Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 6 N.º 1, 2003. Págs. 3-10

ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LA QUÍMICA DEL PALADIO Y DEL PLATINO

Jorge R. Angulo Cornejo[a,b], Verónica Robles[b]

[a] Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ciudad Universitaria, Av. Venezuela s/n. Lima 1 - Perú.

[b] Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru s/n, Pabellón R, Lima 31 - Perú.

Resumen: La química del paladio y del platino es un campo ampliamente estudiado y de muchas aplicaciones debido a que estos metales pueden formar enlaces con muchas moléculas orgánicas e inorgánicas[1-5]. Estos enlaces son a veces muy reactivos, y abren campo a la catálisis tanto homogénea como heterogénea. Los complejos cuadrados planos con estados de oxidación (II) dominan la química de coordinación de Pd y Pt. Este artículo revisa los últimos complejos que han sido sintetizados y caracterizados estructuralmente en los últimos diez años[6-44].

Palabras Claves: Paladio, Platino, Catálisis, Complejos cuadrados planos

Abstract: Palladium and platinum chemistry is a broadly studied area with multiple applications due to the ability of these metals to establish bonds with many different organic and inorganic molecules.[1-5] These bonds are sometimes very reactive and enable catalysis both homogeneous and heterogeneous. Square planar complexes with (II) oxidation state domain Pd and Pt coordination chemistry. This paper reviews complexes synthesized and structurally characterized during the last ten years. [6-44]

Key words: Palladium, platinum, catalysis, square planar complexes,

1. Complejos Mononucleares

1.1 Número de coordinación tres

Los compuestos de paladio tricoordinados son usados generalmente como catalizadores o aparecen como intermediarios en algunas reacciones[6]. Powell ha reportado la síntesis y la caracterización del complejo $[(C_3H_5)Pd(Cl)(PR_3)]$[6a], mientras que Hayashi reportó el compuesto $[(C_3H_5)Pd(CH_3)(PR_3)]$[6b]. Por su parte, Trost y Chan[6c] han caracterizado estructuralmente al complejo n^3-trimetilenometano de paladio de la forma mostrada en la figura 1, donde el Pd está coordinado a dos ligandos L y L´ y a una estructura resonante del grupo alilo.

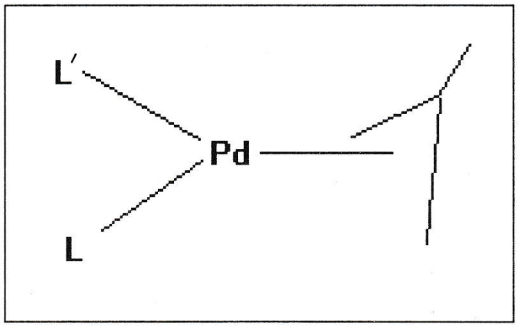

Figura 1: Complejo tri-coordinado de Pd (II)

1.2. Número de coordinación cuatro

Algunos complejos de paladio (II) con el ligando feniltetrazol (fig.2) con ambiente cua-

drado plano ligeramente distorsionado, han sido sintetizados y caracterizados mostrando comportamiento mesomórfico cuando el anillo tetrazólico no causa desviación de la linealidad.

