

# *Curso de Química de coordinación*

## *Paseo histórico e Introducción*

# Un poco de historia

- Históricamente, la Química de coordinación es de origen comparativamente reciente.
- Aunque diferentes historiadores adscriben fechas diferentes para el descubrimiento del primer compuesto de coordinación.
- Si consideramos los pigmentos de alizarina como compuestos de coordinación, podríamos fechar este acontecimiento a los tiempos bíblicos con el *abrigo de muchos colores de Josué*, citado en el Génesis
- Así los pigmentos de alizarina se emplearon en la India, Persia y Egipto mucho antes de que los usaran los Griegos.

# Un poco de historia

- Probablemente, la primera observación de un compuesto de coordinación completamente inorgánico registrada científicamente es la descripción de la formación en disolución del tan familiar complejo de cobre y amoníaco hecha por *Andreas Libavius* en 1597
- Otro candidato para ser el primer compuesto de coordinación registrado es probablemente el *azul de Prusia* que fue obtenido por *Heinrich Diesbach*, un pintor y fabricante de pinturas para pintores durante la primera década del siglo XVIII (1704)
- El descubrimiento de este *pigmento azul*, como otros muchos fue accidental.
- Ya que se obtiene como subproducto al calentar sosa y desechos animales (es decir caca) en una vasija de hierro

# Un poco de historia

- 30 años más tarde *Carl Wilhelm Scheele* (descubridor del oxígeno) aislará de este compuesto el ácido prúsico, describiendo entre otras propiedades su olor y su sabor, sobreviviendo milagrosamente para reportar estos resultados
- Otro ejemplo temprano de estos compuestos fue el uso en 1760 del *hexacloroplatinato* de potasio para refinar platino
- Sin embargo si nos limitamos a los compuestos de cobalto con aminas, la prioridad se puede atribuir al por lo demás desconocido *Ciudadano Tassaert (Citoyen Tassaert)*



# Un poco de historia

- De esta manera, el comienzo de la Química de Coordinación se puede fechar en 1798 cuando *Tassaert* prepara un compuesto
- Al dejar durante la noche disoluciones amoniacales de cloruro de cobalto
- Las cuales depositaban cristales anaranjados cuya fórmula empírica es
  - $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$
- Y aunque también este descubrimiento fue probablemente fue accidental, *Taessert* reconoce su importancia, pues este compuesto presentaba características que lo hacían muy interesante

# Un poco de historia

- De esta manera el *Ciudadano Taessert* reconoce en este compuesto una nueva clase de sustancia química formada por la combinación de dos compuestos
- Cada uno de los cuales estaba completamente saturado y era capaz de tener una existencia independiente
- Las propiedades de este nuevo compuesto *complejo* eran completamente diferentes a aquellas de cualquiera de sus componentes
- Las observaciones registradas por *Taessert* serán seguidas por innumerables descubrimientos.

# Un poco de historia

- Durante el siguiente medio siglo se obtuvieron un número cada vez más grande de este tipo de compuestos
- Entre estos tenemos compuestos como los siguientes:
  - $\text{NaF} \cdot \text{HF}$
  - $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$
  - $\text{KI} \cdot \text{I}_2$
  - Prusiato rojo de potasio
  - Los nitroprusiatos
  - Los nitroprusitos

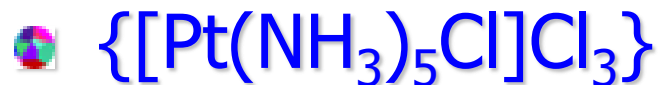
# Un poco de historia

- Además de los compuestos ya mencionados tenemos esta retahíla de compuestos con nombre de su descubridor:

- Sal de *Anderson*



- Sal de *Chugaev*



- Sal de *Cleve*



- Triamina de *Cleve*





# Un poco de historia

- Y no crean que ya acabamos, apenas vamos en la efe:
  - Primera sal de *Cossa*
    - $\{K[Pt(NH_3)Cl_3]\}$
  - Segunda sal de *Cossa*
    - $\{K[Pt(NH_3)Cl_5]\}$
  - Cloruro de *Drechsel*
    - $\{[Pt(NH_3)_6]Cl_5\}$
  - Sal de *Durrant*
    - $\{K_4[(C_2O_4)_2Co(OH)_2Co(C_2O_4)_2]\}$
  - Sal de *Erdmann*
    - $\{NH_4 trans-[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]\}$
  - Sal de *Fisher*
    - $\{K_3[Co(NO_2)_6]\}$

# Un poco de historia

- Y ahora empezamos con la ge:
  - Sal de *Gerhardt*
    - $\{trans-[Pt(NH_3)_2Cl_4]\}$
  - Sal de *Gibbs*
    - $\{[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]\}$
  - Sal de *Gros*
    - $\{trans-[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2\}$
  - Sal de *Litton*
    - $\{Na_6[Pt(SO_3)_4]\}$
  - Sal verde de *Magnus*
    - $\{[Pt(NH_3)_4][Pt(Cl)_4]\}$
  - Sal rosa de *Magnus*
    - $\{[Pt(NH_3)_3Cl]_2[Pt(Cl)_4]\}$

# Un poco de historia

● ¡Calma que hay que llegar hasta la zeta!

