

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS



CLUSTERS DE NÍQUEL, PALADIO Y PLATINO

INFORME DE SUFICIENCIA

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN QUIMICA

Verónica Patricia Robles Calderón

Lima - Perú
2006

CLUSTERS
METALICOS
de
Ni , Pd y Pt

INTRODUCCIÓN

El avance de la ciencia y la tecnología ha permitido sintetizar y caracterizar un sinnúmero de compuestos químicos, los cuales pueden ser agrupados según los distintos criterios de clasificación. Inmerso dentro de este gran conjunto destaca un grupo que ha despertado el interés de muchos investigadores por su amplia gama de aplicaciones, que van desde la informática hasta la medicina, nos referimos a los clusters metálicos.

Los clusters son compuestos que presentan enlaces metal-metal. El término “cluster” (o clusters) es una palabra inglesa que ha sido asumido como tal por muchos autores e investigadores de habla hispana, para no perder el verdadero sentido químico del concepto cuando se hacen las traducciones. Es posible encontrar diferencias en las denominaciones de algunos libros traducidos del inglés al español, por ejemplo, en la traducción del libro “Química Inorgánica” de Huheey¹ se menciona la palabra “cúmulo” cuando se refiere a un “cluster”. En cambio, en la traducción de otro libro² de “Química Inorgánica” de Butler y Harrod, se menciona la palabra “agrupamiento metálico” para referirse a un “cluster metálico”. Por esta razón para evitar cualquier tipo de confusión con los conceptos por la anómala traducción, se usarán los términos cluster (singular) y clusters (plural) tal como se escribe en el inglés, según el criterio asumido por la mayoría de autores e investigadores de habla hispana.

Los clusters metálicos presentan una gran variedad de estructuras, y propiedades características, dependientes de la naturaleza de los átomos metálicos. En este trabajo se ha elegido el estudio de los clusters de los metales del grupo 10 (níquel, paladio y platino) que han demostrado su utilidad en catálisis, en electroquímica, en ingeniería, y en medicina, orientándolos al conocimiento de sus aspectos estructurales y sus aplicaciones.

La organización del trabajo está elaborado de manera didáctica, a fin de que pueda servir de consulta a cualquier persona que este interesada en el tema. En el capítulo I, se introducirán algunos conceptos teóricos que permitirán conocer mejor la química de los clusters. Dichos conceptos están ilustrados con sus respectivos ejemplos para una mejor comprensión. Para conocer mejor la tendencia del grupo 10, en el capítulo II se revisará a través de ejemplos las principales estructuras adoptadas por los complejos de este grupo. En el capítulo III, a través de ejemplos de clusters de Ni, Pd y Pt se discutirán brevemente la concordancia o discrepancia de estos con los conceptos establecidos para los clusters en general. Finalmente, en el capítulo IV se prestará especial atención a las aplicaciones de los clusters de este grupo.

INDICE GENERAL

I. PRESENTACIÓN

1. Objetivo	5
2. Resumen	5
3. Lista de abreviaturas	6
4. Índice de tablas y figuras	7

II. CONCEPTOS BÁSICOS EN LA QUIMICA DE LOS CLUSTERS

1. Introducción	9
2. Definición de cluster	10
3. Regla de los 18 electrones	10
4. Número atómico efectivo	15
5. Método del conteo de electrones	16
6. Clasificación de los clusters	19
7. Reglas de Wade	21
8. Analogía isolobular	25
9. Métodos de síntesis	27
10. Nomenclatura	29

III. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LA QUÍMICA DEL Ni, Pd y Pt

1. Introducción	31
2. Número de coordinación tres	32
3. Número de coordinación cuatro	33
4. Número de coordinación cinco	37
5. Número de coordinación seis	38

IV. CLUSTERS DE NÍQUEL, PALADIO Y PLATINO

1. Introducción	39
2. Clusters homonucleares de dos átomos metálicos	40
3. Clusters homonucleares de tres átomos metálicos	42
4. Clusters homonucleares de cuatro átomos metálicos	50
5. Clusters homonucleares de seis átomos metálicos	52
6. Clusters homonucleares de ocho átomos metálicos	54
7. Clusters homonucleares de nueve átomos metálicos	55
8. Clusters homonucleares de doce átomos metálicos	56
9. Clusters heteronucleares	57

V. APLICACIONES DE LOS CLUSTERS

1	Introducción	60
2.	Catálisis	61
3.	Aplicaciones	63

VI. CONSIDERACIONES FINALES

1	Conclusiones	66
2.	Bibliografía	67
3.	Agradecimientos	74

1. OBJETIVO:

El objetivo fundamental de esta monografía es hacer una revisión crítica de la literatura sobre los clusters metálicos del grupo 10 (Ni, Pd y Pt) resaltando sus aspectos estructurales, su reactividad y sus aplicaciones catalíticas.

2. RESUMEN:

Los clusters del grupo 10 (níquel, paladio y platino) presentan una amplia variedad de estructuras, tanto homo y heteronucleares, de diferentes números de átomos metálicos, principalmente de 3, 4, 6, 8, 9, 10 y 12. Estas estructuras pueden ser predecibles teóricamente.

El número atómico efectivo, el conteo de electrones, las reglas de Wade y la analogía isolobular son herramientas básicas para predecir la estructura y la estabilidad de los clusters. La aplicación de los clusters del grupo 10 es amplia, entre las que destacan la catálisis, la preparación de semiconductores, los dispositivos electromagnéticos, y la bioinorgánica.

