estudios de reacciones de complejación⁵ y de intercambio de H_2O ⁶ los cuales han mostrado la gran inercia del ion. De hecho, es el ion hexaacua más inerte hasta ahora identificado. También se han realizado estudios redox en la especie $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$.⁷

La hidrólisis de iones metálicos es un proceso fundamental que ocurre en la naturaleza, así como en sistemas biológicos. En la polimerización hidrolítica de iones metálicos en solución acuosa, la desprotonación y sustitución tanto intermolecular como intramolecular, son dos procesos fundamentales que están involucrados en la formación y reacomodo de especies polinucleares.

Debido a que las especies hidrolíticas heterometálicas de metales inertes son un campo reciente de estudio, la importancia de conocer su comportamiento presenta un reto para los químicos de sintetizar especies hidrolíticas especialmente heterometálicas conteniendo dos centros metálicos diferentes, en particular $Ir(III)$ y $Cr(III)$.

Considerando que el $Ir(III)$ es el ion más inerte hacia procesos de sustitución que se conoce a la fecha, puede oxidarse relativamente fácil en medio ácido o alcalino. Por lo tanto en este trabajo se realiza la síntesis de la especie

heteronuclear de Cr(III)-Ir(III) y se estudia la reactividad de las especies hidrolíticas heteronucleares de Cr-Ir y Rh-Cr.

De esta manera se contribuye a ampliar los conocimientos sobre especies hidrolíticas heterometálicas de metales inertes.

3. Antecedentes.

3.1. Elementos.

3.1.1. Cromo(III), d^3 .

Existen muchos complejos de cromo(III) que, con algunas excepciones son hexacoordinados. La característica principal es su relativa inercia cinética en solución acuosa, y esto se debe en gran medida que puedan aislarse muchas especies complejas. De hecho 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.⁸

3.1.2. Iridio(III), d^6 .

El iridio (III) es un ion d^6 con configuración $(t_{2g})^6$ y como consecuencia todos sus compuestos son diamagnéticos y generalmente estabiliza un número de coordinación de seis.

El Ir(III) es una clase de aceptor que forma complejos con ligantes blandos 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 $[Ir X_6]^{3-}$ donde X = algún ligante de los anteriormente mencionados. Existe un número grande de complejos hidroxilo que contienen fosfinas o arsinas; pocos de estos complejos tienen coordinado un grupo carbonilo.⁸

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.⁸

Se ha demostrado que la reacción de intercambio entre $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ y $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ es rápida en disolución de ácido diluída, y se conoce que el parámetro del campo cristalino ($10Dq$) para el $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ es 25000 cm^{-1} .

Beutler y Gamsjäger fueron los primeros en publicar la preparación del ion hexaacuairidio(III), $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en 1976, y posteriormente informaron acerca de la determinación del número de coordinación del ion acuairidio(III).^{4a} Se prepararon cristales de perclorato de iridio(III) hidratado. Se registró su patrón de difracción 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 U.V-Visible fueron un gran soporte para la determinación de la geometría octaédrica.^{4b}

3.1.3. Rodio(III), d^6 .

La variedad de compuestos con el Rh(III), incluye a los iones $[\text{RhX}_6]^{3-}$, donde $X^- = \text{F}^-; \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ y SCN^- , de igual manera se ha informado la caracterización de los iones tipo $[\text{RhX}_5]^{2-}$, $[\text{RhX}_7]^{4-}$, $[\text{Rh}_2\text{X}_9]^{3-}$ y $[\text{Rh}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ ($X^- = \text{Cl}^-$ o Br^-).⁹

El rodio(III) tiene la configuración d^6 y todos sus compuestos son diamagnéticos. Se ha caracterizado por espectroscopía RMN de ^{103}Rh .

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

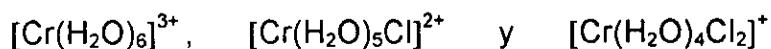
La química del ion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ha sido ampliamente investigada. Datos cinéticos muestran la inercia del ion frente a procesos de sustitución.^{2,11-16}

Se ha realizado la preparación del dímero hidrolítico de Rh(III) con puentes hidroxilo. Dentro de la caracterización de este compuesto $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ se incluye su espectro electrónico de absorción UV-Visible, en el que se asignan las transiciones a los máximos observados.² Por otra parte la información obtenida a partir de difracción de rayos-X de monocristales para este compuesto, ratifica su geometría octaédrica.²

3.2. Hidrólisis y procesos relacionados.

Estudios cinéticos de los iones metálicos inertes tales como Cr(III), Rh(III) e Ir(III) han permitido entender los procesos de polimerización hidrolítica. Para el Cr(III) se han purificado y caracterizado una serie de oligómeros hidrolíticos¹⁷. Investigaciones cinéticas detalladas¹⁸⁻²², han revelado que la desprotonación de los oligómeros tiene un considerable efecto sobre las velocidades y mecanismos de las reacciones de condensación intermoleculares e intramoleculares.

El cromo(III) se caracteriza por tener una tendencia a formar complejos polinucleares, muchos de estos compuestos se han purificado y caracterizado. La polimerización del Cr(III) es el resultado de la hidrólisis y de reacciones de asociación. Los complejos de este tipo constan desde dímeros hasta polímeros, con características de coloides y de precipitados de hidróxido de Cr(III). Bajo ciertas circunstancias, se ha notado que dichas reacciones son inevitables en medios neutros, básicos e igualmente probable en medios ligeramente ácidos. Las sales de cromo (cloruros, sulfatos, nitratos, etc.) son complejos acua caracterizados por iones semejantes a:

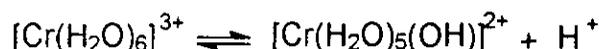


En disolución acuosa, al reemplazar grupos de coordinación por moléculas de agua es común la siguiente reacción:



La reacción anterior depende de varios factores incluyendo la tendencia relativa de coordinación del H_2O y X^- , y la concentración de X^- .

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



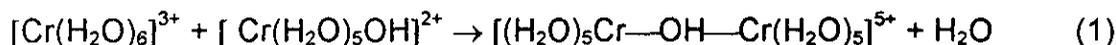
El equilibrio puede ser desplazado hacia la derecha por calor y por adición de una base. El orden de magnitud de la primer constante de hidrólisis es 10^{-4} .²³ Como el pH de la solución del Cr(III) cambia, el equilibrio se desplaza y muchas de las moléculas de agua coordinadas pueden convertirse en grupos OH^- .

El ion hexaacuacromo(III) presenta una estructura octaédrica regular. Se han asignado las tres transiciones permitidas en el espectro electrónico de absorción en la región UV-Visible.^{1,24}

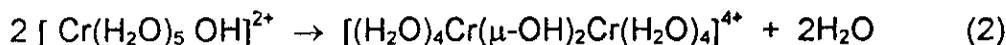
Las longitudes de onda máximas de absorción y los coeficientes de extinción molar son: 408 nm, $15.6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$; 574 nm, $13.4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$; 264 nm, $4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$.

Una vez que están presentes los grupos OH^- se puede dar una nueva reacción, resultando la formación de complejos polinucleares que consisten de cadenas o anillos de iones Cr(III) conectados por puentes de grupos OH^- .²⁵

El primer paso en este proceso puede ser el siguiente:



ó



La especie producida por la segunda reacción es estabilizada por cuatro enlaces que forman un anillo; existe una fuerte tendencia a convertir un complejo con un solo enlace puente a un complejo con un doble enlace puente.

La especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ se produce por polimerización de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, ó la oxidación de Cr(II) por oxígeno molecular en disolución ácida diluida, ó calentando una mezcla equimolar de nitrato de Cr(III) y NaOH, ó calentando hasta ebullición una disolución acuosa de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.²⁵

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, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (V). Estudios realizados acerca de la dependencia del pH en la constante de velocidad de reacción de primer orden para este proceso, informan tres rutas paralelas de formación que involucran la ciclización del dímero con un solo puente OH^- (I), con un solo puente OH^- y una molécula de H_2O desprotonada (II) y con doble puente OH^- y dos moléculas de H_2O desprotonadas (III).²⁶

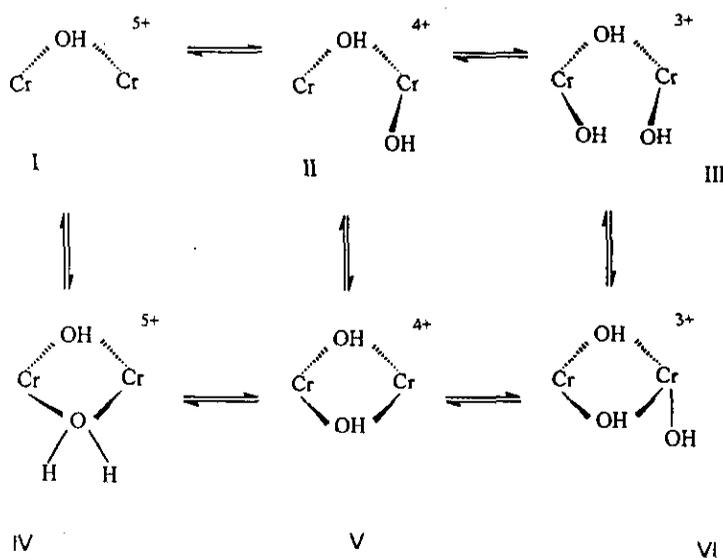


Fig 3.1. Mecanismo de ciclización. I = Dímero con un solo puente OH^- , II = Dímero con un solo puente OH^- y una molécula de H_2O desprotonada, III = Dímero con un solo puente OH^- y dos moléculas de H_2O , IV = Dímero con dos puentes OH^- y uno protonado, V = Dímero con dos puentes OH^- , VI = Dímero con dos puentes OH^- y una molécula de H_2O desprotonada.

La especie dinuclear y muchos otros 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 H^+ y por lo tanto quedarán grupos OH^- coordinados. Así un proceso continuo de formación de cadenas unidas por puentes de OH^- puede dar como resultado la formación de moléculas de alta nuclearidad. Bajo condiciones apropiadas los agregados pueden alcanzar dimensiones coloidales. La última consecuencia es la precipitación de "hidróxido de cromo", el hidrato $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$, es un complejo tridimensional.²⁵ Ligantes semejantes al sulfato y acetato (y iones carboxilato) pueden también actuar como enlaces para formar puentes. Un máximo de tres enlaces (semejantes o diferentes) pueden formarse entre dos átomos de cromo.

3.2.1 Dímeros y oligómeros hidrolíticos.

El interés en la hidrólisis y polimerización hidrolítica de iones metálicos en disolución acuosa es la primacía de numerosos estudios en sistemas relacionados. En disolución se presentan mezclas de especies en equilibrio; la purificación y caracterización de cada una de las especies presenta dificultades, así como 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. Entonces, el establecimiento de la naturaleza química de la especie hidrolizada es segura y la oportunidad de probar su estructura es mayor.²⁷

Numerosos investigadores han empleado una variedad de métodos para sintetizar polímeros hidrolíticos de Cr(III). Uno de los primeros fueron los que utilizó Bjerrum, donde determina el grado de hidrólisis,²⁸ que puede medirse por la concentración del ion hidrógeno, mediante un electrodo de vidrio. La hidrólisis produce especies tanto monoméricas como poliméricas.²⁷

Para la especie dinuclear de Cr^{3+} se ha encontrado que la dependencia en la concentración del ion cromo, establece la fórmula estequiométrica $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, en el proceso de polimerización simple en solución ácida diluída; así como la constante de equilibrio para la formación de la especie, a partir de Cr^{3+} en un intervalo de temperatura de 75 - 100 °C.²⁷ En adición, se ha postulado la existencia de $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ y $\text{Cr}_{12}(\text{OH})_{30}^{6+}$ y se han informado valores de sus constantes de formación.

Subsecuentemente, en los trabajos de Bjerrum y otros investigadores²⁹ se llegó a la misma conclusión acerca de la formación de un complejo binuclear. Más recientemente, Laswick, Plane²⁴ y Finholt³⁰ exploraron la inercia de los polímeros hidrolíticos de Cr(III), purificando 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 menor cantidad un polímero mayor de alta carga, presumiblemente un trímero. Ardon y Plane³¹ mostraron que el dímero fue idéntico al producto principal de oxidación de la solución de perclorato de cromo(II); así, proveen un método conveniente para la preparación del 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 Cr_2O^{4+} , la forma correcta fue mostrada, a través de estudios de intercambio con ^{18}O por Kolaczowski y Plane.³²

La síntesis y caracterización del primer ion acua dinuclear heterometálico, producto de la hidrólisis y conteniendo cromo(III) y rodio(III) unidos por puentes hidroxilo, fue recientemente informada y su estructura fue confirmada por estudio de difracción de rayos-X.¹² Estudios cinéticos y termodinámicos relacionados al rompimiento del doble puente han sido realizados por Crimp y Spiccia.³³

Por otro lado, los procesos de polimerización hidrolítica de cromo(III) han sido ampliamente estudiados por otros grupos,^{17-21,34-37} donde se han caracterizado;

un dímero, trímero y tetrámero de cromo(III). (Fig. 3.2), y también se han informado estudios cinéticos y termodinámicos.

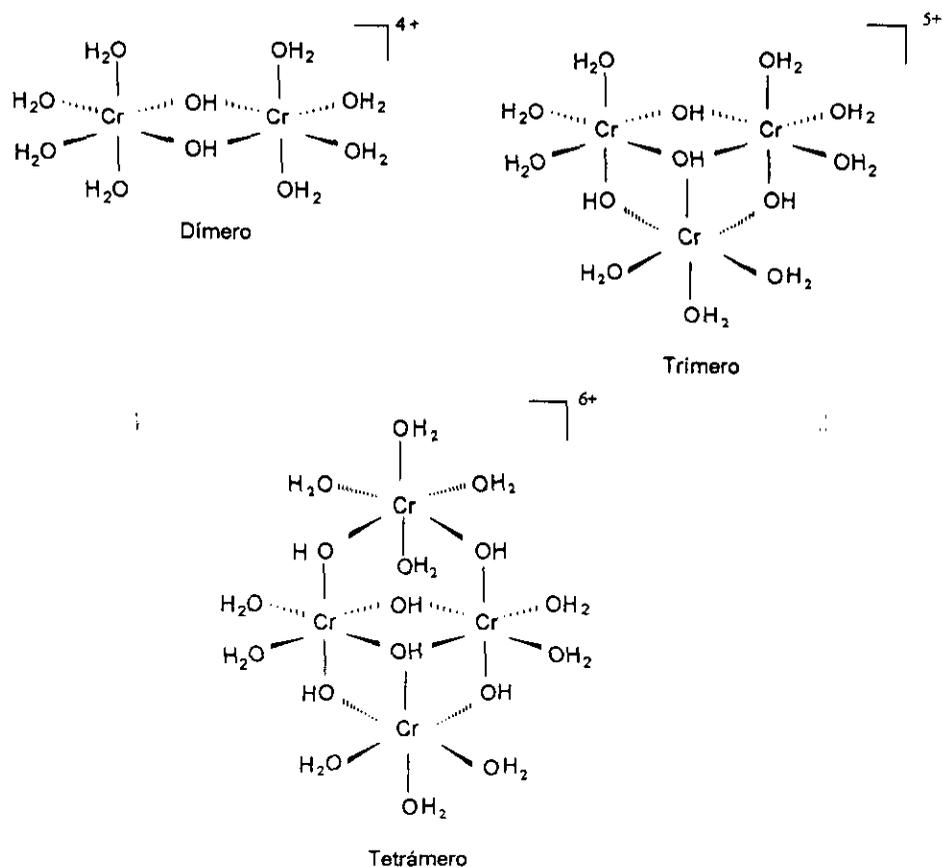


Fig 3.2. Especies hidrolíticas de Cr(III) caracterizadas.

Por otra parte, Cervini y colaboradores² han informado la estructura cristalina del dímero de rodio(III), y la oligomerización de rodio(III) ha sido investigada usando espectroscopía RMN.³⁸

Dos dímeros de iridio(III), $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ y $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ir}(\text{OH})\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ se han obtenido a partir de una solución de iridio(IV) y se caracterizaron por estudios de RMN de ^{17}O .⁷

El rodio(III) e iridio(III) son dos de los centros metálicos más inertes. Es posible obtener dímeros, trímeros y oligómeros homometálicos; así como especies

polinucleares heterometálicas. Para obtener las especies heterometálicas, las especies mononucleares de Rh(III) e Ir(III) deben mezclarse a pH alto.

3.3. Reacciones de sustitución.

Las reacciones de sustitución involucran el reemplazo de un ligante coordinado a un metal por un ligante libre en solución o el reemplazo de un ion metálico coordinado por un ion metálico libre. El cambio de estado de oxidación del metal no ocurre durante la sustitución.

Un tipo simple de reacción de sustitución es el intercambio de un ligante coordinado por un ligante idéntico libre, un importante ejemplo de este tipo es donde el ligante es una molécula del disolvente.³⁹

El estudio de la velocidad a la cual una molécula de agua libre del disolvente se intercambia con una molécula de agua coordinada al ion acuoso de Cr(III), Rh(III) ó Ir(III), es muy importante ya que proporciona información concerniente al grado de inercia de dichos centros metálicos y al número de moléculas de agua retenidas en la esfera de coordinación.

Se ha observado que la desprotonación de los iones metálicos acuosos (ya sean monómeros u oligómeros) es un factor de gran importancia que tiene considerable influencia sobre la velocidad y los mecanismos de las reacciones de condensación tanto intermoleculares (formación de oligómeros), como intramoleculares (ej. conversión de un dímero con doble puente OH a un dímero con un solo puente) y las reacciones de sustitución de ligantes. La desprotonación promueve estos procesos por varios caminos: (i) genera un hidróxido coordinado, el cual es un mejor nucleófilo que el agua coordinada, y puede atacar otro centro M(III); (ii) incrementa significativamente la labilidad de la esfera de coordinación primaria del M(III) acelerando la velocidad de condensación; (iii) reduce la carga sobre el reactivo, así como incrementa la constante de asociación del par iónico; (iv) que puede dar a los reactivos una

proximidad mayor a través de la formación de enlaces de hidrógeno. Para los estudios de reacciones de condensación todos estos factores que se encuentran dentro del proceso de desprotonación dificultan determinar si, por ejemplo, el grado de nucleofilia de los grupos OH^- coordinados tiene algún efecto adicional sobre las velocidades y sobre la labilización de la esfera de coordinación. Por lo tanto, conviene estudiar reacciones que involucren un nucleófilo común; como es el caso de las reacciones de intercambio de agua, donde las moléculas de H_2O del disolvente se usan como nucleófilo para probar el efecto de la desprotonación sobre la labilidad de la esfera de coordinación de M(III) .

Los primeros trabajos cinéticos del intercambio de disolvente fueron hechos por Hunt y Taube⁴⁰⁻⁴¹ empleando el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ellos establecieron que este ion es capaz de intercambiar sus moléculas de agua enlazadas con el disolvente, a una velocidad extremadamente lenta. Subsecuentemente, se ha mostrado que el ion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es aún más inerte que el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Se determinaron los parámetros cinéticos y se propusieron los mecanismos de intercambio del disolvente para cromo(III) y rodio(III).⁴²⁻⁴⁴

Por otra parte, existe poca información sobre los estudios cinéticos para el ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ lo que se debe a su alto grado de inercia hacia sustitución de ligantes. Se necesitan temperaturas muy altas para promover el intercambio del disolvente, pero esto genera problemas químicos. Se ha mostrado que el $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es susceptible a oxidación y a la posible oligomerización a altas temperaturas.⁵⁻⁷

La constante de velocidad y los parámetros de activación para el intercambio de agua del ion hexaacua y el ion pentaacuahidroxoiridio(III) se han determinado por espectroscopía de RMN de ^{17}O , en función de la temperatura (358-406 K) y la presión (0.1-210 MPa) a diferentes valores de $[\text{H}^+]$, (0.5-5.0 M) y se ha propuesto un mecanismo plausible para el proceso de intercambio.⁴⁵

Notablemente, la constante de velocidad obtenida para el intercambio del agua del ion hexaacuairidio(III) ($1.1 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$) corresponde al *cambio lento* de agua, para un centro metálico mononuclear.⁴⁶ (Tabla 1.1)

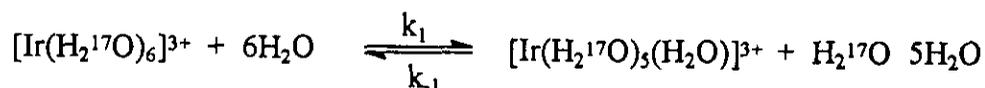


Tabla 1.1. Constantes de velocidad y parámetros de activación para el intercambio de H_2O en la especie $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (donde $\text{M}^{3+} = \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Ir}$)

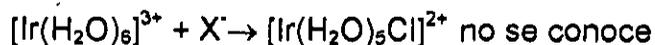
Especie	Parámetros	Cr(III) ^a	Rh(III) ^b	Ir(III) ^c
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	radio iónico (pm) ^d	61	66.5	68
	$k_1^{298} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2.4×10^{-6}	2.2×10^{-9}	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-10}$
	$\Delta H_1^\ddagger \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	180.6	131.2	130.5 ± 0.6
	$\Delta S_1^\ddagger \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	+11.6	+29.3	$+2.1 \pm 1.7$
	$\Delta V_1^\ddagger \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	-9.6	-4.1	-5.7 ± 0.5
	mecanismo	I_a	I_a	I_a

k_1 = constante de velocidad para el intercambio de H_2O . I_a = intercambio asociativo. ^aReferencia 43.

^bReferencia 47. ^cReferencia 45. ^dReferencia 48.

