

# Isomería Geométrica

Juan Barbosa<sup>1,2\*</sup>, Alejandro Camacho<sup>1,3\*\*</sup>

## Abstract

Se realiza la síntesis del compuesto diclorobis(etilendiamin)cobalto(III) en sus dos especies (cis y trans), obteniendo que la especie trans es significativamente mas estable dado no solo su formación sino el alto rendimiento considerando que el método de síntesis falla en la oxidación completa del cromo (II) a cromo (III), probándose esto con el lavado de metanol y que conversión entre isómeros se puede ver afectada por la humedad o la presencia de otros compuestos que puedan actuar como bases de lewis. En este punto se logra un ligera conversión del isómero trans al cis pero solo al grado de opacar el compuesto a un violeta muy tenue en el interior de los cristales.

## Keywords

Cinética, orden de reacción, pH, paso determinante de una reacción, Cromo.

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

\*Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co

\*\*Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

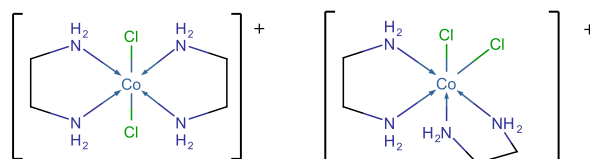
## Introducción

El cobalto al igual que otros metales de transición tiene la tendencia de reducir su estabilidad a medida que aumenta el estado de oxidación en que se encuentra el elemento, sin embargo, para los estados (II) y (III) la energía es tan próxima que la estabilidad dependerá del entorno químico y los ligandos relacionados al metal, es un elemento ferromagnético, que forma de sales en su estado de oxidación dos y su reducción a  $\text{Co}^0$  suele ser bastante desfavorable.

Los complejos de  $\text{Co}^{(\text{III})}$  han sido estudiados a lo largo de la historia y se encontraron en el nacimiento de la química de coordinación y hasta el momento todos los complejos de  $\text{Co}^{(\text{III})}$  conocidos tienen geometría octaédrica. El cobalto posee gran afinidad por aquellos ligandos dadores que actúan como bases de Lewis en particular por aquellos que contienen nitrógeno. Para sintetizar compuestos octaédricos de cobalto suele partirse de sales del tipo  $\text{CoX}_2$  se produce la oxidación con oxígeno molecular en la presencia de los ligandos a adicionar, durante varias se mantiene el flujo de oxígeno constante y calentamiento.

Compuestos octaédricos con ligandos Cl en su estructura suelen ser de gran interés puesto que estos pueden ser sustituidos con mediana facilidad por otros ligandos aniónicos, dando versatilidad en la síntesis inorgánica. [1]

Según la literatura con metanol como solvente, la cantidad que se obtiene del isómero cis no es representativa en comparación con la cantidad del compuesto trans lo que se ve explicado por la menor energía y tensión presente en esta configuración y a su vez esta diferencia de energía explica que la preparación del cis aunque en principio sencilla no se allá logrado.



**Esquema 1.** Isómeros del cloruro de diclorobis(etilendiamina) cobalto(III), a la izquierda el trans.

## 1. Metodología

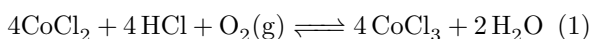
Se pretendía sintetizar los dos isómeros (cis y trans) del compuesto diclorobis(etilendiamin)cobalto(III) por lo que se preparó el compuesto trans y a partir de este se obtiene el producto cis. Para tener el compuesto trans se mezclaron 4,2 mmol de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con 7 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 3,5 mL de una solución al 10% de etilendiamina en agua en un tubo con desprendimiento lateral de forma tal que fue posible reducir la presión de la reacción para mantener un flujo constante de oxígeno, adicionalmente se pone la muestra en baño de maría durante una hora y se le adiciona una trampa fría en el camino entre el tubo de reacción y la bomba, para evitar el paso de cualquier sustancia hacia la misma. Se detuvo la bomba por unos instantes para agregar algunas gotas de  $\text{HCl}$  concentrado y se agitó vigorosamente. Se mantuvo el vacío hasta que dio inicio la precipitación de los cristales y en ese momento el tubo se introdujo en un baño de hielo, se filtró y se lavaron los cristales con metanol que al pasar por la muestra se tiñó de un violeta intenso que era sin duda cobalto sin reaccionar, posteriormente se probó el lavado con éter pero este disolvía el producto por lo que no se realizó. Por último para obtener el

producto final se calienta el producto sobre un vidrio de reloj a  $110^{\circ}\text{C}$  durante una hora y media para obtener el trans-diclorobis(etilendiamin)cobalto(III).

