

OCHENTA AÑOS DE QUÍMICA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

F. ALBERT COTTON

Departamento de Química

Texas A&M University

College Station, Texas 77843 U.S.A.

RESUMEN: Se examina el desarrollo de la química de compuestos de coordinación desde los comienzos de este siglo. Los adelantos se clasifican en dos grupos: ~~evolucionarios~~ ^{tivos} y revolucionarios. Los primeros son aquellos que en alguna medida son inevitables consecuencias de la química werneriana, una vez hechas las mejoras a la teoría y a los métodos experimentales. Los adelantos revolucionarios, enlaces múltiples metal-metal, agregados metálicos, química bioinorgánica, fluxionalidad y la química organometálica de los elementos de transición, abarcan nuevos conceptos que no están ni siquiera latentes en el concepto werneriano.

_____ / / / _____

Por supuesto, el número ochenta es un tanto arbitrario. No obstante, estamos en 1983, y la carrera de Alfred Werner, el padre de la química de los compuestos de coordinación, llegó a la cumbre aproximadamente en el año 1900. Por tanto, el haber escogido este título, como lo he hecho, es algo más que una mera formalidad, acaso menos que un simple señalamiento histórico. El usar este título puede acarrear otro problema y es que en ochenta años el desarrollo de la química de coordinación ha sido tal, que en una corta charla no se puede más que presentar un panorama limitado. La selección de temas y las opiniones serán necesariamente subjetivas, y otro conferenciante podría hacer hincapié en otros aspectos. De todos modos, los adelantos han sido tan dramáticos que estos podrían trascender las pequeñas diferencias de opinión.

1. Las contribuciones de Werner

El concepto de Alfred Werner de la existencia de compuestos de coordinación y la teoría de como dichos compuestos reaccionan es probablemente la mayor

2

contribución que se ha hecho a la química inorgánica, comparable tanto directa como indirectamente al impacto que tuvo la idea del carbono tetrahedral en la química orgánica. Desde su promulgación y aceptación general durante las dos décadas entre 1890 y 1910, este concepto ha sido el tronco central del cual han surgido y florecido muchas fructíferas ramas de la química inorgánica.

Las ideas centrales de la teoría de Werner fueron resumidas por Paul Pfeiffer, uno de sus estudiantes más distinguidos, de la siguiente manera (1):

"De acuerdo a la hipótesis de Werner los complejos moleculares inorgánicos tienen átomos individuales que actúan como núcleos centrales alrededor de los cuales están situados, en simples patrones geométricos tridimensionales, otros átomos, radicales y otras moléculas que por su naturaleza son capaces de existir independientemente. El número que indica la cantidad de partículas situadas alrededor del átomo central fue denominado por Werner como el número de coordinación de dicho átomo. El concepto de número de coordinación, al cual van unidos los términos "número auxiliar de valencia", "fuerza auxiliar de valencia" y "enlace indirecto", es el punto central del sistema werneriano. Se consideran solamente ciertos números de coordinación, siendo los más importantes el tres, el cuatro, el seis y el ocho. El número seis ~~se~~ *es especialmente frecuente* encuentra muy a menudo. Miles de complejos moleculares de cobalto, cromo, platino, y otros, tienen número de coordinación de seis. Todos ellos tienen, según indica Werner en su primera publicación, una configuración tridimensional octahedral, esto es, seis átomos coordinados al átomo metálico central que están orientados hacia los vértices de un octaedro imaginario."