La constante de velocidad obtenida para el intercambio de H_2O del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ($5.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)⁴⁵ es considerablemente mayor que para el correspondiente ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($1.1 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$), este incremento en la constante de velocidad está también acompañado por el decremento en el carácter asociativo que lleva a un volumen de activación menos negativo (-0.2 ± 0.8) por lo cual el mecanismo de reacción propuesto en este caso, es únicamente de intercambio.⁴⁵

La anación de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (2.3×10^{-3} M) por los iones Cl^- o Br^- (3.7 M) no fue observada a pesar de que la reacción fue estudiada a 313 K por 15 días.⁶



Este resultado no es sorprendente basado en los resultados de tiempo de vida media para el intercambio de H_2O a esta temperatura (313 K), aproximadamente de 15 días⁶. Estudios similares empleando tiocianato como nucleófilo fueron afectados por la reacción en competencia de descomposición ácida del tiocianato a temperaturas elevadas durante tiempos de reacción prolongados.⁶

Por otra parte, se han realizado estudios cinéticos de reacciones de anación de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ por Cl^- y Br^- , encontrando que la velocidad de anación con Cl^- ocurre a casi idéntica velocidad que con Br^- .¹³⁻¹⁴

Esta información hace pensar que el hexaacuairidio(III) es el ion hexaacua metálico más inerte que se haya obtenido y que los estudios cinéticos de este complejo, incluyendo el proceso fundamental de intercambio de H_2O , pueden presentar dificultad.⁶

Estudios previos de reacciones de sustitución de ligantes en los análogos t_{2g} ⁶ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mostraron aumento del orden inercial que va desde Co^{3+} , Rh^{3+} a Ir^{3+} el cual se mantiene con el efecto del incremento de la estabilización de campo-ligante.⁴⁹ Un comportamiento semejante se ha observado para el intercambio de H_2O de los complejos acuapentaamín; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$,⁵⁰⁻⁵¹ $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$,⁵¹⁻⁵² y $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$.⁵³ Se obtuvieron recientemente datos cinéticos de la dependencia de $[\text{H}^+]$ en las velocidades de intercambio de agua en el dímero $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ usando técnicas de marcadores isotópicos con ^{18}O . Se observaron tres rutas independientes para el intercambio del isotopo ^{18}O .³⁶ También se han realizado estudios cinéticos de la reacción de anación del dímero de Cr(III) con sulfato, la

velocidad de reacción fue medida en un intervalo de pH de 3.5-4.4 encontrándose que la reacción se lleva a cabo en dos pasos.⁵⁴

Por otra parte, el dímero de Rh(III) $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ es el primer oligómero de Rh(III) para el cual se han medido las velocidades de intercambio de agua usando también técnicas de marcadores isotópicos.⁵⁵ Los resultados para el sistema dinuclear de Rh(III) son consistentes con los datos para el sistema dinuclear de Cr(III)³⁶, los cuales demostraron, que existen tres reacciones que contribuyen al intercambio isotópico; dos atribuidas a los ligantes H_2O y una tercera atribuida al grupo OH^- puente. Sin embargo, para la especie dinuclear de Rh(III) la reacción de ruptura de un puente OH^- no existe; esto se debe a que el rompimiento del oligómero de Rh(III) es extremadamente lento⁵⁶ y además se presentan grandes dificultades al preparar la especie dinuclear de Rh(III) con un solo puente OH^- .

En la asignación de los dos mecanismos de reacción para la sustitución de H_2O , la interpretación de los datos propone que los ligantes H_2O *trans* a los grupos OH^- puente tienen una velocidad ($k_{\text{rápida}}$) mayor que los ligantes en posición *cis* (k_{lenta}). Lo anterior permite establecer el grado del efecto labilizador *trans* de los grupos OH^- sobre los ligantes H_2O . Los datos de RMN de ^{17}O indican que los ligantes H_2O con una señal en -131 ppm, asignada por Glaser et al.⁵⁷, son *trans* a los grupos puente y el intercambio es más rápido que los ligantes H_2O que presentan una señal en -123 ppm, los cuales presentan una posición *cis* a los grupos puente.

La dependencia de $k_{\text{rápida}}$ y k_{lenta} con el pH es típica de los procesos hidrolíticos, los cuales son acelerados por la desprotonación.

Una comparación de los datos de intercambio de H_2O para la especie dinuclear de Rh(III) y la especie dinuclear de Cr(III), mostró que procesos equivalentes son, de 100-4000 veces más lentas para la especie dinuclear de Rh(III) que para la especie dinuclear de Cr(III), lo cual enfatiza el grado de inercia de los centros de Rh(III).

Con respecto a la especie dinuclear hidrolítica heterometálica de Cr(III) y Rh(III)¹² se ha encontrado que existe un equilibrio, dependiente de la acidez, entre la forma del dímero con doble puente $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ y aquella de un solo puente $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$. En solución fuertemente ácida, el ion acua heteronuclear con doble puente (d.p.), $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ se convierte a la forma que tiene un solo puente (u.p.), $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$. El equilibrio entre las dos formas involucra dos procesos (Fig.3.3), desprotonación/protonación de u.p. (K_{a1}) e interconversión intramolecular entre la forma monodesprotonada con un solo puente (u.p. - H) y la forma d.p. (K).

La acidez elevada de $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ ($K_{a1} = 0.5 \text{ M}$) comparada con la del dímero $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ ($K_{a1} = 0.18$)⁵⁸ y la análoga de Ir(III) ($K_{a1} = 0.16 \text{ M}$)⁷ refleja la estabilidad del enlace de hidrógeno para el ion acua heterometálico de Rh(III)-Cr(III) monodesprotonado o una gran acidez del centro metálico Rh(III). La gran acidez de los iones acua de Rh(III) comparada con sus análogos de Cr(III) está bien establecida^{2, 17, 44, 55}, así como el aumento en acidez a través de la estabilización del enlace de hidrógeno de los iones acua monodesprotonados (Fig.3.4).^{7, 58}

Se han determinado muchos valores de K_{a1} para complejos de cargas similares en donde las especies monodesprotonadas no son estabilizadas a través de enlaces de hidrógeno, ejemplo: $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{5+}$.³³ La alta acidez de $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ tiene poco efecto sobre los parámetros termodinámicos (ΔH° y ΔS°), los cuales son similares a aquéllos de la especie u.p. del dímero de Cr(III).³⁷

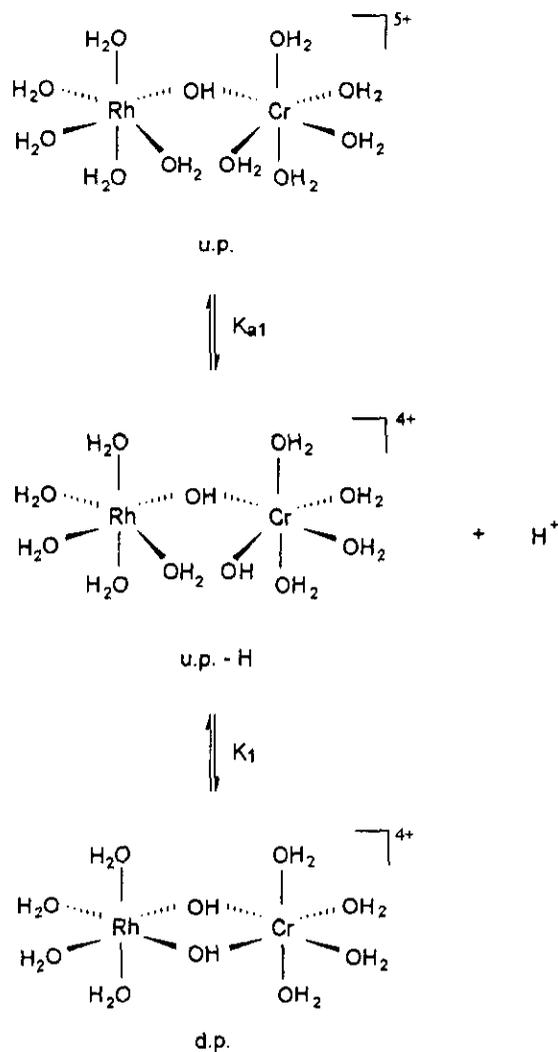


Fig.3.3. Interconversión entre la especie $[(H_2O)_4Rh(\mu-OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (d.p.) y la especie $[(H_2O)_5Rh(\mu-OH)Cr(H_2O)_5]^{5+}$ (u.p.).

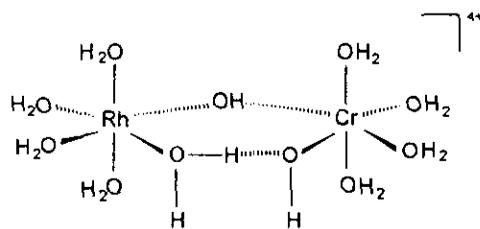


Fig.3.4. Estabilización del ion acuoso monodesprotonado (u.p-H) a través de un enlace de hidrógeno.

La constante de equilibrio para el reacomodo de la especie u.p. - H a la especie d.p., $K_1 = 7.1 \text{ M}$, es comparable a la informada para el dímero de Cr(III) ($K_1 = 10.1 \text{ M}$)⁵⁸. La estabilidad del enlace de hidrógeno de la especie monodesprotonada (u.p. -H) reduce la magnitud de K_1 .

La estabilidad de la especie u.p. - H sobre la especie d.p., en función de la temperatura está indicada por las constantes termodinámicas asociadas con K_1 y el decremento esperado en la estabilidad del enlace de hidrógeno con la temperatura. Por lo tanto la concentración de d.p. aumenta principalmente por el incremento de [u.p. - H] atribuido a la elevada acidez de la especie u.p.

La interconversión entre la especie u.p., y d.p., para el ion heterometálico ocurre a través de los mismos caminos de reacción que para el dímero de Cr(III)²¹, y a $\text{pH} \sim 2$.

También se ha mostrado para la especie dinuclear Rh(III)-Cr(III), que los ligantes H_2O en posición *trans* a un puente OH^- se intercambian a mayor velocidad que los ligantes *cis*, además, las constantes de velocidad para estos procesos son 100 veces más lentas que para el proceso correspondiente en el dímero de Cr(III).

La velocidad de ruptura de la especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (d.p.) en los monómeros $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ha sido determinada a varias concentraciones de H^+ y temperaturas³³. Los procesos responsables de la ruptura de la especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ se muestran en la figura 3.5. Las constantes de velocidad para los dos procesos de ruptura de la especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, son sólo aproximadamente 5 veces menores que para el dímero de Cr(III). Investigaciones preliminares indican que la ruptura del dímero de Rh(III) es sustancialmente más lenta bajo las mismas condiciones de reacción que la especie dinuclear de Cr(III) y la especie heteronuclear de Cr-Rh.⁵⁶

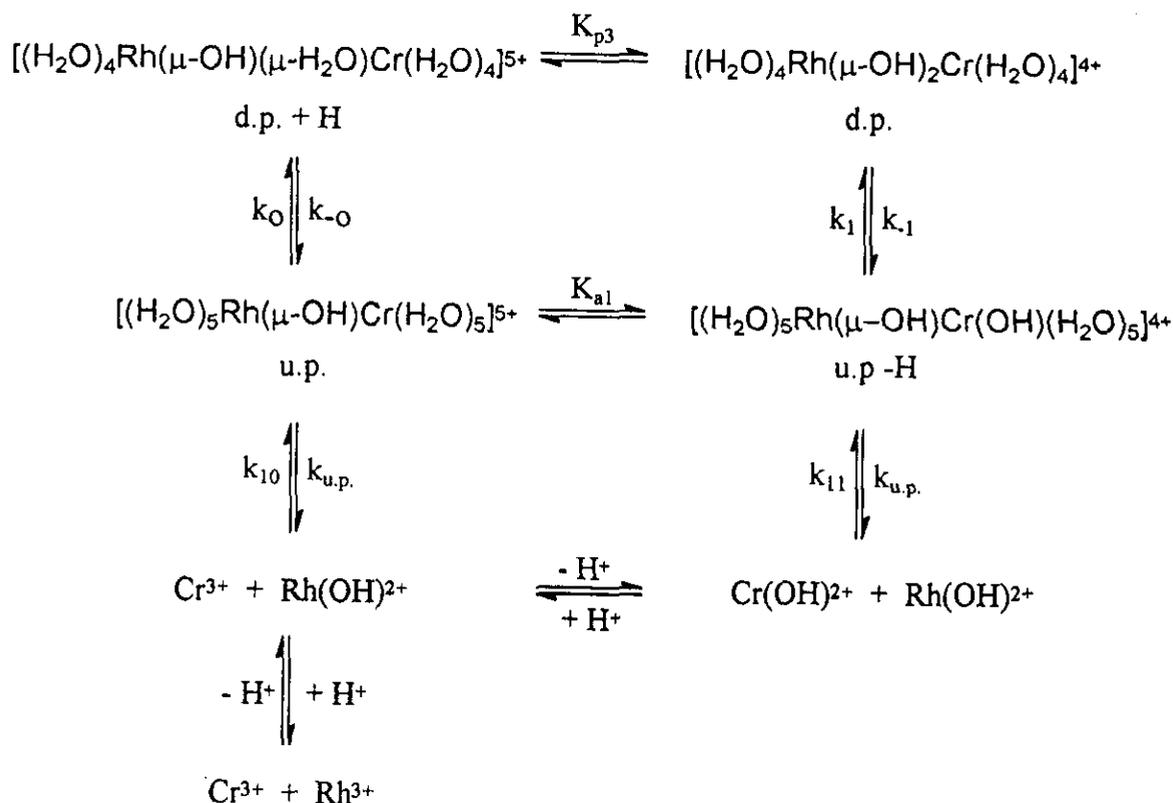


Fig.3.5. Procesos de la ruptura de la especie $[(H_2O)_4Rh(\mu-OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$.

Las variaciones en las constantes de velocidad para los procesos de interconversión y ruptura de la especie dinuclear heterometálica de Rh(III)-Cr(III), y para el dímero homometálico de Cr(III) son atribuidos a pequeños efectos electrónicos causados por el intercambio de un centro de Cr(III) por uno de Rh(III) y posiblemente al cambio en el grado de estabilización del enlace de hidrógeno de la especie u.p - H.³³

La ruptura de la especie d.p., del ion acuoso Rh(III)-Cr(III) es más rápida que la de la especie u.p. Así el puente OH adicional en la especie d.p. significa un aumento en la velocidad de ruptura del dímero.

3.4. 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 la reducción de Ir(V), indican la formación de un compuesto azul-púrpura de Ir(IV) y después la formación de un compuesto amarillo pálido de Ir(III), el cual no es la especie hexaacuairidio(III). De la disolución amarilla pálida de Ir(III) se separaron dos compuestos por cromatografía de intercambio iónico y se caracterizaron mediante RMN utilizando muestras enriquecidas con ^{17}O , cuyas fórmulas corresponden a: Ir(III)_A; $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ e Ir(III)_B; $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ir}(\text{OH})\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$. Los espectros de absorción de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, Ir(III)_A e Ir(III)_B se presentan en la Fig.3.6

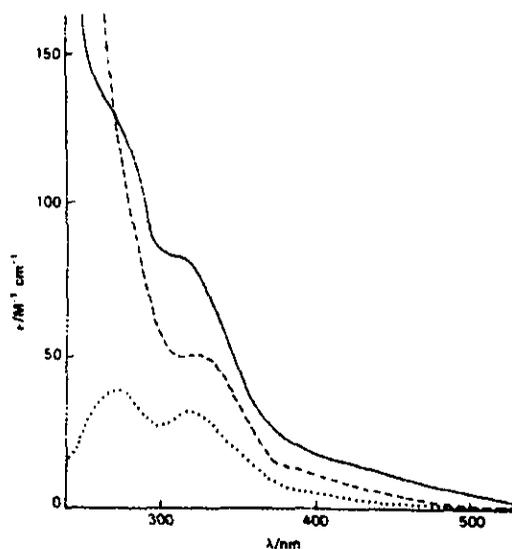


Fig.3.6. Espectro electrónico de absorción UV-visible de las soluciones de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (...), Ir(III)_A (---), e Ir(III)_B (—) en HClO_4 2.0 M.

La oxidación electroquímica de los compuestos Ir(III)_A y Ir(III)_B proporciona evidencias para la formación de sus especies análogas de Ir(IV), azul y morada respectivamente. Las mediciones de voltamperometría cíclica para ambas especies indica oxidaciones (2e-) cuasi-reversibles con la pérdida de protones. De interés particular es la naturaleza metaestable de la solución azul, la cual se convierte a la solución morada en un solo paso, el cual es el determinante de la velocidad, como lo muestra la Fig. 3.7.

La ley de velocidad para la ec.2 en la Fig.3.7., es consistente con la reacción que se realiza vía la base conjugada de la especie azul de Ir(IV), $K_a = 1.7 \text{ M}$.

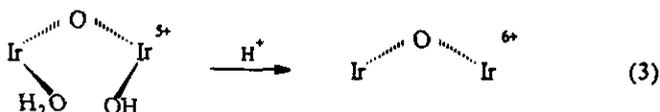
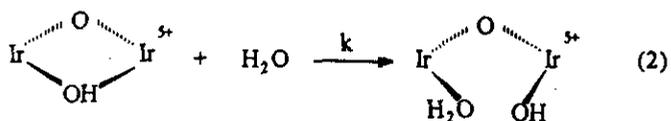
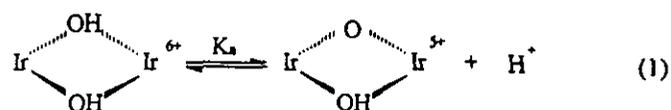


Fig 3.7. Proceso de conversión de la especie azul de Ir(IV) a la especie morada de Ir(IV).

Hay dos posibles sitios para la disociación ácida, una molécula de H₂O terminal o (si está presente) un puente OH⁻. En el primer caso, se puede considerar tanto la disociación ácida de una molécula de H₂O terminal como la labilización de un puente ⁻OH. Alternativamente, es posible la conversión de μ-OH a μ-O seguida por la ruptura del segundo μ-OH (ec.1-3). La carga de ambas especies se determina por cromatografía de intercambio iónico. Las especies azul y morada de Ir(IV) al eluirlas con HClO₄ 2.0 M dan una sola banda en la columna con

resina Dowex 50W-X2. Los estudios de RMN de ^{17}O apoyan las estructuras propuestas para las especies de Ir(IV), azul $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$ y morada $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{IrOIr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{6+}$.⁷

La electroquímica y oxidaciones químicas de las especies de Ir(III) e Ir(IV) producen una solución café-verdosa de Ir(V). No se han encontrado especies diméricas o poliméricas de Ir(V), sin embargo al decaer y reducirse el Ir(V) se obtienen las especies: Ir(III)_A, Ir(III)_B e Ir(III) oligomérico. No existen evidencias de regeneración de la especie $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, bajo estas condiciones.

Lo anterior es de interés en la oxidación inicial del monómero $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ya que se observa un intermediario café pero no azul-morado. Probablemente, el intermediario café corresponde al monómero de Ir(IV) o Ir(V).⁷

La figura 3.8 muestra los espectros de absorción de Ir(V)_{CV} e Ir(IV)_M.

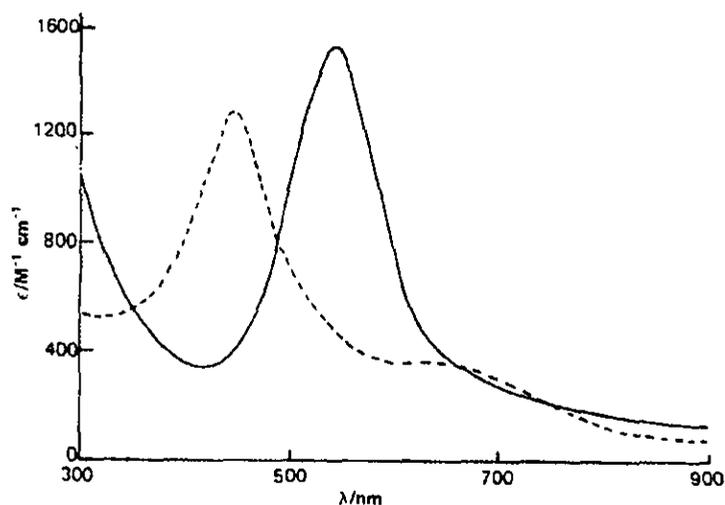


Fig.3.8. Espectro electrónico de absorción UV-visible de las soluciones Ir(V) (---) e Ir(IV) (morado) (—) en HClO₄ 2.0 M.

4. Planteamiento del problema.

La hidrólisis de iones metálicos es un proceso fundamental que ocurre en agua natural y en la formación de minerales.

El estudio de polímeros hidrolíticos de iones metálicos cinéticamente inertes como: Cr(III), Rh(III) e Ir(III) ha dado valiosa información acerca de los oligómeros formados en la primera etapa de polimerización. Sin embargo, se ha trabajado poco en el estudio de especies hidrolíticas heterometálicas de dichos metales, debido a la dificultad que presenta la síntesis de tales compuestos. Sobre todo el Ir(III), el cual es el más inerte de los iones acuosos que se han aislado, además de que se oxida más fácilmente que el Cr(III) y el Rh(III). Debido a lo anterior la especie dinuclear Cr-Ir es una especie inerte a la sustitución pero oxidable, mientras la especie Rh-Cr es una especie más lábil a la sustitución pero inerte a procesos redox.

Es de gran importancia estudiar las propiedades de dichas especies para entender su comportamiento y posteriormente adecuar sus características para darles un uso. Por lo tanto los objetivos de este trabajo son:

- Sintetizar y caracterizar la especie hidrolítica heterometálica $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.
- Realizar estudios de las propiedades ácido-base de la especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.
- Estudiar el comportamiento redox de la especie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.
- Estudio de reacciones de anación en la especie $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.

5. Síntesis y caracterización de las especies dinucleares $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-O:H})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ y $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.

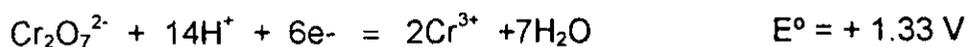
5.1. Resultados y Discusión.

5.1.1. Preparación de los iones acuá: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

5.1.1.1. Síntesis y análisis del ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

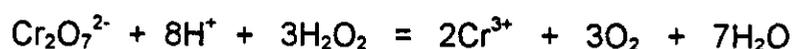
El proceso de síntesis del ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se efectúa en solución acuosa ácida (HClO_4) de CrO_3 , y presencia de H_2O_2 . El CrO_3 en medio ácido genera H_2CrO_4 y $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y la cantidad relativa de cada especie depende del pH de la solución. Como la reacción se lleva a cabo a $\text{pH} \approx 1$, la especie predominante es $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, por lo tanto el ion que interviene en la reacción es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.⁵⁹

Las semireacciones que se presentan son :



En virtud de que el ion dicromato es un buen agente oxidante y que su fuerza depende notablemente del pH, su acción más poderosa se manifiesta en disoluciones fuertemente ácidas, por consiguiente el H_2O_2 en esta reacción, actúa como un agente reductor con el consiguiente desprendimiento de oxígeno.⁶⁰

Cuando la solución ácida del CrO_3 , se trató con H_2O_2 , apareció rápidamente un color azul intenso; formándose Cr^{3+} . Por lo tanto la reacción global es:



Debido a que se tiene Cr^{3+} en presencia de moléculas de agua, éstas se coordinan para formar el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

En el pH que se trabaja (≈ 1) se asegura que la especie predominante es $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por lo cual en presencia de H_2O_2 todo el cromo se reduce a Cr^{3+} para dar lugar al monómero acua puro. Además de que no existen las condiciones adecuadas para la formación de polímeros.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región UV-visible, que concuerda con el informado en la literatura.²⁷

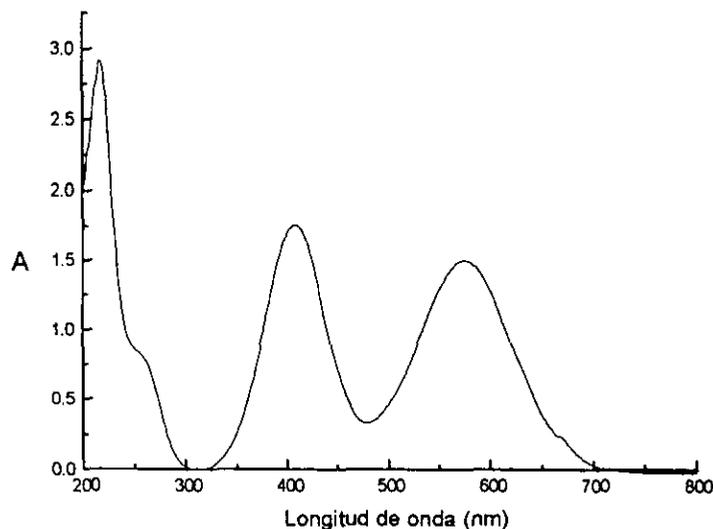


Fig. 5.1. Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 0.09814 \text{ M}$ en HClO_4 2.0 M.