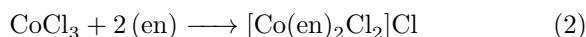
Para la obtención del producto cis se toma una fracción del trans en un vidrio de reloj, se deja en reposo durante 10 minutos en agua y posteriormente se calienta hasta la sequedad.

## 2. Resultados y Discusión

En la síntesis de ambos productos fue posible observar la formación de un complejo con color rojo intenso. En el primer caso se debe a la reducción del Co(II) al cobalto(III) en solución acídica con presencia de oxígeno en el medio [2].



La reacción anterior tiende hacia la izquierda, debido a que el cobalto (III) se hidroliza con facilidad. Sin embargo, usando el principio de Le Châtelier al burbujear constantemente oxígeno en la solución se consigue que la reacción se desplace hacia la derecha. El cloruro de cobalto (III) en presencia de etilendiamina es quedado dando lugar al cloruro de diclorobis (etilendiamina) cobalto(III). La reacción es posible debido a la afinidad del cobalto (III) por bases duras según el concepto de Pearson.

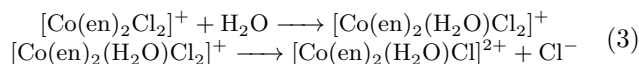


El complejo trans se caracteriza por su coloración verdosa, en la [Tabla 1](#) se puede observar un rendimiento del 67.3 % para la reacción anterior.

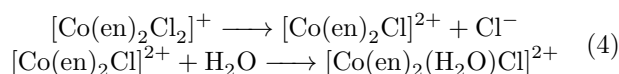
**Tabla 1.** Rendimientos obtenidos para los dos isómeros.

	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Recuperación (g)	0.673	0.283
Rendimiento	67.3 %	85.4 %

La segunda coloración roja se observa al disolver parte del complejo trans en agua, sobre la cual se obtiene la hidrólisis del mismo. El mecanismo de reacción puede seguir dos rutas distintas, una asociativa y una disociativa [2].

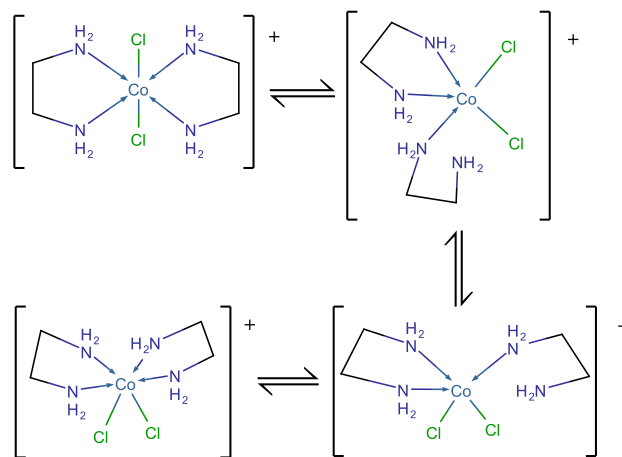


En la reacción asociativa ([Ecuación 3](#)) una molécula de agua es coordinada por el centro metálico dando lugar a un complejo cobalto con número de coordinación 5, seguido de la posterior disociación de un átomo de cloro.



Lo anterior sugiere la existencia de un intermediario hidratado en la [Ecuación 2](#) responsable de la misma coloración rojiza de la síntesis del complejo cis. Al secar el complejo con ebullición se obtiene un compuesto de coloración análoga a la del trans, razón por la cual se cree que no se obtuvo el complejo cis, el cual presenta una coloración violeta [3].

En 2014 fue determinado que el mecanismo de isomerización cis-trans constituye una reacción de primer orden, dependiente de la fuerza iónica de la solución dados las especies e intermediarios iónicos y el mecanismo favorecido por el solvente presente en la reacción sea  $\text{SN}_1$  o  $\text{SN}_2$  [4]. El mecanismo se muestra en el [Esquema 2](#). En el se puede observar el seguimiento de una ruta disociativa además de la ausencia de intermedios acuosos. En ese sentido el mecanismo arroja una luz sobre la no obtención del complejo cis. La hidrólisis mostrada en la [Ecuación 3](#) y [Ecuación 4](#) ocurre únicamente en medios ácidos [2], por lo cual es posible que el cristal de  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  contuviera remanentes de HCl provenientes de la síntesis, que en ultimas hubieran conducido la reacción hacia la hidrólisis y no la isomerización.