Permítame bosquejar, usando la terminología moderna, los puntos vitales de la visión de Werner sobre la química de los compuestos de coordinación:

- Un átomo o ion metálico es el centro alrededor del cual se asocia un conjunto de ligandos de ~~una forma geométrica~~ *acuerdo con una geometría* definida.
- La forma geométrica era tetrahedral ^{drica} o-cuadrada ^{plano-} para los complejos con número de coordinación de cuatro, y octahedral ^{drica} para aquellos con número de coordinación de seis.
- La idea de ligando unidentado que se tenía era la de un átomo ^{pasivo} no metálico que donaba un par de electrones al átomo metálico central.
- Se aceptaba la existencia de complejos polinucleares (~~de hecho~~ *incluyendo* el famoso complejo ópticamente activo ^{para} "totalmente inorgánico")

~~de Werner es un ejemplo, ver Figura 1~~), pero lo importante es que se concebía que los átomos metálicos en estos compuestos ^{polinucleares} eran centros independientes, cada uno con su propio conjunto de ligandos. Dos o más átomos metálicos pertenecen a la misma molécula solamente cuando están unidos por ligandos que sirven de puente entre uno y otro. Cada ligando usa un par de electrones diferente para coordinarse a dos (o más) átomos metálicos.

Consideramos ahora, algunos tipos

2. Adelantos evolutivos a partir de Werner

(a) Caracterización estructural. Por carecer de métodos para ^{la} determinación estructural, Werner, y por muchos años todos aquellos que lo siguieron, se vieron limitados a considerar básicamente las formas octaédricas ^{dricas} de número de coordinación de seis y las dos formas, ^{plano-} cuadrada y ^{drica} tetrahedral, de número de coordinación de cuatro. Por supuesto, un gran número de compuestos interesantes e importantes pertenecen a esas dos categorías pero la química de coordinación hubiera llegado eventualmente a un callejón sin salida de no haber surgido los rayos-X como instrumento práctico en la determinación de estructuras ^{en estado sólido} y la Resonancia Magnética Nuclear para estudios de disolución. En la actualidad, por tanto, la gran accesibilidad a la información acerca de la estructura de los compuestos de coordinación ha revolucionado el modus operandi del químico que los estudia. Hoy en día reconocemos que el número de coordinación de cinco (con su tendencia a la ^{no-rigidez} flexibilidad estereoquímica) juega un papel importante, así como los números de coordinación mayores de seis, específicamente, siete y ocho. Pero lo más importante es que casi siempre, excepto en casos aislados, podemos dar por sentado que es factible determinar la estructura de estos complejos químicos de una manera detallada y cuantitativa. Con esto en mente, tendemos a plantear y resolver nuestros problemas de investigación de diferentes maneras.

(b) Termodinámica y cinética. El flujo de conocimientos acerca de la termodinámica y cinética de la formación y las transformaciones de los compuestos de coordinación ha sido enorme. Aunque la determinación de mecanismos de reacción parece ser, por su naturaleza, un problema sin solución definitiva, no se puede negar que en este aspecto ha habido un gran progreso. Por lo menos, los datos cinéticos nos han permitido reducir el número de posibilidades mecanísticas para muchas reacciones y clases de reacciones a tal punto que es factible hacer predicciones sobre las mismas. Además, se han diseñado ligandos de complicada estructura con el fin de que estos se acomplejen de una manera especial y selectiva. En este aspecto ha habido una exitosa cooperación

~~fructifera~~
fructifera

entre el químico y el bioquímico, ya que el primero produce sistemas modelo que simulan sistemas bioquímicos, a la vez que la naturaleza constantemente estimula el desarrollo de nuevos ligandos para diferentes propósitos.