Palabras clave: *níquel, paladio, platino, clusters, Número Atómico Efectivo, Regla de los 18 electrones, reglas de Wade.*

ABSTRACT

Group 10 (nickel, palladium y platinum) clusters provide many kinds of structures, homo and heteronuclear, with different metallic atoms number, mainly 3,4, 6,8,9,10 and 12. Their structures could be teorically predecible. Number atomic efective, electrons counting, Wade rulers and isolobal analogy are basic tools to predict stability and structures of clusters. They have a lot of applications, mainly catalysis, semiconductors , electromagnetic devices, and even bioinorganic chemistry.

Keywords : *nickel, palladium, platinum, clusters, Effective Atomic Number, 18 electrons ruler, Wade's ruler.*

3. LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

Ac: acil

bma: bis(difenilfosfina)maleico anhídrido

Bu: butil

Bz: benzil

COD: ciclo octa-1,5-dieno

COS: sulfuro de carbonilo

Cp: ciclopentadienil

dba: dibenzilidienoacetona

dmg: dimetilglioxima

dppa: bis(difenilfosfina)amina

dppm: bis(difenilfosfina)metano

dtbpe: 1,2-bis(di-*tert*-butilfosfina)etano

Et: etil

EV: Electrones de valencia

HF: Hartree Fock

hpp: 1,3,4,6,7,8, hexahidro-2,4 pirimido [1,2-a]pirimidina

L: ligando

L”: 7,8-dihidro-1,2,4-triazolo(4,3- α)-pirimidin-7-ona

Me: metilo

Me₃-tpa = tris(6-metil-2-piridilmetil)amina

NAE: Número atómico efectivo

NCN: 2,6-Bis[(dimetilamino),etil]fenil

PCP: (C₆H₃) - 2,6 -(CH₂PiPr₂)₂

Ph: fenil

Prⁱ: iso-propilo

PSPET: Reglas de Wade

pyrl: pirrolilfosfina

R: alquil o aril

thf: tetrahidrofurano

Tz: tetrazol

4. INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1: Electrones donados por fragmentos comunes

Tabla 2: Relaciones isolobulares

Tabla 3: Estructura de fragmentos M_4

Figura 1: Cluster carbonílico de la tercera serie de transición y con bajo estado de oxidación

Figura 2: Aplicación de la regla de los 18 electrones al $W(CO)_6$

Figura 3: Aplicación de la regla de los 18 electrones al $V(CO)_6$

Figura 4: Aplicación de la regla de los 18 electrones al $Cu(H_2O)_6$

Figura 5: Aplicación de la regla de los 18 electrones al $[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]^-$

Figura 6: Aplicación de la regla de los 18 electrones al $TiCl_4$

Figura 7: Aplicación de la regla del NAE para $(ML_n)_4$ con 5 enlaces M-M

Figura 8: Aplicación de la regla del NAE para $(ML_n)_5$ con 9 enlaces M-M

Figura 9: Aplicación de la regla del NAE para $(ML_n)_6$ con 12 enlaces M-M

Figura 10: Conteo de electrones para el ferroceno

Figura 11: Cluster Carbonilo de baja nuclearidad : $Ni_2(\mu-CO)(CO)_2(dppm)_2$

Figura 12: Cluster Carbonilo de alta nuclearidad : $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$

Figura 13: Cluster Haluro : $Re_3Cl_9L_3$

Figura 14: Cluster con enlaces múltiples : $Re_2Cl_8^{2-}$

Figura 15: Aplicación de la regla de Wade

Figura 16: Ejemplo 1 de analogía isolobular : C-C, Fe-C y Mn-P

Figura 17: Ejemplo 2 de analogía isolobular : cluster Pt-Mn con complejo de Pt

Figura 20: Complejo tricoordinado de Pd (II)

Figura 21: Complejo $(dtbpe)Ni=CPh_2$

Figura 22: Complejo N_2Cl_2 de Pd (II): $Pd(PhTz)_2Cl_2$

Figura 23: Complejo P_2C_2 de Pt (II)

Figura 24: Complejo $PSCl_2$ de Pd (II): $PdCl_2\{MeSC_6H_4-2-CH_2PPh_2\}$

Figura 25: (a)Estructura molecular de un calixareno complejo (b)Calixareno complejo de Paladio

Figura 26: Fullerenos Complejo

Figura 27: Complejo N_2C_2 de Pt (I): bis(2,2 -bipiridil)platino

Figura 28: Complejo $[(EtPh_2P)Ni(C_2H_4COO)]_4$

Figura 29: Complejo $Ni(PCP)(NH_2)$

Figura 30: Complejo tipo pinza

Figura 31: Complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)(\text{P}-(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SH}))]$

Figura 32: Dimetildihidro complejo de Pt (IV)

Figura 33: Cluster homonuclear de dos átomos metálicos: $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$

Figura 34: Cluster homonuclear de dos átomos metálicos: $[\text{Pd}_2(\mu\text{-X})(u\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2]$

Figura 35: Primer complejo de Pd (III)

Figura 36: Clusters homonucleares de dos átomos metálicos: $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-dba})(\text{PBz}_3)_2]$ y $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-PPh}_2\text{py})(\text{PBz}_3)_2]$