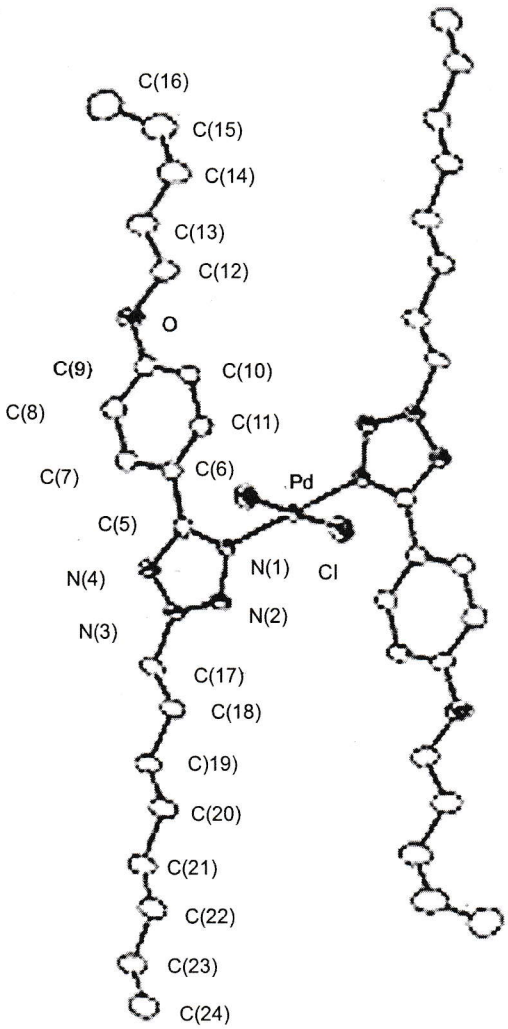

Figura 2: Complejo N_2Cl_2 de Pd (II): $Pd(PhTz)_2Cl_2$

Los complejos de platino (II) cis y trans con el acetiluro y la trifenilfosfina (PtP_2C_2) han sido caracterizados (fig.3). Se observó que la molécula de agua estabiliza a los complejos cis, mediante puente intramolecular de hidrógeno.

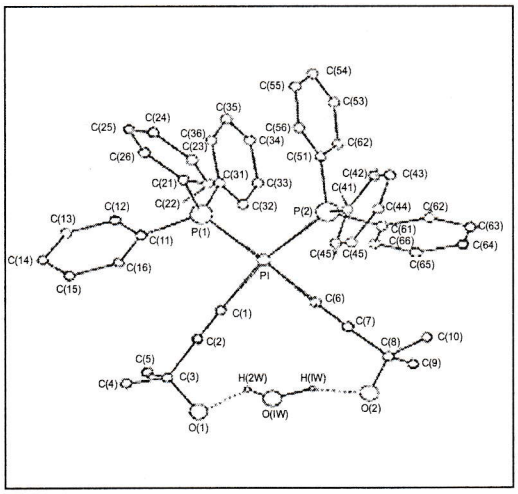

Figura 3: Complejo PtP_2C_2 de Pt (II)

Se determinó la estructura molecular del $PdCl_2\{MeSC_6H_4\text{-}2\text{-}CH_2PPh_2)\}$[11] monomérica con ligera distorsión cuadrada plana, con el Pd coordinado a los átomos dadores de P y S del ligando bidentado -$\{MeSC_6H_4\text{-}2\text{-}(CH_2PPh_2)\}$- y a dos ligandos cloruro en posición cis. La distancia Pd-Cl trans al fósforo es mayor que distancia Pd-Cl trans al azufre, lo que demuestra la mayor influencia trans de la fosfina respecto al tioéter. La disminución del ángulo P-Pd-Cl es consistente con el efecto estérico ejercido por los CH_2 adyacentes al fósforo, mientras la apertura del ángulo S-Pd-Cl es consistente con el impedimento estérico debido al metilo del grupo tioéter.

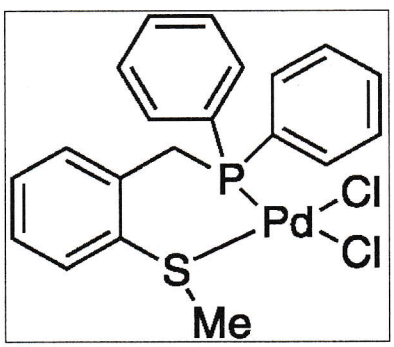

Figura 4: Complejo $PdPSCl_2$: $PdCl_2\{MeSC_6H_4\text{-}2\text{-}CH_2PPh_2)\}$

El paladio y platino también forman complejos con los calixarenos y fullerenos. El

calixareno(4)[13] es un ligando macrocíclico (fig. 5a) que tiene forma de cono y contiene 4 unidades fenólicas unidas junto a un arreglo circular por puentes metileno a las posiciones orto de los anillos fenólicos. Los calixareno complejos son hidrurocomplejos que desarrollan una alta selectividad en las reacciones catalíticas.

