

## Hidroxo-complejos de níquel, paladio y platino

Discurso de ingreso leído por el Académico electo

**Ilmo. Sr. D. Gregorio López López**

en el acto de su solemne toma de posesión  
como Académico de Número,  
celebrado el 2 de abril de 2008

y

Discurso de contestación de la Académica de Número

Ilma. Sra. Dña. Ángela Molina Gómez



**Murcia, 2008**

**Todos los derechos reservados.**

Queda prohibida, salvo excepción prevista en la Ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y ss. del Código Penal).

© Academia de Ciencias de la Región de Murcia, 2007

I.S.B.N: 978-84-611-7789-9

Depósito Legal: MU-1286-2007

Imprime: Compobell S.L., Murcia

# Hidroxo-complejos de níquel, paladio y platino

Discurso de ingreso leído por el Académico electo

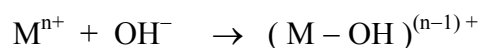
**Ilmo. Sr. D. Gregorio López López**



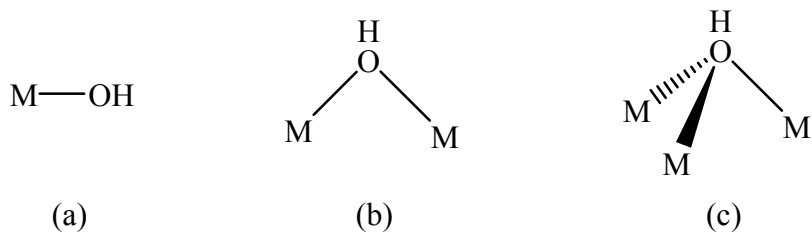
## HIDROXO-COMPLEJOS DE NIQUEL, PALADIO Y PLATINO

### Introducción

Los hidroxocomplejos metálicos contienen, al menos, un enlace metal-OH. Puede suponerse que derivan, al menos formalmente, de la asociación, por compartición de un par electrónico, entre un ion metálico ( $M^{n+}$ ) y el ion hidróxido ( $OH^-$ ). El primero actúa como ácido de Lewis (aceptor) y el segundo como base de Lewis (dador; ligando hidroxilo):






El ligando hidroxilo puede actuar como dador de par electrónico a un centro metálico solamente (a), a dos centros metálicos (b), o incluso a tres centros (c). Las posibilidades (a) y (b) son las más corrientes.

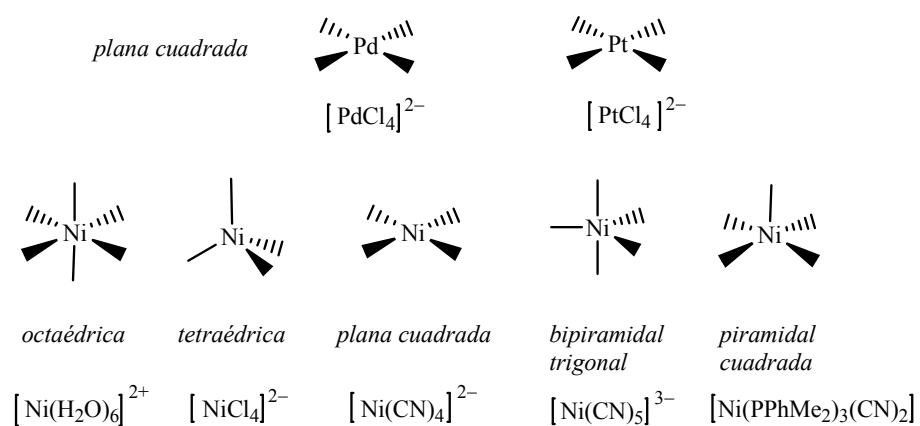


En el formalismo de Pearson de ácidos y bases duros y blandos, el ligando hidroxilo, dador de par electrónico por el pequeño átomo de oxígeno, queda caracterizado como una base dura, por lo que su preferencia es la de asociarse a ácidos duros.

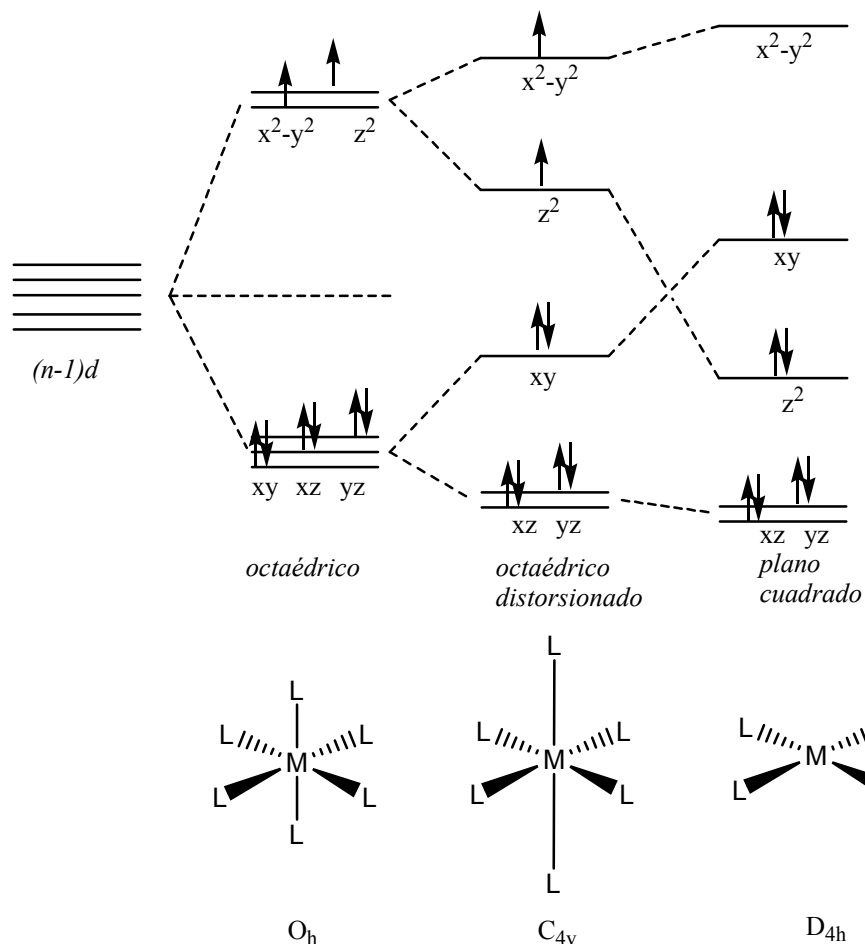
El estado de oxidación más estable de níquel, paladio y platino es el II, aunque platino forma también un estado IV estable. La configuración electrónica de los iones resultantes del estado II es  $d^8$ . Se cumple la tendencia generalmente observada en los grupos de elementos de transición de que el tamaño de los iones aumenta al pasar del primer elemento (Ni) al segundo (Pd) pero se mantiene prácticamente constante entre éste y el tercero (Pt). Tradicionalmente se viene atribuyendo esta variación a la contracción de los lantanoides, pero actualmente se sabe que aproximadamente el 10% de dicha contracción es un efecto relativista.

			radio / Å
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>		0,69
Pd <sup>2+</sup>	4d <sup>8</sup>		0,86
Pt <sup>2+</sup>	5d <sup>8</sup>		0,80

La geometría de coordinación preferida por  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$  es, casi invariablemente, la plana cuadrada. Sin embargo, el ion  $\text{Ni}^{2+}$  suele adoptar, preferentemente, la geometría octaédrica, y le siguen, en orden de importancia, la tetraédrica y la plana cuadrada. Se conocen también complejos pentacoordinados de  $\text{Ni}^{2+}$  con las geometrías bipiramidal trigonal o piramidal cuadrada.



La estabilización relativa de la geometría plana cuadrada sobre la octaédrica se entiende bien en términos de la teoría del campo cristalino.



quedando favorecida en circunstancias tales que se produzca un gran desdoblamiento energético relativo de los orbitales  $d$  por la acción del campo de los ligandos, de tal forma que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  quede desocupado. Uno de estos factores es el aumento del número cuántico  $n$ , lo que explica que la coordinación preferida por paladio(II) y platino(II) sea la plana cuadrada ( $4d$  y  $5d$ , respectivamente). Para



En el campo de la química organometálica de paladio(II) y platino(II), la situación era aun más drástica. Por esa época no se conocía ningún hidroxocomplejo organometálico de estos elementos. La razón aducida para explicar esta escasez de hidroxocomplejos era creíble:  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$  son ácidos de Lewis blandos y, por tanto, no deben formar enlaces estables con ligandos (bases) duros, como es el caso del hidroxido ( $\text{OH}^-$ ). Con palabras de Bryndza y Tam<sup>3</sup>:

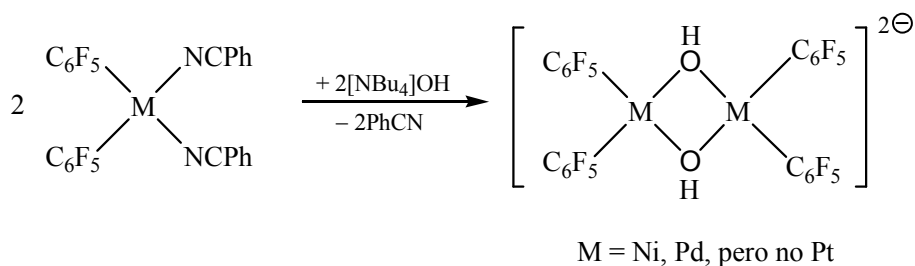
*«While the synthesis and reactions of late transition-metal to carbon bonds have been intensively studied for many years, the analogous chemistry of metal-oxygen and metal-nitrogen bonds has been left relatively unexplored. The commonly held explanation for the relative scarcity of these compounds is that such linkages are characteristically weak due to a mismatch of these hard, basic ligands with soft group VIII metal centers.»*

Entre las pocas excepciones conocidas se encontraban los trabajos Bennett<sup>4</sup> y de Yoshida.<sup>5</sup> Este investigador reconoció que el resultado fue una de las tantas “casualidades” que con frecuencia se dan en los laboratorios de investigación. El grupo de Yoshida estaba preparando metoxocomplejos del tipo  $\text{M}^{2+} - \text{OCH}_3$ , pero la manipulación descuidada del producto expuesto al aire, determinó la transformación en  $\text{M}^{2+} - \text{OH}$  por la acción del vapor de agua atmosférico. El producto resultante era una mezcla de hidroxocomplejo y metoxocomplejo, que, al ser investigada, podía producir el hidroxocomplejo sin más que añadir agua.

