

INICIO DE LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN: HOMENAJE A ALFRED WERNER EN EL CENTENARIO DE SU PREMIO NOBEL DE QUÍMICA

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Este año se cumple el primer centenario de la fecha en que Alfred Werner recibiera el Premio Nobel de Química, “for his work on the linkage of atoms in molecules, by which he has thrown fresh light on old problems and opened new fields of research, particularly in inorganic chemistry”, constituyéndose de esta manera en uno de los primeros químicos inorgánicos en obtener esta distinción y que significó, además, el inicio de la Química de Coordinación, una de las ramas de la Química que con el correr de los tiempos se ha transformado en una de las que más fuertes y continuados desarrollos han alcanzado, teniendo además un notable impacto en muchas actividades humanas.

Y en este contexto, lo primero que deberíamos remarcar es que en diversos artículos de difusión y aún en textos de Química Inorgánica (ver p. ejemplo [1]) se ha dicho que el Premio Nobel de Werner fue el primero otorgado en el campo de la Química Inorgánica, afirmación que no es correcta ya que anteriormente hubo otros dos Premios otorgados por investigaciones en esa misma área. Ellos son el Premio del año 1904, otorgado al británico William Ramsay (1852-1916), por su descubrimiento de la presencia de los gases nobles en el aire y la determinación de su ubicación en el Sistema Periódico de los Elementos, y el del año 1906 concedido al francés Henri Moissan (1852-1907), por la obtención del flúor elemental y el desarrollo del horno de arco eléctrico que le permitió alcanzar las altas temperaturas necesarias para la síntesis de numerosos nuevos compuestos inorgánicos (p-ej. boruros y carburos). Adicionalmente, podríamos incluir el otorgado en 1911 a Marie Curie (1867-1934) por el descubrimiento de dos nuevos elementos (radio y polonio) y el estudio de sus propiedades.

1. Breve bosquejo biográfico [2,3]

Alfred Werner había nacido el 12 de diciembre de 1866 en Mülhausen, Alsacia, (ciudad que en ese momento era parte de Francia y que en 1871, luego de la guerra franco-prusiana fue anexada transitoriamente a Alemania), donde realizó sus estudios escolares, mostrando ya de muy joven un fuerte interés por la Química.

Entre 1885 y 1886 hizo su servicio militar en Karlsruhe, periodo durante el cual asistió también al curso de Química Orgánica de Karl O.V. Engler en la Escuela Superior Técnica de esa ciudad. Al finalizar el servicio se trasladó a Zürich, cursando estudios en la Escuela Superior Técnica Federal (que luego se transformaría en la bien conocida ETH) donde en 1889 obtuvo su Diploma en Tecnología Química.



Inmediatamente se abocó a sus estudios doctorales, en el campo de la Química Orgánica, bajo la supervisión del Profesor Arthur Hantzsch, presentando al año siguiente su Tesis Doctoral a la Universidad de Zurich. La misma versaba sobre el ordenamiento espacial de átomos en moléculas conteniendo nitrógeno.

Entre 1890 y 1891 continuó realizando estudios sobre el mismo tema y también viajó a Paris, trabajando brevemente con Marcellin Berthelot en el Collège de France. En 1892 retornó a Suiza y al año siguiente fue nombrado Profesor Asociado en la Universidad de Zürich, encargándose del dictado de los cursos de Química Orgánica. Y en 1895, cuando contaba solo 29 años de edad, fue nombrado Profesor de Química de la misma Universidad, continuando con el dictado de Química Orgánica, hasta 1902, año en que también comenzó a dictar clases de Química Inorgánica, disciplina que siempre lo había atraído más fuertemente.

También durante 1895 adquirió la ciudadanía suiza y si bien en años subsiguientes fue convocado para incorporarse a las Universidades de Viena, Basilea y Würzburg, no aceptó esas invitaciones, prefiriendo continuar sus labores en Zürich. Por otra parte, en 1894 se casó con Emma Giesker, hija de una familia alemana radicada en la misma ciudad, con la que tuvo dos hijos, Alfred y Charlotte.