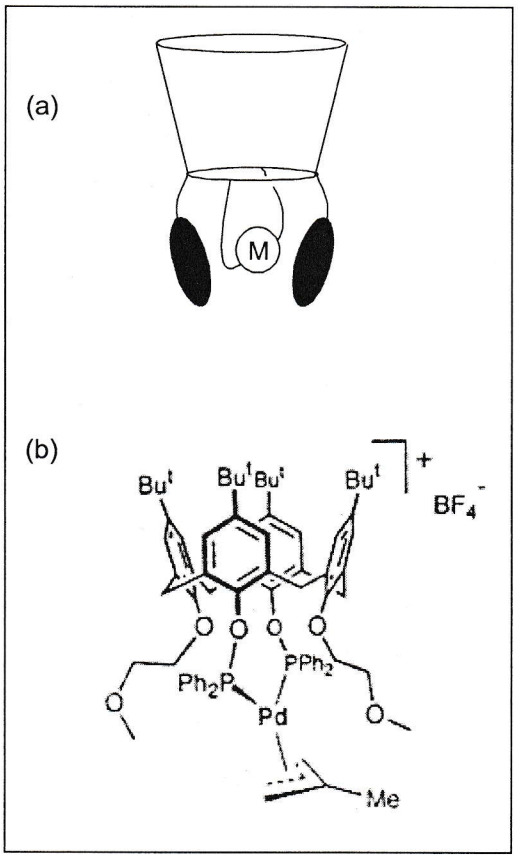

Figura 5: (a) Estructura molecular de un calixareno complejo, (b) Calixareno complejo de paladio

La característica más interesante de fullerenos (figura 6) complejos como el de la figura 6 n^2-$C_{60}M(PPh_3)_2$ es el arreglo cuadrado plano de 4 átomos ligados alrededor del metal, lo que sugiere que la transferencia electrónica ocurre esencialmente del metal a la esquina del fullereno. En este complejo se puede observar a 2 carbonos adyacentes del fullereno coordinados al metal.

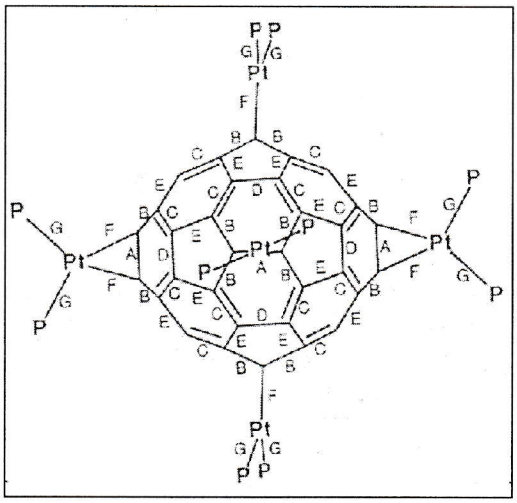

Figura 6: Fullereno complejo

Algunos complejos de cadena lineal con una morfología tubular de Pt(I) han sido caracterizados mostrando propiedades ópticas y eléctricas importantes[19] (ver la figura 7).

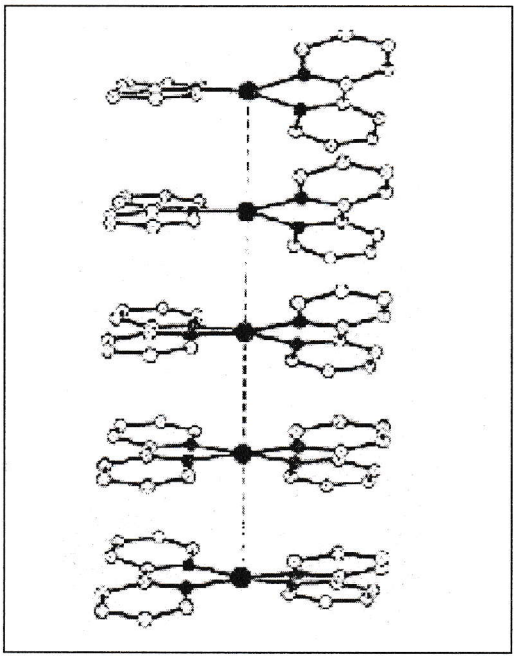

Figura 7: Complejo Pt N_2C_2: bis(2,2 -bipiridil)platino

1.3. Número de coordinación cinco

Gossage[23] ha reportado la estructura molecular del complejo $[PtI(C_6H_3\text{-}\{CH_2NMe_2\}_2\text{-}$