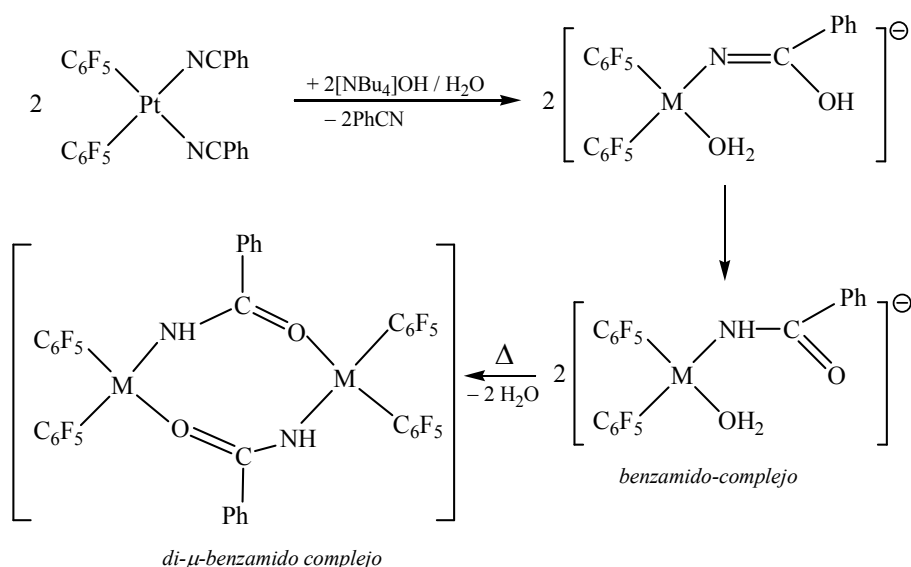
Fue en este contexto en el que nuestro grupo de investigación (Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia) logró preparar los primeros hidroxocomplejos organometálicos binucleares de níquel(II), paladio(II) y platino(II). Actualmente sabemos que estos hidroxocomplejos son compuestos estables, tan estables, al menos, como los compuestos metal-alquilo, pero, a diferencia de éstos, sus posibilidades de reacción son mucho más amplias, debido a la presencia de pares electrónicos solitarios en el átomo de oxígeno. En lo que sigue se hace una exposición resumida de los resultados obtenidos, tanto en lo que se refiere a la síntesis de compuestos como a sus aplicaciones.

### Hidroxo-complejos organometálicos binucleares de níquel, paladio y platino <sup>6-9</sup>

Para la síntesis de estos compuestos se utilizó como precursor el complejo lábil *cis*-[M(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, Pt), previa preparación de éste a partir del haluro correspondiente MCl<sub>2</sub> mediante la arilación con el magnesiano C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr, adición de dioxano para eliminar sales de magnesio y ulterior tratamiento con benzonitrilo. La reacción del complejo de benzonitrilo con hidróxido de amonio cuaternario conduce a la formación del hidroxo-complejo binuclear.

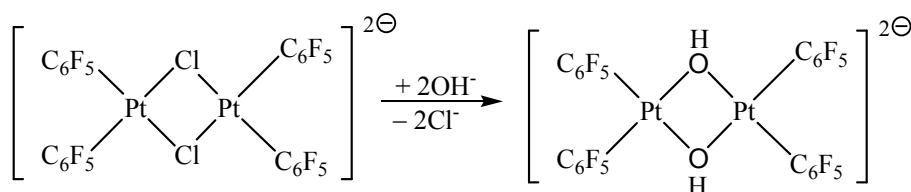


En el caso del platino no se obtiene el hidroxo-complejo. En su lugar se forma un complejo benzamido mononuclear o benzamido binuclear, dependiendo de las condiciones de reacción, como se observa en el esquema siguiente:



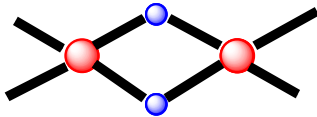
El resultado no es completamente inesperado. Es bien conocido que las reacciones de sustitución en complejos plano-cuadrados de platino(II) son  $10^6$  veces más lentas que las correspondientes en paladio(II). No en vano fue esta inercia cinética la que permitió aislar a Alfred Werner distintos isómeros de complejos de platino(II) en sus investigaciones clásicas de los compuestos de coordinación. De las dos posibles reacciones, sustitución del benzonitrilo por  $\text{OH}^-$  o ataque nucleofílico de  $\text{OH}^-$  al benzonitrilo coordinado, se produce la más rápida.

La consecuencia inmediata es obvia; si se desea preparar el hidroxocomplejo de platino mediante una reacción de sustitución, habrá que recurrir a un ligando que no sea susceptible de ataque por el reactivo. Un cloro-complejo cumple esta condición, y, de hecho, mediante la sustitución de  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$  se consigue la formación del hidroxocomplejo binuclear de platino análogo a los anteriores de níquel y paladio.



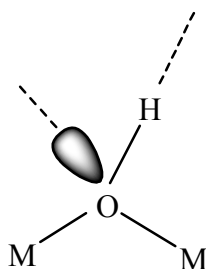
Así se prepararon los primeros hidroxocomplejos organometálicos binucleares de Ni(II), Pd(II) y Pt(II). De los datos estructurales, hay dos aspectos importantes que interesa resaltar: los parámetros de enlace obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal y el desplazamiento químico observado para el protón del ligando hidroxilo en los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN- $^1\text{H}$ ).

Los datos de las estructuras cristalinas indican que los entornos de coordinación de los tres metales son plano-cuadrados con los siguientes parámetros de enlace:



	<u>M-O (Å)</u>	<u>M O M (°)</u>	<u>O M O (°)</u>
Ni	1.89	99.2	80.8
Pd	2.07	98.8	81.2
Pt	2.07	101.4	78.6

Se observa una ligera distorsión de la geometría plana cuadrada, con un ángulo en el metal de unos  $80^\circ$  y en el oxígeno de unos  $100^\circ$ . Este valor de  $100^\circ$  es inferior al ángulo tetraédrico ( $109,5^\circ$ ) y superior a los  $90^\circ$  que forman entre sí los orbitales  $p$  puros. En consecuencia puede interpretarse que el átomo de oxígeno utiliza orbitales aproximadamente híbridos  $sp^3$  con un ángulo inferior al tetraédrico debido a la presencia de un par solitario.

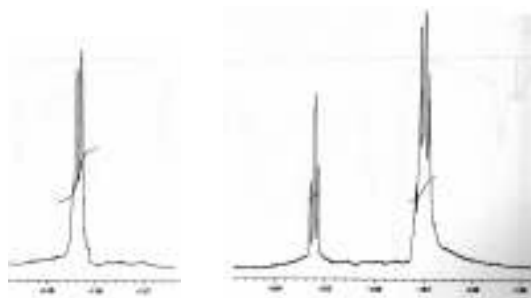


La longitud del enlace M–O es menor en caso del níquel, pero idénticas para paladio y platino, en perfecta concordancia con la variación de los radios atómicos y iónicos en un grupo de metales de transición:  $Ni < Pd \cong Pt$ . Comentamos anteriormente que este es un efecto derivado de la contracción de los lantanoides, que es la explicación que tradicionalmente se viene dando en los textos de química. Pero actualmente se sabe que aproximadamente un 10% de la contracción total se debe a un efecto relativista. Como los electrones periféricos del platino se encuentran muy alejados del núcleo, orbitan alrededor de él a una velocidad ( $v$ ) tan alta que no es despreciable frente a la velocidad de la luz ( $c$ ). La teoría de la relatividad especial de Einstein impone que la masa del electrón ( $m$ ) debe aumentar a partir del valor correspondiente a la masa en reposo ( $m_0$ ) de acuerdo con la expresión

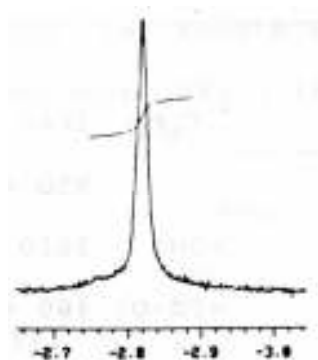
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

El momento angular ( $mvr$ ) está cuantizado y debe permanecer constante. En consecuencia, si el momento lineal ( $mv$ ) aumenta, el radio ( $r$ ) debe disminuir y la nube electrónica se contrae. Este efecto relativista puede ser también el responsable, al menos en parte, de la inercia de los complejos de platino(II) en sus reacciones de sustitución, como se ha visto anteriormente en la preparación del hidroxocomplejo de platino.

El segundo aspecto que interesa resaltar está relacionado con los datos de resonancia magnética nuclear, pues ellos dan la clave de la acusada reactividad de los compuestos, es decir, de sus aplicaciones. Elegimos como ejemplo, el anión binuclear de paladio  $[(C_6F_5)_2Pd(\mu-OH)_2 Pd(C_6F_5)_2]^{2-}$ . Los cuatro grupos pentafluorofenilo se comportan (en disolución de acetona deuterada) como cuatro anillos rotando libremente respecto del enlace carbono-paladio y originan en el espectro de RMN- $^{19}F$  las tres señales características esperadas para los átomos de flúor en *orto*, *para* y *meta*.