● Sal de *Morland*



● Sal de *Peyrone*



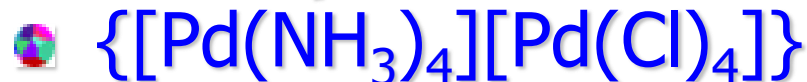
● Sulfato de *Recoura*



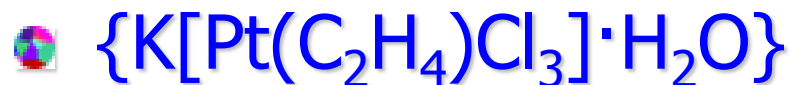
● Sal de *Reinecke*



● Sal de *Vauquelin*



● Sal de *Zeise*



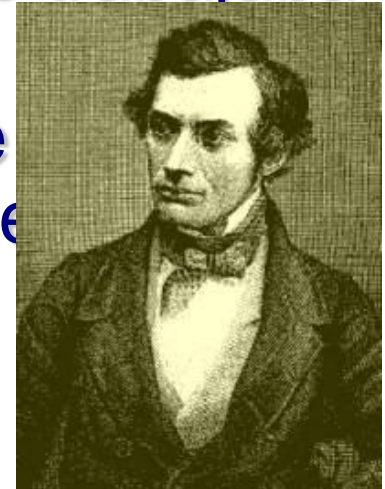
# Un poco de historia

- Por otra parte, el gran número de compuestos de cobalto y las aminas, obliga crear un sistema de nomenclatura
- Dado que no se entendía su estructura, entre 1851 y 1852 *Edmond Fremy* introduce una nomenclatura basada en el color

<i>Fórmula Mínima</i>	<i>Color</i>	<i>Nombre</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	amarillo	Cloruro luteocobáltico
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	púrpura	Cloruro purpúreocobáltico
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rojo	Cloruro roseocobáltico
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	verde	Cloruro praseocobáltico
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 5\text{NH}_3$	café	Cloruro xantocobáltico

# Un poco de historia

- A pesar de que estos compuestos ya se conocían por más de 150 años, a finales del siglo pasado todavía no existía una explicación satisfactoria de su comportamiento o aún de su existencia
- Evidentemente, la *teoría vigente* no podía explicar ni las propiedades ni su estructura
- Para ese tiempo se propusieron varias teorías para explicar la naturaleza de estos compuestos
- Entre ellas las de **Thomas Graham** que trabajaba con sales de amonio, en 1837 sugiere que las aminas de cobalto debieran verse como sales de amonio en las que el amonio remplazaba un hidrógeno por un metal



# Un poco de historia

- En la mayoría de los campos de la ciencia la teoría va detrás de la práctica
- Es decir que, se deben acumular suficientes datos experimentales antes de intentar explicar los hechos o predecir nuevos fenómenos
- Hemos visto que durante la primera mitad del siglo XIX los descubrimientos relacionados con la química de coordinación fueron pocos, esporádicos y a menudo accidentales
- Y no será hasta que la recopilación de *Oliver Wolcott Gibbs* y *Frederick Augustus Genth* *Researches on the Ammonia-Cobalt Bases* en 1856 que los químicos comenzaron a estudiar devota y sistemáticamente este campo

# Un poco de historia

- Podríamos pensar que las teorías acerca de los compuestos de coordinación eran prácticamente inexistentes hasta el final del siglo XIX
- El impulso para desentrañar estos problemas estructurales viene al final de las ideas de la naturaleza eléctrica de la materia de *Jöns Jacob Berzelius* (1841)
- Y también de otras teorías propuestas por:
  - *Jules Reiset* (1844),
  - *Charles Frederic Gerhardt* (1850),
  - *August Wilhelm von Hofmann* (1851)

