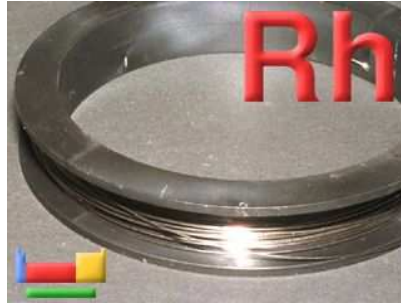
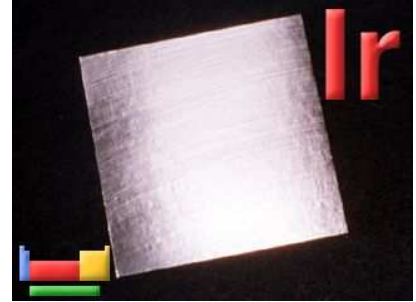




**Cobalto**



**Rodio**



**Iridio**

**Descubrimiento:**

1735 G.Brandt  
1780 T.O. Bergman

1803 W.H.Wollaston

1803 S.Tenant

**Abundancia:**

29 ppm  
30°Elemento

0.0001 ppm

0.001 ppm

**Materias Primas**

Smaltita  $\text{CoAs}_2$   
Cobaltito  $\text{CoAsS}$   
Linneita  $\text{Co}_3\text{S}_4$

Canadá, África del Sur

Sulfuro de níquel-cobre

África del Sur

Osmiridio(Ir 50%)  
IridioOsmio(70%Ir)

África del Sur  
Alaska

**Utilización**

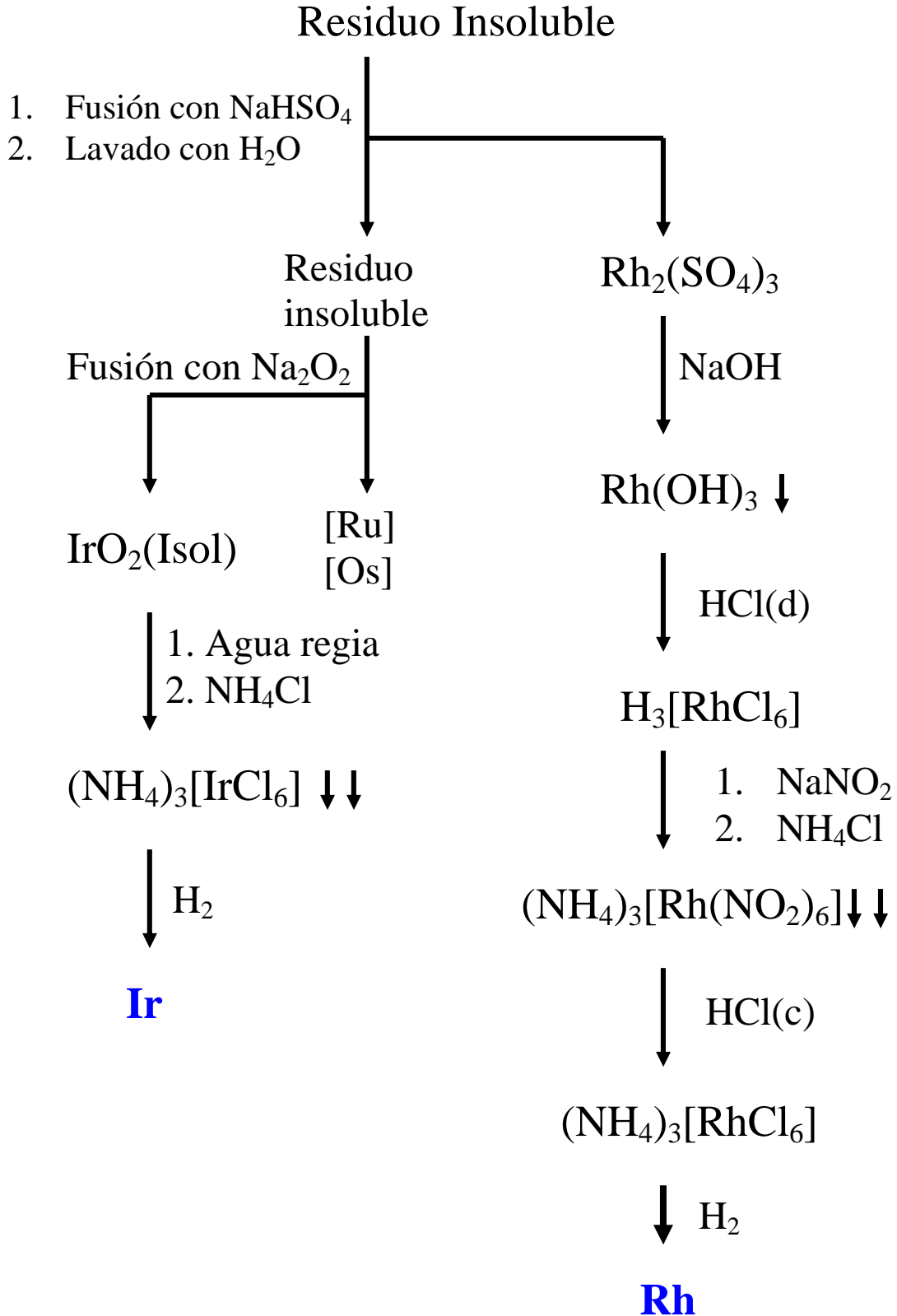
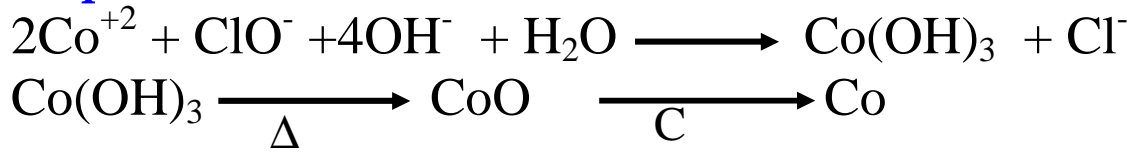
30% Aleaciones magnéticas(Alnico)  
30% Cerámicas y pinturas  
30% Aleaciones de alta temperatura

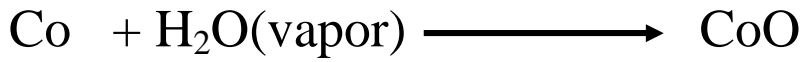
Catalizadores  
Aleaciones de gran dureza

**Producción**

35.000 Tm

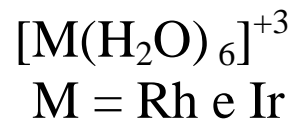
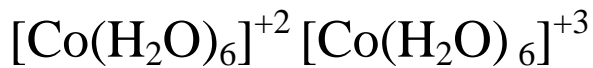
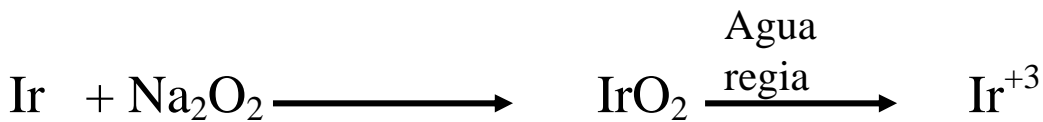
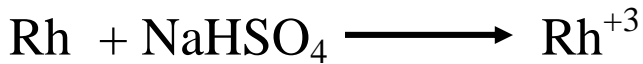
Mucha menor producción