Sin embargo, en el espectro de RMN- $^1\text{H}$

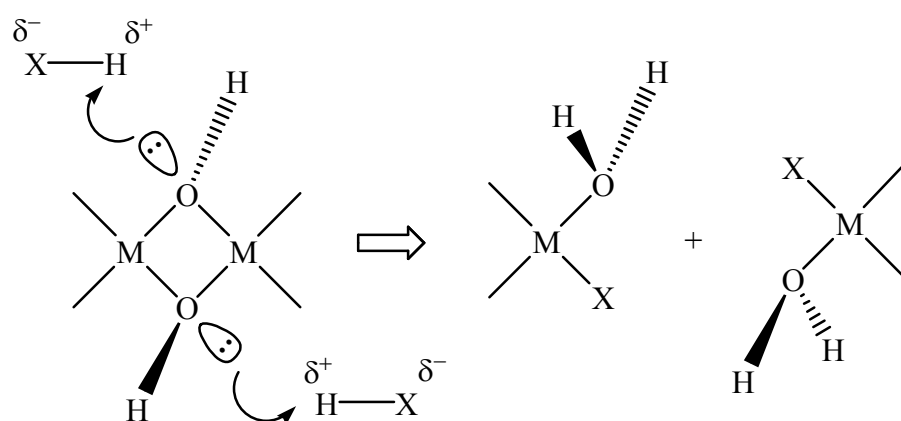


se observa la señal correspondiente al protón de OH a campo muy alto ( $\delta -2,84$ ), indicativo de un gran apantallamiento del protón. Resultado que, en principio, no parece lógico para un hidrógeno unido a un átomo tan electronegativo como el oxígeno, pero que se mantiene en los tres compuestos (Ni:  $\delta -5,74$ ; Pd:  $\delta -2,84$ ; Pt:  $\delta -1,21$ ) a campo alto. La variación observada puede interpretarse como derivada del carácter iónico del enlace: mayor carácter iónico en el compuesto de níquel y menor en el de platino. Pero en los tres hidroxocomplejos de níquel, paladio y platino el grupo hidroxilo debe soportar una gran densidad electrónica, con la importante consecuencia de que el par solitario del átomo de oxígeno debe ser muy susceptible al ataque incluso de electrófilos débiles.

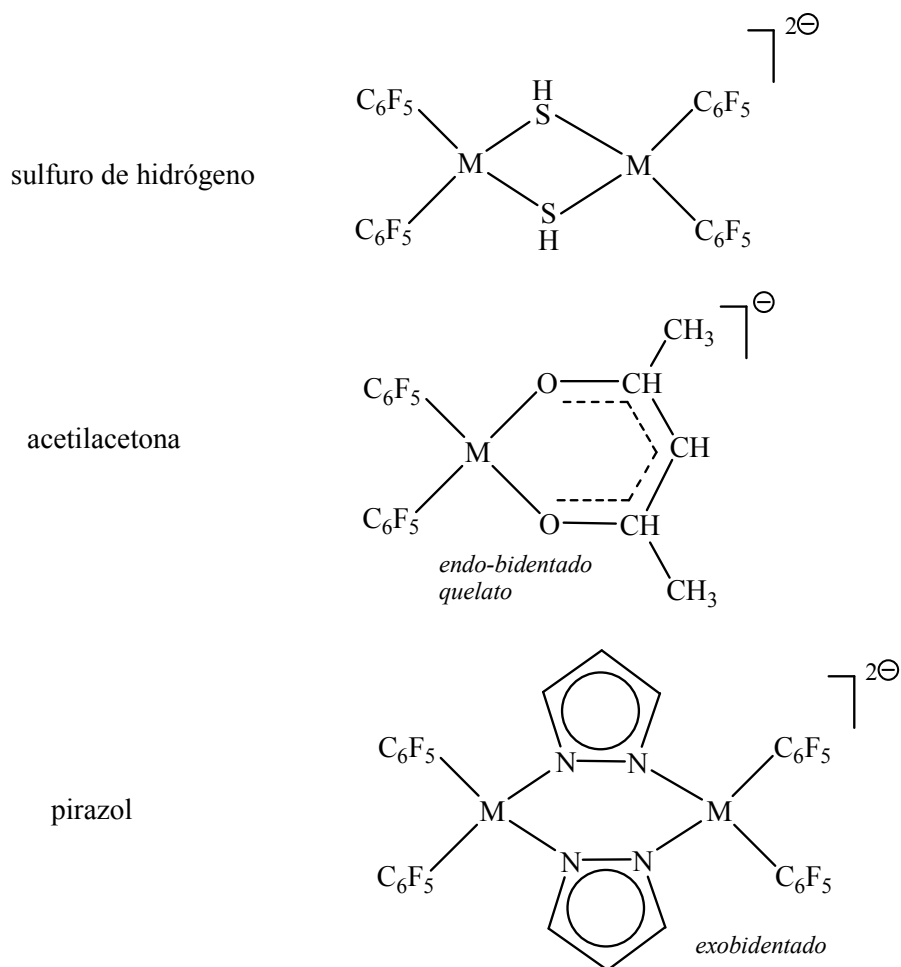
Métodos de síntesis semejantes a los descritos anteriormente, o pequeñas variaciones de ellos, han permitido la síntesis de una gran variedad de hidroxocomplejos de níquel, paladio y platino. Entrar en los detalles particulares de ellos harían esta exposición demasiado e innecesariamente prolija.

## Reactividad

Acabamos de ver que los datos de RMN- $^1\text{H}$  sugieren que los hidroxocomplejos deben ser activos frente a electrófilos protónicos ( $\text{H-X}$ ) por débiles que estos sean, consecuencia del par solitario del átomo de oxígeno:



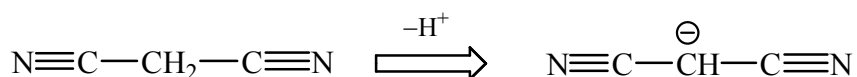
y la eliminación de la molécula de agua conduce a la formación de un complejo mononuclear o binuclear dependiendo de la identidad del ligando  $\text{X}$ , como se pone de manifiesto en los siguientes ejemplos:



El reactivo electrofílico protónico puede ser fuerte, como en los casos anteriores, pero también puede ser débil, como es el caso de la acetona. Incluso puede tratarse de electrófilos no protónicos, muy probablemente mediante previa coordinación de éstos al ion metálico. En este caso, el ataque nucleofílico del ligando  $\text{OH}^-$  puede conducir a reacciones de inserción en el enlace metal-oxígeno. Son muy numerosas las reacciones llevadas a cabo en nuestros laboratorios del Departamento de Química Inorgánica. Nos limitamos a exponer sucintamente algunos ejemplos representativos y diversos.

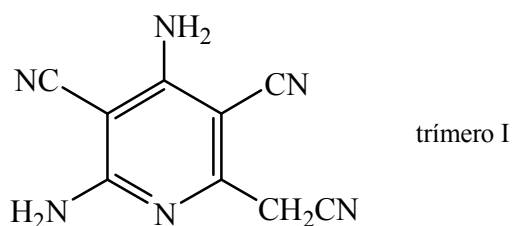
### Un electrófilo protónico fuerte: el malonitrilo <sup>10, 11</sup>

Es bien conocido en Química Orgánica que el malonitrilo puede formar dímeros o trímeros en ciertas condiciones. En todos los casos, la especie activa iniciadora del proceso es el ion resultante de su desprotonación:



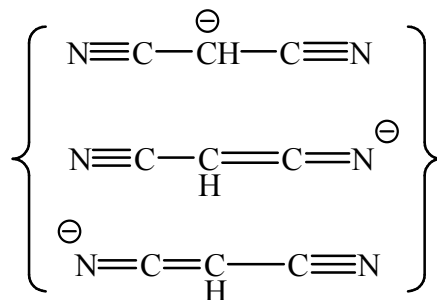
El ataque de este ion a una segunda molécula de malonitrilo origina la especie dímera, que, si es atacada de nuevo por el ion, forma la especie trímera. Existen, sin embargo, varias formas trímeras del malonitrilo.

Los hidroxocomplejos  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{M}(\mu\text{-OH})_2\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^{2-}$  (M = Ni, Pd, Pt) producen la ciclotrimerización catalítica del malonitrilo (en tolueno húmedo) resultando específicamente el denominado trímero I

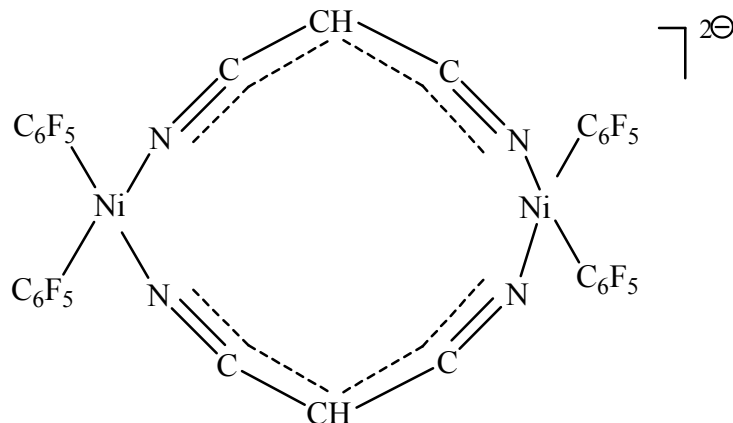


Se trata de una catálisis básica en la que el hidroxocomplejo abstrae inicialmente un protón del malonitrilo para, finalmente, cedérselo. Pero el aspecto singular del proceso es que el hidroxocomplejo puede atrapar (operando en las condiciones adecuadas) el ion iniciador, y lo hace de forma tal que depende específicamente de la identidad del metal.