Se han asignado tres transiciones en el espectro electrónico de absorción en la región UV-visible.¹⁰ De acuerdo a lo esperado para un compuesto octaédrico de $\text{Cr}(\text{III})$ (d^3). El compuesto es paramagnético, con un valor de μ_{ef} acorde a tres electrones desapareados.

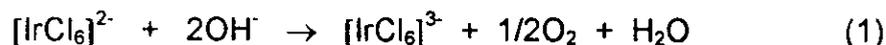
Tabla.5.1

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

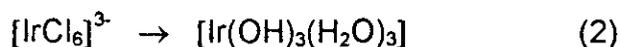
El análisis del contenido de Cr(III) se realizó por Absorción atómica.

5.1.1.2. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Al realizar la síntesis del hexaacuairidio(III), $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se usó como reactivo hexacloroiridato(IV) de sodio, en NaOH 0.1 M, en pocos minutos el Ir(IV) es reducido espontáneamente por H_2O al estado de oxidación (III) con desprendimiento de O_2 , como muestra la ecuación (1).



De 3-4 horas se calienta dicha disolución y posteriormente se agrega ácido ascórbico cuando aparece el primer tinte azul (para evitar la oxidación), que indica la presencia de Ir(IV);⁴ se lleva el pH a 8.0 con HClO_4 , con objeto de precipitar el hidróxido, de color amarillo. Ec (2)



Se redisuelve el precipitado con HClO_4 , ec. (3).



La disolución resultante se purifica mediante cromatografía de intercambio iónico para separar la especie monomérica de oligómeros formados como subproductos de la reacción.

La dificultad para preparar Ir(III), estriba en el hecho de que tiene la configuración $5d^6$, por lo que resulta más inerte a la sustitución que el Rh(III) $4d^6$ y además de que es sensible a la oxidación. El procedimiento descrito se basa en la observación de que los enlaces Ir-Cl en $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ son marcadamente labilizados en medio alcalino.⁶¹

El espectro de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, muestra las bandas de absorción en 265 nm y 310 nm. En este espectro de un complejo octaédrico, las bandas d-d mencionadas pueden ser asignadas a dos transiciones permitidas por spin (${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$) y una banda de transferencia de carga a mayor energía.

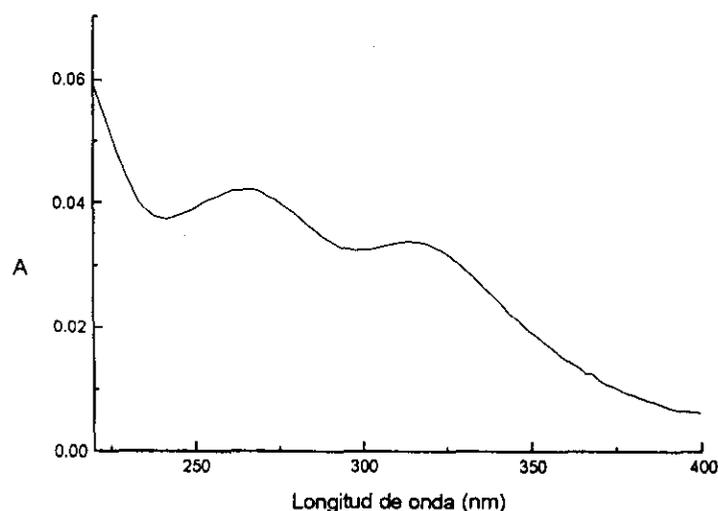


Fig. 5.2. Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible del $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 2.1281 \times 10^{-3} \text{ M}$ en HClO_4 2.0 M

La configuración electrónica del Ir(III) es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^0$. Las longitudes de onda a las que se presentan los máximos de absorción son, 265 y 310 nm, corresponden al color violeta absorbido y el color amarillo es el observado, el compuesto no presenta electrones desapareados por lo cual es diamagnético. El

espectro de absorción del compuesto preparado corresponde exactamente al informado para el ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.⁷

5.1.1.3. Análisis de la solución del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

El análisis para el ion hexaacuairidio(III) fue espectrofotométrico basado en la conversión del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{IrCl}_6]^{2-}$,⁶² para lo cual se llevó a cabo una digestión con HClO_4 concentrado, durante dos horas.

Una vez que se realizó la digestión para oxidar el Ir(III) a Ir(IV), la solución adquirió una coloración rosa fuerte, posteriormente la solución se calentó a 60 °C con una solución de HClO_4 1.15 M - NaCl 1.10 M durante 10 hrs; ésto para inducir la sustitución de las moléculas de H_2O por Cl^- y generar el hexacloroiridato(IV).

En este proceso se puede observar la sustitución de las moléculas de agua por Cl^- produciéndose un cambio en la coloración de la solución. (Fig.5.3.)

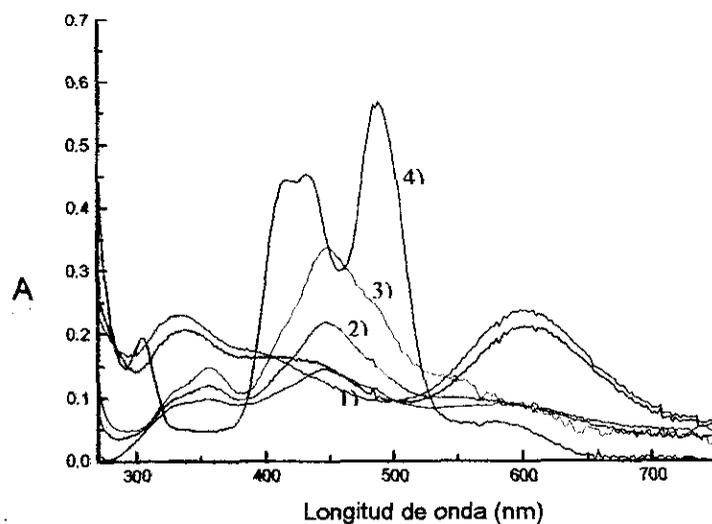


Fig.5.3. Espectro de absorción electrónica UV-visible del seguimiento de la cuantificación de iridio en $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en HClO_4 . 1) 2 h, 2) 5 h, 3) 7 h y 4) 10 h.

La secuencia de colores observados durante los procesos de sustitución es: rosa, morado, azul marino, verde esmeralda, verde olivo, amarillo y naranja rojizo, que se refiere al proceso de sustitución por pasos de los ligandos agua por cloro.

Posteriormente la solución resultante se calienta a ebullición durante 1h para eliminar el cloro remanente.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región UV-visible, que muestra las bandas características del ion $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

Los máximos de absorción en 578 nm, 486 nm y 424 nm; corresponden a los colores azul y verde absorbidos, naranja - rojo observados.

El espectro corrobora que el desarrollo del análisis fue óptimo ya que los máximos obtenidos en el espectro de la solución analizada son los mismos que los del espectro del $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

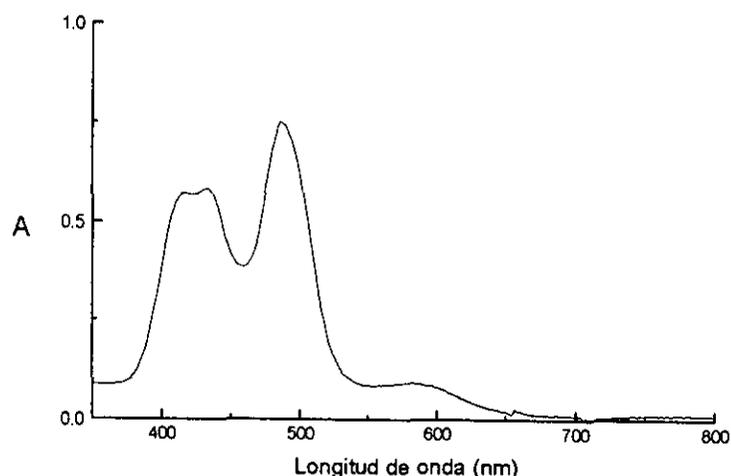


Fig. 5.4. Espectro de absorción electrónica UV-visible del producto de oxidación de Ir(III).

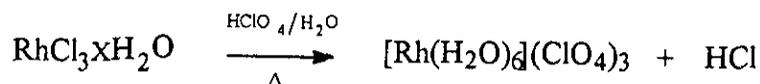
Al realizar el análisis para obtener el coeficiente de extinción molar de la sal de $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, se debe tener precaución de que la sustitución de las moléculas de H_2O por Cl^- sea completa ya que se puede tener mezcla de $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ y $[\text{Ir}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]^-$, lo cual daría un valor erróneo del coeficiente de extinción molar. Este problema se puede presentar cuando no se tiene el conocimiento del contenido de agua en la sal o cuando la sal ha sufrido cambios debido a calentamiento o almacenaje.⁶³

Por lo tanto, una vez que se sabe el coeficiente de extinción molar en 486 nm ($4075 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$)⁶⁴ y se tienen valores de absorbancia para las longitudes de

onda máximas de la solución analizada se puede calcular la concentración del problema usando la ecuación de Lambert y Beer.

5.1.1.4. Síntesis del ion $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$.

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.² La reacción es la siguiente:



En el transcurso de la reacción se forma un precipitado café-rojizo, sin embargo al continuar el calentamiento el precipitado desaparece totalmente. Se obtuvieron cristales del catión hexaacuarodio(III), los cuales son amarillos, se filtraron y redisolvieron con $HClO_4$ concentrado. El compuesto se purificó por cromatografía de intercambio iónico y se eluyó con $HClO_4$ 2.0 M.

El espectro electrónico de absorción en la región UV-visible para el monómero hexaacua, fue comparado con el informado en la literatura.²

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

Tabla 5.3. Transiciones asignadas del compuesto $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$.

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Transiciones
396	47	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$
308	55	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$

Se puede observar que el proceso de síntesis para cada una de las especies monoméricas acuosas de Cr(III), Rh(III) e Ir(III) depende de la inercia de cada

metal, es decir; el Cr(III) es el que presenta la menor inercia y el proceso de síntesis se realiza en medio ácido con tiempo de reacción de 20 min, y se obtiene puro. Para la síntesis del ion acuoso de Rh(III) el proceso es más complicado que el del ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, esto debido precisamente a que el Rh(III) es más inerte que el Cr(III), por lo cual se necesita de un tiempo de reacción mayor (4 h), en ácido perclórico concentrado y calentando a ebullición para así realizar la reacción de sustitución, además en este caso ya se tuvo que usar cromatografía de intercambio iónico para purificar el producto. Pero la síntesis más complicada es la del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, debido a que el Ir(III) es el más inerte de los tres metales, además de que fácilmente se oxida, lo cual no permite que la síntesis se pueda realizar directamente calentando en medio ácido ya que en estas condiciones se favorece la oxidación, mientras que en medio básico se labilizan los enlaces Ir-Cl y permiten la sustitución por moléculas de H_2O .

5.2 Síntesis de las especies hidrolíticas dinucleares heterometálicas.

5.2.1. Síntesis de la especie dinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

Con objeto de encontrar las condiciones adecuadas para obtener el dímero hidrolítico se realizaron cuatro experimentos en los cuales se variaron los parámetros: tiempo de reacción, temperatura y pH. Se encontró que las condiciones de reacción óptimas son las siguientes:

Temperatura 0° C, tiempo de reacción 15 min.

Compuesto	[C](mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	13	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12ml

El seguimiento de la reacción se hizo por espectroscopía electrónica de absorción en el UV-visible. Figura 5.5

En medio básico se desprotonan moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos, y los grupos OH⁻ coordinados hacen más lábiles a las especies de los iones inertes.^{49,65} De esta forma se facilita la formación de la especie dinuclear; sin embargo, se debe mantener una temperatura de 0 °C, que controla la velocidad de la reacción, impidiendo la formación de oligómeros; es decir en la formación de la especie dinuclear tanto el pH como la temperatura tienen un papel importante.

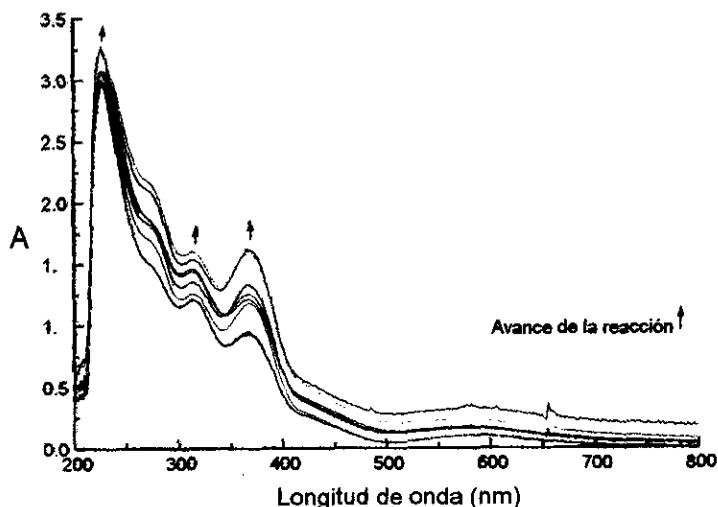


Fig.5.5. Seguimiento de la reacción de síntesis del dímero Ir-Cr por UV-visible a pH de 13.

El tiempo de reacción se eligió al hacer el seguimiento de la reacción, ya que una vez que desaparecen las bandas de absorción de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se genera un nuevo espectro que no varía durante 15 min, se concluye entonces que la reacción ha terminado. Se evita una reacción posterior mediante la adición de ácido perclórico 4.0 M para llevar la solución a un pH = 2. Esto se debe a que al bajar el pH se protonan las moléculas de OH⁻ terminales para generar las moléculas de agua, evitando así la formación de oligómeros.

La solución de la nueva especie es de color verde, y cabe la pregunta de que si es realmente un nuevo compuesto o únicamente la mezcla de las soluciones de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (azul-violáceo) con $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (amarillo), que también darían como resultado una solución verde.

Para verificar ésto, se comparó el espectro del nuevo compuesto (Fig. 5.7), con la suma de los espectros de los monómeros en las mismas concentraciones (Fig.5.6).

Se hizo otro experimento en que se cargaron $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en una columna de intercambio iónico, al eluirlo con HClO_4 2.0 M, se separaron dos fracciones una azul-violácea y una amarilla. El mismo experimento cargando $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ produjo una sola fracción verde.

El procedimiento de cargar el nuevo compuesto en la columna de intercambio iónico debe hacerse lentamente para permitir que se equilibre el compuesto en la resina; lo cual tarda un día.

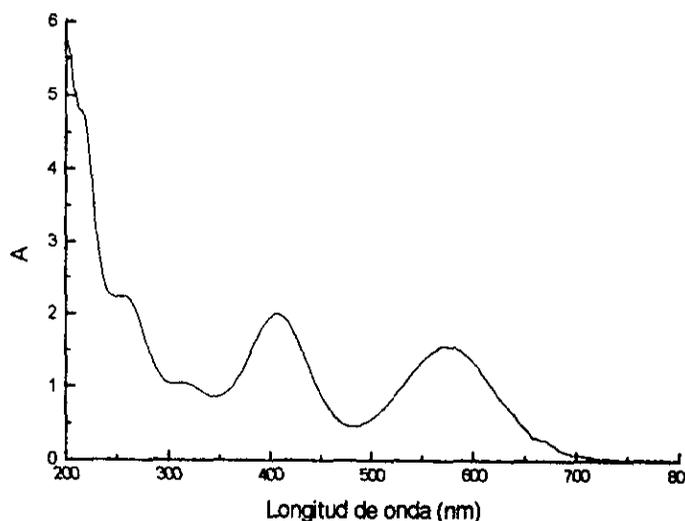


Fig.5.6. Suma de los espectros electrónicos de absorción de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en la misma concentración, 2.1281×10^{-3} M.

Una vez que se aísla el compuesto puro se obtiene el espectro electrónico de absorción en la región de UV-visible.

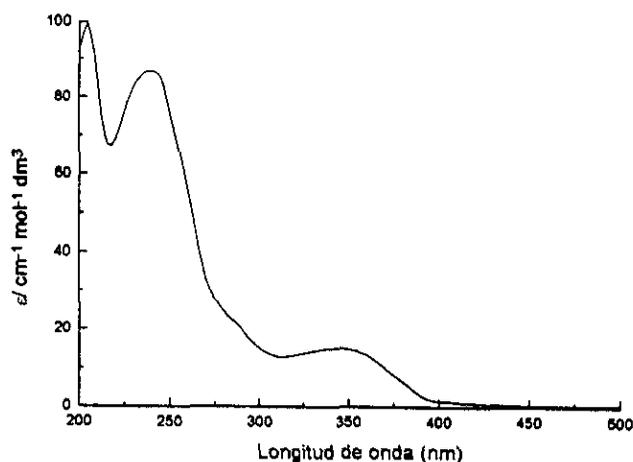


Fig.5.7. Espectro de absorción electrónica UV-visible del $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ en HClO_4 2.0 M.

Las longitudes de onda de los máximos de absorción son: 210 nm, 244 nm ($\epsilon = 94 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 346 nm ($\epsilon = 15.2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 418 nm ($\epsilon = 1.12 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), las cuales corresponden a las bandas de absorción esperadas para cromo e iridio. Estas bandas pueden ser asignadas a transferencia de carga $\text{M} \leftarrow \text{OH}$, ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ (Ir), ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ (Ir)⁴ y ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (Cr),¹⁰ respectivamente.⁶⁶

Para asegurarnos que el espectro del compuesto sintetizado tampoco correspondía a aquel de la suma de los dímeros de iridio y cromo se realizó la suma de los espectros electrónicos de absorción de ambos dímeros.

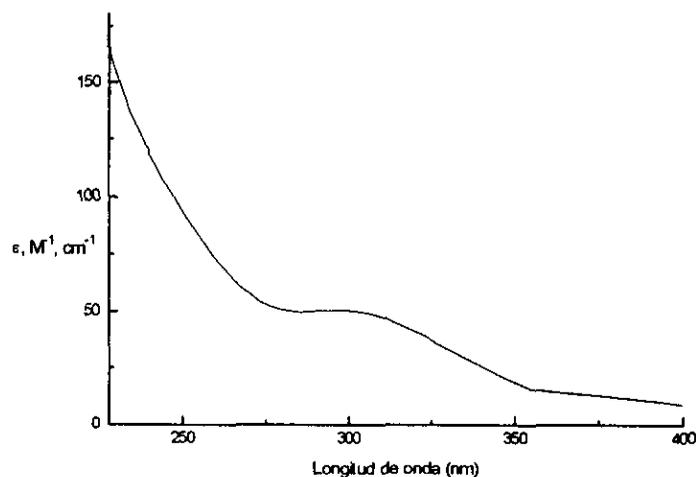


Fig.5.8. Espectro de absorción electrónica UV-visible de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

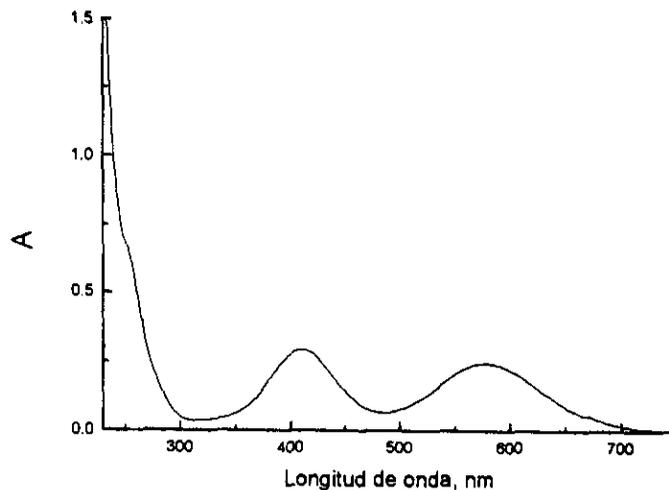


Fig.5.9. Espectro de absorción electrónica UV-visible del $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ M}$

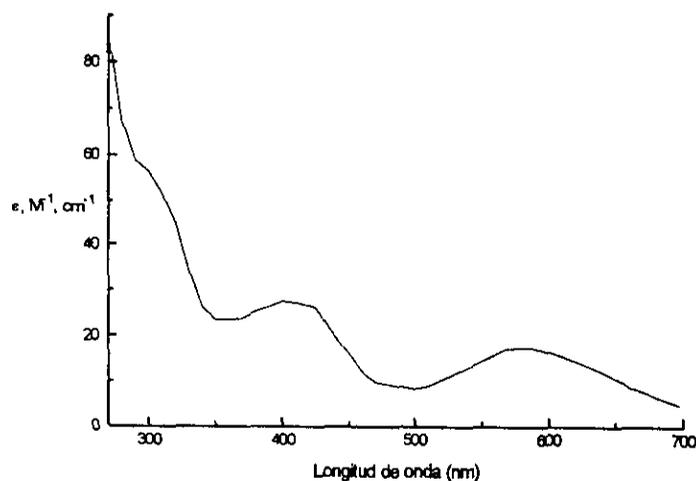


Fig.5.10. Suma de los espectros electrónicos de absorción de las especies dinucleares homometálicas de iridio y cromo.

Como se puede observar el espectro electrónico de absorción del compuesto sintetizado es muy diferente a los espectros de los dímeros de cada metal así como a la suma de los espectros de dichos dímeros.