**Preparación**

**Características generales**

Reacciona con halógenos y otros no metales B, C, P, As y S pero no con H<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>

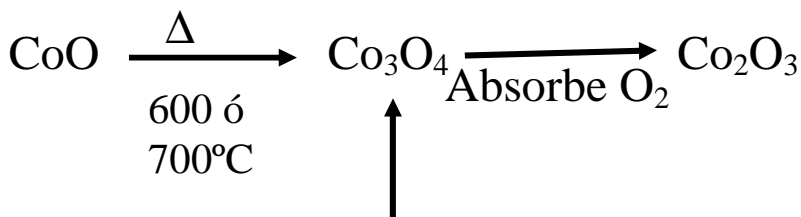
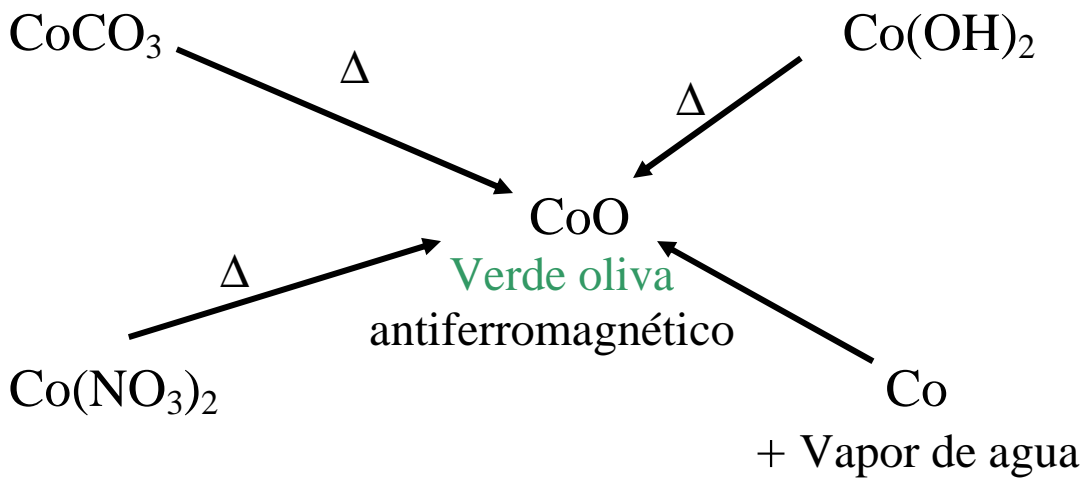
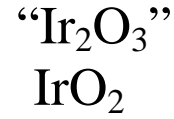
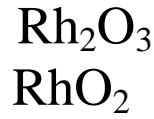
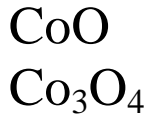
**Rh e Ir** son más inertes y se oxidan lentamente en las mismas condiciones que **Co**



Muy oxidante

## Compuestos de Cobalto Rodio e Iridio

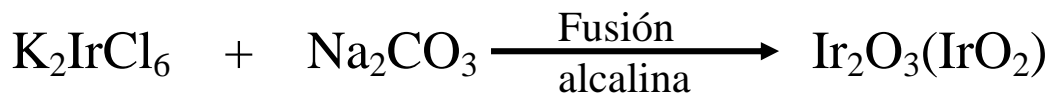
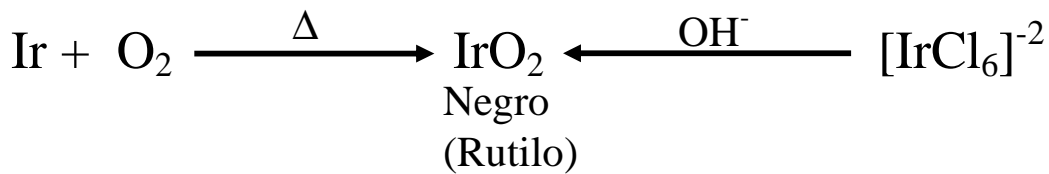
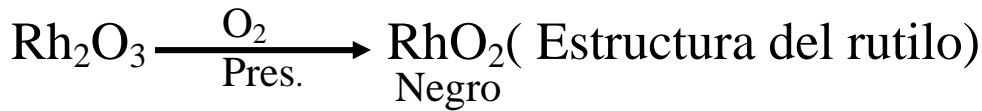
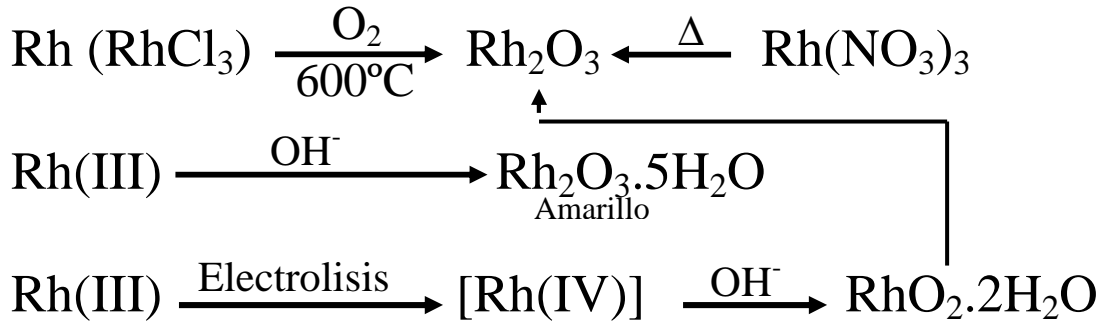
### Óxidos y sulfuros



Espinela con:

- $\text{Co}^{+2}$  tetraédricos
- $\text{Co}^{+3}$  Octaédricos





CoS<sub>2</sub> Estructura de la Pirita  
 Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> “ Espinela  
 Co<sub>1-x</sub>S NiAs  
 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> tiene carácter metálico (Se, Te)



## Haluros

Se pueden clasificar en tres categorías

1. Fluoruros de Rh o Ir en alto E.O.
2. Trihaluros
3. Dihaluros de Cobalto

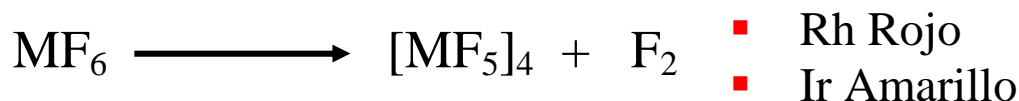
E.O	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Ioduros
+6	RhF <sub>6</sub> IrF <sub>6</sub>			
+5	[RhF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> [IrF <sub>5</sub> ] <sub>4</sub>			
+4	IrF <sub>4</sub> RhF <sub>4</sub>	¿IrCl <sub>4</sub> ?	¿IrBr <sub>4</sub> ?	¿IrI <sub>4</sub> ?
+3	MF <sub>3</sub> M=Co, Rh, Ir	MCl <sub>3</sub> M= Rh, Ir	MBr <sub>3</sub> M= Rh, Ir	MI <sub>3</sub> M= Rh, Ir
+2	CoF <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CoBr <sub>2</sub>	CoI <sub>2</sub>

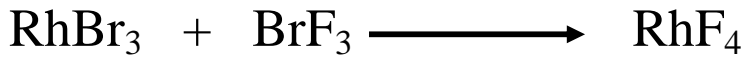
### 1.