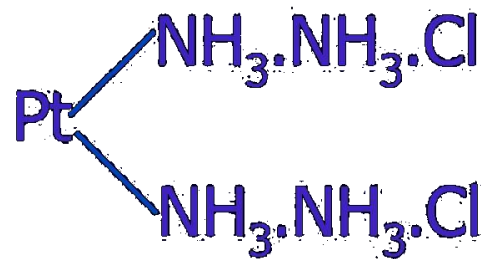
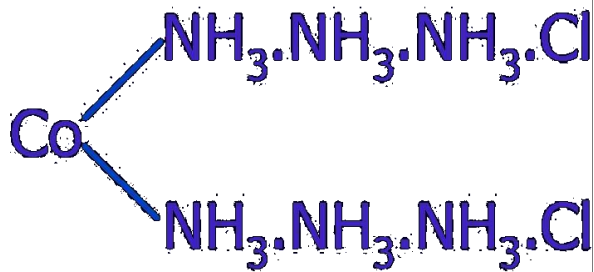
# Un poco de historia

- Para finales del siglo y debido al gran desarrollo de la Química Orgánica, se trató de explicar el comportamiento de los compuestos de Cobalto con los mismos modelos que los empleados en los compuestos orgánicos
- El paralelismo entre las series homólogas de las aminas de cobalto y las cadenas de carbono es obvio si las escribimos con su fórmula generalizada:
  - $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \text{Cl}$
  - $\text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_n \text{Cl}_3$
- En donde los miembros sucesivos de una serie estaban relacionados unos a otros por diferentes longitudes de cadena
- Siendo cada  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{NH}_3-$  uno de los eslabones

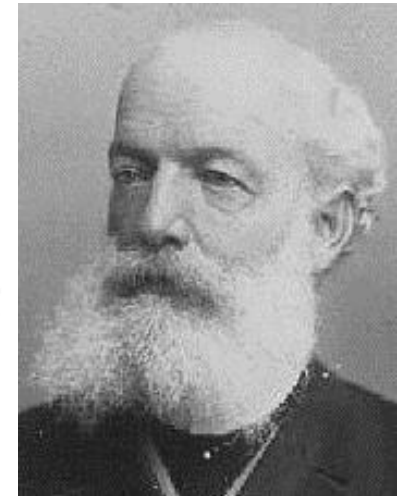
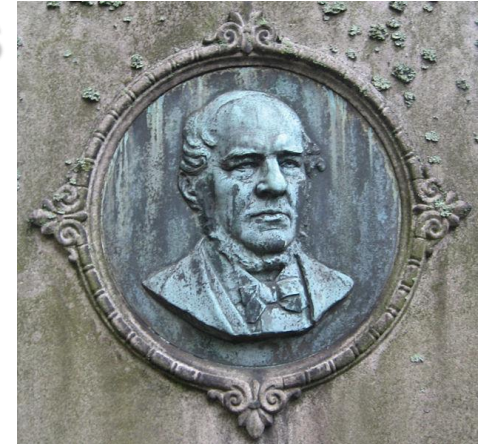


# Un poco de historia

- En poco tiempo (1869) *Christian Wilhelm Blomstrand* propone que las aminas complejas de cobalto y de platino ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  y  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ) podían escribirse así:



- De esta manera la solución del problema era la misma que *Friedrich August Kekule von Stradonitz* había propuesto para los compuestos orgánicos (1864)



# Un poco de historia

- Uno de los máximos defensores de esta teoría (murió sin aceptar ideas alternativas) fue *Mads Sophøus Jørgensen* el cual habrá de luchar contra la mera sugerencia de cualquier otro modelo durante toda su vida
- Como investigador *Jørgensen* era cuidadoso, metódico, escrupuloso y solitario
- Aunque la teoría de *Blomstrand-Jørgensen* (de las cadenas) que el mismo ayudó a construir y defendía a toda costa, eventualmente fue desbancada, sus observaciones experimentales no pueden ser de ninguna manera invalidadas
- Al contrario, sus experimentos, llevados a cabo con meticuloso cuidado proveyeron los fundamentos experimentales no solo para la teoría de las cadenas sino también para la nueva teoría

# Un poco de historia

- Considerando su pasión por la perfección, su producción fue tremenda y le debemos muchos de los hechos experimentales básicos de la química de coordinación
- La controversia entre el y quien iba a producir la nueva teoría del área es un excelente ejemplo de la sinergia que se produce tantas veces en la ciencia
- De esta manera, un sentido de la historia muy conservador de *Jørgensen* le obligaba a considerar la nueva teoría como un rompimiento del desarrollo de las teorías de la estructura química
- De manera que la contemplaba como una explicación *ad hoc* insuficientemente soportada por la evidencia experimental
- Debido a esta rivalidad, hizo muchísimo trabajo experimental para derrotar a su adversario