2,6) n^1-I_2 que contiene un centro metálico de platino pentacoordinado con una disposición pirámide cuadrada distorsionada. El metal está enlazado al sistema del ligando terdentado por el grupo aril (fig.8) vía C(1) y los dos átomos de nitrógeno en posición trans; el ligando yodo es localizado en posición trans al C1. Quizás la característica más notable en la estructura de este complejo, es la coordinación terminal del I_2 al átomo de platino. Por otra parte, se han sintetizado y caracterizado estructuralmente algunos complejos de fórmula [Pt I (NCN)(n^1I2)] y [PtI(NCN R)(n1I2)] (fig.8) que contienen al ligando NCN = C_6H_2-(CH_2NMe_2)2-6-R4, donde R=H, conocidos como ligandos tipo "pinza" que tienen dos átomos dadores de nitrógeno y un formal aril carbanión disponibles para la coordinación con el átomo central.

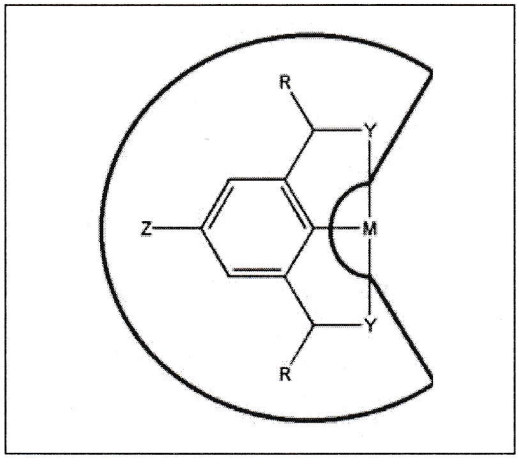

Figura 8: Complejo tipo pinza

1.4. Número de coordinación seis

Los dimetildihidro complejos de Pt(IV) sintetizados y caracterizados por OReilly[24] y sus colaboradores presentan un anillo en posición trans al ligando hidruro y los dos anillos equivalentes son trans a los grupos metilo. El hidruro que presenta una fuerte influencia trans causa un incremento de 0,0024 Å en la longitud de enlace Pt-N. El ángulo entre el enlace del Pt y los grupos metilo de 90,07° es consistente con el ambiente octaédrico esperado para un centro metálico de Pt(IV).

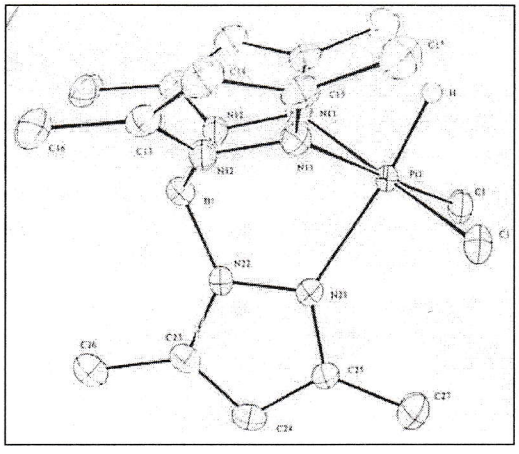

Figura 9: Dimetildihidro complejo de Pt (IV)

2. Complejos polinucleares

2.1. Complejos homonucleares

Se ha logrado aislar y caracterizar estructuralmente dos complejos[27] de Pd(VI), los cuales contienen dos centros de Pd(II) además del Pd(VI). Estos han sido sintetizados por la reacción de condensación de tres moléculas de un compuesto de Pd(II) compartiendo un ligando bidentado. Los átomos de paladio están coordinados a silicio (fig. 10).

Bret[28] ha reportado la síntesis de algunos complejos de paladio de valencia mixta, como el $[M^{II}(HL)_2][M^{IV}X_6]$ y $[M^{II}(HL)_2][M^{IV}(HL)_2X_2]X_4$, donde HL es el ligando ditiomalonamida (fig.11).