Son volátiles, muy corrosivos y térmicamente inestables.

Disociación deliberada:





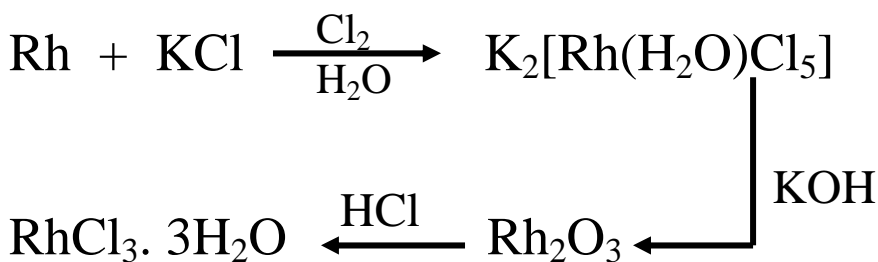
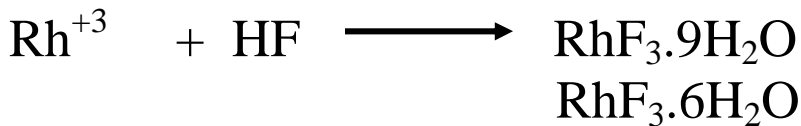
$[\text{MX}_6]^{-2}$  son muy conocidos

**2.**  $\text{MX}_3$  la mayoría se obtienen por síntesis directa

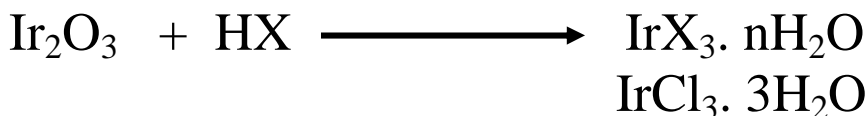


En general son poco reactivos e insolubles en agua, excepto el Ioduro.

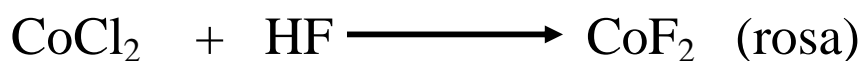
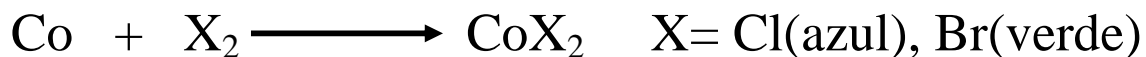
Los haluros hidratados son más solubles en agua y se pueden preparar por diferentes métodos.



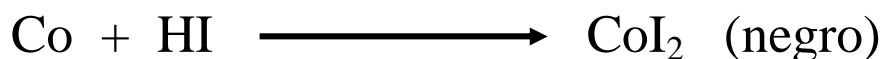
$\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Se obtiene de manera análoga



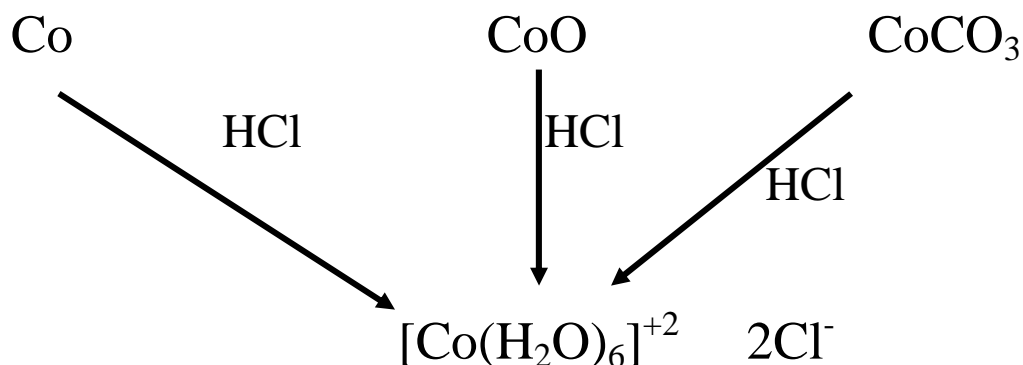
**3.** Dihaluros de Rodio e Iridio se conocen pero con ciertas dudas sobre su pureza.



El entorno de cobalto siempre es octaédrico en estos compuestos



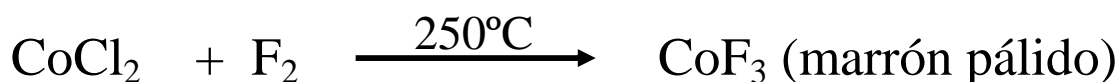
A excepción del fluoruro todos son solubles en agua produciendo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$



$\text{CoCl}_2$  se utiliza como indicador de humedad

Azul anhidro

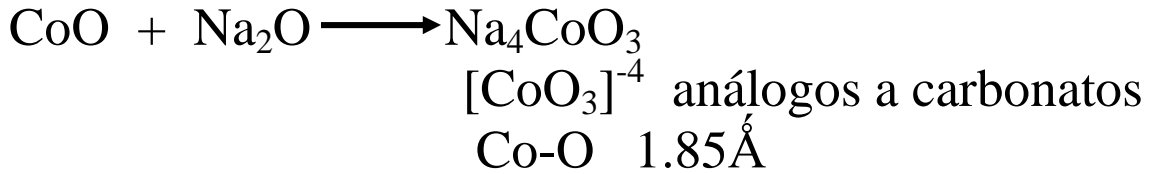
Rosa hidratado



$\text{CoF}_3$  Es un agente fluorante muy intenso

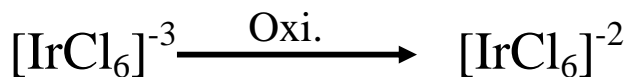
## Compuestos de coordinación

### Altos estados de Oxidación



### Estado de oxidación (IV) $d^5$

- Pocos ejemplos para Co y mal caracterizados
- Rodio se conocen  $\longrightarrow [\text{RhX}_6]^{-2}$  X= F, Cl
- Iridio mejor documentado  $\longrightarrow [\text{IrX}_6]^{-2}$  X= F, Cl, Br



Estructura octaédrica de bajo spin  $t_{2g}^5$   $\mu=1.73\text{MB}$

Medidas de RSE revelan que para  $[\text{IrCl}_6]^{-2}$  el 80% de la densidad electrónica está en el Iridio y el 20% restante repartido sobre los átomos de cloro.