Se realizó un análisis espectrofotométrico como el que se desarrolló para el ion monomérico $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Esto es; se hizo una digestión con ácido perclórico concentrado durante 2:30 hrs y posteriormente se calentó la solución resultante a

60 °C con solución de NaCl y HClO₄ durante 10 hrs, después se mantuvo en ebullición durante 1 h. Posteriormente se obtuvo el espectro electrónico de absorción, el cual resultó ser exactamente igual al del nuevo compuesto en estudio; por lo tanto se puede concluir que la especie sintetizada es muy estable ya que no se logró romper los enlaces puentes entre los átomos metálicos centrales. Debido a que no se pudo hacer el análisis espectrofotométricamente se realizó el estudio por ICP.

5.2.1.1. Determinación de la relación molar en el nuevo compuesto mediante análisis de ICP (Plasma Inductivamente Acoplado).

Es posible conocer la concentración de metales en una solución utilizando un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) que proporciona esta información en base a espectros de emisión. Para obtener la información se preparan curvas estándar de cada metal.

El análisis de iridio se realizó a dos longitudes de onda 212.681 nm y 263.971 nm a las cuales la interferencia del cromo es mínima y para el cromo el análisis fue a 357.869 nm.

Se prepararon curvas de calibración para cada longitud de onda con un estándar bajo de 1 ppm y un estándar alto de 20 ppm, posteriormente se graficaron los datos obtenidos y se realizó la regresión lineal de cada curva estándar para calcular la concentración de cada metal usando la ecuación de una línea recta.

La relación de concentraciones resultante de los metales es: 1.0498 lo cual comprueba que la estequiometría en el compuesto de Cr:Ir es 1:1, por lo que el compuesto sintetizado forma especies en las cuales la relación molar entre iridio y cromo es uno, es decir; que se tiene un compuesto con un átomo de Ir y uno de Cr.

5.2.1.2. Determinación de la carga de la especie.

- Análisis Cualitativo.

Lo que se observó en la determinación cualitativa, fue que el dímero hidrolítico de cromo con carga 4+ desplazó a la especie dinuclear de cromo-iridio. Se observó que conforme se cargaba la solución del dímero de cromo en la columna que previamente se había saturado con solución de la especie dinuclear de Cr-Ir, se obtuvieron espectros electrónicos de absorbancia UV-visible que corresponden exactamente al de la especie dinuclear.

Por lo cual se considera que realmente el compuesto sintetizado presenta una carga menor o igual a 4+ ya que fue desplazado por una solución de un dímero que presenta la misma carga, pero de mayor concentración.

- Análisis Cuantitativo.

Se realizó con resina de intercambio iónico Dowex 50W X2. El estudio se basa en la cuantificación de H^+ desplazados de la resina de intercambio iónico al cargar la especie dinuclear sintetizada.

Se realizaron las siguientes valoraciones para cuantificar H^+ :

Con la primer valoración se calcula la cantidad de moles de H^+ iniciales en la solución que contiene el compuesto estudiado, $moles(H^+_{in})$.

Con la segunda valoración se obtiene el valor de los moles de H^+ eluidos, es decir; la cantidad de moles de H^+ en la solución más la cantidad de moles de H^+ desplazados de la resina por el dímero, $moles(H^+_{el})$.

Así la cantidad de moles de H^+ de la resina que fueron desplazados, pueden calcularse de la siguiente manera: $moles(H^+_{des}) = moles(H^+_{el}) - moles(H^+_{in})$.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Primera valoración.

Se valoraron los moles de (H^+_{in}) usando 1 mL de la solución de Ir-Cr con 10.8 mL de NaOH 0.02231 M

Segunda valoración.

Se valoró 1 mL de la solución de Ir-Cr que salió al cargar la resina con 11.9 mL de NaOH 0.02231 M.

La concentración del dímero en la solución es 6.7×10^{-3} M

Los datos anteriores sirven para calcular la carga de la especie, de la siguiente manera.

Realizando los cálculos se obtiene que:

moles (H^+_{in}) = 240.9

moles (H^+_{el}) = 265.5

moles (H^+_{des}) = 24.6 M

Carga de la especie = moles (H^+_{des})/moles[Cr-Ir] = 24.6 moles / 6.7 moles = 3.67

Como se puede observar el resultado obtenido nos indica que la carga de la especie es 4+, ya que no puede existir una carga fraccionaria.

5.2.1.3. Determinación del Momento Magnético.

Evans⁶⁷ ha informado un método para determinar la susceptibilidad magnética de sustancias en solución por resonancia magnética nuclear. Se ha encontrado que las sustancias paramagnéticas causan un desplazamiento de las señales de resonancia de protón de moléculas de acetona en solución.

El desplazamiento de una señal en el espectro de resonancia de protón de una molécula, depende de la susceptibilidad de las moléculas del medio en el cual está situada la molécula de la sustancia inerte. Para la solución acuosa de sustancias paramagnéticas se incorpora cerca del 2% de acetona como una sustancia inerte de referencia, y un capilar conteniendo la misma concentración de acetona, que se coloca en el tubo de resonancia magnética nuclear y que gira

durante la medición. Se obtienen dos señales de resonancia de los protones de la acetona una de cada solución.

La siguiente ecuación (1) puede ser usada para calcular la susceptibilidad molar, χ , del compuesto en solución:

$$\chi = (3\Delta f/2\pi f m) + \chi_0 \quad (1)$$

donde Δf es la separación de frecuencia de las dos señales en Hz., f es la frecuencia a la cual se realiza el estudio de resonancia en Hz., m es la masa de la sustancia contenida en 1 mL de la solución, χ_0 es la susceptibilidad específica de la acetona.

La resonancia se realizó a 300 MHz. La señal de protón para la acetona se obtuvo en 610.9782 Hz y para la solución de acetona que contenía el compuesto de coordinación apareció en 385.8019 Hz, por lo tanto $\Delta f = 225.17$ Hz.

La susceptibilidad específica de la acetona se obtuvo usando las constantes de Pascal, por lo tanto, $\chi_0 = 1.8 \times 10^{-6}$, $m = 2.216 \times 10^{-3}$ g., $f = 300 \times 10^6$ Hz.

Sustituyendo en la ecuación (1) para obtener la susceptibilidad molar del compuesto, se tiene:

$$\chi = [3(225.17 \text{ Hz})/2(3.14159)(300 \times 10^6)(0.002216)] + (-1.8 \times 10^{-6})$$

$$\chi = 1.59 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

El valor debido al diamagnetismo de la molécula es -1.44×10^{-4} . Por lo tanto, se obtiene la susceptibilidad molar corregida:

$$\chi_{\text{corregida}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Posteriormente se obtiene el momento magnético efectivo.

$$\mu_{\text{ef.}} = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{corr}}(\text{P.M}) T(^{\circ}\text{K})}$$

donde: T es la temperatura a la cual la medición se llevó a cabo y P.M. = 422.2 g/mol.

Sustituyendo, se tiene:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ef.}} &= 2.84 \sqrt{(1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol})(422.2 \text{ g/mol})(293.15 \text{ K})} \\ \mu_{\text{ef.}} &= 3.86 \text{ MB} \end{aligned}$$

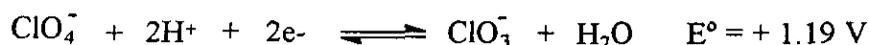
El valor obtenido está de acuerdo con el valor esperado para Cr(III) (3.7-3.8 MB) con tres electrones desapareados.

Conjuntando los resultados obtenidos podemos decir que se encuentran todas las evidencias de que se obtuvo una nueva especie dinuclear heterometálica:

- 1) La relación Cr-Ir es 1:1.
- 2) Se eluye como una sola fracción de una columna de intercambio iónico.
- 3) La carga de la especie es 4+.
- 4) Espectroscópica: Se obtiene un nuevo espectro electrónico que corresponde a una nueva especie en el que se asignaron las transiciones para Ir(III) octaédrico, Cr(III) octaédrico y transferencia de carga $M \leftarrow ^-OH$.
- 5) $\mu_{\text{eff}} = 3.8 \text{ MB}$, correspondiente a tres electrones desapareados para Cr(III).

Posteriormente se realizó la síntesis de la especie dinuclear hidrolítica pero usando ác.p-toluensulfónico, CCl_3COOH y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en lugar de HClO_4 , en las mismas condiciones que este último ácido, debido a que se observó que los percloratos inducen la oxidación del Ir(III) a Ir(IV) en presencia de vestigios de metales como Pd.

El potencial redox de perclorato es:



Como se puede ver del potencial redox el perclorato es un buen agente oxidante, considerando el potencial redox para Ir(III)/Ir(IV):



se concluye que el perclorato induce la oxidación del Ir(III) y este proceso es mayor si además se encuentran presentes en la reacción trazas de metales que sirven de catalizadores a dicha oxidación.

Se encontró que se requieren ácidos muy fuertes para llevar a cabo la reacción por lo que el ác. p-toluensulfónico y el CCl_3COOH , no son adecuados para obtener $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Sin embargo, el $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ evita que la oxidación del Ir(III) sea promovida y además es un ácido lo suficientemente fuerte como para obtener la especie dinuclear hidrolítica heterometálica.

El espectro de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M se muestra en la figura 5.11.

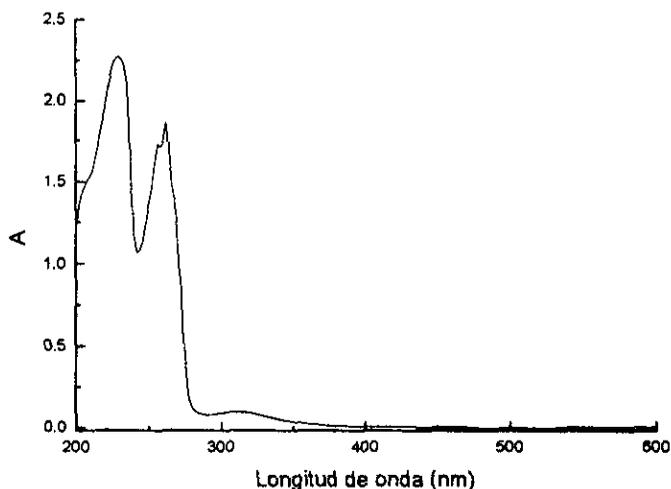


Fig.5.11. Espectro de absorción electrónica UV-visible de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ 5×10^{-4} M en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M.

5.3. Síntesis de la especie dinuclear $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Rh(H_2O)_4]^{4+}$.

La síntesis de esta especie se llevó a cabo conforme al procedimiento informado en la literatura.¹² El compuesto resultante presentó una coloración verde esmeralda, y fue purificado mediante cromatografía de intercambio iónico utilizando resina Sephadex SP C-25, forma H^+ . Se recolectaron cinco fracciones. Las tres primeras fracciones 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 ($pH=13$), algunas de las moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos son desprotonadas, formando grupos OH^- , lo que hace lábiles a estos cationes.^{13,49} 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 $0^\circ C$, se reduce la formación de especies oligoméricas. El curso de la reacción se siguió mediante espectrometría 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 las especies es instantánea, siendo innecesario un tiempo de reacción mayor a 5 minutos.

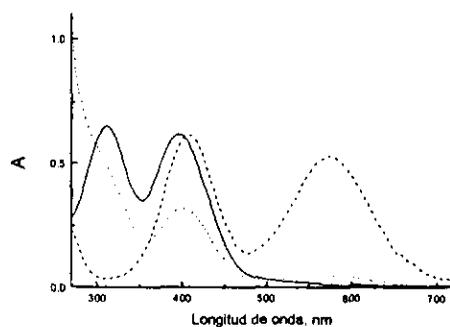


Fig.5.13. Espectro de absorción electrónica UV-visible de las especies: $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ (---), $[Rh(OH_2)_6]^{3+}$ (—), $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Rh(OH_2)_4]^{4+}$ (...) en $HClO_4$ 2.0 M, $T=25^\circ C$.

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. Posteriormente se comparó el espectro de la especie obtenida, con el informado en la literatura.⁶⁴

El espectro electrónico presenta dos bandas de absorción en 572 nm, 400 nm y un hombro en 308 nm, además de una banda intensa en 254 nm. Estas bandas pueden ser asignadas a transiciones ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (Cr), ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (Cr) y ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (Rh), ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (Rh) y a transferencia de carga $M \leftarrow OH^-$, respectivamente.⁶⁸

Se determinó la carga del compuesto que resultó ser 4+, la cual concuerda con la estructura propuesta para la especie dinuclear sintetizada:

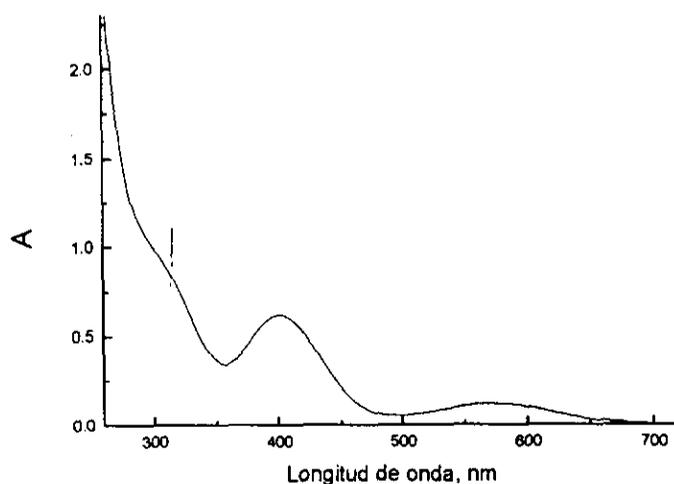
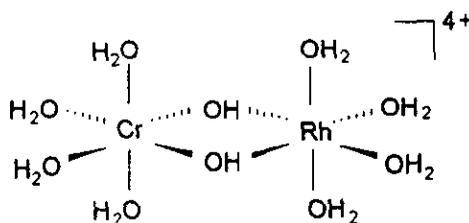


Fig.5.14. Espectro electrónico del dímero $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Rh(OH_2)_4]^{4+}$ en $HClO_4$ 2.0 M, $T=25^\circ C$.

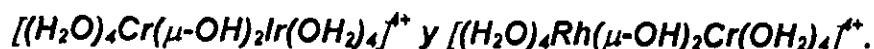


En la estructura anterior el estado de oxidación de los centros metálicos es 3+, con dos grupos hidroxilo puente los cuales contribuyen con carga (1-), cada uno de ellos para dar un compuesto con carga neta 4+.

Por otra parte, la naturaleza del compuesto está corroborada por la determinación de su estructura mediante difracción de Rayos-X de monocristal.¹²

5.4. Sección Experimental.

5.4.1. Síntesis y caracterización de



Se realizó la síntesis de los compuestos de coordinación, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que se utilizaron como materias primas para la síntesis de los dímeros hidrolíticos de cromo-iridio y rodio-cromo.

5.4.2. Síntesis de la solución acuosa de hexaacuacromo(III).

Se sintetizó el ion hexaacuacromo(III) en solución acuosa de HClO_4 1.0 M, mediante la reacción de CrO_3 (0.9971 g ; 9.9714 mmol) con solución de H_2O_2 al 30% (7.8 mL) en solución acuosa de HClO_4 1.0 M (92.1 mL). Se calentó la solución a 50 °C en baño de agua durante 20 minutos con objeto de favorecer la reacción de reducción del cromo(VI) y eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno. Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible y se comparó con el informado en la literatura.²⁴

Para obtener hexaacuacromo(III) en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M, una vez que se sintetizó el compuesto en ácido perclórico, el complejo se carga en una resina de intercambio iónico Dowex 50W X2 y se eluye con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M. El espectro UV-visible es igual que el espectro en HClO_4 .

5.4.3. Determinación de la concentración de cromo.

Posteriormente se realizó el análisis de cromo en la solución mediante espectrometría de absorción atómica, para lo cual se preparó una curva estándar de cromo, en que las soluciones contenían 5.0 ppm, 3.0 ppm y 1.0 ppm de cromo,

en HNO_3 1.0 M. Se hicieron diluciones de la muestra por analizar de forma que la lectura que daba el equipo fuera intermedia entre las de las tres soluciones.

La concentración de la solución fue de 0.09814 M.

5.4.4. Síntesis de la solución acuosa de hexaacuairidio(III).

Se disuelve 1g (2.4678 mmol) de hexacloroiridato(IV) de sodio en 600 mL de una solución acuosa \approx 0.1M de NaOH, se observan cambios de color en la solución de rojo a verde en unos minutos. La solución se mantiene a una temperatura de 35 °C durante 4 horas mediante un baño termostático. El cambio gradual de coloración de verde a amarillo claro es indicativo de la completa sustitución de Cl^- por OH^- . Cuando se observa la aparición del primer tinte azul, se adicionan 200 mg de ácido ascórbico para evitar la oxidación de Ir(III) a Ir(IV). Se enfría la solución a temperatura ambiental y se adiciona ácido perclórico 2.0 M hasta tener un pH de 8. Se centrifuga el precipitado de $[\text{Ir}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (color amarillo). Se redisuelve en ácido perclórico 1.0 M y se purifica mediante cromatografía de intercambio iónico empleando la resina catiónica Dowex 50W X2.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible y se comparó con el informado en la literatura.⁷

5.4.5. Determinación de la concentración de iridio.

Se analizó el contenido de iridio en la muestra espectrofotométricamente. Se toma una alícuota de la solución de iridio (se calcula que contenga aproximadamente 5 mg (0.0260 mmol de iridio) y se oxida a iridio(IV) mediante su digestión con 20 mL de ácido perclórico concentrado, por un periodo de 2 h. Durante este tiempo, se agrega más ácido perclórico para mantener el volumen constante. La solución se concentra a un volumen final de 6 mL. Posteriormente se lleva a un volumen de 50 mL con solución de HClO_4 1.15 M - NaCl 1.10 M. Se tapa el matraz y se mantiene a 60 °C durante 10 horas. Después de este lapso, la solución resultante,

que se encuentra en un matraz bola, se calienta a ebullición durante una hora, tapado con vidrio de reloj para que se desprenda el cloro formado como subproducto de la reacción. Se obtiene el espectro de absorción y se determina la concentración de la solución utilizando el coeficiente de extinción molar en 486 nm ($\epsilon = 4075 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$).⁶⁴

La concentración de la solución de hexaacuairidio(III) es $2.1281 \times 10^{-3} \text{ M}$.

5.4.6. Síntesis de la solución acuosa de hexaacuarodio(III).

La síntesis se llevó a cabo mediante mezclado $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1 g, $4.48 \times 10^{-3} \text{ mol}$) disuelto en 10 mL de agua destilada con 15 mL de ácido perclórico (70%). La mezcla de reacción se calentó a ebullición por dos horas; se concentro 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 durante 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 redisuelve en 20 mL de ácido perclórico 2.0 M.¹¹

El compuesto obtenido se purificó mediante cromatografía de intercambio iónico empleando resina catiónica Dowex 50W X2.

Se obtuvo el espectro electrónico en la región ultravioleta-visible del compuesto obtenido y se comparó con el informado en la literatura.²

5.4.7. Determinación de la concentración de rodio.

La concentración de rodio en el complejo se analizó espectrofotométricamente en base a su reacción con una solución 1.0 M de SnCl_2 en ácido clorhídrico concentrado, produciéndose una solución color rosa-vino; se determina su absorbancia en 475 nm. El color característico aparece lentamente a temperatura ambiente, sin embargo al calentar la mezcla de reacción a ebullición, el color se desarrolla en aproximadamente 15 min.

Procedimiento de estandarización: A una alícuota de solución estándar de rodio de concentración conocida se le adicionaron 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y 10 mL de una solución 1.0 M de cloruro de estaño(II), esta solución se diluyó con agua a aproximadamente 30 mL, calentándose a ebullición por aproximadamente 15 min. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se adicionan 10 mL más de cloruro de estaño(II) 1.0 M, 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 en 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° C en una estufa de vacío durante dos horas.

El coeficiente de extinción molar en 475 nm es de $\epsilon=3139.56 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (promedio de tres mediciones).⁶⁸

5.4.8. Síntesis de la solución de la especie dinuclear de Cr-Cr.

Se sintetizó el dímero hidrolítico de cromo, a partir de cloruro de cromo(II) (0.246 g, 2.0 mmol) que se disolvió en ácido perclórico 2.0 M (100 mL). Tanto el cloruro

de cromo(II) como el ácido perclórico se desgasificaron en línea de vacío bajo atmósfera inerte de nitrógeno antes de llevar a cabo la reacción.

Se trasvasó el ácido perclórico en el matraz que se encontraba el cloruro de cromo(II), mediante la técnica de Schlenck, una vez que se realizó la mezcla se permitió la entrada de oxígeno.

La formación del dímero es directa obteniéndose una solución azul-verdosa. Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en el UV-visible y se comparó con el informado en la literatura.²⁷

5.4.9. Síntesis de la especie hidrolítica de Cr-Ir.

Se realizaron 4 experimentos en los que se variaron los siguientes parámetros: tiempo de reacción, temperatura y pH.

Experimento 1.

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	13	5 mL	0	4 h
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	0	4 h

Experimento 2

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	11	5 mL	0	1 h
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	0	1 h

Experimento 3

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	13	5 mL	0	15 min
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	0	15 min

Experimento 4

Compuesto	[C] _o (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	13	5 mL	-5	30 min
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	-5	30 min

Las condiciones óptimas fueron las del experimento 3. A 5 mL de la solución de hexaacuairidio(III) (6.5075×10^{-3} M) en HClO₄ o CF₃SO₃H 2.0 M, se le adicionó una solución saturada de NaOH, hasta que el pH fue de 13.

La solución se mantuvo a 0 °C durante todo el tiempo de reacción. Se adicionó 0.33 mL de la solución de hexaacuacromo(III) (0.0987 M) con agitación constante, el tiempo de reacción fue 15 min. Posterior al tiempo de reacción se le adicionó HClO₄ o CF₃SO₃H 4.0 M hasta llegar a un pH de 2 para detener la reacción.

El curso de la reacción se siguió espectrofotométricamente.

En todos los experimentos la solución resultante se purificó por cromatografía de intercambio iónico utilizando una resina Dowex 50W X2.

5.4.10. Cromatografía de intercambio catiónico.

5.4.10.1. Preparación de la resina de intercambio iónico.

Se utilizó una resina de intercambio catiónico para la purificación de los iones acua, Dowex 50W X2.

La resina Dowex 50W X2 se activa mediante la adición de HCl o HNO₃ ≈ 2 M. Se prepara una suspensión de la resina en agua y ya hinchada se carga a la columna (1.5 cm de diámetro interno y longitud aproximada de 10 cm). Después de activar la resina al pasar ≈ 20 mL de la solución ácida, se lava abundantemente con agua destilada, hasta que el pH del agua con que se lavó la resina es igual al del agua destilada ≈ 5.0.