Figura 37: Cluster homonuclear de tres átomos metálicos: $[\text{Ni}_3(\mu_2\text{-dppa})_3(\mu_3\text{-I})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Figura 38: Cluster homonuclear de tres átomos metálicos: $[\text{Pt}_3(\text{bzq})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

Figura 39: : Estructura molecular del complejo $[\text{Pt}_3(\text{bzq})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

Figura 40: Cluster triangular: Estructura del complejo $[\text{PdCl}\{\text{P}(\text{NPr}'_2)_2\}]_3$

Figura 41: Clusters homonucleares de tres átomos metálicos: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{PF}_6$, $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{-PF}_6$

Figura 42: Cluster homonuclear de tres átomos metálicos: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

Figura 43: Cluster homonuclear de tres átomos metálicos: Complejos de valencia mixta

Figura 44: Cluster homonuclear de cuatro átomos metálicos: $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})]^{2+}$

Figura 45: Cluster homonuclear de cuatro átomos metálicos: $[\text{Pd}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)_2(\text{CO})\text{-}(\text{PBz}_3)_4]$

Figura 46: Clusters homonucleares de tres y seis átomos metálicos: $[\text{Pd}_3(\text{CNXyl})_8][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Pd}_6(\text{CNXyl})_{12}]\text{-}[\text{PF}_6]_2$

Figura 47: Cluster homonuclear de ocho átomos metálicos: $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{\text{P}(\text{pyr}1)_3\}]_8$

Figura 48: Cluster homonuclear de nueve átomos metálicos: $[\text{Ni}_9\text{-L}''_8(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Figura 49: Cluster homonuclear de doce átomos metálicos: $[\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-I})_2(\mu_4\text{-I})_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PEt}_3)_6]^+$

Figura 50: Cluster heteronuclear: $[\text{Ni}_{24}(\text{Ni}_{12-x}\text{Pt}_x)\text{Pt}_{20}(\text{CO})_{56}]^{6-}$ ($x = 4$)

Figura 51: Cluster heteronuclear: $[\text{Pt}_4\text{Cd}_6(\text{C}\equiv\text{CPh})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]$

Figura 52: Cluster heteronuclear: Complejo de Pt-Ag

Figura 53: Cluster heteronuclear: Complejo Pt-Au-Cu

Figura 54: Cluster heteronuclear: $\text{PhCCO}_2\text{Ni}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-bma})\text{Cp}$

Figura 55: Ciclo catalítico para la reducción de sustrato oxidado por hidrógeno o hidróxido

Figura 56: $[(\text{L}^*)_4\text{Ni}_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BF}_4)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

CAPITULO II

CONCEPTOS BÁSICOS DE LA QUÍMICA

DE LOS CLUSTERS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El primer reporte en la historia de los compuestos con enlaces metal-metal data del siglo XII¹. En esta época, los hindúes ya conocían y utilizaban el calomel (Hg_2Cl_2). Sin embargo, recién en el siglo XX se pudo confirmar su naturaleza dimérica y el enlace Hg-Hg.

Uno de los primeros estímulos para estudiar la química de los clusters, fue su similitud con la química de la superficie de los metales. En la superficie de los metales así como en la superficie de los clusters se presentan distribuciones ordenadas de átomos metálicos²⁻³.

En un cluster, los átomos metálicos se unen formando el máximo número de enlaces M-M, de manera que la estructura de estos compuestos se asemeja con frecuencia a las estructuras de los propios elementos metálicos²⁻⁴. Esto explica porque el cluster está formado por fragmentos insaturados L_nM . Por ejemplo, el cluster triangular $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ puede considerarse como un trímero estable del fragmento insaturado $\text{Os}(\text{CO})_4$. El fragmento $\text{Rh}(\text{CO})_3$ que presenta todavía una mayor deficiencia electrónica, forma el cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, con un tetraedro de átomos metálicos².

En general, los centros metálicos con gran solapamiento de orbitales d forman clusters estables. Mientras que, los metales con alto estado de oxidación y consecuentemente alta carga nuclear efectiva tienden a ser inestables.³

Generalmente se han encontrado cluster de carbonilos de los metales de la tercera serie de transición con bajo estado de oxidación formal. Los haluros y óxidos complejos polinucleares son encontrados con los metales de transición de las primeras series.¹

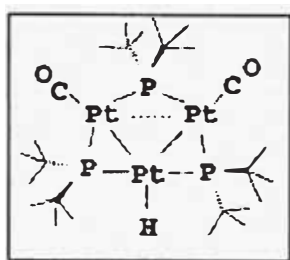


Figura N° 1: Cluster carbonilo de a tercera serie de transición y con bajo estado de oxidación
(Pt^IPt^IPt^{III})

2. DEFINICIÓN DE CLUSTERS

Los clusters de los metales de transición, es decir los cluster metálicos, son compuestos que contienen dos o más átomos metálicos donde existe una interacción enlazante metal-metal.¹⁻⁶ Este enlace a pesar de ser el más deformable dentro de su estructura¹, es su principal característica estructural.