El nombre de Werner ha quedado siempre firmemente asociado a la teoría de la coordinación, cuyos fundamentos ya bosquejó a los 24 años de edad, en su trabajo de Tesis Doctoral. En este trabajo formuló la idea de que en numerosos compuestos de nitrógeno, los tres enlaces de valencia de ese átomo están dirigidos hacia los tres vértices de un tetraedro, mientras que el cuarto vértice está ocupado por el átomo de nitrógeno. Asimismo, desarrolló la idea de que la afinidad es una fuerza atractiva ejercida desde el centro de un átomo, actuando uniformemente en toda la superficie del mismo. Y, extendiendo este concepto, ya en un trabajo publicado en 1893 planteó la idea de “valencia secundaria” (ver Sec. 2) en la descripción de algunos compuestos inorgánicos.

Durante los siguientes 20 años, Werner y sus colaboradores publicaron una innumerable cantidad de trabajos en los que describieron la síntesis, caracterización y propiedades estructurales de una enorme cantidad de nuevos compuestos de coordinación, trabajos que culminaron con la determinación de actividad óptica en algunos de esos complejos (ver Secc. 3). Estas tareas se vieron reflejadas en más de 200 publicaciones científicas originales, así como en la culminación de un número similar de trabajos de Tesis Doctoral [3,4]. El grupo de colaboradores de Werner en Zúrich fue siempre muy grande e internacional, ya que recibió doctorandos de muchas partes del mundo e, incluso, tuvo siempre un núcleo muy importante de investigadoras mujeres, una situación muy poco frecuente en los albores del siglo XX [3]. Entre sus discípulos más conocidos se destacan los nombres de Paul Karrer y Paul Pfeiffer. El primero, fue su sucesor en el Instituto de Química de Zúrich y se transformó en un importante químico orgánico que también fue galardonado con el Premio Nobel de Química (1937). Por su parte Pfeiffer es considerado habitualmente como uno de los padres de la Química Supramolecular [3].

Las actividades y trabajos de Werner también dieron origen a dos libros muy importantes y valiosos: “*Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*” (“Perspectivas en el Campo de la Química Inorgánica”) [5] y “*Lehrbuch der Stereochemie*” (“Manual de Estereoquímica”) [6], considerados como dos obras fundamentales en el inicio de la moderna Química Inorgánica.

Finalmente, en 1913 fue galardonado con el Premio Nobel de Química. En la conferencia que dictó en esa oportunidad (11 de diciembre de 2013) con el título “On the constitution and configuration of higher-order compounds”, presentó un breve desarrollo histórico de la química de los compuestos de coordinación explicando luego, en forma muy clara y precisa, sus contribuciones a la clarificación definitiva de la estructura de esos complejos. Asimismo, presentó ejemplos detallados de la isomería de coordinación, isomería geométrica e isomería óptica de los mismos, basados en los resultados de sus propias investigaciones y estudios. Por lo tanto, esta conferencia constituye un excelente y pormenorizado resumen de los inicios de la Química de Coordinación y de sus aspectos y derivaciones más importantes.

Werner fue también miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Göttingen y de la Sociedad Físico-Médica de Erlangen, recibió el Doctorado Honorario de la Universidad de Ginebra, fue miembro honorario de la Sociedad Física de Frankfurt/Main, de la Bunsen-Gesellschaft de Alemania, de la Asociación de Ciencias Naturales de Lausana y de la Chemical Society de Londres. Asimismo, fue miembro permanente de la Sociedad Imperial de Amigos de la Historia Natural, Antropología y Etnografía de Moscú y el gobierno francés lo condecoró con la Medalla Leblanc de la Sociedad Química y lo distinguió como Oficial de Instrucción Pública. Asimismo, jugó un papel importante en la creación de la Sociedad Química de Suiza, de la que fue primer Presidente en 1901.

Ya en el momento de la recepción de su Premio Nobel, Werner estaba afectado de arterosclerosis, lo que en 1915 lo obligó a resignar parte de su actividad docente, alejándose definitivamente de ella en 1919. Finalmente, falleció el 15 de noviembre de ese año, a la temprana edad de 53 años.

2. La Teoría de Coordinación

Hacia fines del siglo XIX había llegado a tenerse una idea bastante clara acerca de las características de los enlaces químicos presentes en los compuestos orgánicos, que podían predecirse en base a algunas ideas y reglas muy simples relacionadas a la valencia del átomo de carbono. Sin embargo, los enlaces en los así llamados “compuestos moleculares”, incluyendo especies derivadas de los metales de transición, seguían siendo relativamente incomprensibles.