5.4.10.2. Purificación de la solución de hexaacuairidio(III).

Se carga la solución de iridio(III) ($\text{pH} \approx 3$) en la resina Dowex 50W X2 en forma ácida (1.5 cm de diámetro y 10 cm de longitud). La elución se llevó a cabo con HClO_4 o $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M. Se tomaron fracciones de aproximadamente 10 mL y se verificó el espectro de cada una de ellas en la región del ultravioleta. Se reunieron las fracciones cuyo espectro corresponde al del compuesto deseado y se descartaron las demás.

5.4.10.3. Purificación de la solución del dímero hidrolítico de Cr-Ir.

Para la purificación de la solución del dímero hidrolítico de Cr-Ir también se usó la resina de intercambio catiónico Dowex 50W X2.

La solución ($\text{pH} \approx 3$) se cargó en la resina en forma ácida, (1.5 cm de diámetro y 10 cm de longitud) teniendo un pH de 3. La elución se llevó a cabo con HClO_4 o $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M. Se tomaron fracciones de aproximadamente 10 mL y se verificó el espectro de cada uno de ellas en la región del ultravioleta.

Se reunieron las fracciones que presentaron el espectro característico.

La recolección de fracciones se hizo lentamente, es decir se tomaba una fracción al día (para que la solución fuera más concentrada).

5.4.11. Análisis de la especie dinuclear de Cr-Ir.

5.4.11.1. Determinación de la concentración de iridio y cromo en la especie dinuclear.

Dicho análisis se llevó a cabo utilizando un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). La técnica se basa en espectros de emisión.

Se realizó una nueva síntesis del dímero hidrolítico, pero la elución de la resina se llevó a cabo con HNO_3 2.0 M (debido a que no se puede usar ácido perclórico en el equipo de ICP).

Para realizar el análisis se requiere de curvas de calibración con soluciones estándar y efectuar lecturas en longitudes de onda en las cuales la interferencia entre los metales sea la mínima posible. Las soluciones estándar para el estudio por ICP de Ir y Cr se hacen con hexacloroiridato(IV) de sodio y solución ácida de Cr^o respectivamente. Se prepararon soluciones estándar de la mezcla de los metales para hacer la corrección de interferencia de cada metal en las curvas estándar correspondientes. Para realizar la lectura de la muestra ésta se diluyó con agua destilada para tener HNO₃ al 1% (ya que el compuesto se tiene en HNO₃ 2.0 M).

Análisis del dímero hidrolítico de iridio-cromo.

Datos para curva estándar de cada longitud de onda.

Metal	Longitud de onda	Estándar bajo 1ppm lectura del equipo	Estándar alto 20 ppm lectura del equipo
Iridio	212.681 nm	9.6619	162.6046
Iridio	263.971 nm	11.2459	158.8449
Cromo	357.869 nm	106.189	1797.489

Datos obtenidos del análisis del compuesto.

Metal	Longitud de onda	Lectura
Iridio	212.681 nm	35.2313
Iridio	263.971 nm	37.234
Cromo	357.869 nm	120.089

Realizando la regresión lineal para cada curva estándar y posteriormente usando la ecuación de una línea recta se obtiene la concentración de cada metal en el compuesto en partes por millón.

-
- Cálculos para la concentración de Ir en el problema.

Longitud de onda 212.681 nm. Regresión lineal.

Datos a graficar.

0	0
1	9.6619
20	162.6046

$$b = 0.7638249$$

$$m = 8.0940488$$

$$r^2 = 0.999926$$

Cálculo para la concentración usando la ecuación para una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$y = 35.2313$$

$$\text{conc.} = 4.2583725 \text{ ppm}$$

Longitud de onda 263.971 nm. Regresión lineal.

Datos a graficar

0	0
1	11.2459
20	158.8449

$$b = 1.647492$$

$$m = 7.8642059$$

$$r^2 = 0.9996354$$

Cálculo para la concentración usando la ecuación para una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$y = 37.234$$

$$\text{conc.} = 4.5252386 \text{ ppm}$$

El promedio es: 4.391806 ppm

Concentración de Ir 0.02285 mmol/L

-
- Cálculos para la concentración de Cr.

Longitud de onda 357.869 nm. Regresión lineal.

Datos a graficar

0	0
1	106.89
20	1797.489

$$b = 8.4854449$$

$$m = 89.472508$$

$$r^2 = 0.9999253$$

Cálculo para la concentración usando la ecuación para una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$y = 120.089$$

$$\text{conc.} = 1.2473503 \text{ ppm}$$

Concentración de Cr 0.02398 mmol/L

5.4.11.2. Estudio de la carga de la especie Cr-Ir.

Dicho estudio también se llevó a cabo utilizando resina de intercambio iónico (Dowex 50W X2) .

- Estudio cualitativo.

Se saturaron 2 g de resina de intercambio iónico con el dímero hidrolítico de cromo-iridio, y se agregó la solución del dímero hidrolítico de cromo la cual se usó como eluyente. Se tomaron fracciones de 2 mL y se obtuvieron espectros electrónicos de absorción de la solución eluída para verificar que el dímero de cromo hubiera desplazado al dímero de Cr-Ir.

- Estudio cuantitativo

Se realizó con resina de intercambio iónico Dowex 50W X2. Este estudio se basa en la cuantificación de los H^+ desplazados por el compuesto sintetizado; es decir; si la especie sintetizada con la cual se carga la resina presenta una carga de 4+, cada molécula de la especie dinuclear se espera que desplace cuatro iones de H^+ . Para la determinación de la carga se realizó el siguiente experimento:

Se tituló 1 mL de una solución del dímero hidrolítico Cr-Ir con NaOH 0.02231 M, para saber la concentración de H^+ iniciales. Después se saturaron 0.5 g de resina (en la forma catiónica) con 150 mL de la solución valorada en que se habían valorado los H^+ iniciales, la concentración de la solución del dímero de Cr-Ir fue 6.7×10^{-3} M. Para saber si la resina se encontraba saturada se obtuvieron espectros en UV-visible de la solución que salía de la columna al cargar la resina y en el momento en que aparecían las bandas características del compuesto sintetizado se tenía a la resina saturada.

Se tomó 1 mL de la solución que se obtuvo al cargar la resina y se valoró con NaOH 0.02231 M. Los datos anteriores sirven para calcular la carga de la especie, de la siguiente manera:

La primera valoración nos da la cantidad de moles de H^+ iniciales en la solución que contiene el compuesto estudiado, $\text{moles}(H^+_{in})$.

La segunda valoración nos da el valor de los moles de H^+ eluidos, es decir; la cantidad de moles de H^+ en la solución más la cantidad de moles de H^+ desplazados de la resina por el dímero, $\text{moles}(H^+_{el})$.

Y como lo que queremos saber es la cantidad de moles de H^+ de la resina que fueron desplazados, se realiza la siguiente resta: $\text{moles}(H^+_{des}) = \text{moles}(H^+_{el}) - \text{moles}(H^+_{in})$.

Cada valoración se hizo por triplicado. Una vez que se sabe la cantidad de protones desplazados de la resina y se sabe la concentración de la solución del dímero se realiza la siguiente operación para saber la carga de la especie.

Carga de la especie $[Ir-Cr] = \text{moles}(H^+_{des}) / \text{moles}[Ir-Cr]$.

5.4.12. Estudio del momento magnético de la especie Cr-Ir.

El momento magnético de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ en HClO_4 2.0 M fue determinado por RMN ^1H usando el método de Evans.⁶⁷ Se utilizó acetona como referencia inerte. El valor obtenido es 3.86 MB, el cual está de acuerdo con el valor esperado para Cr(III) con tres electrones desapareados.

5.4.13. Síntesis de la solución de la especie dinuclear Cr-Rh.

El dímero se sintetizó a partir de la adición de una solución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (0.0987 M) en HClO_4 , pH=2 y 0 °C; a una solución de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (0.0987 M), pH=13 con NaOH 2.0 M. Durante la adición se mantuvo la solución del monómero de Rh en agitación vigorosa y en baño de hielo para mantener la temperatura de 0 °C. Al término de la adición, la solución resultante fue acidificada con HClO_4 2.0 M hasta pH=2 con el propósito de evitar la posible polimerización. El producto fue cargado en resina Sephadex SP C-25, con el fin de purificar la especie dinuclear. La elución del compuesto se llevó a cabo con soluciones ácidas de NaClO_4 (1-4 M; $[\text{HClO}_4] = 0.01 \text{ M}$).¹²

Se obtuvo el espectro electrónico de esta especie en la región ultravioleta-visible.

5.4.14. Determinación de la carga.

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

El dímero hidrolítico de Cr-Cr desplaza aquellas especies con carga menor o igual a su carga.

Se saturó 1 g de resina de intercambio iónico con la solución del dímero Cr-Rh posteriormente se adicionó como eluyente una solución de $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4](\text{ClO}_4)_4$ a pH=3, se eluyó 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.

6. Propiedades ácido-base y redox de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$

6.1. Resultados y Discusión.

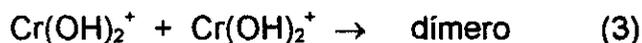
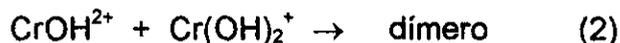
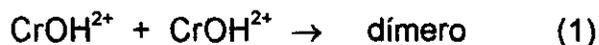
6.1.1. Propiedades ácido-base de la especie $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$.

En la polimerización hidrolítica de iones metálicos en solución acuosa la desprotonación y sustitución intermolecular o intramolecular son dos procesos fundamentales que están involucrados en la formación y reacomodo de especies polinucleares.

Al realizar estudios de dimerización hidrolítica se ha encontrado que la importancia de la desprotonación radica en promover los procesos de sustitución que dan como resultado final la propagación de la polimerización.²¹

La conversión de iones metálicos trivalentes, en especies polinucleares que dan como producto final hidróxidos metálicos polinucleares involucra una complicada secuencia de procesos hidrolíticos.

Trabajos recientes sobre la dimerización de Cr(III) ¹⁸ han mostrado que varios caminos contribuyen a las velocidades de reacción (ec. 1-3) y sus efectos son determinados principalmente por el pH de la solución.



Los resultados mostraron un aumento sistemático en la velocidad de dimerización con el grado de desprotonación del ion acuoso Cr(III) .¹⁹

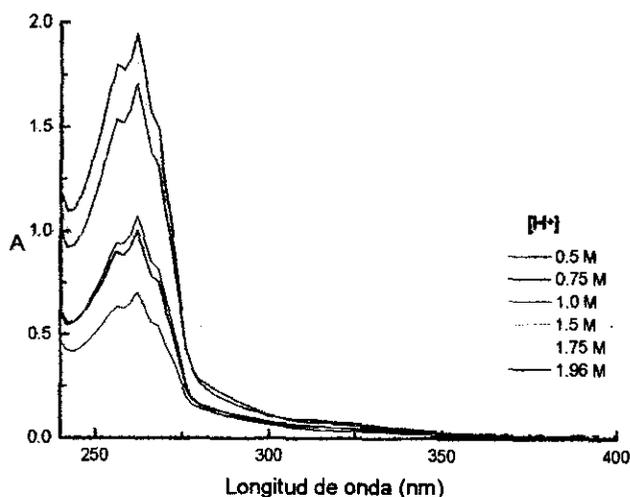
Por lo tanto la desprotonación de los iones metálicos es un factor de gran importancia que influye en la velocidad y mecanismos de las reacciones de condensación intermoleculares e intramoleculares, como la conversión de una

especie dinuclear con un solo puente OH^- (u.p.), a una especie con doble puente OH^- (d.p).

Se informan estudios sobre la interconversión intramolecular entre la especie u.p. y d.p., para el ion $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$,²¹ así como para la especie heteronuclear $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$,³³ encontrando evidencias que indican que a alta concentración de H^+ (2.0 M) la especie favorecida es u.p., y a bajas concentraciones de H^+ (0.01 M) la especie favorecida es d.p.²¹

En este trabajo se hicieron experimentos con la especie dinuclear Cr-Ir cambiando la concentración de protones en el intervalo de $[\text{H}^+]$ (0.01-1.96 M), y se observa que, a elevada $[\text{H}^+]$ (0.5-1.96.0 M) hay un incremento grande en la absorbancia, en $\lambda = 262 \text{ nm.}$, mientras que a bajas $[\text{H}^+]$ (0.01-0.5 M) el incremento en absorbancia no es tan grande como en solución fuertemente ácida.

Se obtuvieron los espectros de la especie Cr-Ir cambiando la concentración de protones, $[\text{H}^+] = 0.5\text{-}1.96 \text{ M}$ en las siguientes condiciones de reacción: $[\text{Cr-Ir}] = 0.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $I = 2.0 \text{ M}$ (NaClO_4) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El estudio se realizó en ese intervalo de H^+ para observar el comportamiento de la especie en medio fuertemente ácido, $\text{pH} < 0.3$. (Fig.6.1).



Se observó que los cambios máximos en absorbancia fueron en 262 nm. Se realizó una gráfica de absorbancia (262 nm) contra $\log[H^+]$, para obtener el valor de pK_a (0.075). (Fig.6.2)

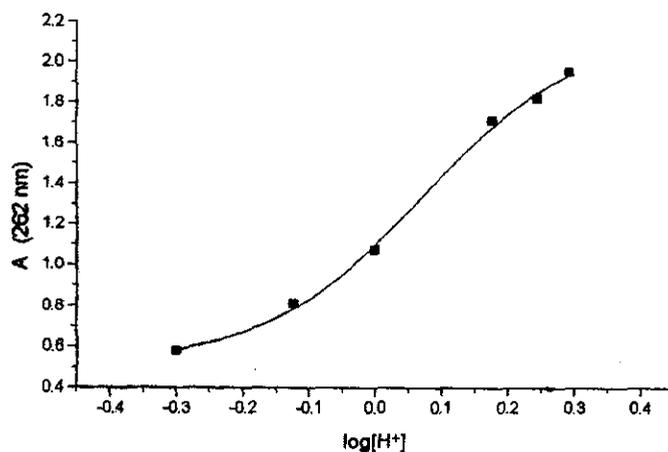


Fig.6.2 Gráfica de absorbancia en 262 nm de $[Cr-Ir]^{4+}$ vs $\log[H^+]$. $[H^+]= 0.5-1.96$ M, $[Cr-Ir]^{4+} = 5 \times 10^{-4}$ M, $I = 2.0$ M ($NaClO_4$) a $25^\circ C$.

Se realizó un segundo experimento, en un intervalo de $[H^+]= 0.01-0.5$ M, pH 0.3-2, observándose que los cambios en absorbancia son menores que en medio fuertemente ácido. (Fig.6.3)

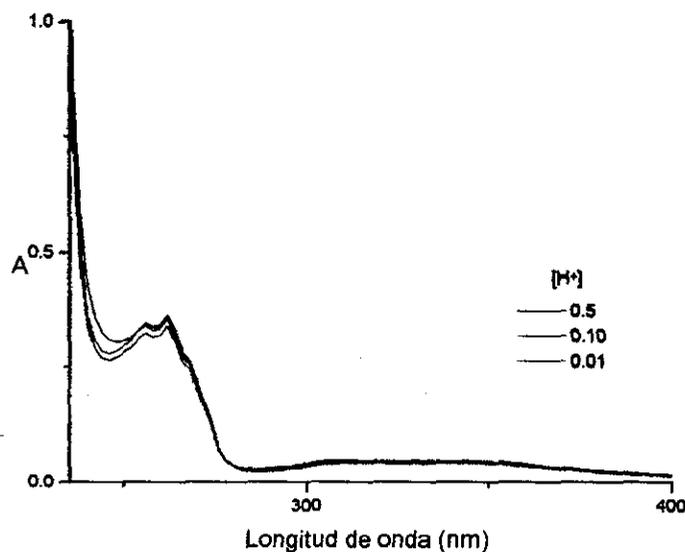


Fig.6.3. Espectro electrónico de absorbancia UV-visible de Cr-Ir en función de $[H^+]$. $[Cr-Ir]= 5 \times 10^{-4}$ M, $I = 2.0$ M ($NaClO_4$) a $25^\circ C$.

Los resultados obtenidos se explican en función del equilibrio entre las formas u.p. y d.p. con la presencia de un intermediario intramolecular u.p-H (Fig.6.4). El hecho de que los cambios espectrales en el intervalo de $[H^+]$ (0.5-1.96 M) sean mayores que en el intervalo de $[H^+]$ (0.01-0.5 M) se debe a que a $pH < 0.3$, en la solución, se encuentran presentes la especie u.p. y en mayor cantidad la especie u.p.-H; conforme disminuye la concentración de H^+ aumenta la concentración de la especie u.p. desprotonada (intermediaria) en la solución.

La estabilidad de la especie intermediaria es de gran importancia en el equilibrio de la interconversión intramolecular u.p. - d.p. (Fig.6.4)

El valor de pK_a obtenido en este trabajo fue de 0.075 y corresponde a la especie $[(H_2O)_5Cr(\mu-OH)Ir(OH_2)_5]^{5+}$, la gran acidez de dicha especie comparada con la de $[(H_2O)_5Rh(\mu-OH)Cr(OH_2)_5]^{5+}$ ($pK_a = 0.30$)³³, $[(H_2O)_5Cr(\mu-OH)Cr(OH_2)_5]^{5+}$ ($pK_a = 0.74$)³³ y la de $[(H_2O)_5Ir(\mu-OH)Ir(OH_2)_5]^{5+}$ ($pK_a = 0.79$)³³, refleja el alto grado de estabilidad del enlace de hidrógeno para el ion acuoso heterometálico Cr-Ir monodesprotonado u.p-H. (Fig.6.5).

Por lo tanto la estabilidad de la especie intermediaria es directamente proporcional a la acidez de la especie u.p.; es decir, a mayor acidez de u.p. la especie u.p-H es más estable.

Para comprender el valor de pK_a obtenido en este trabajo para la especie $[(H_2O)_5Cr(\mu-OH)Ir(OH_2)_5]^{5+}$ debemos ver como cambian las propiedades con respecto a la acidez dependiendo del elemento y de la especie (monomérica o dinuclear).

Los valores de pKa para las especies monoméricas son:

Especie	pKa
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3.3 ³⁹
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4.29 ¹⁴
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4.45 ⁴²

Sin embargo, las especies dinucleares presentan los siguientes valores de pKa:

Especie	pKa
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	pKa < 1 ⁶
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	1.6 ⁵²
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	3.68 ¹⁴

Como se puede ver, para los monómeros la especie más ácida es la de Rh(III), y se esperaría que el dímero de Rh-Rh fuera el más ácido, sin embargo el de mayor acidez es el dímero de Ir-Ir. Esto nos muestra, que las propiedades de los dímeros no siguen la misma tendencia que las especies monoméricas ya que en las especies dinucleares tienen características propias, distintas a aquéllas mostradas por los monómeros.

La estabilidad del enlace de hidrógeno en la especie monodesprotonada depende de la acidez de la especie u.p. y la acidez depende de los centros metálicos que formen la especie dinuclear; primero, las especies homometálicas de Cr(III)³³ e Ir(III)³³ con un solo puente OH⁻ presentan menor acidez que las especies heteronucleares de Rh(III)-Cr(III)³³ y Cr(III)-Ir(III).

La elevada acidez de la especie dinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$ refleja el alto grado de estabilidad para el ion acuoso heterometálico monodesprotonado o la gran acidez del centro de Rh(III). La acidez del ion acuoso monomérico Rh(III) comparada con su análogo el ion Cr(III) ha sido bien establecida.^{2, 17, 44, 55}

Por lo tanto, se establece que el Rh(III) es el que contribuye al aumento de la acidez del ion acuoso heterometálico monodesprotonado $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$ a través de la estabilización del enlace de hidrógeno.^{7, 33, 37, 58}

Entonces, el valor obtenido de pka para la especie $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$ (pka = 0.075) nos muestra que dicha especie en comparación con $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$ (pka = 0.30)³³ presenta una mayor acidez y como consecuencia una mayor estabilidad del enlace de hidrógeno para formar la especie u.p-H.

La estabilidad de la especie intermediaria también depende del pH de la solución por lo cual se observa que conforme disminuimos la concentración de H^+ la diferencia en absorbancia va disminuyendo ya que se pasa de la especie intermediaria u.p-H a la especie d.p $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$, es decir conforme va aumentando el pH el equilibrio se desplaza hacia la formación de la especie con doble puente OH^- por lo cual a un pH ~ 2 todo el compuesto se encuentra en forma de d.p, consecuentemente el espectro ya no tiene cambios en absorbancia. Por otro lado, cuando aumentamos la concentración de H^+ el equilibrio se desplaza a la formación de la especie u.p. $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$, observándose grandes cambios en la absorbancia debido a que la especie intermediaria u.p-H se protona generando la especie u.p.

Los estudios de caracterización realizados en la parte de la síntesis de la especie dinuclear de Cr-Ir, indican que dicha especie tiene una carga 4+, lo cual nos dice que se encuentra la especie u.p-H.

Estudios cualitativos han mostrado que al poner en ebullición durante dos horas el compuesto Cr-Ir en HClO_4 concentrado, no hay cambios de posición de las bandas en el espectro de absorción electrónica, aumentando únicamente la absorbancia. Esto nos muestra que no hay ruptura de la especie dinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$, para generar las especies monoméricas; aún bajo estas condiciones drásticas.

6.1.2. Propiedades redox de la especie $[Cr-Ir]^{4+}$.

6.1.2.1. Estudio electroquímico.

Se realizaron mediciones electroquímicas, la técnica empleada fue voltamperometría cíclica a 25 °C con $[Cr-Ir] = 8.333 \times 10^{-5}$ en 2.0 M de CF_3SO_3H , con electrodos de trabajo de oro, carbón vítreo y platino. En todos los casos se trabajó con sistemas de tres electrodos, utilizando como contraelectrodo Pt^0 y como electrodo de referencia Ag^0-AgCl .

Se determinó que el sistema que proporciona información es el que emplea electrodo de platino.

El dominio de electroactividad determinado en CF_3SO_3H 2.0 M fue de 0.25 - 2.0 V/ Ag^0-AgCl (Fig.6.6), y los registros se realizaron a 100 mVs^{-1} , figura 6.6.