En general los átomos de los metales de transición con orbitales d en la capa de valencia expandidos, son capaces de formar enlaces metal-metal por solapamiento de orbitales d-d. La magnitud del solapamiento y la fuerza del enlace son grandes, debido a que los orbitales d poseen una expansión lo más grande posible.⁷⁻⁸

3. REGLA DE LOS 18 ELECTRONES

La regla de los 18 electrones permite definir la estabilidad de los complejos metálicos, por lo que es aplicada en química inorgánica y química organometálica de los metales de transición para predecir la existencia de determinadas estructuras.⁹⁻¹⁰

Los orbitales de valencia de los metales de transición pueden acomodar un total de 18 electrones, 2 electrones en cada uno de los 5 orbitales d, 2 electrones en cada uno de los 3 orbitales p y 2 electrones en el orbital s. Cuando estos metales se combinan con los ligandos para formar complejos, surgen nueve orbitales moleculares enlazantes de baja energía y nueve

orbitales antienlazantes de alta energía. La regla de los 18 electrones se basa en llenar los nueve orbitales moleculares de más baja energía.

Los ligandos dentro de un complejo juegan un rol importante para determinar si estos obedecen o no a la regla de los 18 electrones. Generalmente los complejos que obedecen la regla tienen ligandos que son π -aceptores. Esta clase de ligando ejerce un fuerte campo ligando, generando que los orbitales moleculares resultantes sean de energía muy baja. Como ejemplos tenemos a las olefinas, fosfinas y carbonilos. Los mejores complejos con ligandos π -aceptores son formados cuando el metal tiene un bajo estado de oxidación debido a que hay un buen solapamiento de los orbitales del metal y del ligando, por lo que los complejos que obedecen la regla de los 18 electrones tienen el metal en el estado de oxidación más bajo.

Para determinar si un compuesto cumple con la regla de los 18 electrones, se deben seguir los siguientes pasos

- i. Se determina el número de electrones de la capa de valencia del átomo metálico, considerando la carga del ión.
- ii. Luego, se suma el número de electrones con que contribuyen formalmente los ligandos al metal. En la tabla 1 se muestra el número de electrones según la naturaleza del ligando.
- iii. El resultado de la suma anterior, nos indica el número total de electrones, y por lo tanto, nos muestra si se cumple la regla de los 18 electrones.

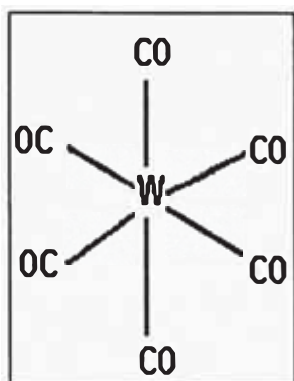
Tabla 1: Electrones donados por fragmentos comunes

Ligando	Electrones que contribuyen (conteo covalente)	Electrones que contribuyen (conteo iónico)
X	1	2 (X ⁻ ; X = F, Cl, Br, I)
H	1	2 (H ⁻)
O	2	4 (O ²⁻)
N	3	6 (N ³⁻)
NR ₃	2	2 (NR ₃ ; R = H, alquil, aril)
CR ₂	2	4 (CR ₂ ²⁻)
etileno	2	2 (C ₂ H ₄)
ciclopentadienil	5	6 (C ₅ H ₅ ⁻)
benceno	6	6 (C ₆ H ₆)

Ejemplo de aplicación de la regla de los 18 electrones

Para el caso del complejo W(CO)₆ mostrado en la Figura 2:

El wolframio (W) se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica, por lo tanto tiene 6 electrones de valencia. En este compuesto el W no presenta carga, es decir el complejo es neutro, por lo tanto no se suma ni se resta ningún electrón.

Figura N° 2: $W(CO)_6$

En el caso de los ligandos, cada uno de los CO contribuye con dos electrones. Por lo tanto los 6 CO aportarán un total de 12 electrones.

El número total de electrones está dado por:

Número de electrones de valencia del metal + contribución de electrones de los ligandos: $6 + 12 = 18$ electrones

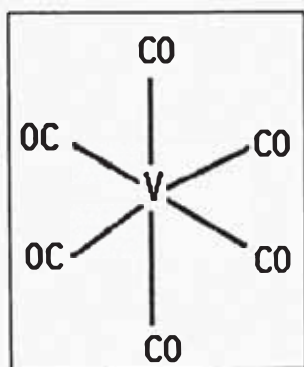
Las excepciones de la regla de los 18 electrones pueden ser clasificadas en cuatro principales grupos de complejos:

1.- Complejos con ligandos voluminosos debido a factores estéricos no pueden acomodar los ligandos adicionales para completar los 18 electrones, como:

- $V(CO)_6$ (17 eV)

Para el caso del complejo $V(CO)_6$ mostrado en la Figura 2:

El vanadio (V) se encuentra en el grupo 5 de la tabla periódica, por lo tanto su número de electrones de valencia es 5. El V tiene estado de oxidación (0) cero, por lo que solamente se considera 5 electrones de valencia como aporte el metal al conteo total de electrones.

Figura N° 3: $V(CO)_6$

Por su parte cada uno de los 6 CO contribuye con dos electrones; haciendo un total de 12 electrones.