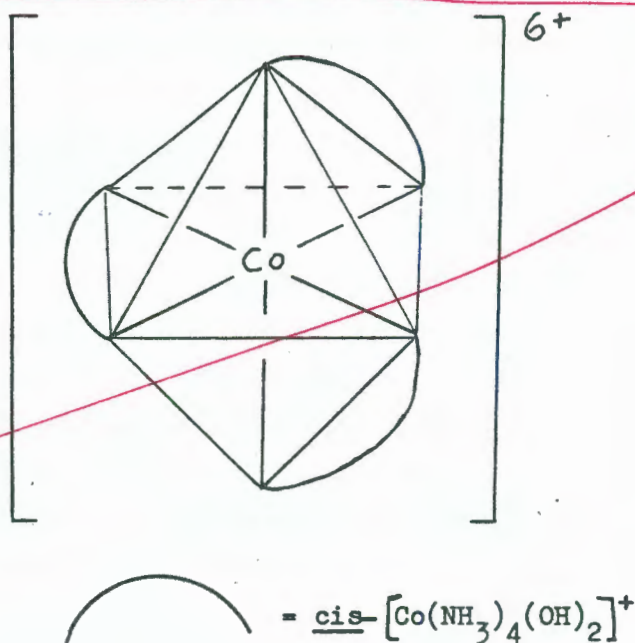


Figura 1. El ingenioso catión ópticamente activo de Alfred Werner, un complejo sin átomos de carbono (2).

Un tener adelante evolutivo ha sido en el campo de

(c) Carbonilos metálicos y compuestos similares. Algunos de estos compuestos se conocían ya en la época de Werner, pero estos no le llamaron la atención, hasta donde yo sé. Fue con el trabajo vanguardista de Walter Hieber, que comenzó varios años después de la muerte de Werner, ^{cuando} que este campo pasó de ser un puñado de rarezas a ser una rama importante de la química moderna. Según dijo el propio Hieber cuando comenzó a estudiar seriamente los carbonilos metálicos (3), estos estaban "lejos de ser reconocidos definitivamente como una clase aparte de *Compuestos* y estaban considerados por muchos como una curiosidad."

Los carbonilos metálicos son importantes directa e indirectamente. Directamente su importancia estriba en su reactividad y en los muchos procesos químicos, incluyendo procesos catalíticos, en que pueden participar (4). No son importantes tan solo per se sino también por los muchos compuestos análogos existentes, esto es, complejos de baja valencia con ligandos como óxido nítrico, fosfinas, isocianuros y otros.

indirectamente

La mayor importancia ~~directa~~ de los carbonilos metálicos y los compuestos similares estriba en el impulso que le han dado al desarrollo de la teoría de valencia. En los tiempos de Werner, las fuerzas mediante las cuales los ligandos se asociaban a los iones metálicos se conocían simplemente como "valencias secundarias". Más tarde surgió el concepto de la donación de un par de electrones, como por ejemplo amoniaco (NH_3), agua (H_2O) o cloruro (Cl^-), ~~(donando un par de electrones)~~ al cobalto (III) (Co) y dicho concepto fue eventualmente desarrollado en detalle por Pauling. Pero ~~esta forma de ilustrar el enlace,~~ *la dicha concepción* ~~comparándolo a una clavija (el par de electrones) que encaja en un receptáculo (los orbitales vacíos del metal),~~ *era* no ~~es~~ *era* suficientemente satisfactoria ~~como~~ para explicar el enlace en los carbonilos metálicos. La idea del monóxido de carbono como un simple ~~donante~~ *donador* a un átomo metálico, no cargado, es increíble y para poder entender tal tipo de enlace ha sido necesario recurrir a aplicaciones ~~mes~~ sofisticadas de la mecánica cuántica. Esto ha ayudado a comprender mejor el enlace metal-ligando en términos generales.

(d) Estructuras electrónicas. El uso de computadores y de instrumentos espectroscópicos potentes, a la vez que sutiles, han contribuido al enorme progreso que ha habido en el estudio y el entendimiento de cómo se unen los ligandos al metal, y de cómo surgen las propiedades magnéticas, espectroscópicas y químicas de los compuestos de coordinación. No quiere esto decir que ya no haya problemas que reten nuestra imaginación. Los mejores métodos matemáticos de estudio, por ejemplo Hartree-Fock y SCF-~~7~~^{Xx}, han tenido sus dificultades. En el primer método se puede confiar ~~en~~ *Solo cuando* cuando se habla de complejos de los metales de transición ~~se~~ se ha complementado con muchas correcciones de interacción de configuración, hacer todos estos cálculos resulta costoso. El segundo método no es capaz de predecir la estructura molecular del complejo. Además, en cualquier método que se use para este tipo de cálculo es necesario (pero no simple) incluir efectos relativísticos para todos los complejos de los elementos en la tercera serie de transición. A pesar de esto el progreso ha sido fenomenal y podemos esperar todavía ~~más adelantos.~~ *enormes* *mayores avances.*