“Esta es la primera evidencia de un OM 1953”

En disolución acuosa el X de  $[\text{IrX}_6]^{-2}$  puede ser reemplazado por otros ligandos L

## *Estado de oxidación (III) $d^6$*

- Es el estado de oxidación más prolífico y produce una gran variedad de complejos cinéticamente inertes.
- Octaédricos de bajo spin (gran estabilidad)
  - $t_{2g}^6$  ( $12/5 \Delta_o$ )

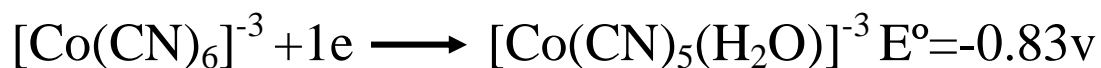
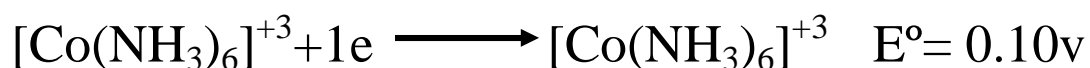
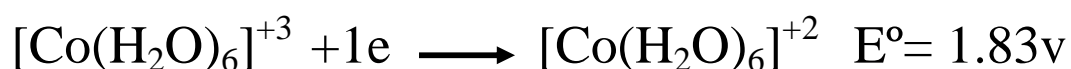
### ❖ Cobalto (III)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  es un poderoso agente oxidante inestable en disolución acuosa

Estable como sólidos cristalinos azules:

- $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M= K, Rb, Cs)
- $\text{CoF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

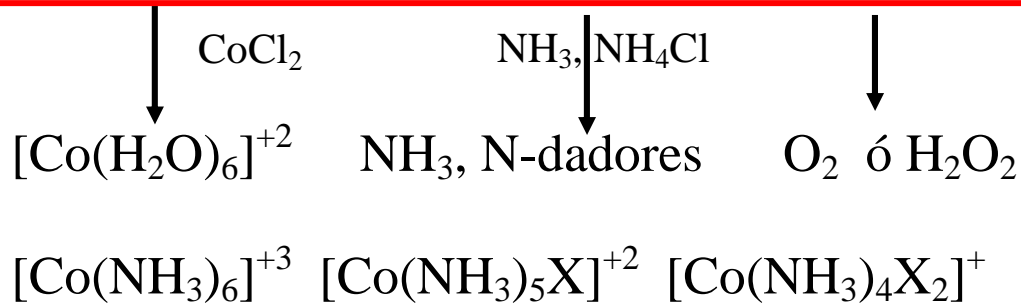
En contraste con la falta de estabilidad de los hexaacuocomplejos de Co(III). Hay una gran variedad de complejos con otros ligandos (N-dadores)



Los complejos de Co(III) son “inertes” cinéticamente hablando, y suelen ser preparados por métodos indirectos:

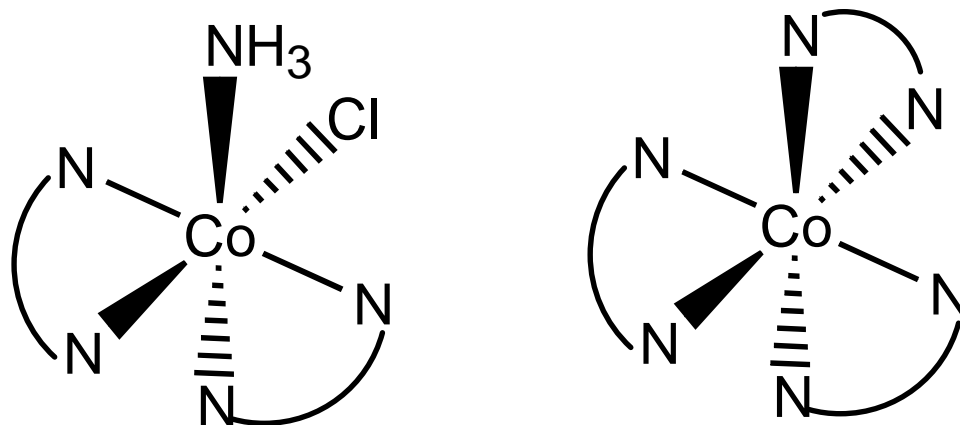
Normalmente:

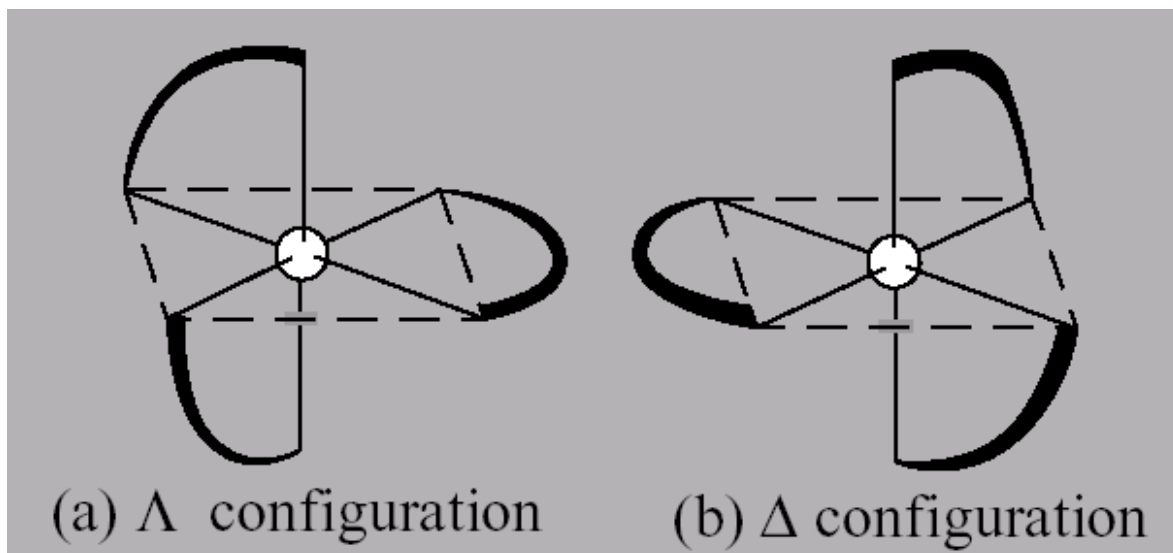
Disolución de Co(II) + Ligando + Agente oxidante



“X se puede sustituir por otros ligandos aniónicos o neutros y las reacciones suelen ser lentas (desde horas hasta días) y por lo tanto adecuadas para su estudio por métodos analíticos convencionales”

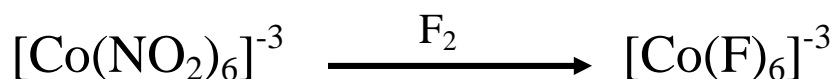
Se pueden sintetizar compuestos análogos con aminas bidentadas **Etilenodiamina(en)** y **bipiridilo (Bipy)** en este caso algunos compuestos pueden ser quirales.