Número total de electrones en el complejo:

Electrones de valencia del metal + contribución ligandos =

$$5 + 12 = 17 \text{ electrones}$$

De igual forma se ha calculado el número de electrones en los siguientes complejos

- $Pt(PBu_3)_2$ (14 electrones)
- $Co(\text{norbornil})_4$ (11 electrones)
- $[FeCp_2]^+$ (17 electrones)

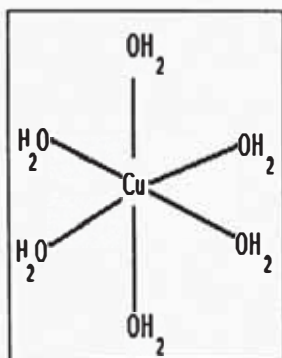
- $\text{Ti}(\text{neopentil})_4$ (8 electrones)

2.- Complejos con alto espín como:

- El complejo de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene en total 21 electrones.

Veamos como llegamos a este resultado:

El cobre tiene 11 electrones de valencia. El Cu presenta carga 2+, por lo que se tendrá que restar 2 electrones en el conteo final.



De parte de los ligandos, cada molécula de H_2O contribuye con dos electrones. Es decir, en total las 6 moléculas de agua contribuyen con 12 electrones.

Número total de electrones = $(11-2) + 12$

$$9 + 12 = 21 \text{ electrones}$$

Figura N° 4: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$

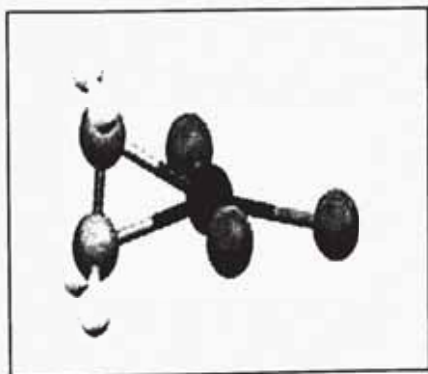
De la misma manera se procede a calcular el número total de electrones en los siguientes complejos:

- $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (15 electrones)
- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (17 electrones)

3.- Orbitales de alta energía (Π antienlazantes) :

- Por ejemplo la sal de Zeise - $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$ tiene 16 electrones.

El Pt tiene 10 electrones de valencia. La carga del Pt es 2+, por lo tanto la contribución del metal es $(10-2)=8$ electrones



Cada Cl aporta 2 electrones.

El $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ aporta 2 electrones

Número total de electrones = (número de electrones de valencia) + contribución de los ligandos =

$$8 + [3(2) + 2] = 16 \text{ electrones}$$

Figura N° 5: $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$

Procedimientos similares se utilizan para calcular el número total de electrones en los siguientes complejos

- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (16 electrones)
- $\text{CuCl}(\text{CO})$ (14 electrones)
- Compuesto de Vaska - $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (16 electrones)

4.-Combinaciones de los casos anteriores

- Por ejemplo, el complejo TiCl_4 .

En este caso el Ti tiene 4 electrones de valencia. Pero como el Ti tiene carga +4, este no aporta electrones al conteo total

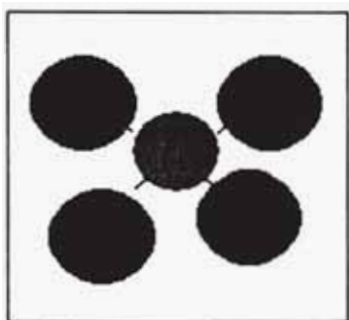


Figura N° 6: TiCl_4

- Cada Cl aporta con 2 electrones.

Por lo tanto, el número total de electrones es:

$$0 + 8 = 8 \text{ electrones}$$

- En el ejemplo del complejo Cp^*VOCl_2 se tiene 14 electrones en total. El VO^{2+} tiene 5 electrones de valencia. Cada Cloruro aporta con 2 electrones. El ligando Cp aporta 5 electrones. Por lo tanto, el número total de electrones es:

$$5 + 4 + 5 = 14 \text{ electrones}$$

La estabilidad de los complejos que no obedecen la regla de los 18 electrones se debe a la presencia de ligandos que estabilizan el enlace metal-ligando, ligandos donadores de densidad electrónica, ligandos fuerte donadores π . Frecuentemente, los casos donde los complejos tienen más de 18 electrones son atribuidos a la presencia de fuerzas electrostáticas del metal que atrae hacia si mismo a los ligandos para contrabalancear su carga positiva. En el caso de los metallocenos, la naturaleza quelato del ligando ciclopentadienil estabiliza su enlace al metal.

4. NÚMERO ATÓMICO EFECTIVO EN LOS CLUSTERS

La regla del número atómico efectivo es una extensión de la regla de los 18 electrones aplicada a los clusters. A diferencia de la regla de los 18 electrones que considera el entorno de cada átomo metálico, la regla del número atómico efectivo aplicada en los clusters, cuyas estructuras contienen más de dos átomos metálicos, consiste en contar los electrones del cluster como un todo². Puesto que en estos complejos siempre tenemos que el número de electrones es superior a 18, se denomina regla del número atómico efectivo. El número de electrones en el cluster dependerá del número de átomos metálicos presentes en el cluster (x) y del número de enlaces metal-metal en el cluster (y), según la siguiente relación :

$$NAE = 18x - 2y$$

NAE: Número atómico efectivo

x: Número de átomos metálicos

y: Número de enlaces metal-metal

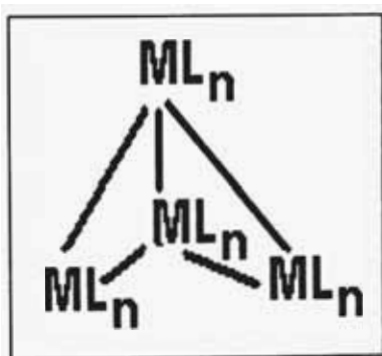
Ejemplos:

En la Figura 7:

-Hay 4 átomos metálicos M presentes en el cluster, por lo tanto $x=4$.