# Un poco de historia

- Muchas de estas ideas, finalmente habrán de cristalizar en la *teoría de la disociación electrolítica* de ***Svante August Arrhenius*** en 1887
- Y solamente habrían de pasar cuatro años para que ***Alfred Werner*** publicara en 1893, dos trabajos que juntos constituyen los cimientos de la teoría moderna de la ***Química de Coordinación***
- Estos trabajos serán la base del trabajo que le hará merecedor del premio Nobel de Química en 1913



# Alfred Werner

- *Alfred Werner* nació el 12 de diciembre de 1866, en la ciudad de *Mullhausen (Alsacia)*.
- Desde 1885 hasta 1886 hizo su servicio militar en la ciudad de *Karlsruhe* para atender las clases Química organica en la preparatoria técnica (*Technische Hochschule*) de esa ciudad.
- Sus estudios universitarios los llevará a cabo en el *Eidgenössisches Polytechnikum* en la ciudad de *Zurich* adonde finalmente emigrará.



# Alfred Werner

- Será *Alfred Werner* pues, quien consigue producir una teoría que puede explicar tanto la estructura como algunas de sus propiedades
- Esta teoría se llama *Teoría de la coordinación*
- Para entender la agudeza, el talento y la gran sagacidad de *Werner*, debe recordarse que en esa época no se conocía aun el papel del electrón, el cual es la base de todas las teorías de enlace químico modernas

# Teoría de la coordinación

- Para referirse a los compuestos de coordinación, los alemanes emplean *un término (Verbindungenhöher)* que traducido al español es: *compuestos de orden superior*
- Estos compuestos están formados por más de dos moléculas, cada una de las cuales por su lado satisfacen sus requerimientos usuales de valencia
- Sin embargo, tales compuestos tienen propiedades completamente diferentes a las de los compuestos de los que procede
- Una de las más importantes, en particular para los compuestos de los elementos de transición es que presentan color

# Teoría de la coordinación

- La propuesta de *Werner* es muy sencilla, simplemente sugiere que los metales tienen dos tipos de valencia
  - *Hauptvalenz* o *primaria* (ionizable) la que solo puede satisfacerse por medio de iones negativos *e. gr.* Los cloruros en el  $\text{CrCl}_3$
  - *Nebenvaleanz* o *secundaria* (no ionizable) que puede satisfacerse tanto por medio de aniones, como por moléculas neutras



# Teoría de la coordinación

- Además sugiere que:
  - Cada metal tiene un número característico de ***valencias secundarias*** dirigidas en el espacio para dar un arreglo geométrico definido
  - Las ***valencias primarias*** por otra parte, no son direccionales
  - Cuando un ion uninegativo está ocupando una de las valencias secundarias, satisface también la carga de una de las primarias

# El trabajo de Werner

- Para hacer esta propuesta habrá de reunir una cantidad verdaderamente impresionante de evidencia para proponer la configuración octaédrica a partir de la isomería y reactividad de los complejos hexacoordinados
- Para que fuese completamente aceptada mucho antes de que fuera confirmada por medio de los métodos modernos de determinación estructural

# El trabajo de Werner

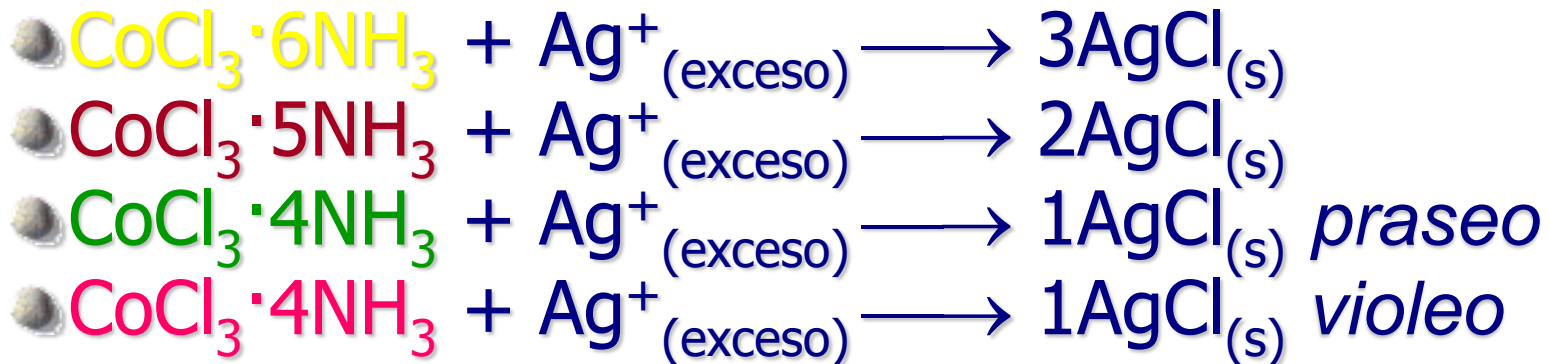
- Los hechos colectados para elaborar esta teoría parten de la **teoría de la disociación electrolítica** de **Arrhenius** y una gran cantidad de trabajo experimental
- Gran parte del trabajo experimental consistirá en la síntesis y purificación de miles y miles de complejos
- Otra parte será la medición de sus propiedades y la determinación de la reactividad de dichos complejos