Estos compuestos han jugado un papel muy importante en la estereoquímica inorgánica por poseer **isomería óptica**

- Otros compuestos importantes dentro de la química de Co(III)



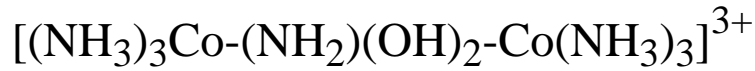
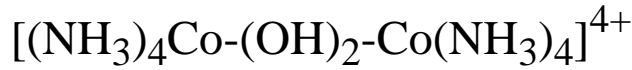
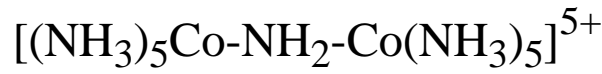
Empleado para la precipitación de  $\text{K}^+$

Es el único hexahalocomplejo  
 $M = 5.8 \text{ M.B}$  (alto spin)

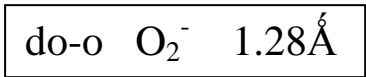
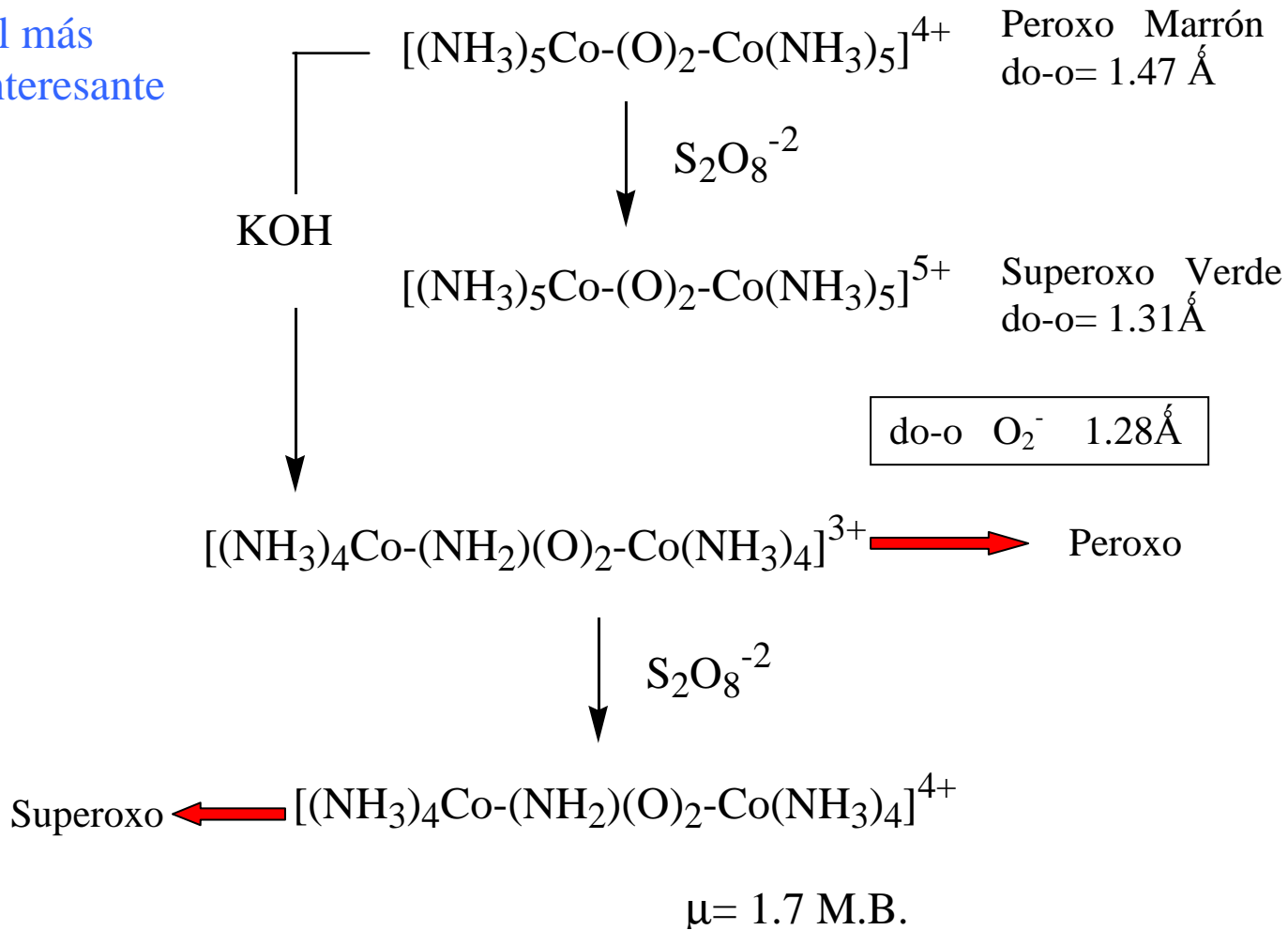
En líneas generales los complejo con ligandos N-dadores son mas estables que los O dadores, pero cuando forman quelatos si es posible aislarlos por que son mas estable.



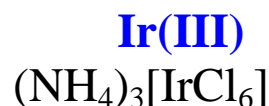
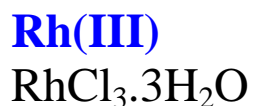
• Cobalto forma complejos con puentes



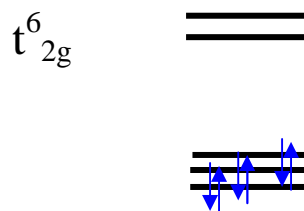
• El más interesante



Vortmann



Octaédricos de bajo spin



- Inertes, adecuados para estudios cinéticos, efecto trans, etc....



distancia M-C      Co < Rh < Ir

Frente a estas analogías:

- ❖ Los compuestos de Rh e Ir no sufren procesos de reducción al estado de oxidación 2.
- ❖ Con átomos dadores de los grupos 15-16-17.
  - Cobalto prefiere a los elementos cabecera del grupo(N – O - F).
  - Rh e Ir prefieren a los mas pesados (P, As, S, Cl, Br, etc. )

**Co X= F**

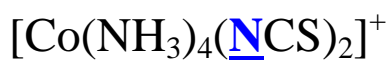
Ejemplo



**Rh X= F, Cl, Br, I**

**Ir X= Cl, Br, I, F**

Un ejemplo muy interesante con  $\text{NCS}^-$



N-dador



M= Rh, Ir    S-dador

### Productos de interés



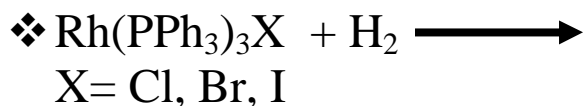
M= Rh, Ir

❖ Para distinguir los isómeros *mer* o *fac* se mide el momento dipolar, RMN.....

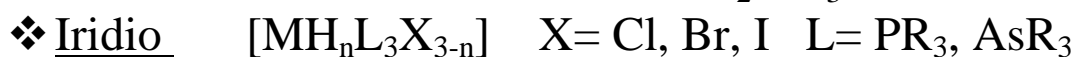
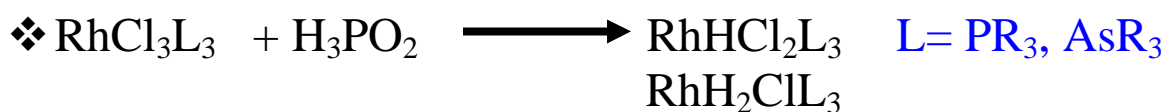
X= Cl, Br, I

L=  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SR}_2$

Amarillo-naranjas



$\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_3\text{X}$   
Representa una oxidación por  $\text{H}_2$  molecular.