-El número de enlaces M-M es 5, por lo tanto $y=5$.

Aplicando la regla del número atómico efectivo en el compuesto de la Figura 6 tenemos:



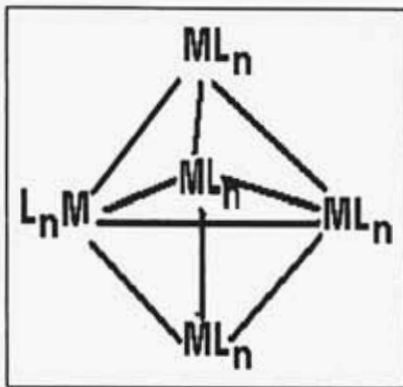
$$NAE = 18(4) - 2(5) = 62 \text{ electrones}$$

Figura N° 7: Aplicación de la regla del NAE para $(ML_n)_4$ con 5 enlaces M-M

En la Figura 8:

-Hay 5 átomos metálicos presentes en el cluster, por lo tanto $x=5$.

-El número de enlaces M-M es 9, por lo tanto $y=9$.



Aplicando la regla del número atómico efectivo en el compuesto de la Figura 7 tenemos:

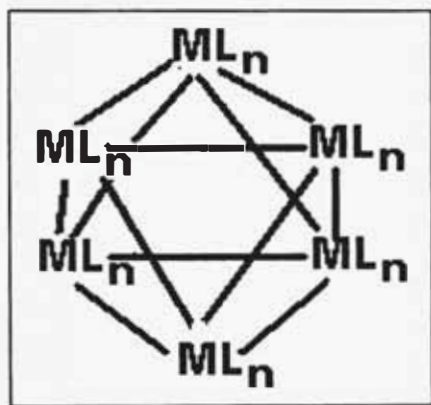
$$NAE=18(5)-2(9)=72 \text{ electrones}$$

Figura N° 8: Aplicación de la regla del NAE para $(ML_n)_5$ con 9 enlaces M-M

En la Figura 9:

-En el cluster, se tiene 6 átomos metálicos, por lo tanto $x=6$.

-El número de enlaces M-M es 12, por lo tanto $y=12$.



Aplicando la regla del número atómico efectivo en el compuesto de la Figura 8 tenemos:

$$NAE=18(6)-2(12)=84 \text{ electrones}$$

Figura N° 9: Aplicación de la regla del NAE para $(ML_n)_6$ con 12 enlaces M-M

5. MÉTODOS DE CONTEO DE ELECTRONES EN LOS CLUSTERS

El conteo de electrones se utiliza para clasificar los compuestos, explicar la estructura electrónica y predecir el enlace. Se ha establecido que todos los átomos tienden a ser más estables cuando el número de electrones en su capa de valencia se asemeja a la configuración de un gas noble. Todos los compuestos que no alcancen esta configuración tienden a ser más reactivos. Se conocen dos métodos de conteo de electrones, los cuales dan el mismo resultado final.

Método de Conteo Covalente

También conocido por muchos autores³ como método de conteo neutro, en este método se considera al metal central y su entorno, como especies no cargadas.

Los pasos a seguir para el conteo de electrones por el método del conteo covalente son:

- Se determina el número de electrones de valencia de los átomos metálicos, por ejemplo: Ti, V, Cr, Fe, Ni tienen 4, 5, 6, 8, 10 electrones de valencia respectivamente.
- Se suma un electrón por cada haluro u otro ligando que se enlace al metal mediante un enlace sigma.
- Se suma dos electrones por cada par enlazante al metal, por ejemplo cada base de Lewis enlazada contribuye con un par de electrones. Los ácidos de Bronsted y Lewis (protones) no contribuyen.
- Se suma un electrón por cada enlace entre átomos del mismo elemento.
- Se suma un electrón por cada carga negativa, y restar un electrón por cada carga positiva.

Método de Conteo Iónico

Este método³ considera la carga iónica del metal central y de su entorno. Es el método más utilizado en química puesto que proporciona información del estado de oxidación del metal central.

Los pasos a seguir para el conteo de electrones por el método iónico son los siguientes:

- Se calcula el número de electrones de valencia del metal, considerando su estado de oxidación. Por ejemplo: Fe^{2+} tiene 6 electrones, S^{2-} tiene 8 electrones.
- Se suma dos electrones por cada haluro u otro ligando aniónico, el cual está enlazado al metal a través de un enlace sigma
- Se suma dos electrones por cada par de electrones enlazado al metal, por ejemplo cada fosfina contribuye con un par de electrones. Los ácidos de Bronsted y Lewis no contribuyen.

- En el caso de los ligandos insaturados tales como los alquenos, se cuenta el número de carbonos enlazados al metal. Se debe considerar que cada átomo de carbono contribuye con un electrón.