# Reactividad

- Al estudiar los siguientes complejos:

<i>Complejo</i>	<i>Color</i>	<i>Nombre</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Amarillo	<i>Luteo</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura	<i>Purpureo</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	<i>Praseo</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta	<i>Violeo</i>

- Se encuentra esto:



# Estudios de Conductividad

- Usando la teoría de *Arrhenius* estudió la conductividad de los complejos:

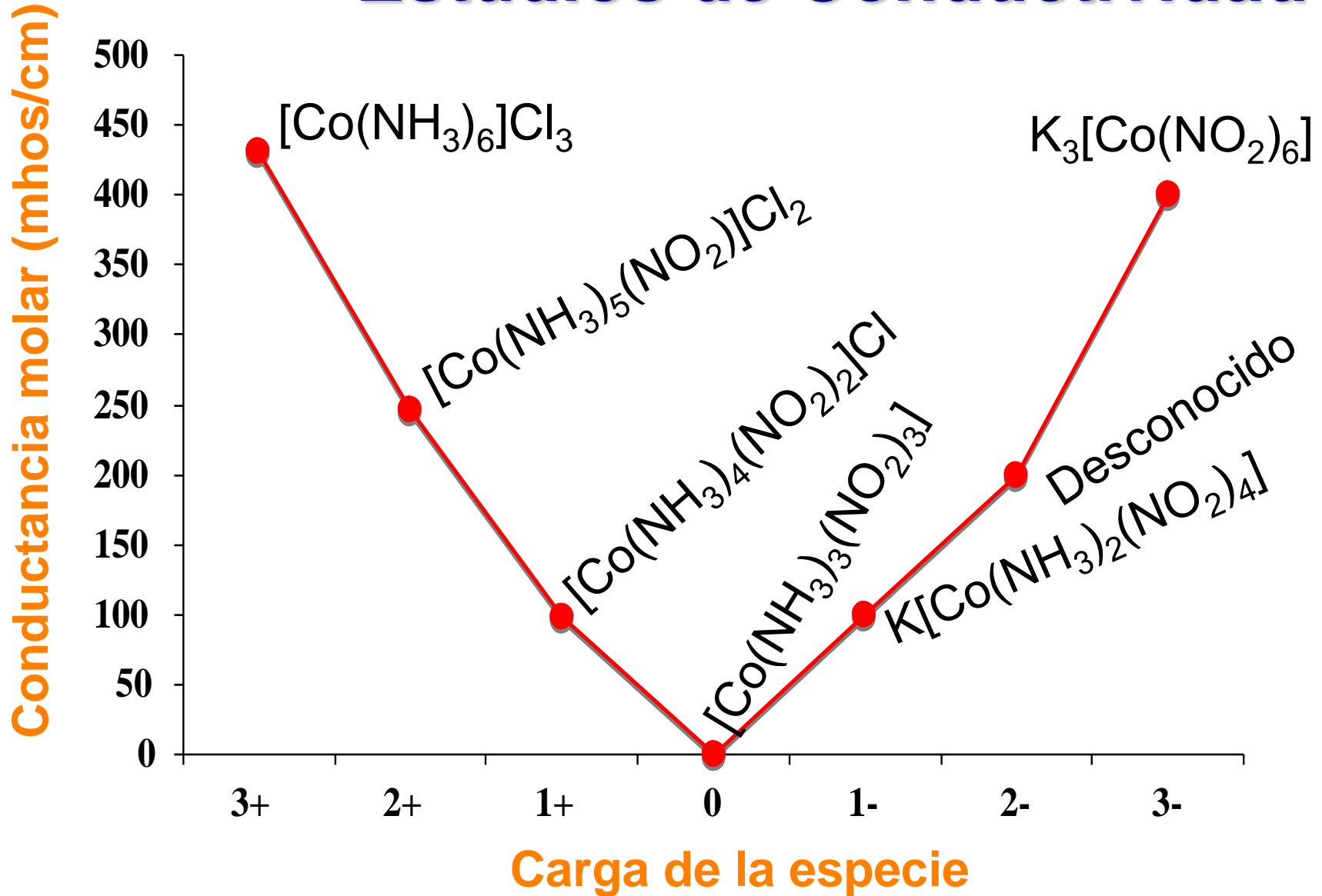
<i>Fórmula empírica</i>	<i>Conductividad</i>	<i>Formulación de Werner</i>
No Electrolitos		
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	3.25 a 6.99	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
Electrolitos 1:1		
$\text{NaCl}$	123	
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	96	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3\text{KCl}$	106	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$