Consideremos ahora los adelantos

3. Adelantos revolucionarios a partir de Werner.

A través de los años ha habido adelantos y descubrimientos que estaban parcial o totalmente fuera de las bases sentadas por Werner. No se puede decir, por tanto, que estos adelantos fueron una mera evolución de la química de coordinación de Werner o que estaban latentes en ella. Mencionaré cuatro de

simplemente

estos adelantos, más o menos en orden ascendente de carácter revolucionario (esto es, no evolucionario). Primer, luego la

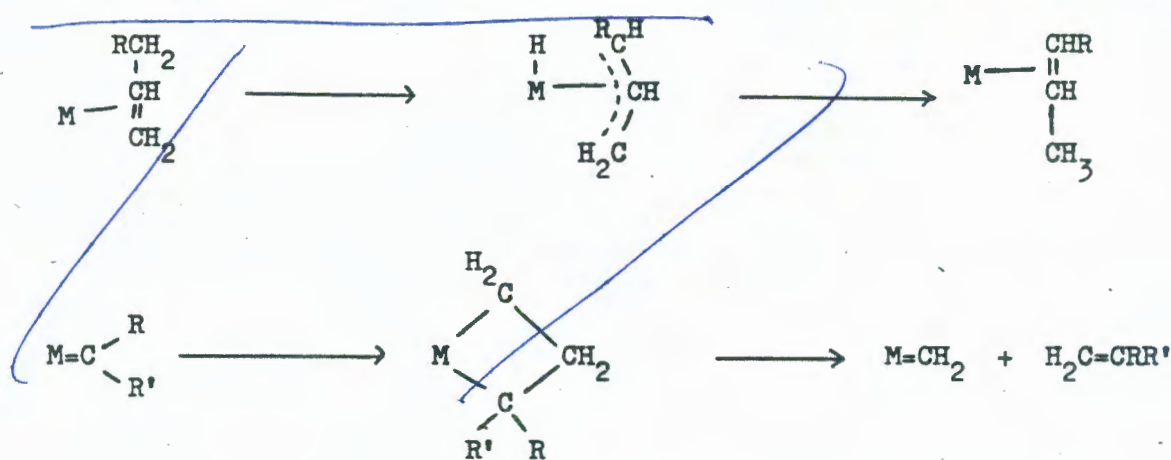
(a) Química biometálica. Se ha reconocido en los últimos años que, según Wilkinson y yo hemos señalado en ~~el~~ ^{nuestro} libro Basic Inorganic Chemistry (5), "la bioquímica no es una mera química orgánica elaborada, ... (pero) ... envuelve, en una forma esencial, muchos de los elementos químicos, incluyendo los metales." De manera que el reconocimiento y el estudio de muchos compuestos de coordinación biológicamente esenciales, la hemoglobina, la coenzima de la vitamina B₁₂, docenas de metaloenzimas, las proteínas azules de cobre, para mencionar algunos de los más importantes, han sido hechos trascendentales. Sin embargo, no sería inexacto o incorrecto decir que en todos los ejemplos mencionados hay un "complejo de Werner" en un ámbito biológico. El ámbito biológico es claramente una considerable desviación de la química de coordinación clásica puesto que ha sido en los últimos años que se ha reconocido la importancia de los iones metálicos en los sistemas biológicos. Vale la pena mencionar también que en ciertos casos (las proteínas azules de cobre) se observan geometrías deformes, y cuánto y cómo esas deformaciones o tensiones puedan contribuir a la actividad biológica de una metaloenzima (~~el concepto del estado entáctico de Vallee y Williams (6)~~) son puntos que habría que considerar en alguna medida fuera del marco de las ideas de Werner.