El aspecto más enigmático en torno a los compuestos derivados de metales de transición era que ellos aparecían poseyendo valencias más elevadas que las reconocidas. Así, mientras el principio de electroneutralidad se satisfacía con los iones negativos presentes, muchas veces aparecían otras especies asociadas al metal, generando estequiometrías más complejas tales como $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, esto es “sales dobles”, como se las llamaba por entonces. Y, precisamente fue Werner quien presentó la solución a este conflictivo problema, a través de la arriba mencionada Teoría de la Coordinación.

Los tres postulados esenciales de esta Teoría son los siguientes [7,8]:

1. La mayor parte de los elementos posee dos tipos de valencia: a) valencia primaria (*Hauptvalenz*, en los términos de Werner) y b) valencia secundaria (*Nebervalenz*).
2. Todo elemento tiende a satisfacer tanto sus valencias primarias como secundarias.
3. Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas del espacio.

En términos modernos, las “sales dobles” se han transformado en lo que ahora denominamos compuestos o complejos de coordinación y en ellos la valencia primaria corresponde al estado de oxidación del metal y la secundaria a su índice o número de coordinación. En los propios términos de Werner “Aunque estén saturados en el sentido de la vieja teoría de valencia, los átomos elementales aún poseen suficiente afinidad química como para ligar a otros átomos aparentemente saturados o grupos de átomos, generando enlaces atómicos claramente definidos” [9]. Por otra parte, el tercer postulado encierra la base de la estereoquímica de los compuestos de coordinación.

En el ejemplo arriba mencionado, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, cloruro de hexammincobalto(III) según las actuales reglas de nomenclatura y formulable como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, la estructura del complejo es la mostrada en la Fig. 1. Como puede verse, el átomo de cobalto, en estado de oxidación +3, está ubicado en el centro de un octaedro cuyos vértices están ocupados por las seis moléculas de amoníaco (por lo tanto, el índice de coordinación del Co(III) es 6); los tres aniones cloruro neutralizan la carga eléctrica del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, estando ubicados fuera de la esfera de coordinación del centro metálico.

3. Obra científica

La caracterización de amino complejos e hidratos de los metales de transición constituía, a fines del siglo XIX, uno de los problemas no resueltos de la en general considerada poco interesante Química Inorgánica [4]. Después de la síntesis de los primeros complejos de cobalto por parte de Leopold Gmelin (1788-1853), el estudio de compuestos de ese metal así como del platino, constituyeron el centro de las investigaciones de muchos químicos famosos de ese tiempo, siendo el más importante de los mismos el danés Sophus Mads Jørgensen (1837-1914), cuyos trabajos tuvieron además una estrecha relación y un directo impacto sobre los de Werner [10].

Los primeros investigadores que se dedicaron al estudio de este tipo de compuestos quedaron, ante todo, fascinados por la belleza y variedad de colores de los mismos, fascinación que incluso tuvo su correlato en la nomenclatura inicialmente utilizada para caracterizarlos y que se utilizó continuamente hasta fines de ese siglo. Ejemplos de la misma se presentan en la Tabla I, es decir se los denominaba complejo-lúteo, complejo-praseo, etc.

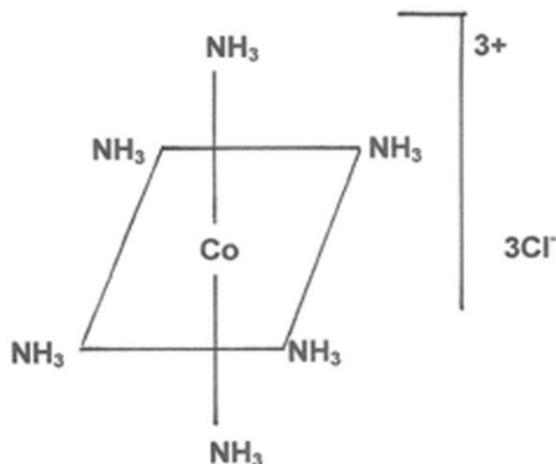


Fig. 1. Estructura del cloruro de hexamincobalto (III), [Co(NH₃)₆]Cl₃.