# Estudios de Conductividad

● Y además

<i>Fórmula empírica</i>	<i>Conductividad</i>	<i>Formulación de Werner</i>
<b>Electrolitos 1:2</b>		
$\text{CaCl}_2$	260	
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	261	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	228	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
<b>Electrolitos 1:3</b>		
$\text{LaCl}_3$	393	
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	431	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$

# Estudios de Conductividad



# El trabajo de Werner

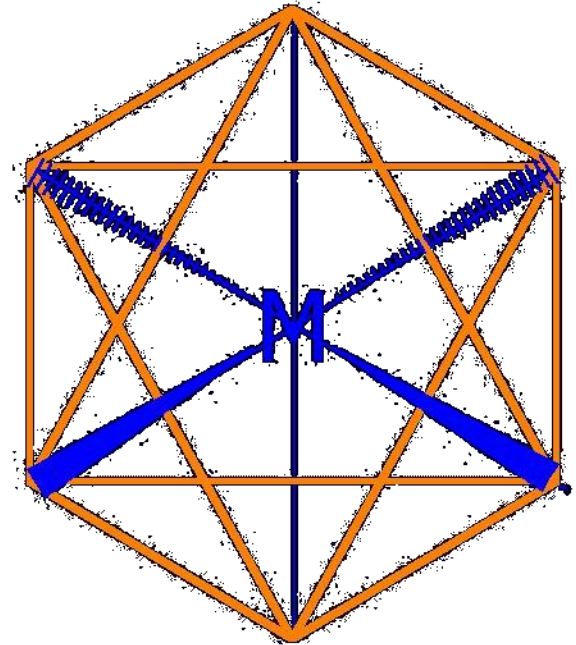
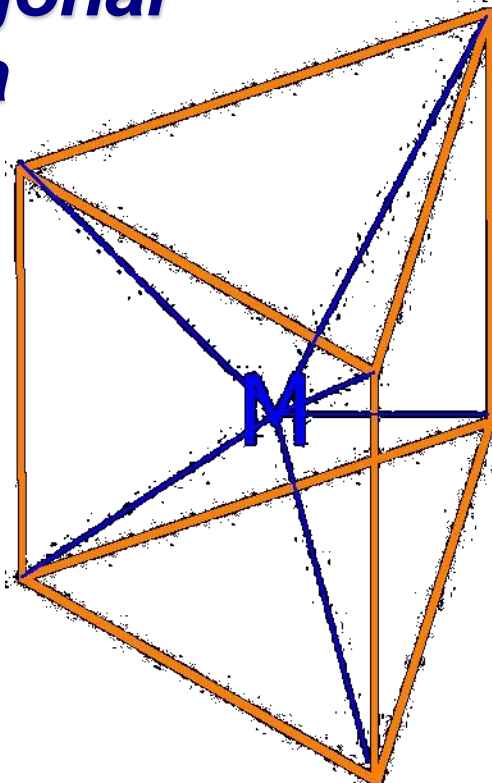
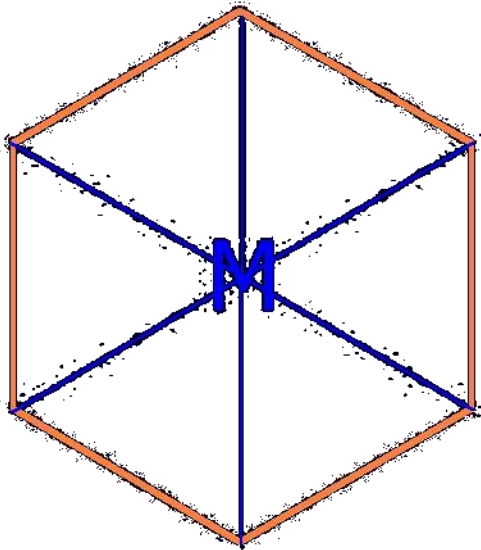
- Después de innumerables experimentos se encuentra que dependiendo del número y el tipo de moléculas en la estructura secundaria se obtenían un número específico de isómeros
- Para explicar esto tenía que proponer que configuración debían tener las moléculas asociadas a la valencia secundaria
- Para ello hizo varias propuestas estructurales y analizando el número de isómeros posibles para diferentes arreglos con cada combinación de moléculas en la valencia secundaria