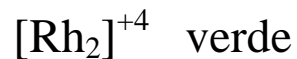
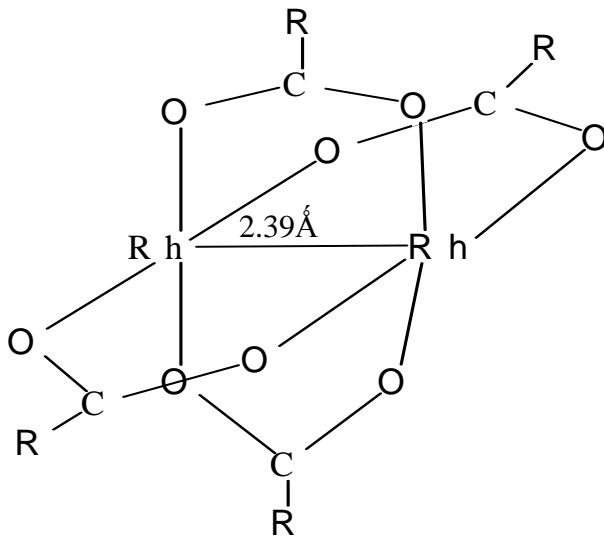
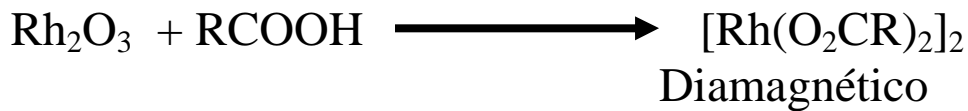


**Estado de oxidación II ( $d^7$ )**

- Muy importante para Cobalto
- Poco importante para Rodio e Iridio
  - Ir no vamos a mencionar nada
  - Rh forma complejos plano cuadrados (pocos) con ligandos muy voluminosos



Tiene una importancia singular el complejo que se obtiene de la siguiente reacción:

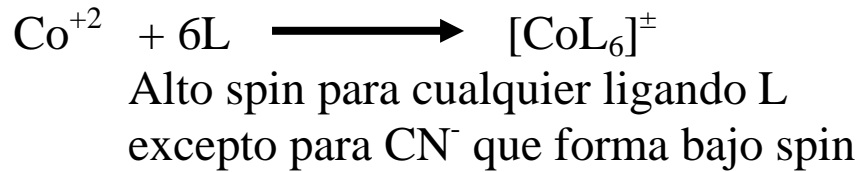
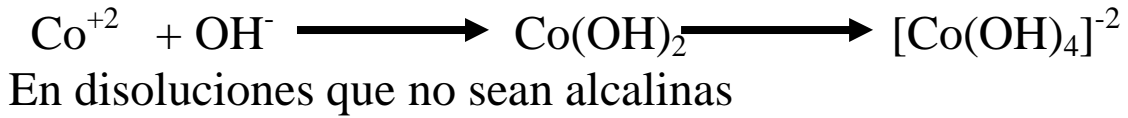


- Para cobalto los complejos carboxilato son monoméricos



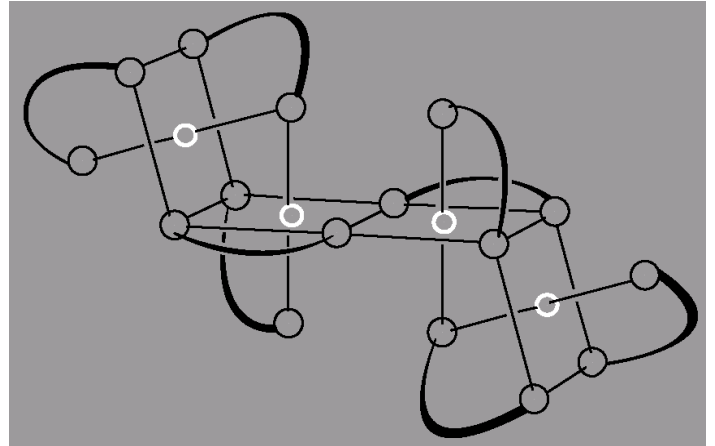
Pinturas al óleo y barnices

- De manera general las sales simples disueltas en agua por cristalización dan los hidratos



$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   
monómero *trans*

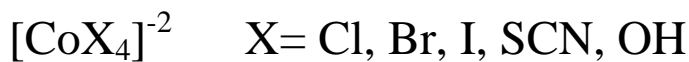
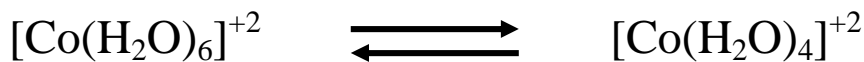
$[\text{Co}(\text{acac})_2]$  tetrámero.



- Complejos tetraédricos:

$\text{Co}^{+2}$  forma complejos tetraédricos más fácilmente que cualquier otro elemento de transición.

En agua siempre está el equilibrio:



Cuanto mayor sea la polarizabilidad de los ligandos con mayor facilidad se formaran los compuestos Td.



Rosa

azul

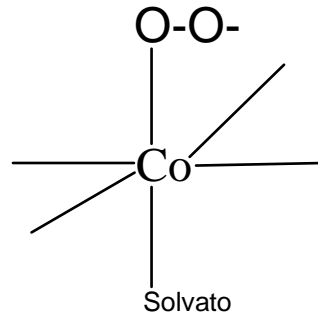
Oh

Td ¡No siempre es verdad!

## Compuesto de cobalto II con interés biológico

Complejos plano cuadrados  $\mu = 2.1-2.9$  M.B.

Son de interés por que actúan como transportadores de oxígeno



Cobalto tiene un electrón desapareado

- Si se transfiere al  $O_2 \longrightarrow O_2^-$
- $Co^{+2} \longrightarrow Co^{+3} (t_{2g}^6)$

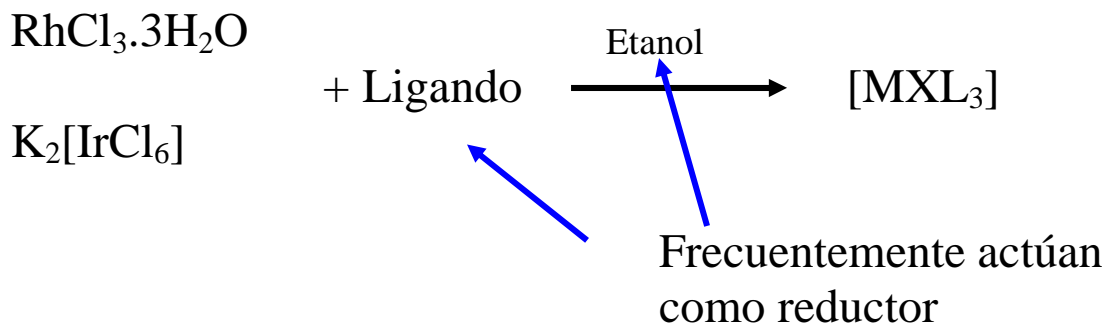
- Si no se transfiere el  $O_2$  se transforma en diamagnético al perder la degeneración de los orbitales  $\pi^*$