La única ^{area} rama de la química biometálica que me parece ser indiscutiblemente no-werneriana, en el sentido químico básico, es la química de las ferredoxinas que contienen dos y cuatro átomos de hierro, ~~respectivamente~~ (7). En ellas existen complejos polinucleares en los cuales el acoplamiento electrónico de los átomos metálicos, a través de los átomos de azufre que los unen, es tan fuerte que los grupos Fe₂S₂ o Fe₄S₄ se comportan como una unidad.

(b) Química organometálica de los elementos de transición. Incluir esta rama de la química en la lista de adelantos ~~evolucionarios~~ ^{tivos} es, quizás, debatible. Ciertos tipos de compuestos organometálicos no parecen estar ajenos al tipo de complejos de Werner. El anión de Zeise es un ejemplo, siempre y cuando reconocamos que los electrones pueden ser donados (y retroaceptados) por dos átomos simultáneamente. Es también relevante mencionar el hecho de que en una de dos publicaciones (8) relacionadas con este tema (8,9), las cuales tratan sobre la química del ferroceno, dicha molécula era concebida como una especie muy parecida al ferrocianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Aunque esta idea tenía sus fallas y fue pronto reemplazada por explicaciones más sofisticadas, sirvió de puente, teórica e

históricamente hablando, entre los complejos de Werner y la química de los metallocenos. No obstante, a partir del estudio y el conocimiento de los complejos tipo Werner es prácticamente imposible predecir la existencia del ferroceno u otros metallocenos. La enorme variedad y la complejidad de los compuestos organometálicos de los elementos de transición conocidos actualmente y sus modos de reacción, que no tienen análogos entre los complejos de Werner, son puntos adicionales que servirían para confirmar que este campo no estaba latente en los conceptos pre-existentes de la química de coordinación werneriana.

Ciertamente, hay un aspecto de la química organometálica de los elementos de transición que es revolucionario: la reactividad de los organoligandos. En la química werneriana, los ligandos tienen una función pasiva en la cual actúan como donantes al ion metálico, y que de otra manera no disfrutaban de "vida propia". Uno de los aspectos más fascinantes de la química organometálica de los elementos de transición es la manera ^{en que} los ligandos ^{se reorganizan} se transforman y se transforman. De hecho, esta es la base fundamental de la actividad catalítica de los metales de transición, una característica de vital importancia (10). Consideremos, por ejemplo, los mecanismos de isomerización y las metátesis de olefinas; *en que los cuales la reactividad de los ligandos es esencial.*



La reactividad de los ligandos de esta clase no estaba latente en la química de coordinación werneriana.

(c) Flexibilidad o Fluxionalidad Estereoquímica. Como ya he mencionado, la idea de Werner de una esfera de coordinación era la de un arreglo tridimen-

mas revolucionario,
Entonces, llegamos al ~~mi~~ adelanto ~~for~~, es decir

sional de ligandos fijo, con una geometría espacial muy definida alrededor del ion central. A mediados de la década del sesenta se vislumbraba que esta idea no era precisamente la correcta (14, 12). Es cierto que los arreglos octedrales ^{complejos} ^{icos} tienden a ser rígidos, pero es normal encontrar flexibilidad estereoquímica en los complejos de número de coordinación de cinco y en los de números de coordinación mayores de seis. Más aún, la fluxionalidad, flexibilidad o entremezcla de ligandos son una parte esencial del comportamiento de muchos compuestos organometálicos (12) y de la mayoría de los carbonilos metálicos polinucleares (13).