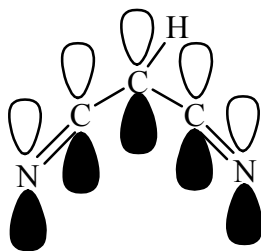
La diferenciación puede entenderse si se tiene en cuenta que el ion iniciador es un híbrido de resonancia de las tres estructuras siguientes:



Si el metal es níquel (no carbófilo), el ion es atrapado en la forma *N,N*-malonitrilato y se forma el complejo binuclear aniónico

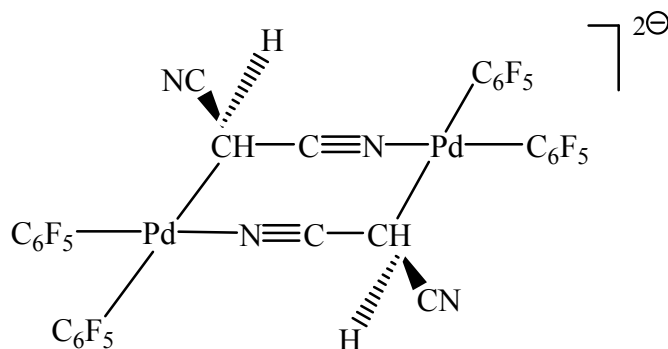


que contiene un anillo de 12 eslabones. Esta fue en el momento de su publicación (y lo sigue siendo en la actualidad) la única estructura de *N,N*-malonitrilato bidentado puente perfectamente caracterizada. Como en el híbrido de resonancia del ion hay dos estructuras de Lewis con el mismo peso y con la carga negativa situada en uno u otro nitrógeno, es lógico formular la estructura anterior con un par electrónico deslocalizado en el esqueleto  $\text{NCCHCN}$ . Los datos de difracción de rayos confirman esta hipótesis. Habría, pues, un par electrónico deslocalizado en un orbital molecular de simetría  $\pi$  (*un-gerade*) resultante de la combinación lineal de los correspondientes orbitales  $p$  (de simetría  $\pi$ ) de los tres átomos de carbono centrales y los dos átomos de nitrógeno terminales. Los datos de difracción de rayos X de las longitudes de enlace confirman esta hipótesis



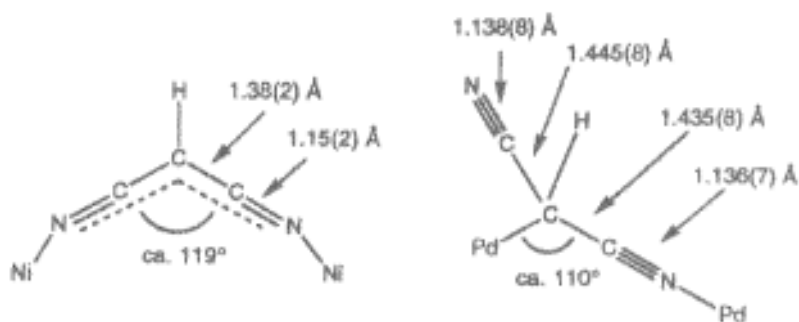
y, especialmente, el ángulo en el carbono central, CCC, que es de  $120^\circ$ , indica claramente que dicho carbono está en hibridación  $sp^2$ .

Sin embargo, si el metal es paladio o platino, el resultado cambia drásticamente. Ambos iones,  $Pd^{2+}$  y  $Pt^{2+}$ , son ácidos blandos y carbó-filos y prefieren enlazarse al ion derivado del malononitrilo por el átomo de carbono. Es decir, ambos “ven” el ion en la forma de dicianometanuro, resultando la estructura

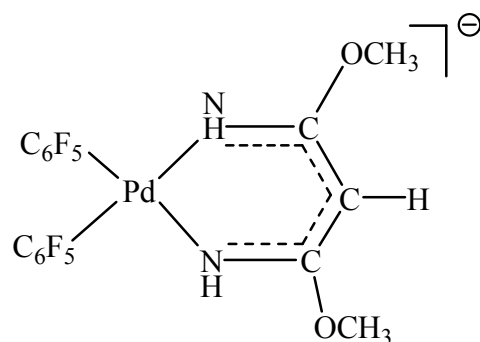


Una vez que el dicianometanuro (o C,N-malononitrilato) se enlaza al ion metálico por el carbono, quedaría una posición de coordinación vacante, que es ocupada por el átomo de nitrógeno del otro extremo nitrilo. No entramos en los detalles de la estructura, determinada por difracción de rayos X, pero los datos avalan por completo la estructura anterior. El ángulo  $Pd-C-C$  es de  $110^\circ$ , por lo que el carbono unido a paladio utiliza híbridos  $sp^3$  (en contraste con el compuesto de níquel, donde dicho átomo está en hibridación  $sp^2$ ). Este tipo de compuestos en los que hay una unión fuerte ( $Pd-C$ ) y otra lábil ( $Pd-NC$ ) reciben el nombre de compuestos hemilábiles y están recibiendo gran atención por sus potenciales aplicaciones en catálisis.

En el esquema siguiente se comparan los resultados obtenidos, según se utilice níquel o paladio (el platino se comporta como el paladio):



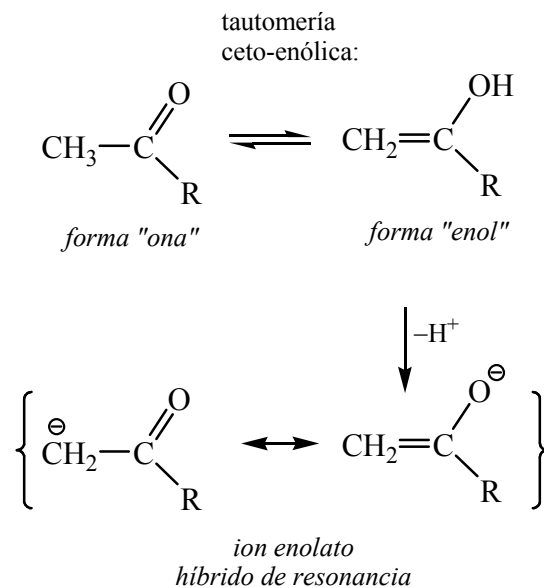
Es conveniente mencionar en este punto que el complejo *C,N*-malonitrilato de paladio se obtiene en ausencia de reactivos nucleo-fílicos. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de metanol (es decir, una mezcla de malonitrilo y metanol), se produce, operando a reflujo, el ataque nucleofílico del ion metóxido al malonitrilo coordinado como *N,N*-malononitrilato. El resultado es una complejo diiminato:



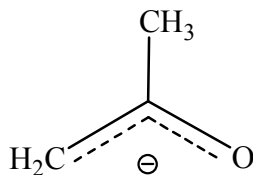
Se observa, pues, que los resultados son altamente específicos dependiendo de las condiciones del trabajo experimental: identidad del metal, naturaleza del disolvente y temperatura.

### Un electrófilo protónico débil: la acetona <sup>12</sup>

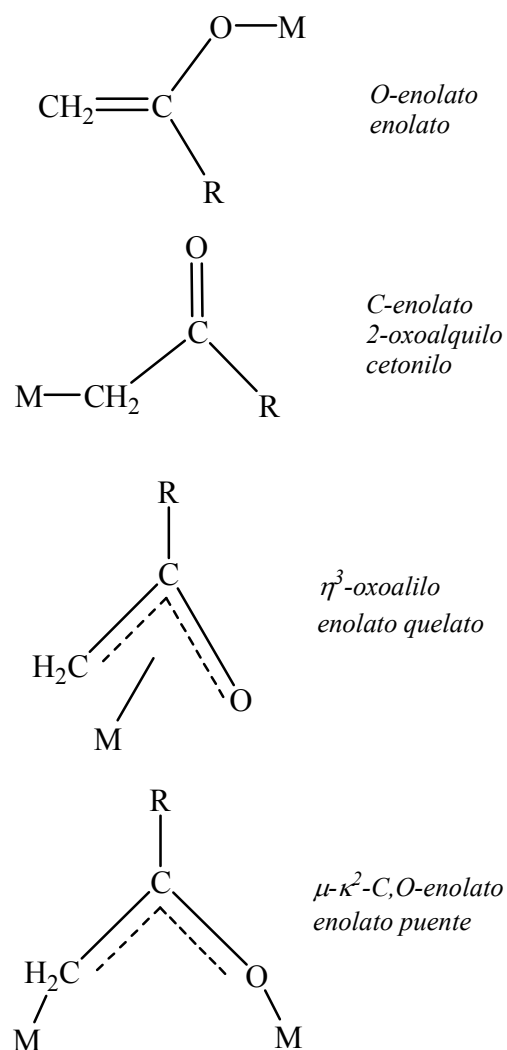
En medio básico fuerte, las metilcetonas ( $\text{CH}_3\text{COR}$ ) producen iones enolato



aunque la estructura de Lewis con la carga negativa en el átomo de oxígeno debe tener más peso en el híbrido de resonancia. Es adecuada, por tanto, la siguiente representación con un sistema  $\pi$  deslocalizado:

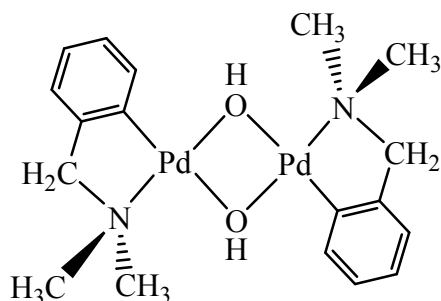


Los enolato-complejos de metales de transición tienen interés porque se forman en numerosas transformaciones orgánicas. El ion enolato puede actuar como ligando de un metal de transición de varias formas:

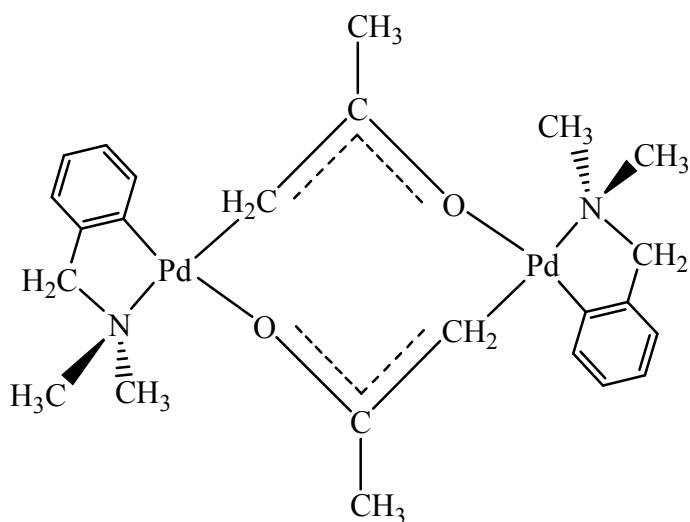


La forma de enlace depende de la carbofilia u oxofilia del metal y del método de síntesis.