**Esquema 2.** Isomerización cis-trans [4].

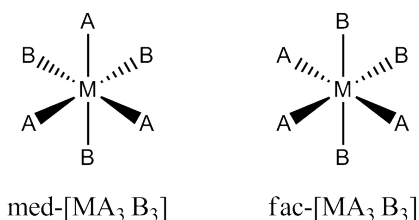
## 3. Preguntas

### 3.1 ¿Cuántos diferentes isómeros existen de complejos que tienen la fórmula $\text{MA}_3\text{B}_3$ . Dibújelos y nómbralos.

Los isómeros que se obtiene por el llamado metodo de bailar o analizando todas las combinaciones posibles son 2 y estos no cuentan con enantiómeros dado que sus imagenes especulares representa el mismo compuesto.

### 3.2 Determine los elementos de simetría para los isómeros cis y trans preparados en este experimento y asigne a los isómeros grupos puntuales.

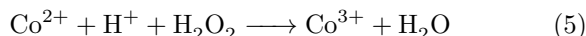
El isómero trans tiene los siguientes elementos de simetría: E,  $\text{C}_2$  que contiene a los dos ligandos cloruro,  $2\text{C}_1$  por



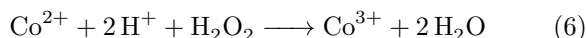
**Esquema 3.** Isómeros para un compuesto de forma [MA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>].

cada eje adicional en el octaedro y un plano perpendicular al eje de simetría principal que contiene a los dos ligando etilendiamina por lo que pertenece al grupo D<sub>2h</sub>. Ahora el isómero cis tiene un eje de simetría principal del tipo C<sub>2</sub> por lo que pertenece a este grupo [5].

### 3.3 En vez de oxígeno como agente oxidante se podría usar también el peróxido de hidrógeno en esta reacción. Balancear la siguiente reacción redox utilizando este reactivo:



Se debe considerar que la presencia de un agente oxidante en la solución favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la dirección deseada por lo que usando peróxido se deben obtener mejores rendimientos. Ahora la ecuación balanceada será:



Sin embargo se debe considerar que este se debe encontrar en proporción estequiométrica, otras formas de acuerdo a la literatura de obtener mejores rendimientos es partir de sales de cobalto diferentes como carbonatos.

### 3.4 En la ausencia de la etilendiamina, el ion hexacuocobalto(III) reacciona rápidamente con agua según la reacción siguiente, balancear la ecuación y determine el reactivo reductor.



Al balancear la ecuación se obtiene:



Donde el cobalto y el oxígeno son reducidos y el hidrógeno se oxida, actuando pues este mismo como agente reductor. Y esto ocurre en la ausencia de etilendiamina puesto que esta era la base de Lewis que estabilizaba el metal en su estado (III).

## 4. Conclusiones

La reacción de síntesis del compuesto diclorobis(etilendiamina)cobalto(III) que es de primer orden y la isomería que es dependiente únicamente de factores como el disolvente y la concentración de iones puede favorecer la obtención tanto del isómero cis como

del isómero trans, sin embargo dada la posibilidad de sustituir los iones cloruro por moléculas de agua u otros compuestos que puedan actuar como ligandos donores  $\sigma$  en la esfera de coordinación interna, se complica la conversión entre los isómeros llevando durante este proceso a productos estables no deseados. Los isómeros cis y trans del compuesto son estables en su forma cristalina. Durante la formación del isómero cis a partir del compuesto trans aunque no se alcanza una coloración violeta en el producto final se torna opaco dada una ligera conversión entre una especie y otra. Los compuestos de cobalto (III) serán octaédricos.

## Notas y Referencias

- [1] Cotton A, Wilkinson G. Química inorgánica avanzada. Primedra ed. México: Limusa-Wiley; 1969. 1184 p.
- [2] Afzal, D.; Baughman, R. G.; Ervin, H. D.; Moody, A. E.; Wohlers, H. D.; McCornick, J. M. Synthesis and Characterization of Coordination Compounds. *Truman State University* 2014.
- [3] Geometrical Isomers: cis trans Isomers of Dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) Chloride. *UMass-Amherst* 2007.
- [4] Jacewicz, D.; Pranczk, J.; Wyrzykowski, D.; Żamojć, K.; Chmurzyński, L. Thermal properties of [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl in solid state. Cis-trans isomerization of the [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex ion in methanol. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. DOI: 10.1007/s11144-014-0742-y. Published Online: July 17, 2014, 113 (2), 321–331.
- [5] Teoría de grupos de simetría. Available from: <http://es.webqc.org/symmetrypointgroup-d2h.html>