(d) Enlaces metal-metal. El descubrimiento de que los elementos de transición forman complejos, así como otros compuestos, en los cuales los átomos metálicos se combinan no solo con los ligandos sino también unos con otros fue un hecho revolucionario que rompió ligaduras con la química de coordinación werneriana. Este es un concepto que está fuera del alcance de las ideas de Werner y no empezó a adquirir importancia dentro de la química de los metales sino hasta después de 1965, esto es, casi cincuenta años después de la muerte de Werner. No fue sino hasta el comienzo de los años sesenta, aunque se pueden encontrar algunos ejemplos esporádicos en la literatura anterior a esta fecha, ^{o, como se dice, clusters} ~~que se reconoció y aceptó la importancia de los agregados~~ de átomos metálicos ~~(agregados o "clusters" fue el término acuñado en 1966)~~ y de los pares de átomos metálicos fuertemente unidos por enlaces múltiples, y ~~ese~~ se emprendió el estudio minucioso de los compuestos que estos forman. La idea de un par o agregado central de átomos metálicos en lugar de un solo átomo central es la base de una nueva química, no clásica, que básicamente contrasta con la química clásica de Werner. Cabe aclarar que Werner estuvo muy al tanto de la existencia de los complejos polinucleares (14); de hecho, él comenzó el estudio de los mismos. No obstante, él se refería a los compuestos ^{que estudiaba} ~~con que bregaba~~ como a una simple unión de dos o más complejos mononucleares mediante ligandos comunes y asumía que las propiedades de estos compuestos se podían explicar en términos de las propiedades de los átomos metálicos individuales, cada uno con su conjunto de ligandos.

Ya en 1907 se había encontrado un compuesto, "TaCl₂·H₂O", que actualmente se sabe ~~que es Ta₆Cl₁₄·7H₂O~~ ^{como} con un agregado octahedral ^{ico} de átomos de tántalo, cuyo comportamiento químico no se podría explicar en términos wernerianos. Durante los años veinte se estudiaron varios complejos de molibdeno con haluros y las propiedades de estos tampoco se podían explicar a base de la química de coordina-

ción clásica.

del níveo

Fue con el trabajo ~~de~~ Brosset (15), que demostró la existencia de agregados de seis átomos de molibdeno, que se pudo explicar la aparente disparidad. Sin embargo, ni este trabajo, ni un estudio subsiguiente de los agregados de tántalo llevaron al pleno reconocimiento de la existencia de una nueva rama en la química de los metales de transición. El descubrimiento de que los compuestos que contienen ^{aparentemente} el ion "ReCl₄⁻" en realidad tienen tres átomos de renio en forma triangular con enlaces renio-renio muy cortos (ca. 2.47Å) (16,17) y el postulado (16) de que estos ~~no~~ ^{simple} eran enlaces metal-metal ~~directos sino dobles enlaces~~ ^{del orden 2}, fue lo que hizo que la rama de los enlaces metal-metal y los agregados fuera reconocida y aceptada, ^{como} una rama no werneriana de la química inorgánica.

Desde entonces se ha avanzado rápidamente. Entre los avances más relevantes se encuentran el reconocimiento y aceptación de enlaces triples y cuádruples (18) y la expansión de este tipo de química de tal forma que ahora incluye todos los elementos tales como vanadio, ^{ni, fe} cromo, molibdeno, tungsteno, renio, rutenio, osmio ^{y platino} y rodio. Muchos aspectos de esta rama de la química han sido explorados solo superficialmente, pero no cabe duda que la química de compuestos que contienen agregados de los metales de transición, así como también enlaces múltiples metal-metal es un campo que todavía se está desarrollando y creciendo, a pesar de estar ya bien establecido y de tener una importancia abarcadora.

Además de la química de agregados que estudia los metales con estados de oxidación positivos de +2 y +4, es también importante prestar atención a la química de agregados de carbonilos metálicos (19).

End

Senoras y Senores, estoy muy agradecido por su atencion