Operando en las condiciones apropiadas, los hidroxocomplejos de paladio y platino pueden utilizarse en la preparación de complejos de enolato. Por ejemplo, el siguiente hidroxocomplejo de paladio con la *N,N*-dimetilbencilamina

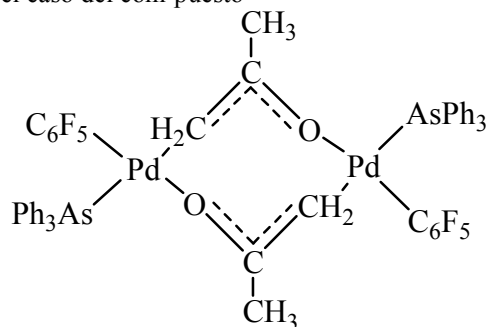


reacciona con acetona con la concomitante eliminación de agua y formación del complejo de *C,O*-enolato puente

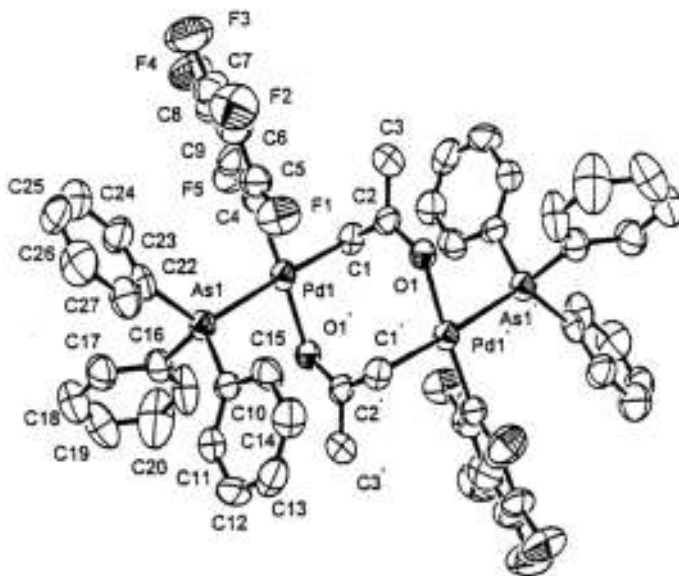


Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de estos compuestos, haciendo uso del NOE (*Nuclear Overhauser Effect*), ponen de manifiesto la disposición de cabeza-a-cola y cola-a-cabeza de los grupos enolato puente, con el átomo de oxígeno del enolato en disposición trans al carbono del anillo aromático. Obsérvese que la identificación del compuesto implica tener que discernir entre cuatro isómeros posibles.

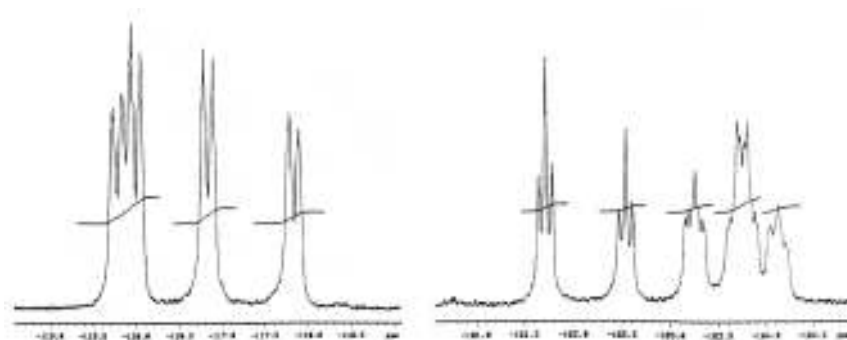
Los estudios de resonancia magnética nuclear de estos enolato-complejos ponen de manifiesto que, en ocasiones, existe en disolución un equilibrio dinámico entre la estructura con enolato puente y la estructura con enolato quelato ( $\eta^3$ -oxoalilo). Tal es el caso del compuesto



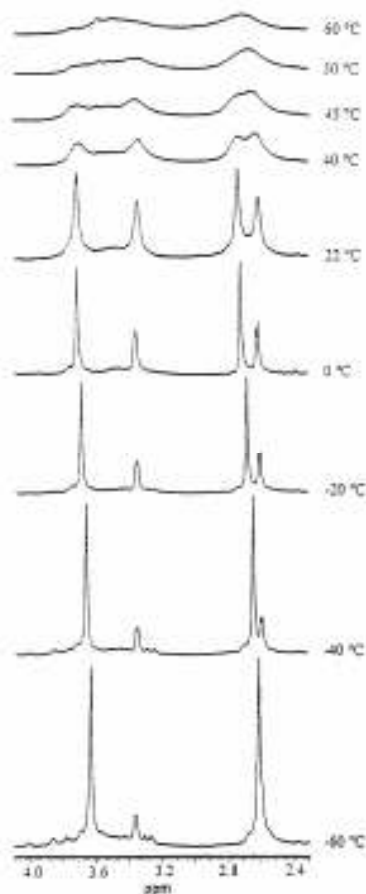
que, en el estado sólido, la difracción de rayos X confirma la estructura cristalina indicada anteriormente



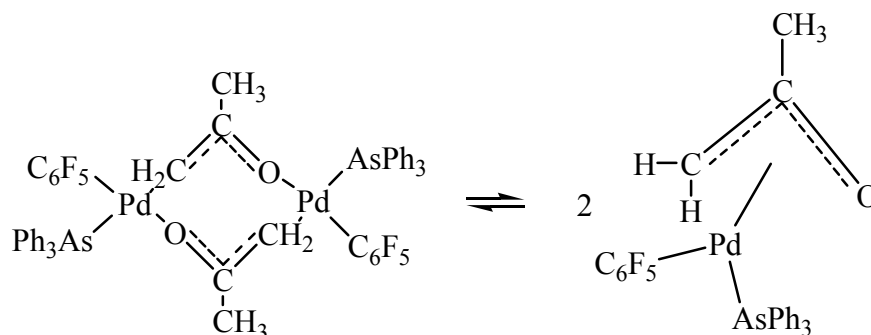
y, sin embargo, el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  del compuesto disuelto en cloroformo deuterado (a  $25^\circ\text{C}$ ) no es compatible con dicha estructura



La presencia de los dos tripletes correspondientes al *para*-flúor del anillo pentafluorofenilo indica que hay dos anillos estructuralmente distintos y, sin embargo, en la estructura del estado sólido se observa que los dos anillos  $\text{C}_6\text{F}_5$  son equivalentes y que, por tanto deberían dar un solo triplete. Como la intensidad de los dos tripletes es distinta, debe pensarse en la presencia de dos especies en distinta proporción. Cuando se realiza el estudio de RMN- $^1\text{H}$  a temperatura variable (entre  $-40$  y  $+60^\circ\text{C}$ ), siguiendo el desarrollo de la señal correspondiente al grupo  $-\text{CH}_2-$  del enolato

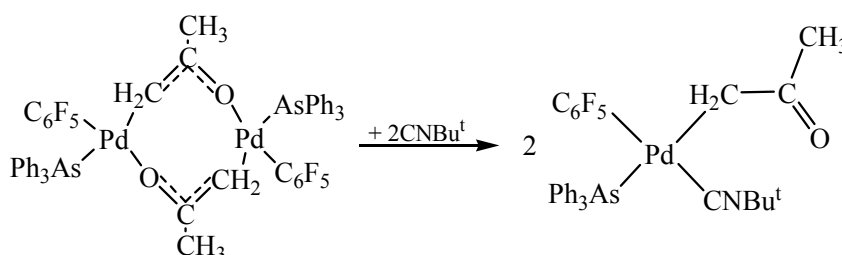


se observa la presencia de dos señales intensas correspondientes al CH<sub>2</sub> del enolato puente (la aparición de dos señales se debe a que los protones son diastereotópicos), pero al aumentar la temperatura se va observando la aparición de dos señales de menor intensidad atribuíbles a un grupo enolato quelato (enlazado de la forma η<sup>3</sup>-oxoalilo). Es decir, todo indica que, en disolución existe un equilibrio dinámico entre las especies siguientes:



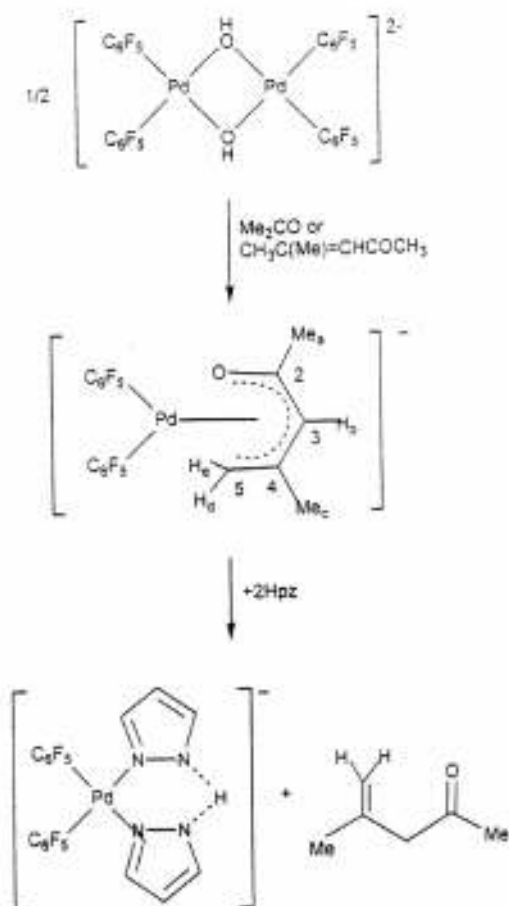
Al aumentar la temperatura, aumenta la intensidad de las señales del monómero dado que la disociación queda favorecida. Medidas complementarias de la variación de entalpía y variación de entropía indican la labilidad del proceso ( $\Delta H = 19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y que es disociativo ( $\Delta S = 40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Obsérvese que a  $60^\circ\text{C}$  las señales están próximas a la coalescencia; el equilibrio dinámico entre ambas especies es tan rápido, que a la escala de tiempo de la técnica (RMN- $^1\text{H}$ ) ya no es posible distinguir entre una u otra especie.