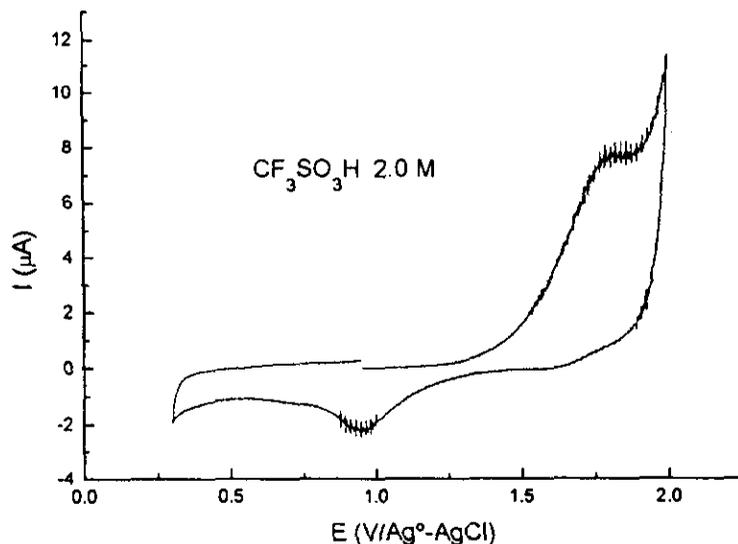
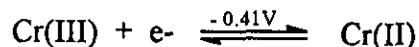
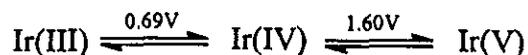


Fig.6.6. Voltamperograma cíclico de CF_3SO_3H 2.0 M

Los potenciales para las especies monoméricas $Ir(III)^{61}$ y $Cr(III)$ son:



Debido a que los potenciales de oxidación de la especie monomérica Ir(III) se encuentran dentro del intervalo del dominio de trabajo, se esperaba observar este proceso en la especie dinuclear. Sin embargo, lo que se obtuvo fue un voltamperograma del $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ con los picos anódico y catódico desplazados hacia la zona catódica (Fig.6.7), esto debido a la presencia de los metales de la especie dinuclear; es decir, se requiere de un electrodo de mayor potencial o un dominio de electroactividad mayor para observar un proceso redox en la especie dinuclear.

Los valores de los potenciales para la reducción del Cr(III) son negativos, y el intervalo de potencial al cual se trabajó no incluye potenciales negativos.

No es posible cambiar el medio acuoso ni el pH en el cual se encuentra la especie dinuclear Cr-Ir, por lo tanto esto restringe el estudio de oxido-reducción por voltamperometría cíclica.

Se requiere trabajar en una solución fuertemente ácida $[\text{H}^+] = 2.0 \text{ M}$ ya que en estas condiciones se asegura la presencia de una sola especie.

Los resultados obtenidos muestran, que las propiedades redox de las especies monoméricas Ir(III) y Cr(III) cambian completamente una vez formada la especie dinuclear Cr-Ir, ya que no es posible observar la oxidación del Ir(III) en el dominio de electroactividad al cual se trabajó.

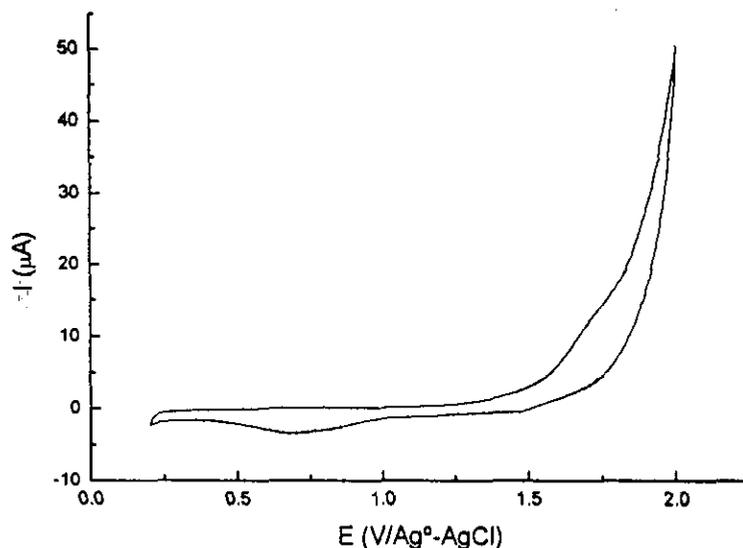


Fig.6.7. Voltaamperograma cíclico [Cr-Ir] en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M

Sin embargo, para la especie monomérica de Ir(III) el potencial de oxidación (0.69V) se encuentra dentro del dominio de electroactividad de trabajo, ésto nos demuestra que el comportamiento redox de la especie dinuclear está generado por los dos centros metálicos.

Estudios publicados en la literatura⁷, sobre voltamperometría cíclica de especies dinucleares de Ir(III): Ir(III)_A, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ e Ir(III)_B, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ir}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$, demostraron que los potenciales de reducción para estas especies son mayores que el potencial de la especie monomérica de Ir(III). (Tabla 6.1).

El potencial de Ir(III) aumenta en una especie dinuclear, por lo cual se necesita de un potencial más elevado para lograr la oxidación del Ir(III) en la especie $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$.

Tabla.6.1. Datos de Voltamperometría Cíclica para Ir(III)_A e Ir(III)_B a 25 °C.⁶

[H ⁺], M	Velocidad de barrido V s ⁻¹	E° (III/IV) V vs NHE
		Ir(III) _A
1.98	0.100	+1.26
1.98	0.050	+1.259
1.98	0.020	+1.262
1.00	0.100	+1.235
		Ir(III) _B
1.95	0.100	+1.230
1.00	0.100	+1.213
0.01	0.200	+1.089
	0.100	+1.089
	0.050	+1.090

6.1.2.2. Reacción redox, [Cr-Ir]⁴⁺ + Ce(IV).

Existen estudios informados en la literatura sobre Ir en sus estados altos de oxidación(III, IV, V). Tikhonova y Zayats⁷³ disolvieron K₂[Ir(OH)₆] en solución de ácido perclórico y concentraciones de Ir que no excedieran de 10⁻⁶ M, estudiando al Ir en estado de oxidación (IV) por cromatografía sobre papel y métodos catalíticos. Ellos concluyen que el Ir(IV) está presente como mezcla de formas hidroxoaqua, y que la hidrólisis se observa aún en HClO₄ 2.0 M.

El Ir(IV) ha sido además estudiado en soluciones de perclorato por Pilipenko et al.⁷⁴ Los procesos que informan en soluciones de perclorato de iridio son: i) la reducción de Ir(IV) a Ir(III), ii) la hidrólisis y polimerización hidrolítica; dichos procesos dependen de la acidez del medio y del tiempo. En HClO₄ 0.1 M el Ir(IV) después de un mes es reducido completamente a Ir(III), y la solución contiene especies con un grado de polimerización muy elevado.

Pshenitsyn *et al.*⁷⁵ asumen que cuando se calienta $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ en H_2SO_4 hasta que se observa un cambio completo de color de la solución, el Ir(IV) originalmente presente se reduce a Ir(III). Con lo establecido anteriormente, la solución de Ir(III) es oxidada en soluciones de H_2PO_4 o H_3PO_4 en presencia de sulfato de Ce(IV). Alternativamente el bismutato de sodio, el ácido perclórico y el dicromato de potasio se pueden usar como agentes oxidantes.

Bardin *et al.*⁷⁶ han estudiado el efecto de persulfato de potasio sobre una solución alcalina de $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ por voltaamperometría usando un micro electrodo de Pt. Ellos informan que los compuestos de Ir(V) e Ir(IV) se forman mientras que la esfera interna del complejo cambia.

En la literatura se informa que la primer especie que se observa claramente en la oxidación de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es la de Ir(V).⁷ También se concluye que el Ir(IV) acuoso monomérico no es estable aún en bajas concentraciones. Otro punto importante es la reacción espontánea de Ir(V) (café-verdoso) con agua para dar Ir(IV) (morado) y después lentamente Ir(III) (especie polimérica).⁷ La producción de O_2 ha sido detectada por voltaamperometría cíclica.⁷

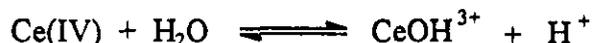
Pilipenko *et al.*⁷⁴ han informado la reducción espontánea de iones acuosos de Ir(IV).

También se ha informado que la oxidación electroquímica de dos especies dinucleares de Ir(III): Ir(III)_A , $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ e Ir(III)_B , $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ir}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{OH}_2)_5]^{5+}$ proveen evidencia para sus análogos de Ir(IV), azul y púrpura respectivamente.⁷ Existe un particular interés en la naturaleza metaestable de la solución azul, la cual se convierte a la solución púrpura.⁷

Estudios informados en la literatura^{7,61,75} sobre la oxidación de la especie $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, usan como agente oxidante Ce(IV), ya que el par Ce(IV)/Ce(III) en medio ácido presenta el siguiente potencial:



Este potencial considera únicamente a la especie:



no considera especies polinucleares de Ce(IV), debido a que se tiene una disolución diluída fuertemente ácida. Dependiendo de la acidez, de la concentración y del ácido en el que se tenga el Ce(IV) puede presentar varias especies hidrolíticas:⁷⁷



Los resultados obtenidos en este trabajo por voltamperometría cíclica no muestran cuál es el potencial al que el centro de Ir(III) en la especie dinuclear Cr-Ir se oxida. Sin embargo, las mediciones por coulombimetría mostraron que se requiere de un potencial muy elevado, mayor de +1.6 V, para llevar a cabo la oxidación de Ir(III) en la especie dinuclear de Cr-Ir, es decir, se requiere de un potencial mayor que el que se necesita para oxidar el Ir(III) a Ir(V) en la especie monomérica acuosa.

Posteriormente se observó que al agregarle a la solución de Cr-Ir un exceso de Ce(IV) mínimo 30 veces, ésta adquiere inmediatamente una coloración café-verdosa; después de 3 h. la solución adquiere un color morado. Por lo tanto, debido a las propiedades que presenta el Ce(IV), éste se usó como agente oxidante para estudiar el comportamiento redox de la especie [Cr-Ir]⁴⁺.

A partir de lo observado en los experimentos y de lo informado en la literatura se propone que las reacciones que se llevan a cabo son:

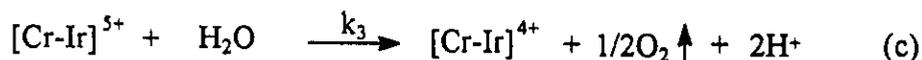
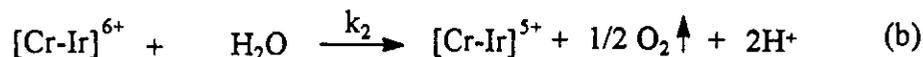
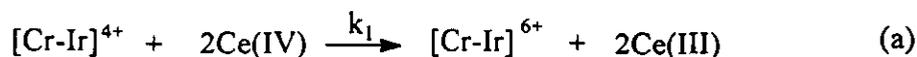
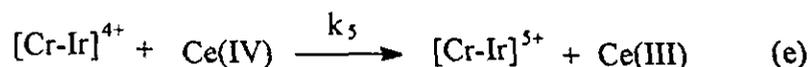
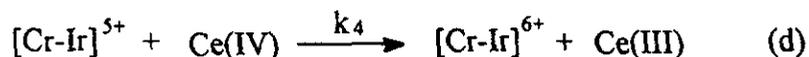


Fig.6.8. Esquema del proceso de reacciones.

Adicionalmente en presencia de un gran exceso de Ce(IV) pueden estar presentes también las reacciones (d) y (e).



Por esta razón en presencia de un gran exceso de Ce(IV) se puede observar la formación de la especie café-verdosa.

Se efectuaron estudios cinéticos utilizando espectroscopía electrónica de absorción UV-visible, en condiciones de pseudo-primer orden, con un exceso de Ce(IV), 25 °C y $[\text{H}^+] = 2.0 \text{ M}$.

Cuando se adiciona un exceso de Ce(IV) a la especie acuosa dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ se observa inmediatamente que la disolución cambia de color verde a un color café-verdoso y después de 3 h. a un color morado, para regresar a un color verde después de dos semanas. Además los espectros de UV-visible obtenidos en el seguimiento de la reacción de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ con Ce(IV) (Fig. 6.9a, 6.9b y 6.9c), nos muestran que las longitudes de onda de los máximos de absorción corresponden a aquéllos observados anteriormente para Ir(V) ($\lambda = 450 \text{ nm}$) e Ir(IV) ($\lambda = 538 \text{ nm}$), debido a estas evidencias se han propuesto las reacciones del proceso redox.

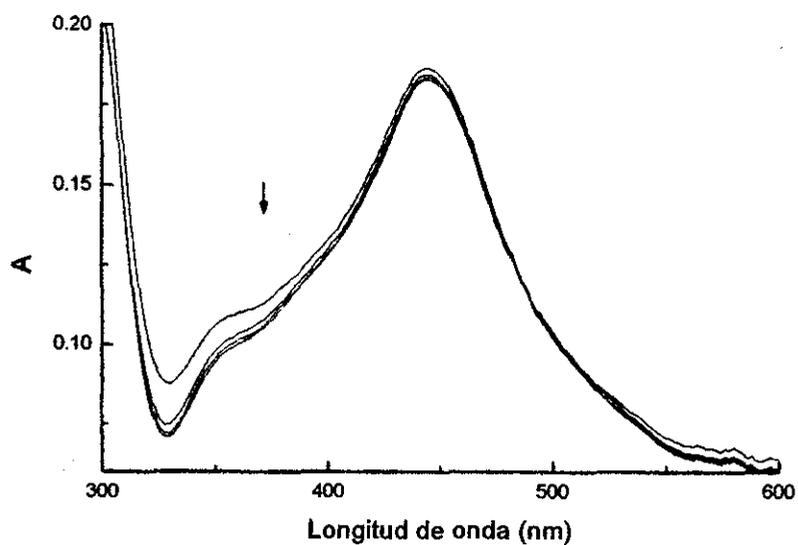


Fig.6.9a. Cambios espectrales observados durante el decaimiento de $[\text{Cr-Ir}]_{\text{CV}}$ a $[\text{Cr-Ir}]_{\text{M}}$; $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ $[8.333 \times 10^{-5} \text{ M}]$ con $\text{Ce(IV)} [3.3 \times 10^{-3} \text{ M}]$; $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} 2.0 \text{ M}$; $I = 2.0 \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
Espectros cada 30 min.

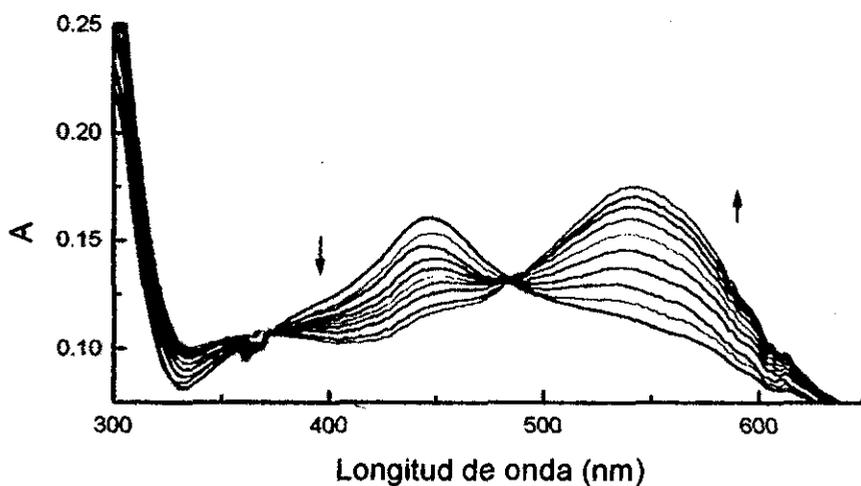


Fig.6.9b. Cambios espectrales observados durante el decaimiento de $[\text{Cr-Ir}]_{\text{CV}}$ a $[\text{Cr-Ir}]_{\text{M}}$; $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ $[8.333 \times 10^{-5} \text{ M}]$ con $\text{Ce(IV)} [3.3 \times 10^{-3} \text{ M}]$; $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} 2.0 \text{ M}$; $I = 2.0 \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

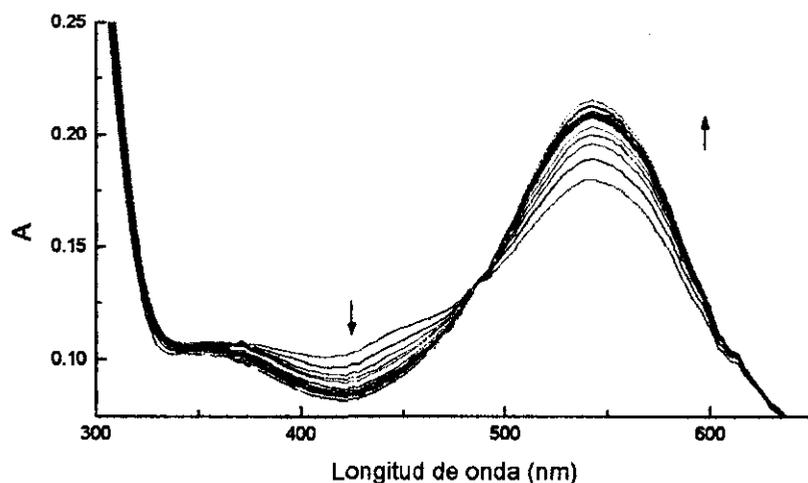


Fig.6.9c. Cambios espectrales observados durante el decaimiento de $[\text{Cr-Ir}]_{\text{CV}}$ a $[\text{Cr-Ir}]_{\text{M}}$; $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ $[8.333 \times 10^{-5} \text{ M}]$ con Ce(IV) $[3.3 \times 10^{-3} \text{ M}]$; $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M ; $I = 2.0 \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El Ir(IV) y el Ir(V) son iones que están dominados por absorciones de transferencia de carga, mostrando un sistema simple de "Transferencia de carga" en los cuales las transiciones de transferencia de carga del ligante al metal son accesibles.¹⁰

Los estudios cinéticos se realizaron con $[\text{Cr-Ir}] = 8.333 \times 10^{-5}$ y exceso de Ce(IV) en relación estequiométrica $[\text{Cr-Ir}]:[\text{Ce(IV)}]$; 1:20, 1:30, 1:40 y 1:50. Se obtuvieron los espectros entre 300 y 800 nm, en intervalos regulares de tiempo. (Fig. 6.9a, 6.9b y 6.9c).

Para el análisis de los datos cinéticos, del segundo proceso; el decaimiento espontáneo de Ir(V) a Ir(IV), se tomaron los datos en 438, 444, y 450 nm., donde de los cambios de absorbancia son mayores.

Los datos obtenidos se ajustaron a una reacción de pseudo-primer orden, del tipo:

$$\frac{-d[\text{X}]}{dt} = k_{\text{obs.}} [\text{X}]$$

De donde se obtiene el valor de k_{obs} , por medio de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados que utiliza el método de Levenberg-Marquardt, incluido en el paquete Origin.4.1.

Se hicieron gráficas de Abs. vs t, de las cuales se obtuvieron directamente los valores de k_{obs} para las diferentes relaciones Cr-Ir:Ce(IV), (Fig.6.10).

Los datos cinéticos que se usaron para determinar el valor de k_{obs} , fueron los de los experimentos de Cr-Ir:Ce(IV); 1:30, 1:40 y 1:50 ya que se requiere de un exceso muy grande de Ce(IV) para observar la oxidación a la especie café-verdosa.

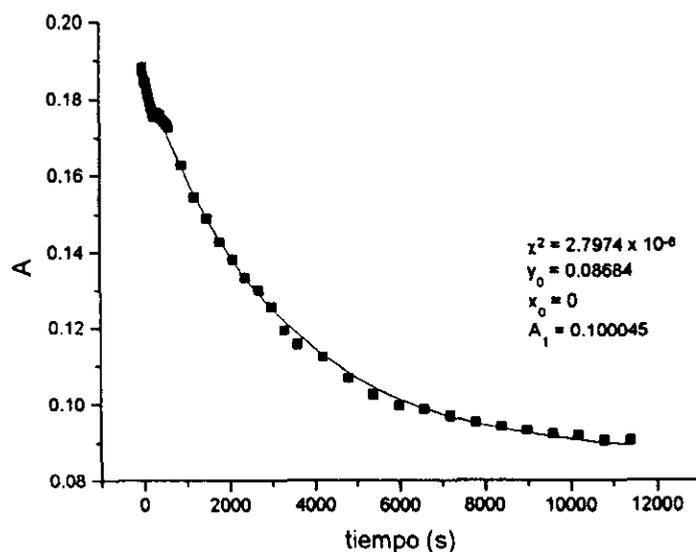


Fig.6.10. Ajuste de datos a una cinética de pseudo-primer orden, de la reacción $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ [8.333×10^{-5} M] con Ce(IV) [4.16×10^{-3} M]; $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2.0 M; $I = 2.0$ M a 25°C ., $\lambda = 444$ nm.

Adicionalmente, cuando el exceso de Ce(IV) es menor hay un gran desprendimiento de O_2 (burbujas), por lo que no es posible obtener espectros en forma confiable.

En la Tabla 6.2 se muestran las constantes de velocidad de pseudo-primer orden.

Tabla.6.2. Constantes de velocidad a diferentes concentraciones de Ce(IV).

[Ce(IV)] M	$k_{obs.}, s^{-1}$ $\lambda = 438 \text{ nm}$	$k_{obs.}, s^{-1}$ $\lambda = 444 \text{ nm}$	$k_{obs.}, s^{-1}$ $\lambda = 450 \text{ nm}$
2.50×10^{-3}	4.2×10^{-3}	3.19×10^{-3}	3.6×10^{-3}
3.33×10^{-3}	9.39×10^{-4}	9.49×10^{-4}	9.41×10^{-4}
4.20×10^{-3}	3.24×10^{-4}	3.21×10^{-4}	3.28×10^{-4}

De acuerdo al esquema de reacción propuesto, Fig.6.8., se tiene que la ley de velocidad para el paso de Ir(V) a Ir(IV) es:

$$\frac{d[\text{Cr-Ir}]^{5+}}{dt} = \frac{-d[\text{Cr-Ir}]^{6+}}{dt} = \frac{k_2 [\text{Cr-Ir}]^{6+}}{[\text{Ce(IV)}]}$$

de donde:

$$k_{obs.} = k_2 (1/[\text{Ce(IV)}])$$

Por lo tanto, para obtener el valor de la constante de velocidad k_2 , se construye una gráfica de $k_{obs.}$ en función del inverso de la concentración de Ce(IV). Para la gráfica se usaron los valores de la longitud de onda que presentó mayores cambios en absorbancia, $\lambda = 450 \text{ nm}$. (Fig. 6.11)

De la pendiente de la gráfica se obtiene la constante k_2 . El valor de la constante k_2 es $1.77943 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ M}$.

De los resultados obtenidos se observa que la constante de velocidad es directamente proporcional al inverso de la concentración de Ce(IV), es decir; que a mayor concentración de Ce(IV), el proceso de decaimiento de Ir(V) a Ir(IV) es más lento; esto es, la constante de velocidad es menor.