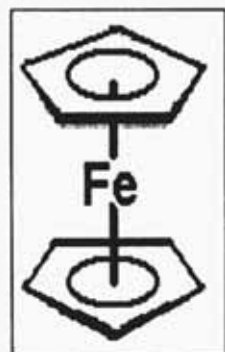
- Se suma un electrón por cada carga negativa y se resta un electrón por cada carga positiva.

En la Tabla 1, se observan algunos ejemplos en la contribución de electrones para un mismo ligando considerando el conteo covalente y el conteo iónico. En el caso del conteo iónico, se observa que el número de electrones donados dependerá de la carga del ligando.

En el caso del conteo covalente, el número de electrones donados por algunos ligandos depende de la geometría de la unión metal-ligando. Por ejemplo en la entidad M-NO se tiene que el ligando (NO) puede aportar tres electrones si este grupo es lineal. Cuando la subunidad M-NO esta fuertemente enlazada a través del N, el NO aporta un electrón.

Ejemplo del conteo de electrones

- Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, para el Fe central:



Conteo covalente: El Fe contribuye con 8 electrones, mientras que cada anillo ciclopentadienil contribuye con 5 electrones: $8 + 2(5) = 18$ electrones

Conteo iónico: El ión Fe^{2+} contribuye con 6 electrones, mientras que cada uno de los anillos ciclopentadienil contribuye con 6 electrones: $6 + 2(6) = 18$ electrones de valencia.

Figura N° 10: Ferroceno

6. CLASIFICACION DE LOS CLUSTERS

1. Cluster carbonilo de baja nuclearidad: dinucleares, trinucleares, tetranucleares

En este grupo se encuentran los clusters con 2, 3 y 4 átomos metálicos enlazados con el monóxido de carbono como ligando. Muchas veces el CO se encuentra formando

puentes entre los átomos metálicos. Por ejemplo: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ni}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2$.

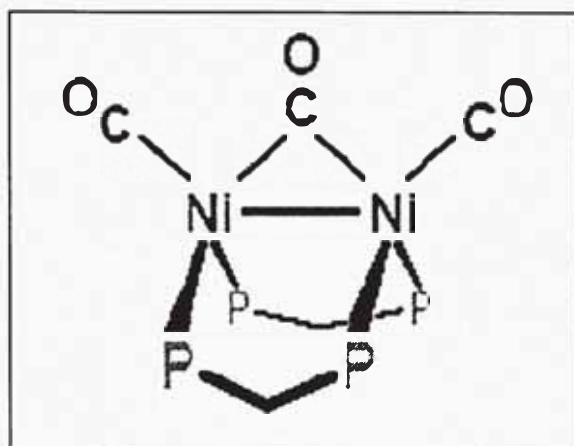


Figura N° 11: $\text{Ni}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2$

2. Cluster carbonilo de alta nuclearidad, pentanucleares a más

A este grupo pertenecen las estructuras de clusters que contienen 5 o más átomos metálicos con ligandos carbonilo. Por ejemplo:

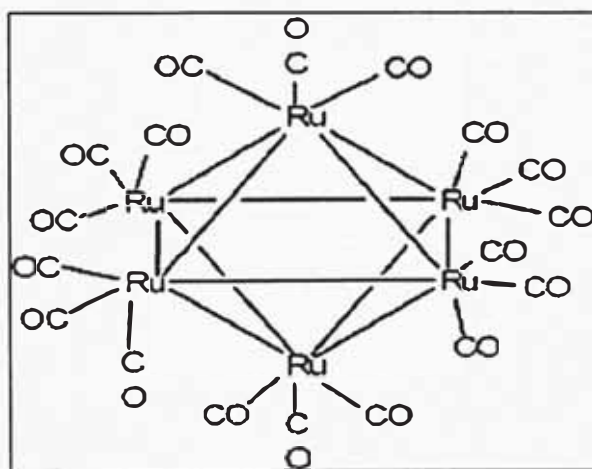
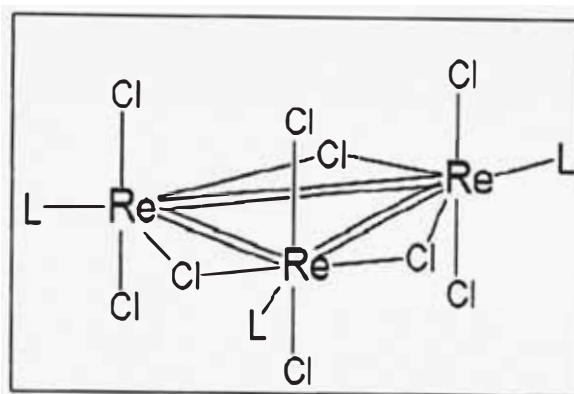


Figura N° 12: $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$

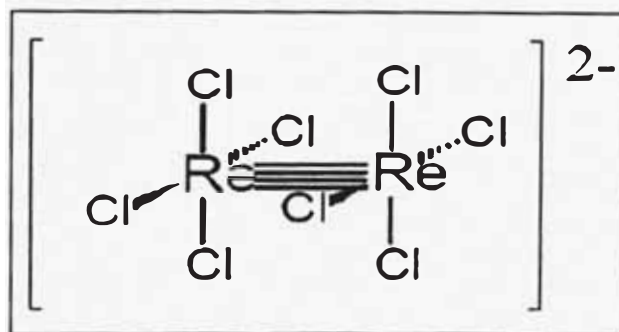
3. Clusters haluros y calcogenuros

Son clusters cuyos ligandos son halógenos, pudiendo estar presentes 2 o más átomos metálicos.