La  $C,O$ -coordinación del enolato es una consecuencia de la presencia de una vacante de coordinación en el paladio al producirse la protonación de los grupos  $\mu$ -hidroxo y la subsiguiente salida del ligando agua. El carácter hemilábil del ligando enolato se pone de manifiesto en la ruptura de los puentes cuando los complejos binucleares se tratan con un ligando. La ruptura se produce por la unión metal-oxígeno manteniéndose el enlace metal-carbono (complejo de cetono). Este tipo de reactividad se convierte, pues, en un método de obtención de enolatos mononucleares, como se pone de manifiesto en el ejemplo siguiente con el ligando *ter*-butilisonitrilo:



### Condensación aldólica asistida por paladio <sup>12</sup>

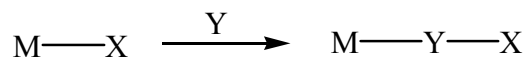
Variando las condiciones de operación, la reacción de un hidroxocomplejo con acetona puede dar un resultado distinto al expuesto anteriormente. En condiciones de reflujo, el enolato derivado de la desprotonación del electrófilo débil acetona ataca a una segunda molécula de ésta originando el complejo de 4-metil-4-penten-2-ona, que se ha representado como un sistema deslocalizado:



El mismo resultado se obtiene si el hidroxocomplejo se trata directamente con óxido de mesitilo (4-metil-3-penten-2-ona), que es el producto resultante de la condensación aldólica no asistida por paladio. Sin embargo, cuando el complejo se trata con un ácido protónico como es el pirazol, con el fin de desplazar el ligando de la esfera de coordinación del paladio, el producto que se obtiene no es el mesitilo sino el isómero de él indicado en el esquema anterior (4-metil-4-penten-2-ona).

### Reacciones de inserción en el enlace paladio-oxígeno

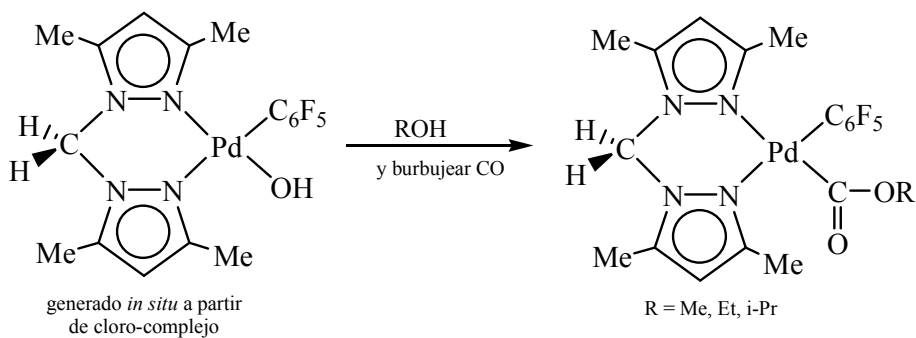
En una reacción de inserción, una molécula se inserta entre dos átomos unidos por par electrónico. Esquemáticamente:



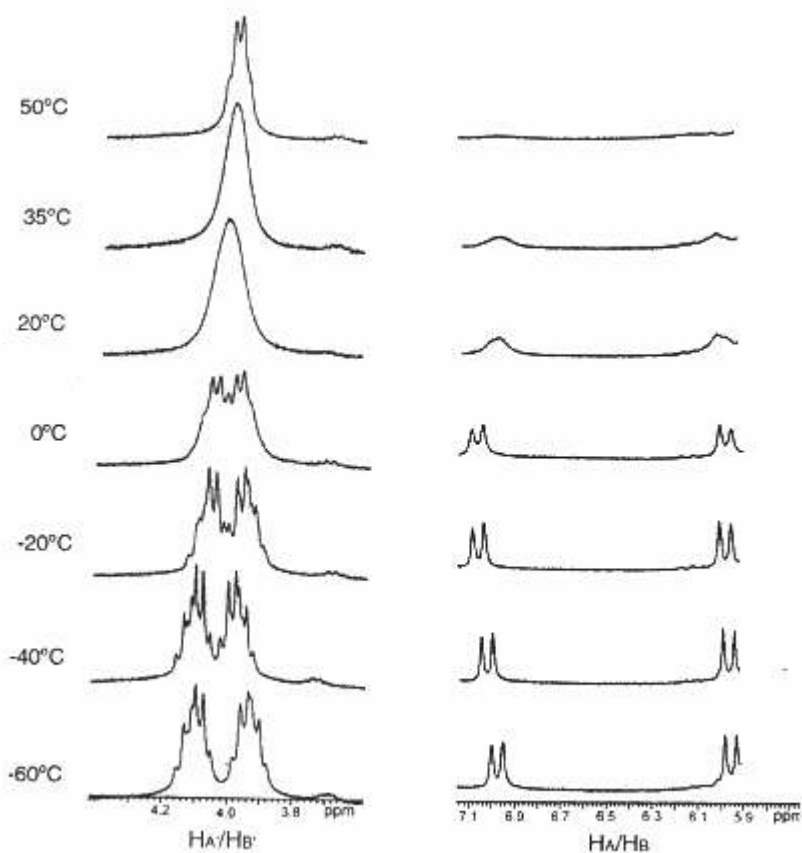
Los hidroxocomplejos han revelado ser muy útiles en reacciones de inserción. Se han estudiado varias de ellas, pero comentaremos aquí solamente tres casos importantes: las inserciones de monóxido de carbono, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).

### Inserción de monóxido de carbono <sup>13</sup>

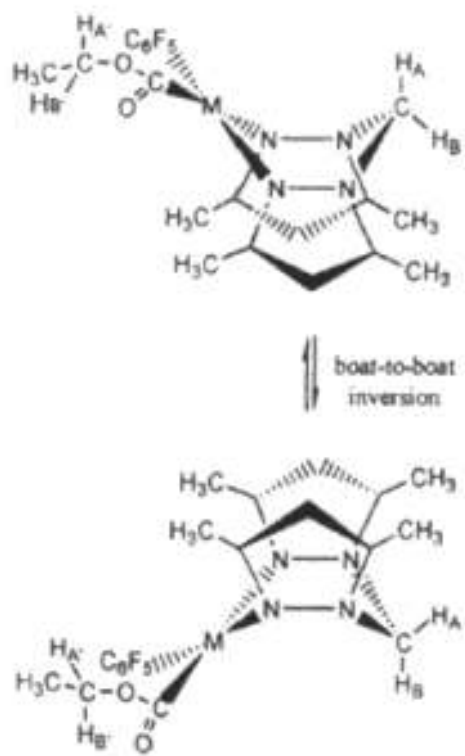
Cuando se burbujea CO gaseoso por una disolución metanólica del hidroxocomplejo monómero [Pd(N-N)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(OH)] [N-N = biperidina, dimetilbiperidina, fenantrolina, tetrametiletildiamina o bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano)], se produce la inserción de CO en el enlace Pd-O de un alcoxo-complejo con formación de un alcoxicarbonil complejo.



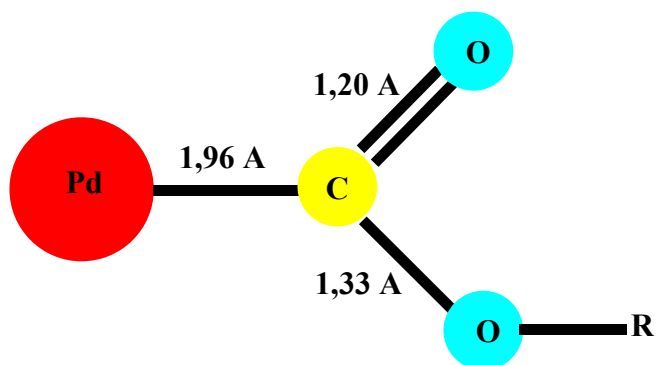
En el caso particular de este complejo, los datos de RMN- $^1\text{H}$  a temperatura variable



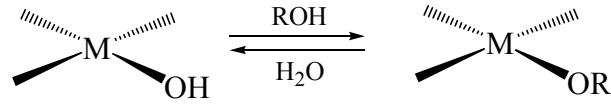
indican que hay un comportamiento dinámico entre dos estructuras. A bajas temperaturas (por debajo de  $0^\circ\text{C}$ ) son discernibles ambas y a altas temperaturas la rapidez de transformación de una en otra hace que (a la escala de tiempo de la técnica) solamente se pueda observar el comportamiento medio. Los datos espectrales anteriores se refieren a los grupos metileno puente de los anillos pirazolilo (pirazolil- $\text{CH}_2$ -pirazolil;  $\text{H}_A$  y  $\text{H}_B$ ) y metileno del alcoxo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_A'$  y  $\text{H}_B'$ ). A efectos de visualización del proceso, puede considerarse que los anillos pirazolilo se comportan como las alas de una mariposa y la transformación consistiría en el movimiento de aleteo, como se ha representado en el esquema siguiente:



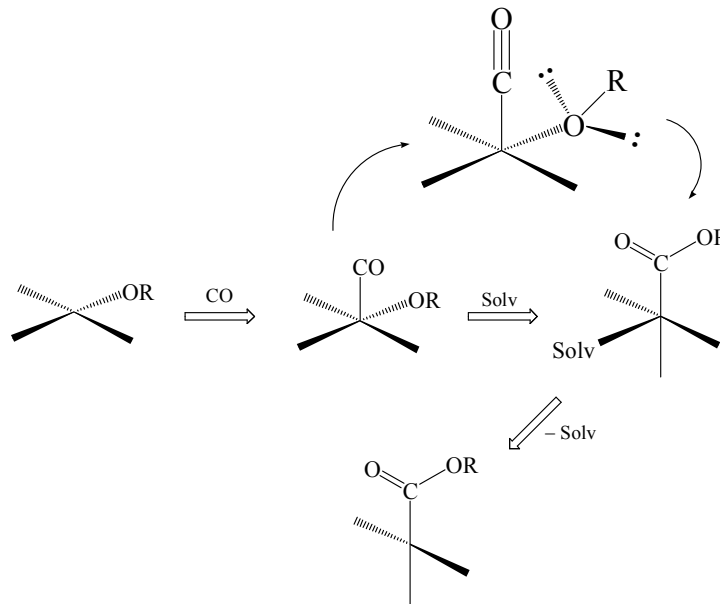
Pero el aspecto más importante es la inserción de CO en el enlace paladio-alcoxo para dar el alcoxi-carbonil complejo. Los datos de difracción de rayos X son consistentes con la presencia del grupo alcoxi-carbonil-paladio



La reacción de inserción transcurre de la forma siguiente. En el medio alcohólico, se produce la reacción ácido-base entre el hidroxido-complejo y el alcohol:



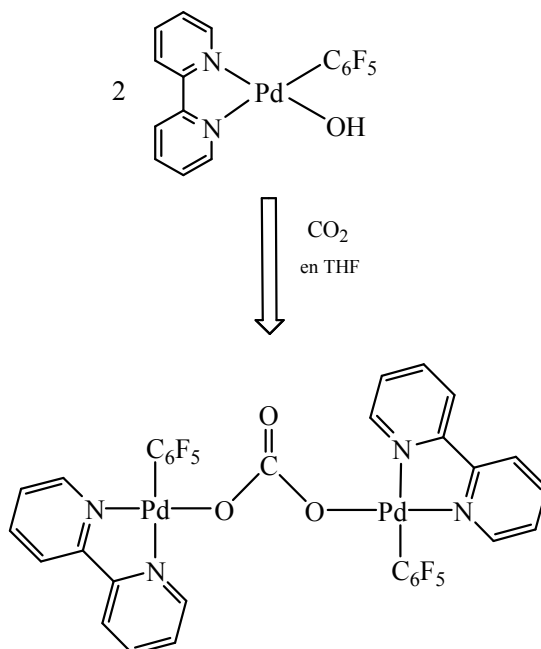
Este tipo de reacciones han sido caracterizadas como casi “termoneutras”. Prácticamente no hay barrera entálpica que impida el desplazamiento en uno u otro sentido; es decir, se trata de un equilibrio muy lábil. Cualquier factor que favorezca la presencia del alcoxo-complejo desplazará el equilibrio a la derecha. Esto es lo que debe suceder cuando por la disolución se burbujea monóxido de carbono. Dado el mayor carácter nucleofílico de  $\text{RO}^-$  en comparación con  $\text{OH}^-$ , la molécula de CO se insertará en  $\text{M-OR}$ , disminuirá la concentración de alcoxo-complejo y el equilibrio anterior se desplazará hacia la derecha.



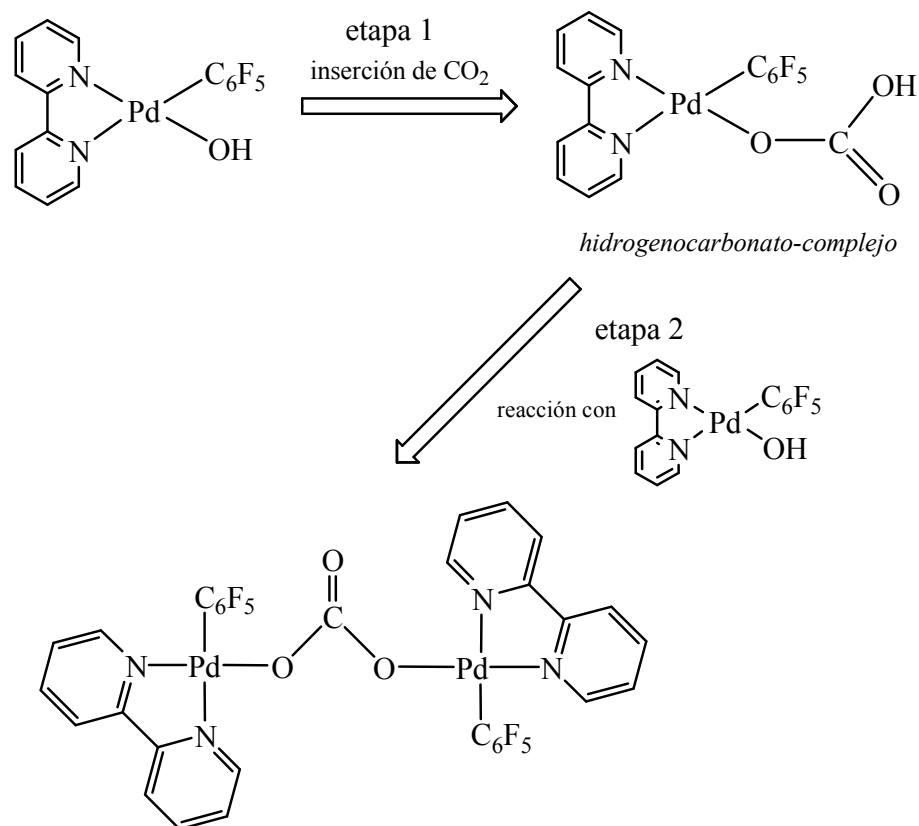
La inserción de CO transcurre, muy probablemente, por un mecanismo asociativo con formación de un intermedio penta-coordinado, y en la esfera de coordinación del metal se produce el ataque nucleofílico del alcoxo al monóxido de carbono coordinado, como se indica en el esquema anterior. Se trata realmente de una migración de  $\text{RO}^-$  al carbonilo. Este es el mecanismo que generalmente se encuentra en la bibliografía para esta clase de reacciones. No disponemos de pruebas directas concluyentes que permitan asegurar su validez, pero indirectamente viene avalado por: (a) cuando la reacción se lleva a cabo en un disolvente no alcohólico (tetrahidrofurano) no se produce la inserción; (b) sí es positiva la inserción cuando se adiciona  $\text{RO}^-$  a un complejo metal-carbonilo. Pero, naturalmente, no se puede excluir la posibilidad de que se trate de un ataque externo.

### Inserción de dióxido de carbono en Pd-OH <sup>13</sup>

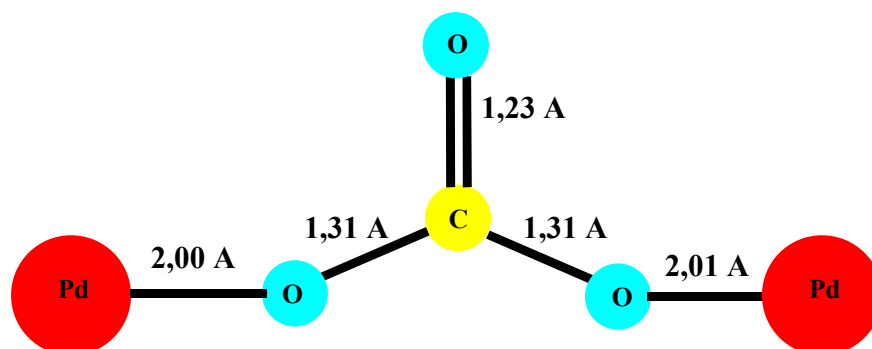
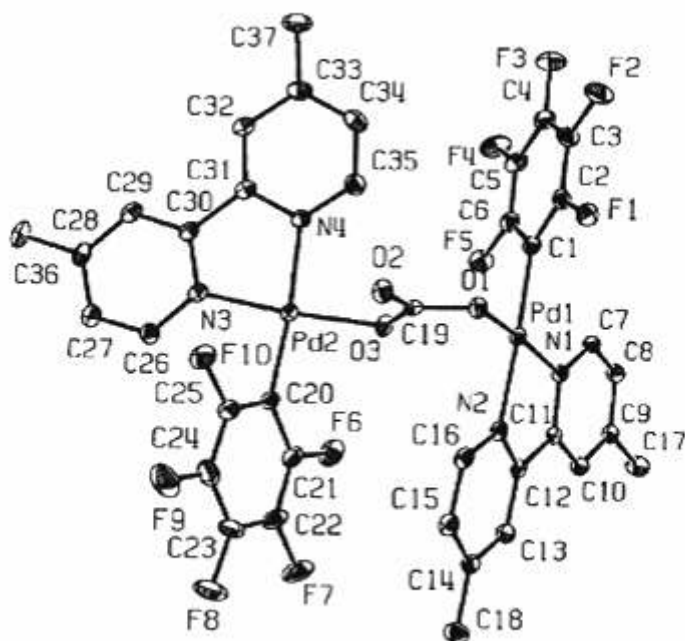
Cuando se burbujea  $\text{CO}_2$  por una disolución de hidroxocomplejo en tetrahidrofurano se forma un carbonato-complejo. Por ejemplo,



Aunque aparentemente no se observa la inserción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Pd-OH}$ , lo que realmente sucede es que el producto de inserción reacciona con el exceso de reactivo inicial para formar el carbonato-complejo. Hay, por tanto, dos etapas consecutivas, sin que se pueda aislar el intermedio, que es un complejo de hidrogenocarbonato (el verdadero producto de inserción).