# El trabajo de Werner

- Así para cuando la valencia secundaria era de seis, las configuraciones posibles podían ser tres:

- *Hexagonal plana*
- *Prisma trigonal*
- *Octaédrica*



# Número de isómeros esperados

- Al buscar cuántos isómeros podía tener cada combinación se encontró:

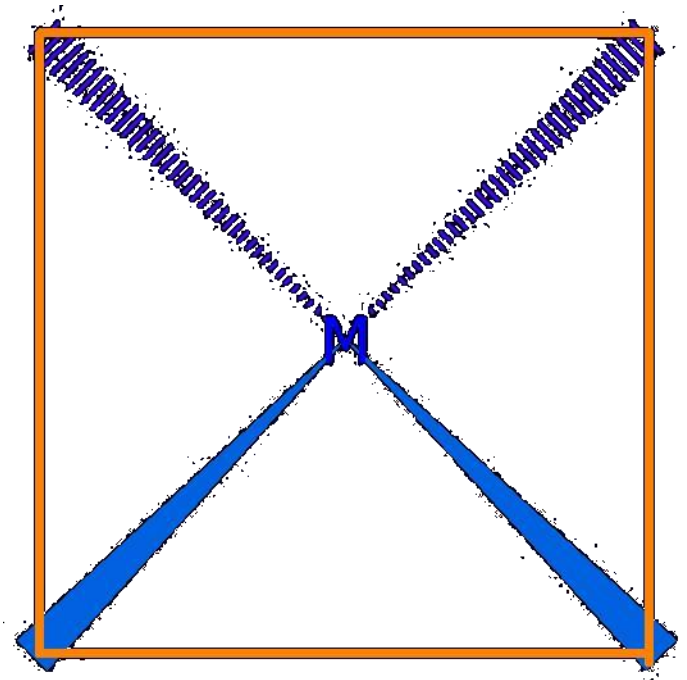
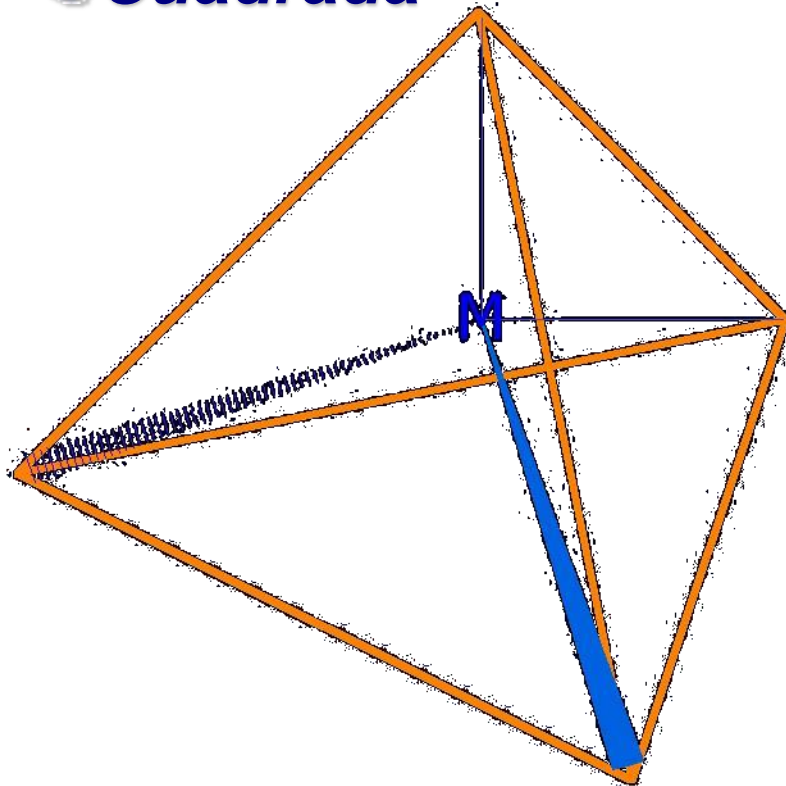
<i>Fórmula</i>	<i>Observada</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Prisma trigonal</i>	<i>Octaédrica</i>
$MA_5B$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$MA_4B_2$	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>
$MA_3B_3$	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>