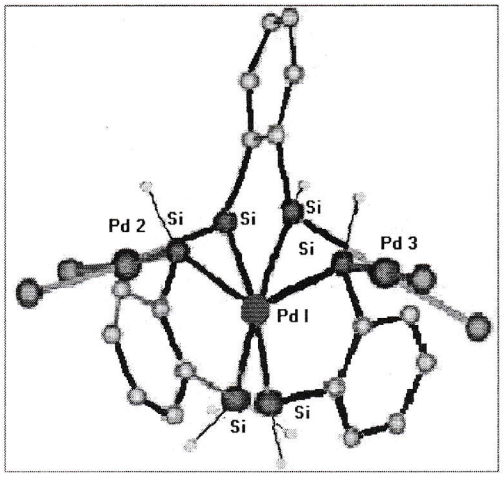

Figura 10: Primer complejo de Pt (VI)

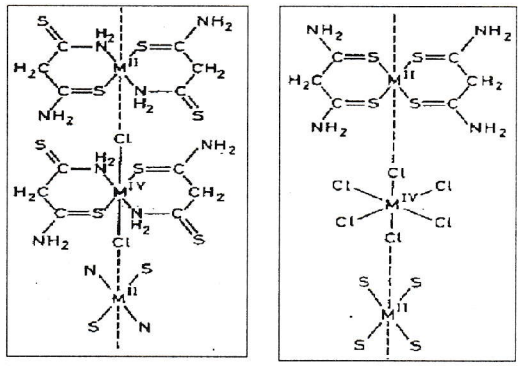

Figura 11: Complejos de valencia mixta

El número de compuestos aislados de Pd (III) caracterizado es extremadamente limitado. Sólo en 1987 se reportó la estructura del complejo $(H_3O)[PdL_2](ClO_4)_4.3H_2O$ donde L= tritiaciclonona. Recientemente, el ligando dinitrogeno dador, el hpp (el anión del 1,3,4,6,7,8, hexahudri-2,4-pirimido [1,2-a]pirimidina] ha demostrado ser efectivo para estabilizar el enlace metal-metal en un complejo tipo rueda de paletas. Albert Cotton[6b] reportó el complejo $Pd_2(hpp_2)Cl_2$ con el primer enlace simple entre dos átomos trivalentes de Pd. Este complejo tiene una separación intermetálica corta de 2,39 Å (por ejemplo, en Pd_2(N,N -difenilbenzanidinato) es 2,576 Å y en Pd_2(N,N -difeniltrizinato) es 2,562 Å) (fig. 12).

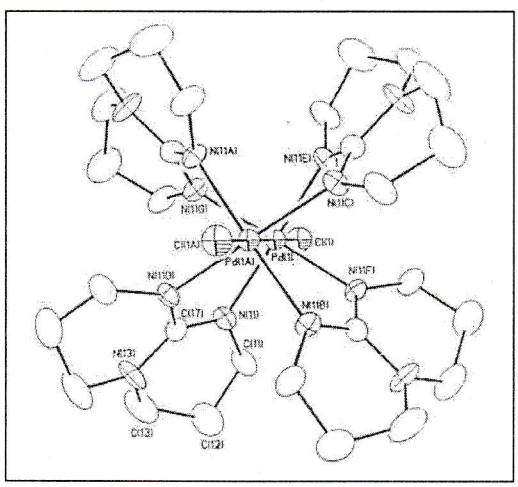

Figura 12: Primer complejo de Pd (III)

Se ha sintetizado y caracterizado el complejo de $[\{Pt_4(CH_3COO)_4(dmgH)_2(dmgH_2)\}_2(\mu\text{-}dmgH_2)]$ donde dmg = dimetilglioxima, el cual es un dímero de un complejo tetranuclear de Pt (II) y se compone de una unidad cluster triangular y una unidad molecular con geometría cuadrada plana. Los ligandos en el cluster plano de Pt_3^{II} son labilizados por el efecto trans de los enlaces Pt-Pt, aunque los enlaces de hidrógeno intramolecular reducen la labilidad. La coordinación de cada uno de los platinos es un octaedro distorsionado, si el enlace Pt-Pt es incluido. Los clusters tienen cuatro ligandos acetatos en sitios de coordinación perpendicular al plano del cluster, los que actúan como ligandos puentes entre los átomos de Pt terminales de los dos lados equidistantes del triángulo Pt1-Pt2 y Pt2-Pt3 y están dispuestos a través de sus lados opuestos con respecto al plano del cluster. Los ligandos dioxima en el complejo se unen vía dos enlaces hidrogeno 0-H-O sobre las cortas aristas de la esquina (fig.13).