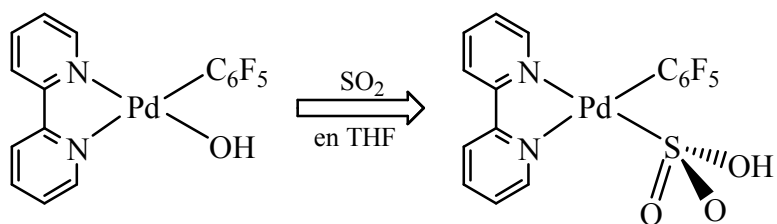
Los datos de difracción de rayos X confirman la estructura anterior, en la que el ion carbonato puentea dos centros metálicos y los planos de coordinación de ambos átomos de paladio forman un ángulo de  $60^\circ$ . Las longitudes de enlace  $\text{C-O}$  son consistentes con la presencia de un enlace doble  $\text{C=O}$  y dos enlaces simples  $\text{C-O}$  correspondientes a carbonato coordinado.



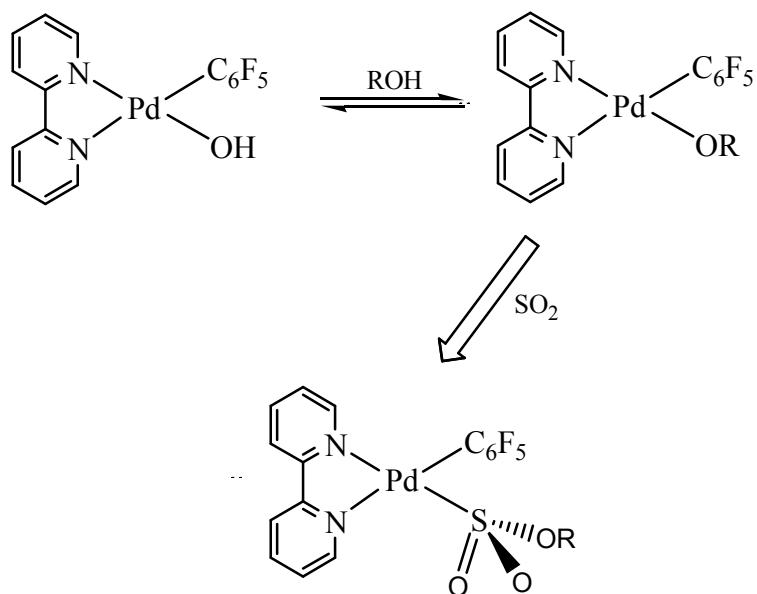
### Inserción de dióxido de azufre en Pd-O <sup>14</sup>

De forma semejante a las reacciones anteriores, el SO<sub>2</sub> puede insertarse en un enlace paladio-oxígeno (paladio-hidroxo o paladio-alcoxo) originando un hidrogenosulfito o alquilsulfito-complejo, respectivamente.

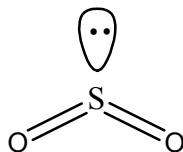
Si la reacción se conduce en ausencia de alcohol (por ejemplo, en tetrahidrofurano) el producto resultante es el hidrogenosulfito



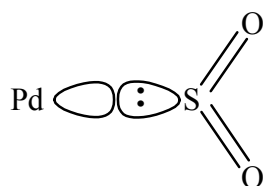
pero, como en el caso de la inserción de monóxido de carbono, en medio alcohólico el hidroxo-complejo forma una mezcla en equilibrio de hidroxo- y alcoxo-complejo que se va desplazando hacia la derecha conforme se adiciona el SO<sub>2</sub> gaseoso. En este caso, el producto resultante es un complejo de alquilsulfito



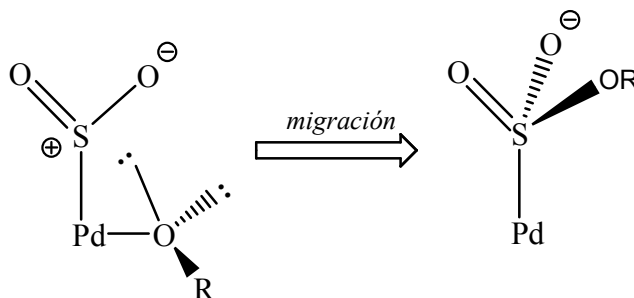
Obsérvese que la coordinación al centro metálico es por el átomo de azufre, lo que está de acuerdo con el formalismo de que la asociación más estable es ácido blando-base blanda. Visualizando la reacción como una inserción migratoria, la molécula de  $\text{SO}_2$



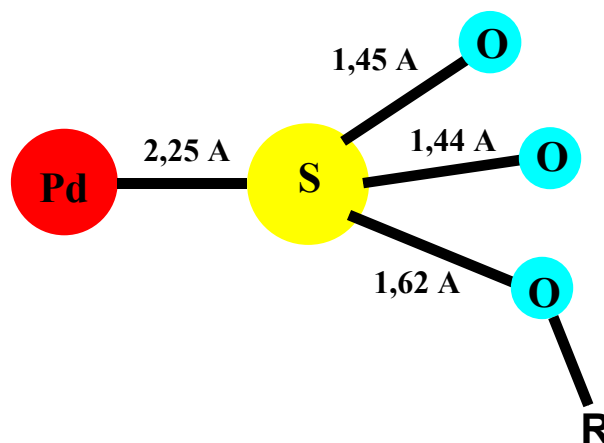
se coordinaría al paladio a través del par solitario del átomo de azufre formando un intermedio paladio- $\text{SO}_2$



y a través de un mecanismo asociativo (aunque sin descartar el ataque externo) se produce el ataque del nucleófilo ( $\text{OH}^-$  o  $\text{RO}^-$ ) al  $\text{SO}_2$



Los datos de difracción de rayos X confirman la coordinación por el átomo de azufre y las longitudes de enlace indican que hay un enlace S–O largo (enlace simple S–OR) y dos enlaces S–O cortos, ambos de la misma longitud, como corresponde a una deslocalización electrónica del par de electrones  $\pi$  en el conjunto de los tres átomos OSO. Cada enlace corto S–O tiene, por tanto, un orden de enlace comprendido entre 1 y 2.



### Conclusión

En esta revisión panorámica de las investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia sobre hidroxocomplejos de níquel, paladio y platino se ha puesto de manifiesto:

- Que los hidroxocomplejos de paladio y platino no son compuestos inestables a pesar de constituir una asociación ácido blando-base dura.
- Que, en comparación con los complejos metal-alquilo, ofrecen posibilidades de reacción no asequibles a éstos, debido a la presencia de pares solitarios en el átomo de oxígeno. La consecuencia es que son compuestos útiles para la síntesis de nuevos complejos.

Como mencioné al principio, el trabajo de investigación expuesto es una visión reducida, pero representativa, de la línea principal de nuestro grupo de investigación. Línea que continúa expandiéndose con aplicaciones interesantes y de actualidad, pues en modo alguno consideramos que se trate de un campo de investigación cerrado. Recordando a Cervantes:

“Mira Sancho que lo importante no  
es la posada sino el camino”

en mi opinión, queda abierto un importante camino a la utilización de los hidrox-complejos. En aras de la brevedad, me limito a hacer una breve reseña del trabajo más reciente, que puede consultarse en las referencias bibliográficas correspondientes:

- **Preparación de complejos pentacoordinados de níquel(II) con puentes éster fosfato, fosfinato, oxamidato o carboxilato.**<sup>15-17</sup>
- **Preparación de complejos de paladaciclopentadieno con ligandos imidato, estudio de su comportamiento hemilábil y aplicación catalítica en la reacción de Stille.**<sup>18</sup>
- **Complejos organometálicos de paladio(II) y platino(II) con aniones de las nucleobases modelo timina, uracilo y citosina, y estudio de su actividad antitumoral y de las interacciones con el DNA.**<sup>19-20</sup>

**Referencias**

1. S. Wimmer, P. Castan, F. L. Wimmer, N. P. Johnson, *JCS, Dalton Trans.* **1989**, 403.
2. F. D. Rochon, A. Morneau, R. Melanson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 10.
3. H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163.
4. M. A. Bennett, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3030.
5. T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *JCS, Dalton Trans.* **1976**, 993.
6. G. López, G. García, J. Ruiz, G. Sánchez, J. García, C. Vicente, *JCS Chem Commun.* **1989**, 1045.
7. G. López, G. García, G. Sánchez, J. García, J. Ruiz, J. A. Hermoso, A. Vegas, M. Martínez-Ripoll, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1518
8. G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2605.
9. G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Martí, J. A. Hermoso, A. Vegas, M. Martínez-Ripoll, *JCS, Dalton Trans.* **1992**, 53.
10. G. López, G. Sánchez, G. García, J. Ruiz, J. García, M. Martínez-Ripoll, A. Vegas, J. A. Hermoso, *Angew. Chem. Int. Ed Eng.* **1991**, *30*, 716.
11. J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *Organometallics* **1999**, *18*, 1177.
12. J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas, M. Pardo, J. Pérez, G. López, P. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2001**, *20*, 1973.
13. J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3650.
14. J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 929.
15. M. D. Dolores Santana, G. García, A. A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1738.

16. M. D. Dolores Santana, G. García, M. Julve, F. Lloret, J. Pérez, M. Liu, F. Sanz, J. Cano, G. López, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2132.
17. M. D. Santana, A. A. Lozano, G. García, G. López, J. Pérez, *Dalton Trans.*, **2005**, 104.
18. J. L. Serrano, I. J. S. Fairlamb, G. Sánchez, L. García, J. Pérez, J. Vives, G. López, C. M. Crawforth, R. J. K. Taylor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2706.
19. J. Ruiz, J. Lorenzo, L. Sanglas, N. Cutillas, C. Vicente, M. D. Villa, F. X. Avilés, G. López, V. Moreno, J. Pérez, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6347.
20. J. Ruiz, M. D. Villa, V. Rodríguez, N. Cutillas, C. Vicente, G. López, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5448.