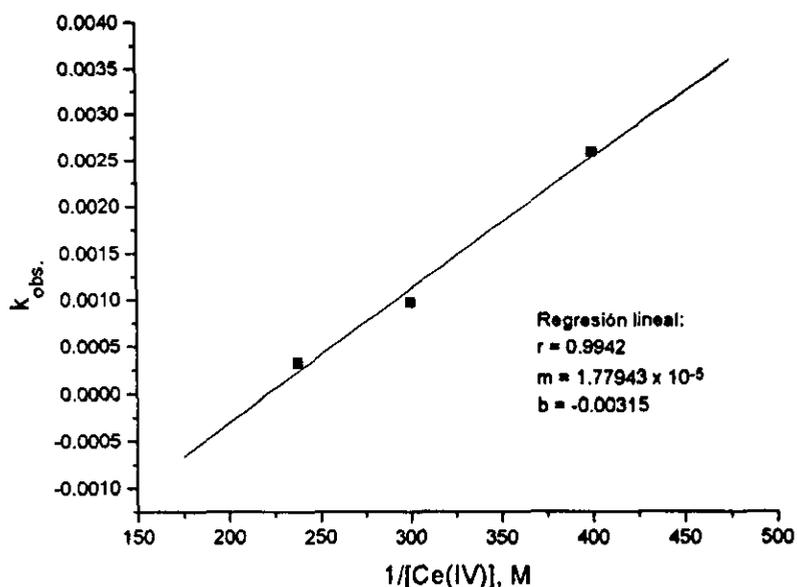


Fig.6.11. Obtención de la constante de velocidad, k_2 del proceso de reacción, ec. b.

Por otra parte, en la literatura se informa que la oxidación de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a Ir(V) o Ir(IV) se lleva a cabo en el intervalo de stopped-flow.⁶¹ Se determinó la constante de velocidad para la reacción de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Ce(IV)}$ que produce Ir(V), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}^+] = 1.97\text{ M}$, $I = 2.0\text{ m}$ (LiClO_4), $\lambda = 450\text{ nm}$; utilizando un equipo de "stopped-flow", con valores de $3\text{--}6.1\text{ s}^{-1}$, dependiendo de $[\text{Ce(IV)}]$.⁶¹

Al realizar en este trabajo la oxidación de Ir(III) en la especie dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$, se observó que el proceso de Ir(III) a Ir(V) es muy rápido y que solamente es posible tener visualización de dicho cambio, cuando se usa un exceso de Ce(IV) mínimo de 40 veces. Por lo tanto, tomando en cuenta lo informado en la literatura sobre el proceso de oxidación de Ir(III) a Ir(V) en la especie monomérica $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y lo observado para este mismo proceso pero en la especie dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ se encuentra que la velocidad de la oxidación de Ir(III) a Ir(V) en la especie dinuclear depende directamente de la concentración de Ce(IV) al igual que la especie monomérica.

Ahora en contraposición, tenemos que el proceso (c) es extremadamente lento ya que no se advierte ningún cambio en el espectro de seguimiento de la reacción al realizar los estudios cinéticos. Lo anterior está de acuerdo también

con lo informado en la literatura para el proceso de Ir(IV) a Ir(III),⁶¹ de hecho se informa que dicho proceso en el estudio de la especie monomérica $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tarda hasta un mes⁷⁴ obteniendo especies poliméricas. En el caso de la especie dinuclear no se espera la formación de especies polinucleares ya que como se mencionó anteriormente, la especie presenta una gran estabilidad.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

6.2. Sección Experimental

6.2.1. Estudio del comportamiento de $[Cr-Ir]^{4+}$ en función de $[H^+]$.

El estudio se realizó espectrofotométricamente, obteniéndose los espectros en la región de UV-Visible de la solución de la especie $[Cr-Ir]^{4+}$ ($0.5 \times 10^{-3}M$) en CF_3SO_3H a diferentes concentraciones de $[H^+]$ (0.01 - 1.96 M), temperatura constante, 25 °C y $I = 2.0$. M ($NaClO_4$)

Para mantener la fuerza iónica constante se usó $NaClO_4$ (2.55 M, valorado). Después de obtener los espectros a las diferentes concentraciones de $[H^+]$ se graficaron las absorbancias en $\lambda = 262$ nm vs $\log [H^+]$ obteniendo el valor del pka.

6.2.2. Estudio redox de la especie dinuclear $[Cr-Ir]^{4+}$.

Los procedimientos utilizados involucran electroquímica y estudios químicos.

6.2.2.1. Electroquímica. Las mediciones de voltamperometría cíclica se realizaron con una solución del dímero $[Cr-Ir]^{4+}$ (5.0×10^{-4} M), 10 mL., en CF_3SO_3H 2.0 M a 25 °C. La medición se llevó a cabo en una celda para tres electrodos: electrodo de trabajo, platino, carbono vítreo y oro; electrodo de referencia, calomel saturado y un alambre de platino como contraelectrodo, los registros se hicieron a 100 mVs⁻¹. Inicialmente se determinó el dominio de electroactividad con CF_3SO_3H 2.0 M (10 mL), usando el electrodo de platino y realizando los registros a 100 mVs⁻¹.

6.2.2.2. Los estudios de coulombimetría se realizaron en una celda de dos compartimentos los cuales están en contacto a través de vidrio sinterizado, en uno de los compartimentos se colocaron 10 mL de $HClO_4$ 2.0 M y en el otro 10

mL de la especie Cr-Ir (5.0×10^{-3} M). Se usó una canastilla de Pt como electrodo de trabajo y un alambre de Pt como contraelectrodo. La canastilla se introdujo en la solución de Cr-Ir y el alambre de Pt en el HClO_4 , se realizó una electrólisis anódica durante 25 min., a una corriente constante de 0.5 Amp. La solución se mantuvo en agitación durante el experimento.

Posteriormente se obtuvieron espectros de UV-visible.

6.2.2.3. Reacciones de la especie dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ con Ce(IV) . Los estudios se realizaron espectrofotométricamente a $25\text{ }^\circ\text{C}$ con una solución de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ (8.333×10^{-5} M); $I = 2.0$ M (NaClO_4) y $[\text{H}^+] = 2.0$ M. Se varió la concentración de Ce(IV) : 20, 30, 40 y 50 veces la concentración de la especie dinuclear. Para cada estudio se agregó a la solución de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ la cantidad adecuada de NaClO_4 para mantener la fuerza iónica y posteriormente se agregó la cantidad de Ce(IV) que correspondía para iniciar el estudio cinético. Se usó una celda de 1 cm de longitud óptica.

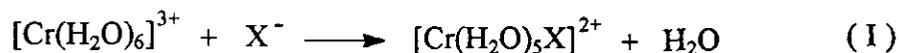
7. Reacción de sustitución de la especie [Rh-Cr]⁴⁺

7.1. Resultados y Discusión.

En búsqueda de investigar o conocer el comportamiento de una especie dinuclear frente a procesos de sustitución debido a la inercia que presentan Cr(III), Rh(III) e Ir(III) hacia las reacciones de sustitución, se realizaron estudios cinéticos de la reacción de la especie dinuclear [Rh-Cr]⁴⁺ con Cl⁻, para observar si el comportamiento ante procesos de sustitución varía para las especies dinucleares heterometálicas con respecto al presentado por los monómeros.

En la literatura se encuentran informados estudios sobre las reacciones de intercambio de las moléculas del disolvente (H₂O) con las moléculas de H₂O en las especies monoméricas de [Cr(H₂O)₆]³⁺, [Rh(H₂O)₆]³⁺ y [Ir(H₂O)₆]³⁺; éstos muestran la gran inercia de dichos iones hacia las reacciones de sustitución, los valores de las constantes de velocidad de primer orden son: 2.4 x 10⁻⁶ s⁻¹, 2.2 x 10⁻⁹ s⁻¹ y 1.1 ± 0.1 x 10⁻¹⁰ s⁻¹ respectivamente.^{5,43,47}

Se informan estudios sobre la reacción de anación de la especie [Cr(H₂O)₆]³⁺ con Cl⁻.⁷⁸ Encuentran que dado que el equilibrio (I) se establece lentamente es posible la evaluarlo y también determinar los parámetros de velocidad para los complejos inertes tipo [Cr(H₂O)₅X]²⁺.



Los valores de las constantes de velocidad, en donde X⁻ = Cl⁻, Br⁻ y SCN⁻; a 25 °C, I = 1.0 M, son: para Cl⁻ y Br⁻,⁷⁷ k = 3.0 x 10⁻⁸ M⁻¹ s⁻¹ y para SCN⁻, k = 1.92 x 10⁻⁶ M⁻¹ s⁻¹ respecto a [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺.⁷⁹⁻⁸⁰

Kleinberg y colaboradores⁸¹ encontraron en sus estudios sobre el equilibrio de sistemas acuosos de Rh(III)-cloruro, que todas las especies del tipo general; [Rh(H₂O)_{6-n}Cl_n]³⁻ⁿ, se pueden obtener calentando [Rh(H₂O)₆](ClO₄)³ con HCl.

El número de ligantes H₂O sustituidos por Cl⁻ está en función de la concentración de HCl y del tiempo de calentamiento de la solución; sin embargo no se establecieron los parámetros cinéticos (constantes de velocidad). Posteriormente, Harris y colaboradores¹³⁻¹⁴ estudiaron detalladamente la reacción de anación usando los iones Cl⁻ y Br⁻ con [Rh(H₂O)₆]³⁺, como una función de varias variables e hicieron la deducción del mecanismo de los procesos de reacción. Un hecho importante del estudio es que no se observa la especie [Rh(H₂O)₅Cl]²⁺ en el estudio cinético, debido al gran incremento de la velocidad de la sustitución de Cl⁻ en [Rh(H₂O)₅Cl]²⁺ comparada con [Rh(H₂O)₆]³⁺. Este efecto es razonablemente atribuido a la influencia de *labilización-trans* del primer ligante Cl⁻ sobre el ligante H₂O.¹³

Poe et al.,⁸²⁻⁸⁵ han estudiado las cinéticas de sustitución de X en soluciones acuosas de complejos del tipo *trans* [RhA_zLX]^{z+} (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, o H₂O; L = Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, NH₃, o H₂O; A = (en)_{1/2} o NH₃; z = 1, 2, o 3) y presentaron constantes de velocidad y entalpías de activación para varias reacciones. Estos datos permiten establecer una secuencia en la influencia *trans-labilizadora* para L en orden de X: I⁻ > Br⁻ > OH⁻ ≈ NH₃ ≈ Cl⁻ > H₂O. Pavelich y Harris⁸⁷ corroboraron la influencia *trans* del ligante Cl⁻ en complejos de rodio. Las constantes de velocidad informadas en la literatura para la anación de [Rh(H₂O)₆]³⁺ con Cl⁻ y Br⁻ a 40 °C son del mismo orden de magnitud; 1.6 x 10⁻⁸ M⁻¹ s⁻¹ y 1.3 x 10⁻⁸ M⁻¹ s⁻¹ respectivamente.¹³⁻¹⁴

En relación a estudios de sustitución en especies dinucleares se ha estudiado el proceso de anación en la especie dinuclear [(H₂O)₄Cr(μ-OH)₂Cr(H₂O)₄]⁴⁺ con SO₄²⁻. Spiccia et al.,⁵⁴ estudiaron esta reacción en un intervalo de pH 3.5-4.4, [SO₄²⁻] = 0.1-0.3 M, T = 25 °C y I = 1.0 M y mostraron que se observan claramente dos procesos: el ataque monodentado del sulfato (anación) para dar la especie [(H₂O)₄Cr(μ-OH)₂Cr(SO₄)(H₂O)₃]²⁺, seguido de la formación de un anillo, para dar una especie dinuclear con un puente sulfato, [(H₂O)₃Cr(μ-OH)₂(μ-SO₄)Cr(H₂O)₃]²⁺. Ellos informan que la constante de velocidad para el proceso de anación, es independiente de la concentración de sulfato, lo cual

sugiere que se genera una especie de par-iónico entre los reactivos con cargas opuestas. También encontraron que la constante de velocidad tanto del proceso de anación como el proceso de la formación del puente presentan una dependencia lineal con $1/[H^+]$. Esto lo atribuyen a la especie de par-iónico sulfato-dímero (carga 2+) y el complejo con el sulfato monodentado (carga 2+). Aunque, el producto del primer proceso no pudo ser identificado, es muy probable que se tenga un complejo del dímero, con un centro de Cr(III) atacado por un sulfato, monodentadamente.⁵⁴ La propuesta anterior es razonable, ya que se basa en el hecho de que en la reacción de la especie monomérica de Cr(III) con sulfato, se observa un incremento en la absorbancia.^{86,87}

En este trabajo los estudios cinéticos se efectuaron por espectroscopía electrónica de absorción UV-visible en condiciones de pseudo-primer orden con un exceso de Cl^- , $[H^+] = 2.0 \text{ M}$ y $I = 2.3 \text{ M}$ ($NaClO_4$).

Los estudios cinéticos se realizaron a diferentes concentraciones de Cl^- (0.0967-0.4835 M), como a diferentes temperaturas (50-85 °C), en ambos casos se observó un cambio en los espectros de UV-visible con respecto a la absorbancia, dichos cambios fueron muy lentos.

A partir de lo informado en la literatura y de lo observado en los experimentos, la reacción que se lleva a cabo es:

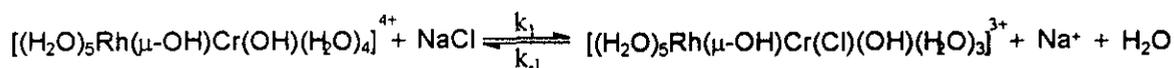


Fig.7.1. Esquema de la reacción de sustitución.

Dado que se trabaja en un medio fuertemente ácido $[H^+] = 2.0 \text{ M}$, se asegura que no ocurren procesos de desprotonación que acompañen al proceso de sustitución, lo cual transformaría a dicha reacción en un proceso complejo, es decir; que a esta concentración de H^+ se tiene la especie $[Rh-Cr]^{4+}$, en forma de u.p-H.³³

Inicialmente se realizaron mediciones cinéticas usando una concentración de Cl^- en un exceso de 10 veces con respecto a $[\text{Rh-Cr}]^{4+}$ variando la temperatura. Se requiere de temperatura $\geq 75^\circ\text{C}$ para observar la reacción.

Por otra parte también se realizaron mediciones utilizando $[\text{Cl}^-]$ en exceso de 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, y 1:50 veces, y se observó que cuando se emplearon excesos de Cl^- de 10 y 20 veces se observa un solo proceso, mientras que a concentraciones mayores se observa que el comportamiento bifásico, muestra que seguramente existe la sustitución de más de un ion Cl^- . Debido a los resultados anteriores los estudios cinéticos para el proceso de la reacción de la figura 7.1., se realizaron usando exceso de Cl^- de 10, 14, 16, 18 veces, a una temperatura de 80°C . se obtuvieron los espectros entre 300 y 800 nm. Fig.7.2

Para el análisis de los datos cinéticos, se toman los datos en 400 nm, donde los cambios de absorbancia son mayores.

Los datos obtenidos se ajustan a una reacción de pseudo-primer orden del tipo

$$\frac{-d[\text{X}]}{dt} = k_{\text{obs.}} [\text{X}]$$

de donde se obtiene el valor de $k_{\text{obs.}}$ por medio de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados, que utiliza el método de Levenber-Marquardt, incluido en el paquete Origin 4.1.

Se realizaron gráficas de Abs. vs t, obteniendo directamente los valores de $k_{\text{obs.}}$ para las diferentes concentraciones de Cl^- , (Fig.7.3).

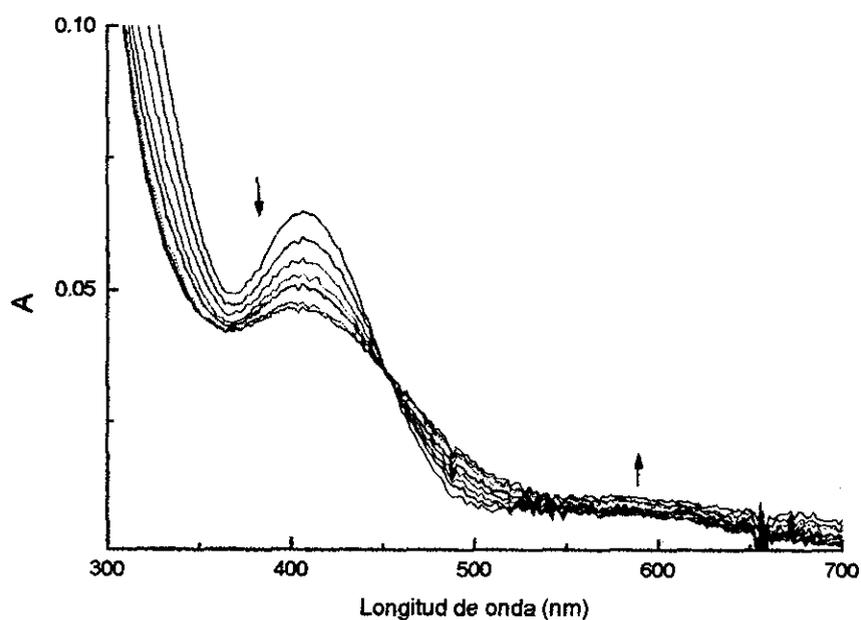


Fig.7.2. Cambios espectrales observados durante la reacción, $[\text{Rh-Cr}]^{4+}$ $[9.67 \times 10^{-3} \text{ M}]$ con $[\text{Cl}^-]$ $[0.097 \text{ M}]$; HClO_4 2.0 M ; $I = 2.3 \text{ M}$; $\text{Temp.} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros se obtuvieron cada 30 min.

En la Tabla 7.1 se muestran las constantes de velocidad de pseudo-primer orden.

Tabla.7.1. Constantes de velocidad a diferentes concentraciones de Cl^- , $[\text{Rh-Cr}]^{4+} = 9.67 \times 10^{-3} \text{ M}$

$[\text{Cl}^-] \text{ M}$	$k_{\text{obs.}, \text{ s}^{-1}}$ $\lambda = 400 \text{ nm}$
0.097	1.45×10^{-4}
0.135	1.80×10^{-4}
0.155	1.97×10^{-4}
0.174	2.1×10^{-4}

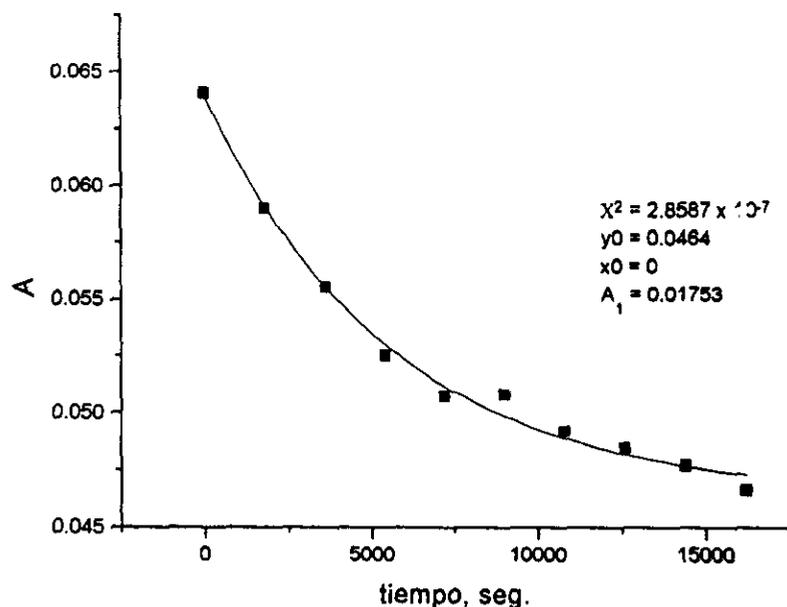


Fig.7.3. Ajuste de datos de una cinética de pseudo-primero orden de la reacción $[\text{Rh-Cr}]^{4+}$ [$9.67 \times 10^{-3} \text{ M}$] con $[\text{Cl}^-]$ [0.135 M]; HClO_4 2.0 M ; $I = 2.3 \text{ M}$; $\text{Temp.} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda = 400 \text{ nm}$.

De acuerdo al esquema de la reacción propuesta (Fig.7.1), se tiene que la ley de velocidad para dicho proceso es:

$$\frac{d[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\text{OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}}{dt} = -k_1 [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\text{OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+} [\text{Cl}^-] + k_1 [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\text{OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$$

Debido a que los experimentos se realizaron usando un exceso de $[\text{Cl}^-]$, se tiene que:

$$k_{\text{obs.}} = k_{\text{ap.}} = k_1 [\text{Cl}^-] + k_1$$

Por lo tanto, de una gráfica de $k_{\text{obs.}}$ en función de $[\text{Cl}^-]$, se obtiene el valor de las constante de velocidad k_1 y k_1 ; de la pendiente de la gráfica se obtiene k_1 y de la ordenada al origen se obtiene k_1 (Fig.7.4). Los valores de las constantes son: $k_1 = 8.53215 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y $k_1 = 6.333367 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Como se tienen los valores de k_1 y k_{-1} se calcula el valor de la constante de equilibrio, $K = k_1/k_{-1} = 13.48 \text{ M}^{-1}$.

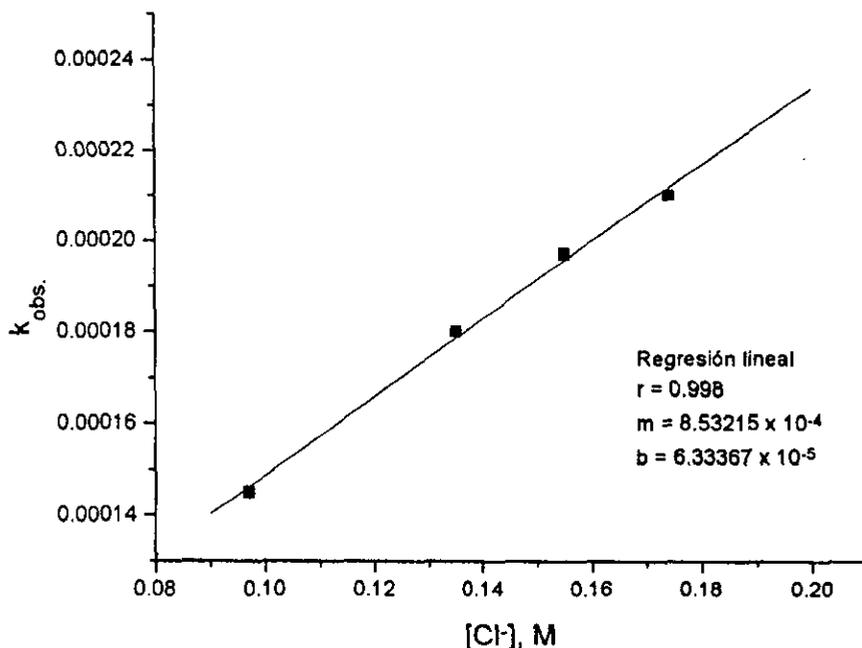


Fig.7.4. Gráfica de $k_{obs.}$ en función de $[Cl^-]$.