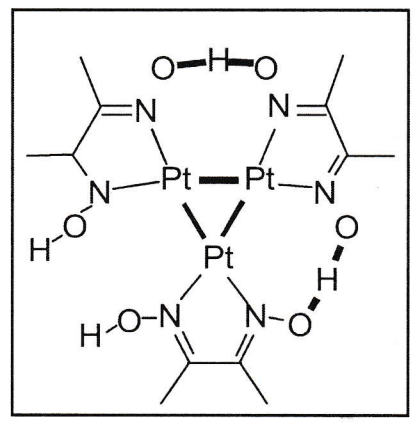

Figura 13: Complejo triangular de Pt (II)

2.2. Complejos heteronucleares

Fornies[40] ha desarrollado ampliamente investigaciones sobre complejos con enlace Pt-Ag. Es así como reportó la síntesis del complejo alquínico:

$[Pt_2Ag_8(C{=}Cbu)_8(ClO_4)_2(Ch_3COCH_3)_2]$. La estructura del complejo dinuclear, que se muestra en la figura 14 donde se indica que el ion plata presenta una coordinación casi lineal al átomo de fósforo de la trifenilfosfina y al átomo de platino (ángulo Pt-Ag-P 174°.3).

Es de interés destacar aquí que en el substrato de platino el Pt actúa sólo como dador de electrones al átomo de plata, a pesar de que el ligando tetrahidrotiofeno dispone todavía de un par de electrones libres que podrían utilizarse para coordinarse al centro de plata.

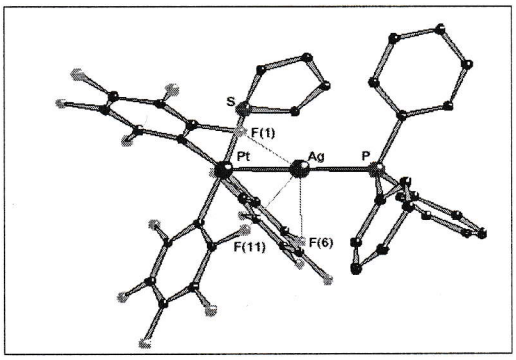

Figura 14: Complejo de Pt-Ag

Se han reportado las estructuras de tres nuevos complejos clusters que contienen 11 unidades metálicas de Pt, Au, Cu, con una disposición de las unidades de Cu tetraédricas. Una de estas estructuras corresponde al complejo $[Pt(PPh_3)(AuPPh_3)_6(Cu_4Cl_3PPh_3])]$ (NO_3), que de acuerdo con el análisis estructural realizado presenta un centro metálico de Pt unido a un ligando PPh_3, seis unidades $AuPPh_3$ y una unidad $Cu_4Cl_3PPh_3$.

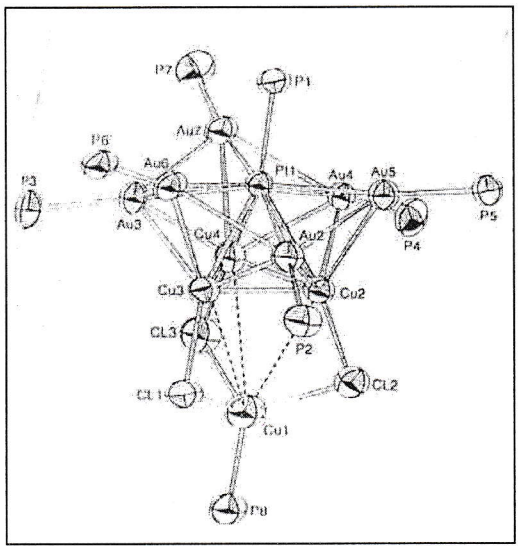

Figura 15: Complejo Pt-Au-Cu

Las seis unidades $AuPPh_3$ están divididas en dos capas, mientras que las unidades de cobre forman un tetraedro distorsionado, el cual es enlazado por las caras al átomo de platino. Tres ligandos μ2-Cl están actuando de puente entre los átomos de cobre. Las distancias Pt-Au están en el rango de 2.703 a 2.783Å, y las distancias Pt-Cu, en el rango 2,688-2,691Å, mientras que la distancia Pt-P es 2,34 Å.