La extensión de la transferencia depende de la naturaleza del disolvente (efecto trans)

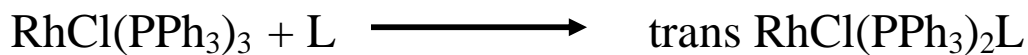
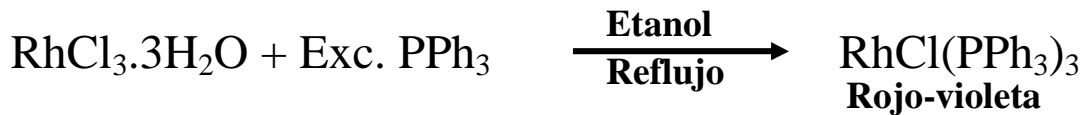
### Estado de oxidación (I) $d^8$

- $\Rightarrow$  Complejos con E.O inferiores al +2 requieren ligandos  $\pi$  ácidos
- $\Rightarrow$  No es muy común para Co pero si lo es para Rh e Ir.
- $\Rightarrow$  Los iones  $d^8$  están favorecidos para una coordinación PC
- $\Rightarrow$  La regla de los 18e favorece la pentacoordinación

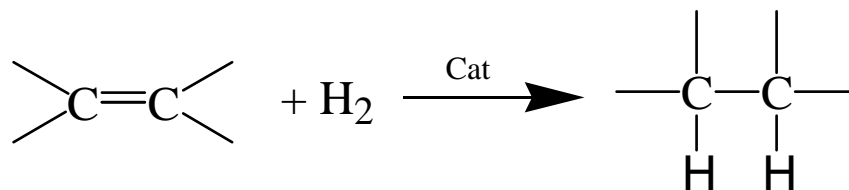
- Para Co(I)  
SP es desconocido  
 $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^+$
- Para Rh(I) e Ir(I)
  - Predomina SP
  - También se encuentra bpt