Se observa que la constante de velocidad k_1 , obtenida es mayor que las constantes de velocidad informadas para la reacción de sustitución en las especies monoméricas de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ con Cl^- , sin embargo; cabe subrayar que la temperatura a la que se realizaron dichas mediciones son $25^\circ C$ y $40^\circ C$, respectivamente, mientras que en este trabajo se usó una temperatura de $80^\circ C$.

La especie dinuclear en comparación con las especies monoméricas de $Cr(III)$ y $Rh(III)$, presentan inicialmente moléculas de OH^- que favorecen el proceso de sustitución, por tener mayor efecto *trans* que las moléculas de H_2O .

Tomando como base que el valor de la constante de velocidad para el intercambio de H_2O de la especie monomérica hidrolítica de $Cr(III)$ ($2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) es mayor que la del mismo proceso para la especie monomérica hidrolítica de $Rh(III)$ ($2.2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$), se ve claramente que el $Cr(III)$ es menos inerte que el

Rh(III), lo cual nos hace pensar que en la especie dinuclear el proceso de sustitución se lleva a cabo sobre el centro de Cr(III), además de que cuando se realiza la reacción, en el espectro electrónico de absorción se observa que hay un incremento en absorbancia en la longitud de onda de 572 nm, la cual se asigna a la transición ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ del cromo. También se considera que el Cl⁻ sustituye a la molécula de H₂O que se encuentra *trans* a la molécula de ⁻OH, unida únicamente al centro de Cr(III), así como a la molécula de H₂O *trans* al puente ⁻OH; sin embargo, podría considerarse que es más factible que sustituya primero a la molécula *trans* al OH⁻ enlazado únicamente al Cr(III), ya que ⁻OH puente entre Rh(III) y Cr(III) está compartiendo el efecto *trans* con ambos centros. También debe mencionarse que la molécula de ⁻OH unida solamente al centro metálico Cr(III) se encuentra estabilizada por un puente de hidrógeno que forma con una de las moléculas de H₂O del Rh(III), sin embargo éste no es un enlace fuerte que afecte en gran medida al efecto *trans* del ⁻OH para la reacción de sustitución (Fig.7.5). También puede haber una tercera sustitución, sin embargo ésta puede ser en el centro de Rh(III), con la molécula de H₂O *trans* al puente ⁻OH.

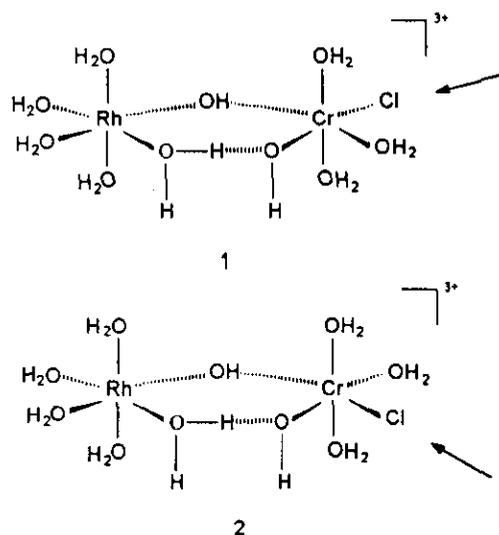


Fig. 7.5. Posibles posiciones de sustitución.

Se realizaron cálculos teóricos con el fin de obtener mayor información sobre las propiedades electrónicas de la especie dinuclear $[\text{Rh-Cr}]^{4+}$, usando el Método de Funcionales de la Densidad. Este método se basa en la Teoría de Funcionales de Densidad, la cual reemplaza las complicadas funciones de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ de n -electrones y la ecuación de Schrödinger asociada, por una densidad electrónica $\rho(r)$ asociada a un esquema de cálculos más simples.⁹⁰ Se obtuvieron los orbitales HOMO, LUMO, HOMO-1 y LUMO+1.

Los orbitales frontera, Homo (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y Lumo (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) son índices útiles de interés químico, ya que se pueden relacionar de manera directa con la capacidad de donar o aceptar electrones, por parte de una molécula.⁹¹⁻⁹²

Por consiguiente, los átomos cuyos coeficientes de los orbitales atómicos contribuyen más al HOMO, constituyen el centro nucleofílico de la molécula, mientras que los que tienen una mayor contribución al LUMO, forman el centro electrofílico de la misma.

En la figura 7.6a, se puede observar que el orbital HOMO está deslocalizado sobre el Cr(III) y las moléculas de H_2O unidas a dicho centro, así como los grupos OH^- (centro nucleofílico), mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado simétricamente en ambos centros metálicos Rh(III) y Cr(III) (centros electrofílicos).

El dato que nos presenta el orbital LUMO, es que ambos centros metálicos tienen la misma probabilidad de aceptar densidad electrónica, lo cual no es un buen parámetro para saber en que lugar se puede llevar a cabo una sustitución; sin embargo, al ver el orbital HOMO, éste nos muestra que el centro de Cr(III), es el que presenta mayor densidad electrónica, por lo cual, dicho átomo no requiere de densidad electrónica como el Rh(III); por lo tanto, las moléculas de H_2O enlazadas al Cr(III) están más disponibles a una sustitución, debido a que se encuentran menos atraídas por el Cr(III). Lo anterior se corrobora al ver la figura 7.6b, la cual nos muestra el orbital LUMO +1, observándose que el centro de Rh(III) es el que presenta mayor disponibilidad a aceptar electrones. Debido

a su deficiencia en densidad electrónica, atrae fuertemente a las moléculas de H₂O ligadas a él, para de esta manera tratar de adquirir densidad electrónica. Mientras que el HOMO -1 se conserva igual que el HOMO. Por lo tanto, para realizar una sustitución con alguna molécula de H₂O enlazada al Rh(III), se requiere de condiciones drásticas que propicien dicho cambio, ya que se requiere llegar a una energía elevada.

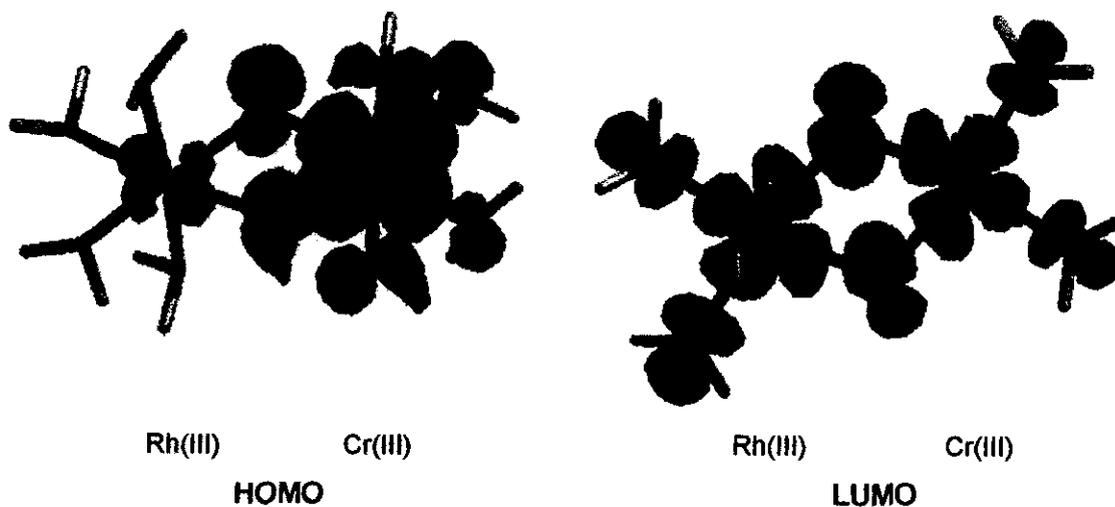


Fig.7.6a. Diagrama de los orbitales frontera de la especie [Rh-Cr]⁴⁺

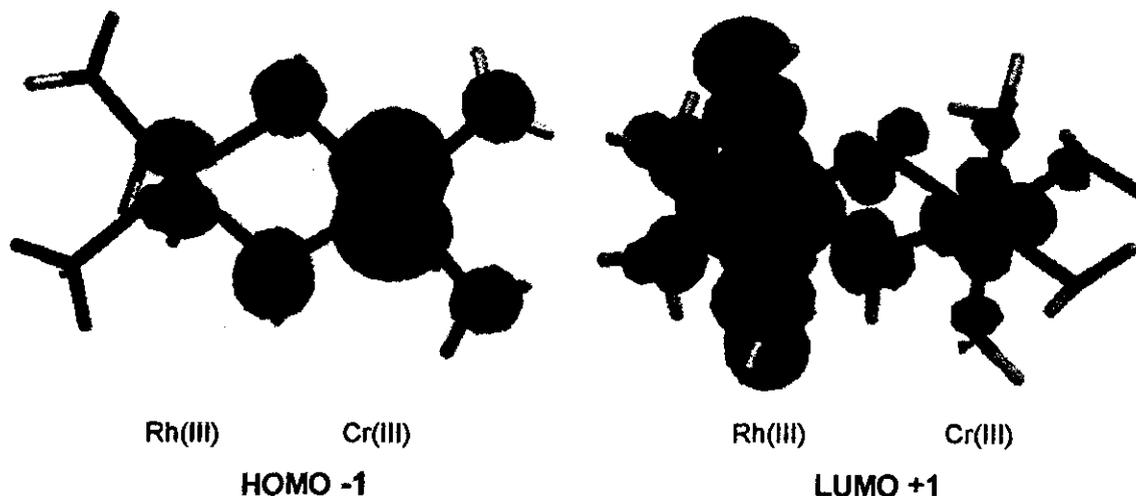


Fig.7.6b. Diagrama de los orbitales frontera de la especie [Rh-Cr]⁴⁺

7.2. Sección Experimental

Los estudios cinéticos se realizaron con $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ $[9.67 \times 10^{-3} \text{ M}]$, $[\text{NaCl}]$ (0.097-0.4835 M), $I = 2.3$ (NaClO_4) y $[\text{HClO}_4]$ 2.0 M.

La síntesis de la especie dinuclear se presenta en la parte experimental del capítulo 5. Se hicieron las soluciones de NaCl y NaClO_4 , fueron valoradas, obteniéndose una concentración de 2.0 M y 2.55 M, respectivamente.

Los estudios cinéticos se hicieron por espectroscopia electrónica de absorción UV- visible, usando una celda de cuarzo de 1 cm de trayectoria óptica.

Se hicieron las soluciones blanco, con HClO_4 , NaClO_4 y NaCl, dependiendo de las concentraciones de NaCl. Se usaron tres mL de la solución de la especie dinuclear a la cual se le agregó NaClO_4 para mantener la fuerza iónica, dependiendo de la concentración de NaCl. La solución de la especie dinuclear con el NaClO_4 se lleva a la temperatura de 80 °C y después de 5 min se agrega el NaCl, la solución se agita constantemente para mezclar perfectamente.

Las mediciones se realizaron cada 30 min.

8. Equipo empleado.

Todos los espectros de UV-visible y los estudios cinéticos en disolución se realizaron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos *Hewlett-Packard HP8452A*, acoplado a un Peltier *HP89090A*, se usaron celdas de cuarzo de 1 cm de trayectoria óptica. El estudio de la concentración de iridio y cromo en el dímero hidrolítico se llevó a cabo en un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) *Jobin-Yvon JY24 (secuencial)*. El análisis de cromo en el hexaacuacromo(III) se realizó por absorción atómica en un equipo *Varian Spectral 10Dq Plus Instrument*. Los estudios de electroquímica se realizaron en un equipo *EG & G PAR. Potentiostat/Galvanostat Model 273A*.

9.1. Reactivos.

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y se utilizaron sin ulterior purificación.

A continuación se enlistan los reactivos utilizados:

Compuesto	Marca	
Cloruro de rodio(III) hidratado	(Strem Chemicals)	38-41% de Rh
Hexacloroiridato(IV) de sodio.	(Strem Chemicals)	43 - 44% de Ir
Óxido de cromo (VI)	(Aldrich)	99.9 % de pureza
Nitrato de aminocerio(IV)	(Strem Chemicals)	
Hidróxido de sodio	(Mallinckrod)	98.6 % de pureza
Cloruro de estaño(II) dihidratado	(Aldrich)	
Cloruro de sodio	(Sigma Chemical)	99.5 % de pureza
Ácido perclórico	(Mallinckodt)	70.0% conc.
Ácido nítrico	(Merck)	65.0% conc.
Peróxido de hidrógeno	(Aldrich)	30.0% conc.

Cloruro de cromo (II)	(Merck-Schuchardt)	90.0 % pureza
Perclorato de sodio	(Aldrich)	99.0 % pureza
Acido trifluorometanosulfónico	(Aldrich)	99.0 % conc.
Acido tricloroacético	(Mallinckrodt)	99.9 % pureza
Acido p-toluensulfónico	(Baker Analyzed)	99.3 % pureza

9. Conclusiones

- Sólo fue posible sintetizar $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, en un medio fuertemente ácido (HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), con una baja capacidad oxidante, tal que no oxide al Ir(III) ($E^\circ \leq 0.69\text{V}$). Esto elimina el uso de HCl , HNO_3 y H_2SO_4 .
- Se obtuvo el valor de pKa de $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$, $\text{pKa} = 0.075$; especie que presenta mayor acidez que aquéllas dinucleares homometálicas (con un solo puente OH) y la especie heteronuclear $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$. Esto indica la mayor estabilidad de la especie intermediaria, (un solo puente, desprotonada, estabilizada por puente de hidrógeno). Se concluye que, cuando se tiene una concentración de H^+ 2.0 M, la especie predominante es el intermediario.
- No se observa una oxidación de $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$ mediante voltamperometría cíclica, a diferencia de lo que sucede con $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ya que se oxida el H_2O antes que $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$.
- Los estudios de electroquímica y coulombimetría, en la especie $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$, mostraron que se requiere de un potencial muy alto para oxidar la especie dinuclear $[\text{Cr-Ir}]^{4+}$, +1.6V.
- Se requiere de un potencial muy alto para lograr la oxidación de la especie dinuclear; como el que presenta el Ce(IV) (+1.74V). Todas las evidencias indican que el proceso de oxidación se lleva a cabo en el centro de Ir(III).
- La oxidación con Ce(IV) genera una especie que contiene Ir(V), la cual decae espontáneamente a una especie que contiene Ir(IV) y posteriormente a Ir(III), mediante la oxidación del H_2O .

-
- La reducción de Ir(V) a Ir(IV) depende del inverso de la concentración del Ce(IV).
 - En la especie dinuclear $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{5+}$ el proceso de sustitución presenta mayor facilidad que en las especies monoméricas, debido al efecto *trans* que generan los grupos de OH .

10. Referencias.

1. K. R. Ashley, R. E. Hamm y R. H. Magnuson, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 413.
2. R. Cervini, G. D. Fallon y L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 831.
3. H.H. Cady y R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2646.
4. a) P. Beutler y H. Gamsjäger, *J. C. S. Chem. Comm*, 1976, 554. b) P. Beutler y H. Gamsjäger, *Chimia.*, 1978, **32**, 163.
5. S. E. Castillo-Blum, D. T. Richens y A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1120.
6. S. E. Castillo-Blum, A. G. Sykes y H. Gamsjäger, *Polyhedron*, 1987, **6**, 101.
7. S. E. Castillo-Blum, D. T. Richens y A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 954.
8. F. A. Cotton y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, New York, 1978, (a) 632 (b) 1044.
9. C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 1956, **10**, 500.
10. A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy., 2nd Edition, Elsevier Science Publishers, B. V., Netherlands, 1984, 419.
11. G. H. Ayres y J. S. Forrester, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, **3**, 365.
12. S. J. Crimp, G. D. Fallon y L. Spiccia, *J. C. S. Chem Comm.*, 1992, 197.
13. K. Swaminathan y G. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4411-4414.
14. R. J. Buchacek y G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 926-930.
15. G. H. Ayres y J. S. Forrester, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1742.
16. G. H. Ayres y F. Young, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 165.
17. H. Stünzi y W. Marty, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2145.
18. F. P. Rotzinger, H. Stünzi y W. Marty, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 489.
19. M. Grace y L. Spiccia, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2389.
20. H. Stünzi, F. P. Rotzinger y W. Marty, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2160.
21. L. Spiccia y W. Marty, *Polyhedron*, 1991, **10**, 619.
22. L. Spiccia, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1865.
23. J. E. Earley y R. D Cannon, *Transition Metal Chemistry*, 1966, **1**, 64.

-
24. J. A. Laswick y R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3564.
 25. J. C. Bailar, Jr. H. J. Emeléus y Sir R. Nyholm, Comprehensive Inorganic Chemistry, Ed. Board, New York, 1975, Vol. **3**.
 26. L. Spiccia y M. Werner, *Polyhedron*, 1991, **10**, 619.
 27. E. M. Thompson y R. E. Connick, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 2279.
 28. N. Bjerrum, Ph. D., *Dissertation*, Copenhagen, 1908.
 29. L. Spiccia, W. Marty y R. Giovanoli, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2660.
 30. J. E. Finholt, Ph. D., Thesis Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-8879. University of California, Berkeley, April, 1960, 16.
 31. M. Ardon y R.A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3197.
 32. R. Kolaczowski y R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 322.
 33. S. J. Crimp y L. Spiccia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1051.
 34. J. E. Finholt, E. M. Thompson y R. E. Connick, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 4151.
 35. H. Stünzi, L. Spiccia, F. P. Rotzinger y W. Marty, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 66.
 36. S. J. Crimp, L. Spiccia, H. R. Krouse y T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 465.
 37. J. Springborg, *Adv. Inorg. Chem.*, 1988, **32**, 55.
 38. M. C. Read, J. Glaser, M. Sandström and I. Toth, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4155.
 39. A. E. Merbach, *Pure Appl. Chem.*, (a) 1982, **54**, 1479; (b) 1987, **59**, 161.
 40. J. P. Hunt and H. Taube, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 757.
 41. J. P. Hunt and H. Taube, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 602.
 42. R. D. Stranks, T. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2783.
 43. F.-C. Xu, H. R. Krouse y T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 267.
 44. W. Plum y G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 542.
 45. A. Cusanelli, U. Frey, D.T. Richens y A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5265.
 46. M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, 1963, **6**, 97.

-
47. G. Laurency, I. Rapaport, D. Zbinden y A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.*, 1991, **29**, S45.
48. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, **32**, 751.
49. F. Basolo y R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Edition, Jonh Wiley and Sons, New York, 1967, 145-198.
50. H. R. Hunt y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2642.
51. G. González, B. Moullet, M. Martínez y A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2330.
52. T. W. Swaddle y D. R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8357.
53. S. B. Tong y T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 1538.
54. M. R. Grace y L. Spiccia, *Inorg. Chim. Act.*, 1993, **213**, 103.
55. A. Drljaca, L. Spiccia, H. R. Krouse y T. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 985.
56. S. J. Crimp and L. Spiccia, Ph. D. Thesis, Monash University, 1994.
57. J. Glaser, M. Read, M. Sandström y I. Toth, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4155.
58. T. Merakis y L. Spiccia, *Aust. J. Chem.*, 1989, **42**, 1579.
59. R. H. Petrucci, Química General, Ed. Addison-Wesley Iberoamérica. México, 1986, p. 426.
60. E. Gutiérrez, Química Inorgánica, Ed. REVERTÉ. S. A, Barcelona, 1978, p. 809.
61. S. E. Castillo-Blum. Thesis, Substitution on Cr(III) and redox and substitution of aqua Ir(III). April 1983, p. 70.
62. E. J. Zinser y J. A. Page, *Analytical Chemistry*, 1970, **42**, 787.
63. I. A. Poulsen y C. S. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2032.
64. A. G. Sykes y R. N. F. Thorneley, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 232.
65. R. G. Wilkins, Kinetics and Mechanisms of Reaction of Transition Metal Complexes, 2nd Edition, VCH. Weinheim. 1991.
66. V. A. Sánchez-Ortiz, L. G. Martínez-Jardines, S. E. Castillo-Blum and A.G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 663.

-
67. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2003.
68. L. G. Martínez-Jardines, Tesis: Síntesis y Caracterización de Nuevos dímeros Hidrolíticos Heterometálicos de Cromo(III), Iridio(III) y Rodio(III)., México D. F., 1996.
69. F. Basolo y R. C. Johnson. Coordination Chemistry, Ed. Science Reviews, 2nd rev, p. (a) 26, (b) 37.
70. A. B. P. Lever, *Journal Chemical Education*, 1974, **51**, 612.
71. D. F. Evans, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, 115.
72. Dickinson, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 717.
73. L. P. Tikhonova y V. A. Zayats, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, (Engl. Ed.), 1976, **8**, 1184.
74. A. T. Pelipenko, N. F. Falendysh y E. P. Parkhomenko, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, (Engl. Ed.), 1975, **20**, 1683.
75. N. K. Pshenitsyn, S. I. Ginzburg y L.G. Salskaya, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 1959, **4**, 130.
76. M. B. Bardin, Th. T. Houng y P. M. Kelrush, *Zh. Anal. Khim.*, 1976, 1282.
77. F. R. Duke y F.R. Parchen, *Inorg. Chem.*, 1955, **78**, 1540.
78. J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1554.
79. C. Postmus y E. L. King, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 1208.
80. C. Postmus y E. L. King, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 1216.
81. W. C. Wolsey, C. A. Reynolds y J. Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 467.
82. H. L. Bott, E. J. Bounsall y A. J. Poe, *J. Chem. Soc.*, 1966, 1275.
83. H. L. Bott and A. J. Poe, *J. Chem. Soc.*, 1967, 205.
84. A. J. Poe, K. Shaw y M. J. Wendt, *Inorg. Chim. Acta.*, 1967, **1**, 371.
85. A. J. Poe y K. Shaw, *J. Chem. Soc. A.*, 1970, 393.
86. M. J. Pavelich y G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 423.
87. S. Indubala y D. Ramaswamy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 2055.
88. N. Fogel, J. M. J. Tai y J. Yarborough, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1145.
89. L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, W. Marty y R. Giovanoli, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 474.

-
90. R. G. Parr y W. Yang, Density-Functional. Theory of atoms and Molecules,
Oxford University Press, 1989, pag.47.
91. K. Fukui, T. Yonesawa y H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 722.
92. K. Fukui, T. Yonesawa y H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 1433.