3. Aplicaciones de los complejos de paladio y platino

Los complejos de paladio y de platino tienen una gran gama de aplicaciones en el mundo actual; principalmente en la industria de los nuevos materiales, ya sea por sus propiedades como catalizadores, como materiales semiconductores o porque pueden ser utilizados para el recubrimiento de otros materiales.

Sin duda, su aplicación como catalizadores en diversas reacciones ha sido fundamental en los últimos años; así tenemos, por ejemplo, la reacción de HECK para la vinilación/arilación de olefinas, catalizadas por complejos organometálicos de paladio. Otra aplicación de vital importancia es la medicina, destacándose principalmente la actividad cancerostática de los compuestos de platino: *cis*-$[Pt^{IV}(NH_3)_2Cl_4]$; *cis*-$[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$; $[Pt^{II}(en)Cl_2]$ y $[Pt^{IV}(en)Cl_4]$, que inhiben el crecimiento de las células en los tumores del tipo sarcoma 180 y leucemia L 1210 en ratones. El cis-Dicloro-diammin-platino(II); cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, conocido comercialmente como Cisplatin®, Platinex®, Platinol® es el cancerostático más efectivo contra los tumores en el ovario, testículos, próstata, vejiga, bronquios y otros tumores.[45-46]

4. Conclusiones

El platino y el paladio en el estado de oxidación (II) presentan preferentemente una geometría cuadrada plana alrededor del átomo central. También es posible encontrar complejos con enlaces tricoordinados especialmente con los compuestos alílicos. Dada su

naturaleza de ácidos blandos, éstos se encuentran coordinados preferentemente a átomos dadores de nitrógeno (N), fósforo (P) y azufre (S), aunque también es posible encontrar un buen número de compuestos con átomos dadores de oxígeno (O) y carbono(C).

El estado de oxidación (I) es poco común para los compuestos mononucleares. Sin embargo, para los complejos homopolinucleares se han encontrado un mayor número de complejos estables con estado de oxidación (I), especialmente en el caso del paladio.

El estado de oxidación (IV) se presenta comúnmente en los complejos octaédricos. Otros estados de oxidación como el (II) y el (VI) se han reportado sólo para compuestos dinucleares de paladio.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Cotton Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", Edit Limusa, 1993

[2] www.webelements.com

[3] Huheey "Química Inorgánica" Edit. Harla, segunda edición 1988

[4] Pascal P. "Noveau Traité de Chimie Minerale", Edit Masson, 1956

[5] Basolo F.; Pearson R. "Mechanism of Inorganic Reaction", Edit. John Wiley and Sons,1967.

[6] a) Blake A., Holdey A.; Hyde T.; Schroder M.; J. Chem. Soc. Chem. Comunications 1987 (109) 987-988

b) Cotton A.; Gu J.; Murillo C.; Timonons D.; J Am Chem Soc 1998 (120) 13280-13281.

[7] Gallardo H; Begnini I; Neves A, Vencato A.; J.Braz. Chem. Soc. 2000 (11) 274-280.

[8] Furlani A.; Licoccia S.; Russo M.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 2197-2206.

[9] Rocha W.; Almeida W.; J. Braz. Chem. Soc. 2000 (11) 112-120.

[10] Clarke D.; Kemmitt R.; Mazid M.; McKenna R.; Schilling M.; Sherry L.; J Chem Soc Dalton Trans 1984,1993-2001

[11] Morales D.; Redón R.; Zheng Y.; Dilworth J; Inorg.Chimica Acta 2002. 328,39-44

[12] Butts M.; Scott B.; Kybas G; J. Am. Chem. Soc. 1996, 118,11831-11843

[13] a) Wieser-Jeunesse C.; Matt D.; Platinum Metals Rev. 1998, 42, 11-16.

[b] Wieser-Jeunesse C.; Matt D.; Fischer J.; Harriman A.; J. Chem. Soc Dalton Trans 1997, 2391

[c] Wieser-Jeunesse C.; Matt D.; Coord. Chem. Rev. 1997, 165, 93.

[14] Sokolov V.; Bashilov V.; Platinum Metals Rev. 1998, 42, 18-24.

[15] Fagan P.; Calabrese C.; Malone B.; J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 9408-9409

[16] Maresca L.; Natile G.; Intini F.; Gaparrini F.; Tiripicchio A.; Tiripicchio M.; J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 1180-1185

[17] Clement O.; Roszak A.; Buncel E.; J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 612 -620.