# Número de isómeros esperados

- De igual manera, cuando la valencia secundaria era de cuatro, las configuraciones posibles podían ser dos:

- Tetraédrica*

- Cuadrada*



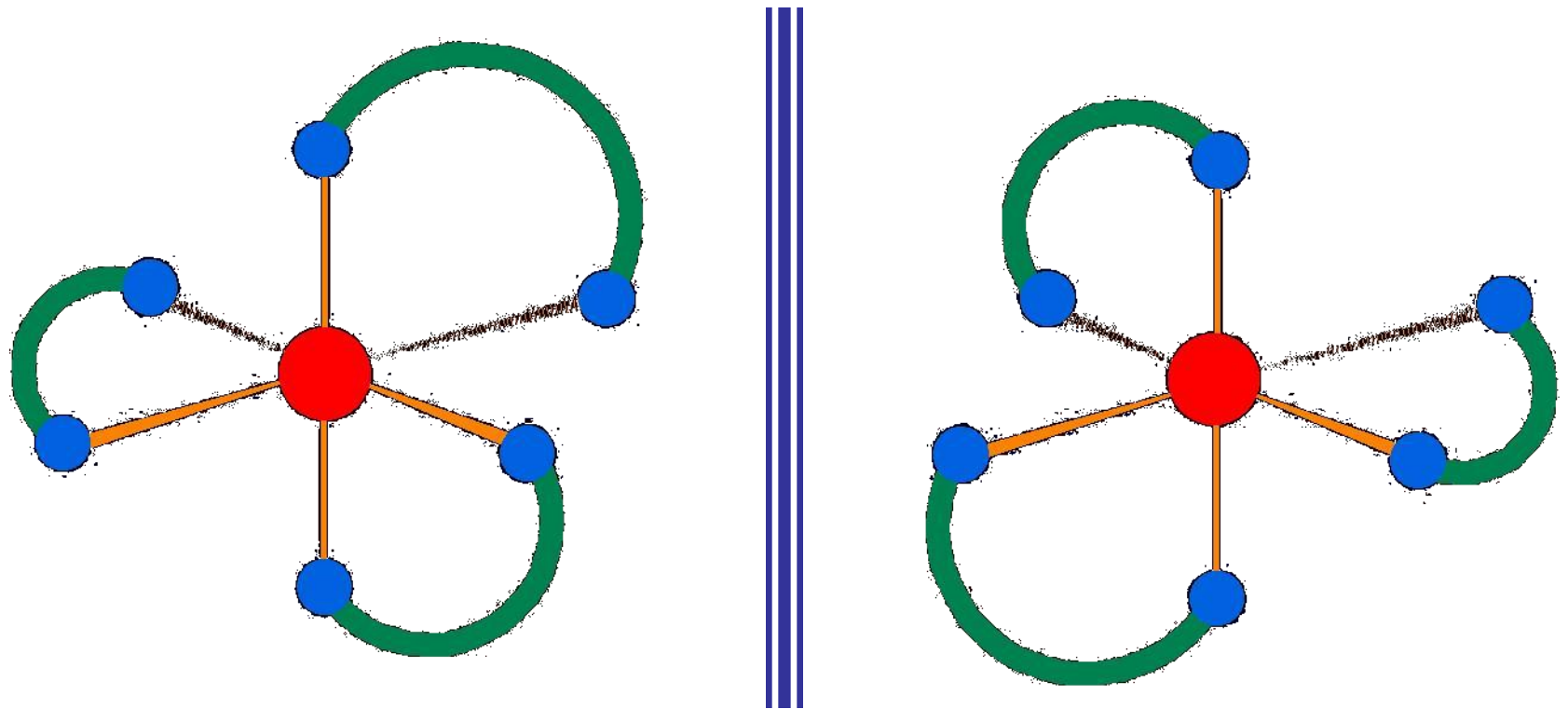
# Número de isómeros esperados

● Y ahora se encontró:

<i>Fórmula</i>	<i>Observada</i>	<i>Cuadrada</i>	<i>Tetraédrica</i>
$MA_3B$	1	1	1
$MA_2B_2$	2	2	1
$MAB_3$	1	1	1

# Isómeros ópticos

- Adicionalmente, la existencia de ciertos complejos que presentaban **actividad óptica** le permitió afianzar su teoría pues demostró su existencia



Espejo

Paseo histórico e introducción