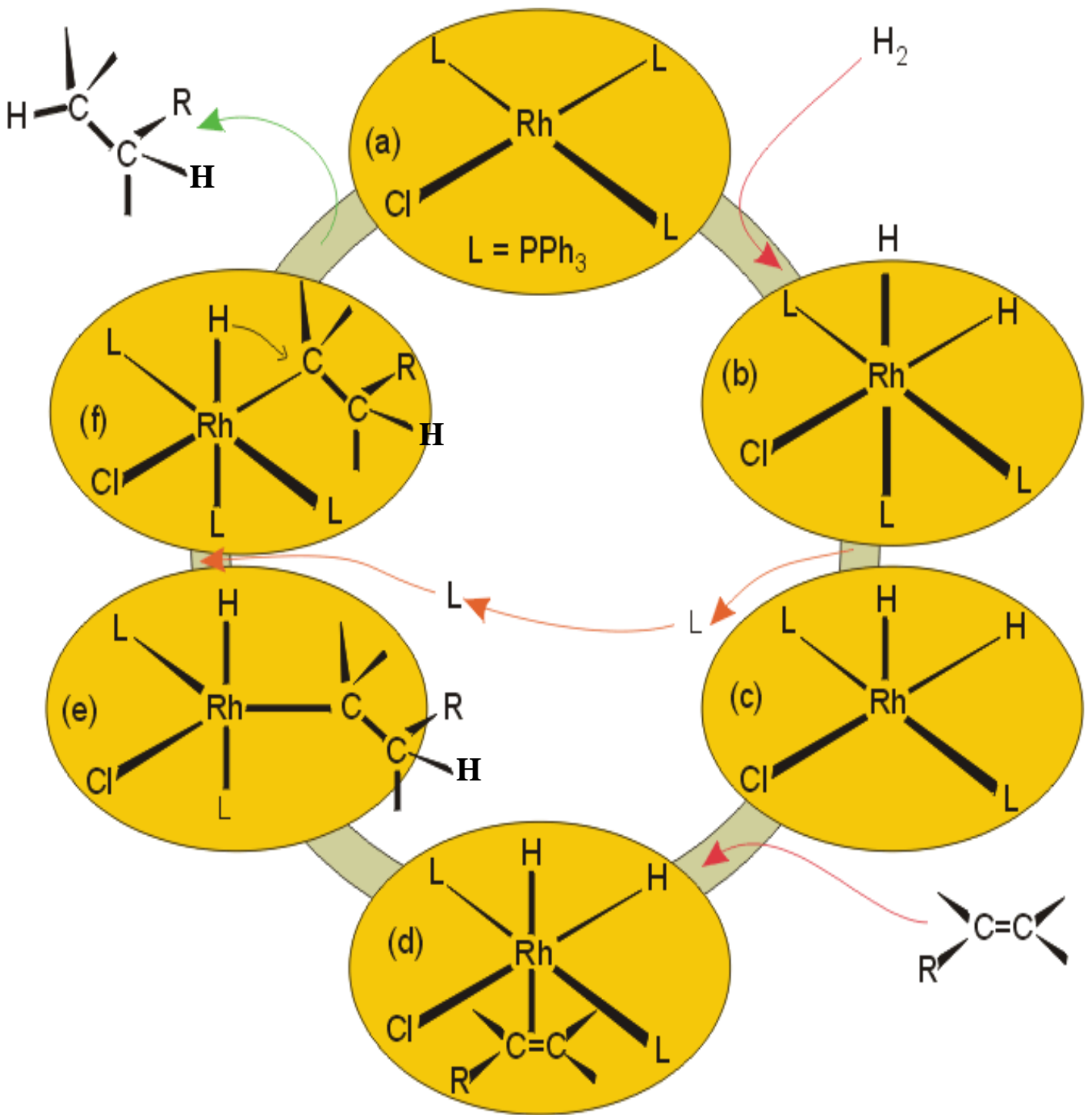


### Catalizador de Wilkinson



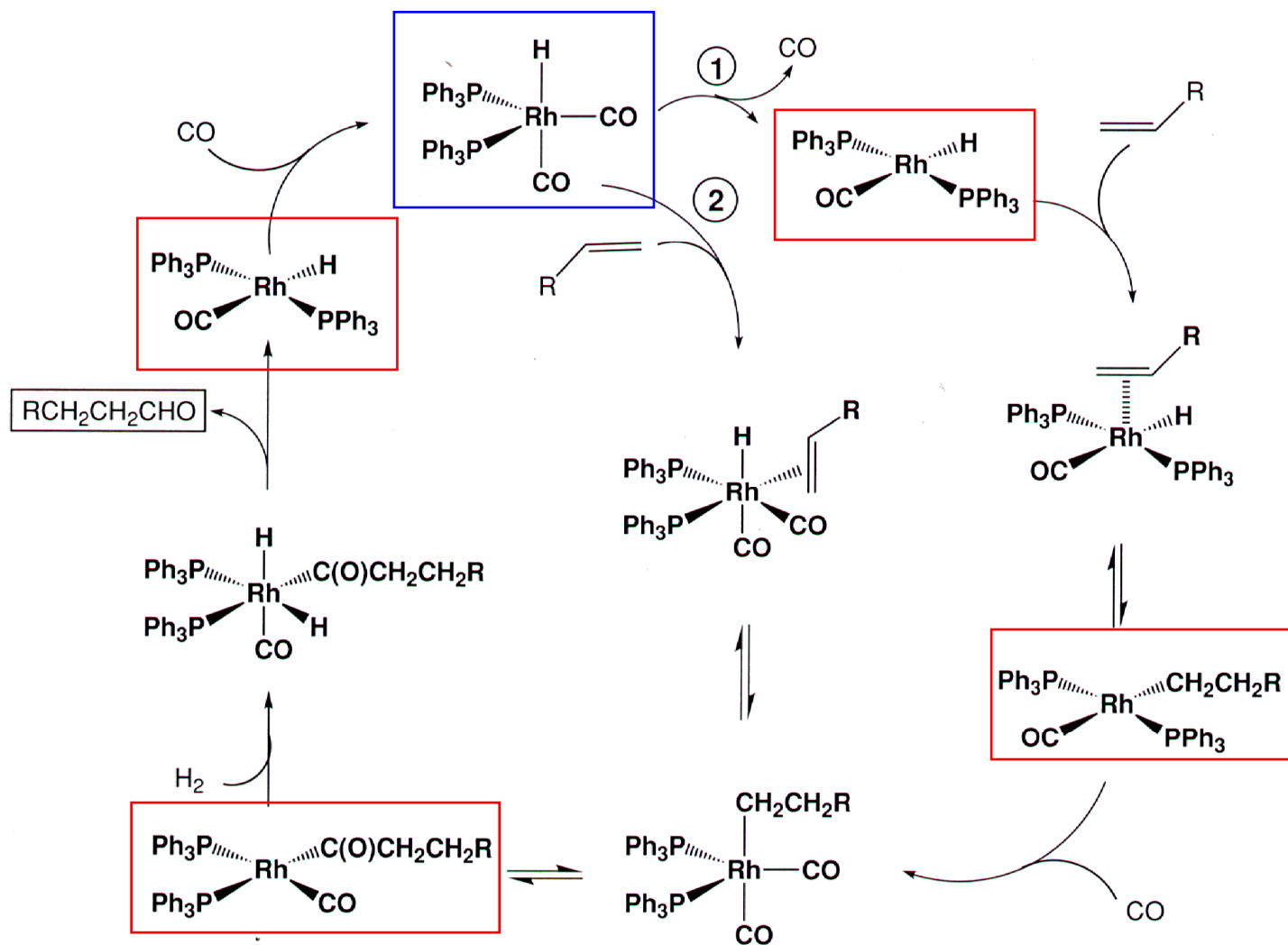
Usado como catalizador



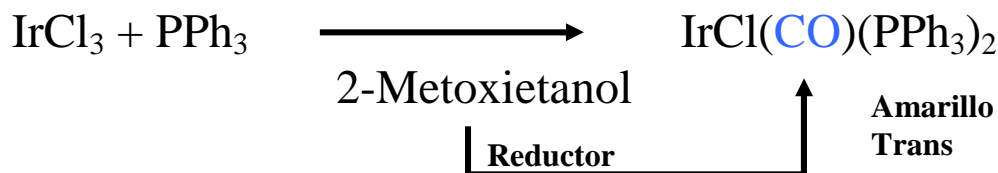
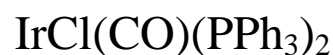


HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS  
MEDIANTE EL CATALIZADOR DE  
*WILKINSON*

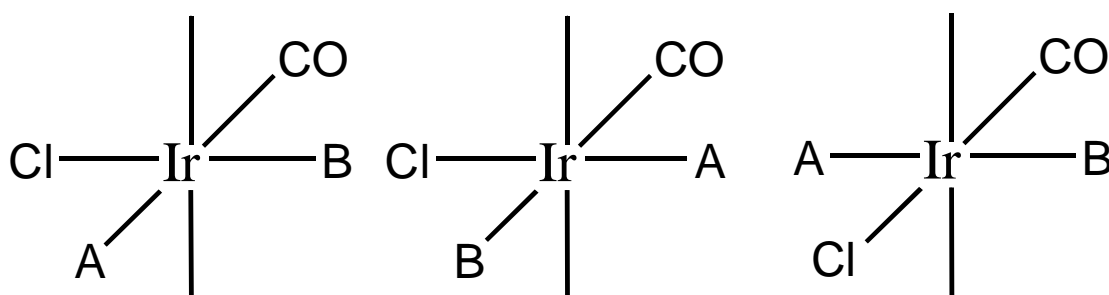
$\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$  cataliza las reacciones OXO



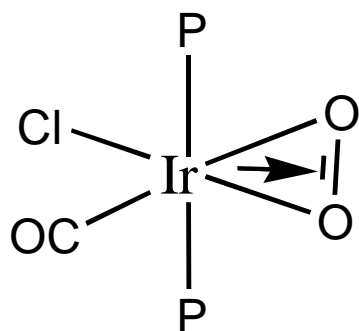
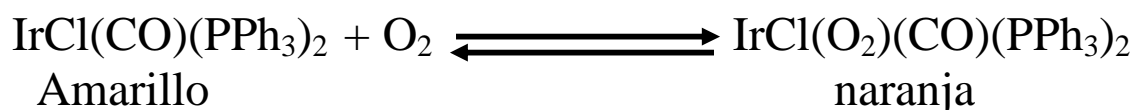
**$\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$  Catalizador de hidroformilación**

Compuesto de *Vaska*(1961)

- ❖ Es el producto ideal para estudiar las reacciones de adición oxidativa con  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HX}$ ,  $\text{MeI}$ , etc.
- ❖ Los complejos que se originan son octaédricos con las fosfinas en trans



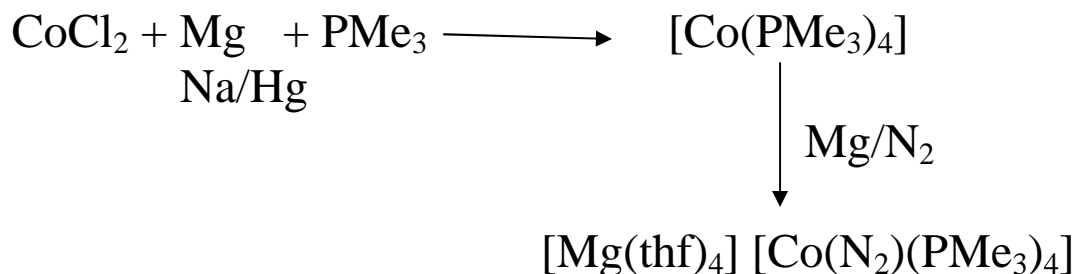
- ❖ Absorbe  $\text{O}_2$  reversiblemente



do-o	= 1.30 Å
do-o( $\text{O}_2^-$ )	= 1.28 Å

Cuando se cambia Cl por I se pierde la reversibilidad

Estados de oxidación más bajos que (I)



Con  $\text{P}(\text{OR})_3$

$[\text{Co}(\text{P}(\text{OR})_3)_4]$   
Paramagnético

$[\text{Co}_2(\text{P}(\text{OR})_3)_8]$   
Diamagnético

R = Me, Et mezcla de los dos isómeros

R = <sup>i</sup>Pr solo paramagnético