[18] Dockter D.; Fanwick P.; Kubiak C.; J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 4846 - 4852.

[19] Palmans R.; MacQueen D.; Pierpont C.; Frank A.; J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 12647-12653.

[20] Kapteijn G.; Dervinisi A.; Grove D.; Kooijman H.; Lakin M.; Spek A.; van Koten G.; J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10939-10949.

[21] Markies B.; Kruis D.; Rietvled M.; Verkerk K.; Boersma J.; Kooijman H.; Lakin M.; Spek A.; van Koten G.; J. Am. Chem. Soc. 1995 , 117, 5263-5274.

[22] Admiral G.; Alink M.; Altona C.; Fransje J.; van Garderen J.; de Graaff R.; Redij J.; J. Am. Chem. Soc. 1992,114,930-938.

[23] Gossage R.; Ryabov A.; Spek A.; Stufkens D.; van Beek J.; van E Idik R.; van Koten G.; J. Am. Chem. Soc. 1999,121,2488-2497.

[24] O Relly S.; White P.; Templeton; J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5684-5689.

[25] Minacheva, J Organomet Chem 2000, vol. 598, pag 243-247

[26] Kratochwil N.; Ivanov A.; Patriarca M.; Parkinson J.; Gouldsworthy A. Murdoch P.; Sadler P.; J. Am. Chem. Soc. 1999,121,.8193-8203.

[27] Chen, Shimada, Tanaka, Science 2002, 295, 308-309.

[28] Bret J.; Castan P.; Laurent P.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984 2197-2206

[29] Kratochwil N.; Ivanov A.; Patriarca M.; Parkinson J.; Gouldsworthy A. Murdoch P.; Sadler P.; J. Am. Chem. Soc. 1999,121,.8193-8203.

[30] Masahura Akiba y Yoichi Sasaki; Inorg. Chem.Comm.; 1998; 61-63.

[31] Sánchez G.; Vives J.; Serrano J.L.; Pérez J.; López G.; Inorg. Chimica Acta, 2002, 328, 74-80.

[32] Hui-Fang L.; Phillip E.; Fanwick R.; Walton A. Inorg. Chimica Acta 328 (2002) 232-236

[33] Kannan S.; James A.; Sharp P.; J. Am. Chem. Soc. 1998,120,215-216.

[34] Bellitto C.; Flamini A.; Piovesana O.; Zanazzi P.; Inorg. Chem. 1980, 19, 1362.

[35] Bellitto C.; Flamini A.; Gastaldi L.; Scaramuza L.; Org. Chem. 1983, 22, 444-449.

[36] Murahashi T.; Otani T.; Mochisuki E.; Kai Y.; Kirosawa H.; J.Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4536-4537.

[37] Sen-i chi A.; Takashi L.; Yasushi Some T.; Inure. Chimica Acta 2002, 328, 232-236.

[38] Matsumoto K.; Nagai Y.; Mizuno K.; Abe T.; Somasawa R.; Kinoshita J.; Shimura H.; J. Am. Chem. Soc. 1998,120, 2900-2907.

[39] Yanaguchi T.; Nishimura N.; Shirakura K.; Tasuku I.; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 2000, 73, 775-784.

[40] Casas J.M.; Forniés J.; Martín A.; Menjón B.; Tomás M.; J. Chem. Soc., Dalton Trans.; 1995, 2949 .

[41] Mantovani A, Pelloso m, J Chem Soc Dalton Trans 1984, 223-2233.

[42] Mashima K.; Fukumoto A.; Nakano H.; Kaneda Y.; Tani K.; Nakamura A.; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12151-12152.

[43] Kim J.; Brownless A.; Cooke P.; Kennedy J.; Thorton M.; Inorg. Chem. Comm., 1998, 19-22.

[44] Kawamoto.; Funahashi S.; Yamada S.; Nakamura M.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 2002, 75, 91-97. 45. Lippert B. "Cisplatin - Chemistry and Biochemistry of a Leading

Anticancer Drug", Ed. WILEY-VCH 1999. 46. Lebwohl D.; Canetta R.; European Journal of Cancer, 1998, 34, 1522- 1534.