Figura N° 13: $\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3$

4. Clusters con enlaces múltiples

Cotton⁶ fue el primero en describir especies con enlaces M-M múltiples, como el $[\text{Cl}_4\text{Re} \equiv \text{ReCl}_4]^{2-}$. Esta característica se presenta en los complejos de los elementos situados en el medio de la serie de transición, los mismos elementos que dan enlaces múltiples M-M o enlaces fuertes. Para que una serie $(\text{L}_n\text{M})_2$ forme un enlace de orden n, el fragmento L_nM deberá tener una configuración d^n o superior, ya que necesitará un número mínimo de n electrones.

Figura N° 14: $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

7. REGLAS DE WADE

Para clusters que no siguen la regla NAE se aplica la teoría de pares de electrones del esqueleto poliédrico PSEPT, que generalmente se conoce como las reglas de Wade. En este modelo, se establece una analogía entre el cluster metálico y el correspondiente cluster de borano. Al igual que los metales de transición, el boro tiene menos electrones

que orbitales, por lo que forma clusters en los que las unidades BH_x se unen compartiendo los pocos electrones disponibles. La forma del cluster depende únicamente de su número de electrones.

Para ver como podemos aplicar las reglas de Wade a los clusters de metales, debemos encontrar la forma de reemplazar los grupos BH por grupos de metales de transición equivalentes que aporten el mismo número de electrones al esqueleto del cluster.

Por ejemplo, para el cluster $[(Os_6(CO)_{18})]^{2-}$ tomamos el fragmento $Os(CO)_3$, asignamos los nueve orbitales del siguiente modo:

- 3 orbitales están ocupados por los tres pares solitarios del CO
- 3 orbitales están ocupados con seis de los ocho electrones propios del Osmio. Estos electrones se ceden al CO por retrodonación
- quedan 2 electrones del metal para los 3 orbitales restantes, que son los que se utilizan en el enlace del cluster.

Esta distribución de electrones y orbitales implica que el fragmento $Os(CO)_3$ contribuye con el mismo número de electrones al cluster que el grupo BH.

Por lo tanto, podemos reemplazar todos los grupos BH en $B_6H_6^{2-}$, análogamente $Os(CO)_3$ por $Os_6(CO)_{18}$

Para los clusters de los metales de transición¹¹, se puede predecir su estructura conociendo:

- n: el número de átomos metálicos (número de vértices)
- S: el número de pares de electrones esqueletales
- K: el número de electrones de valencia

El conteo total de electrones para los clusters de alta nuclearidad está dado por:

$$\text{Número total de electrones del cluster: } a+b+c+d$$

Donde

a: número de electrones de valencia de los metales

b: aporte de los ligandos

c: carga del cluster

d: número de electrones de valencia e los átomos hetero y/o intersticiales

Para una estructura cioso, S: $n + 1$

$$n + 1 = (\text{Número total de electrones del cluster} - 12n) / 2$$

$$\text{Número total de electrones del cluster} = 2n + 2 + 12n = 14n + 2$$

Análogamente ,

Para una estructura nido: Número total de electrones del cluster = $14n + 4$

Para una estructura aracno: Número total de electrones del cluster = $14n + 6$

Ejemplos:

7.1) Estructuras cioso, donde $S=n+1$

a. Bipirámide trigonal: como por ejemplo $n=5$, $S=6$, $K=72$, ver Figura 15

b. Octaedro: con $n=6$, $S=7$, $K=86$ tenemos $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$

- Número de átomos metálicos (vértices) : 6

-Número total de electrones del cluster:

a: 8 electrones por cada átomo de Osmio, $6 \times 8 = 48$

b: 2 electrones por cada carbonilo, $2 \times 18 = 36$

c: carga del cluster : 2

d: heteroátomos : 0

Número total de electrones en el cluster: $48 + 36 + 2 = 86$

-Evaluando si es una estructura cioso $S=n+1$,

Número total de electrones del cluster = $14n + 2 = 14 \times 6 + 2 = 86$

-Tenemos un poliedro cioso, de 6 vértices.

7.2) Estructuras nido, donde $S=n+2$

a. Tetraedro: como por ejemplo $n=4$, $S=6$, $K=60$, ver Figura 15

b. Pirámide de base cuadrada: con $n=5$, $S=7$, $K=74$, tenemos $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$

- Número de átomos metálicos (vértices) : 5
- Número total de electrones del cluster:
 - a: 8 electrones por cada átomo de Rutenio, $5 \times 8 = 40$
 - b: 2 electrones por cada carbonilo, $2 \times 15 = 30$
 - c: carga del cluster : 0
 - d: 4 electrones por un heteroátomo C :
Número total de electrones en el cluster: $40 + 30 + 4 = 74$
- Evaluando si es una estructura nido $S = n + 2$,
Número total de electrones del cluster = $14n + 4 = 14 \times 5 + 4 = 74$
- Tenemos un poliedro nido, de 5 vértices.

7.3) Estructuras aracno, donde $S = n + 3$

- a. Triángulo: como por ejemplo $n = 3$, $S = 6$, $K = 48$, ver Figura 14
- b. Mariposa: como por ejemplo $n = 4$, $S = 7$, $K = 62$,

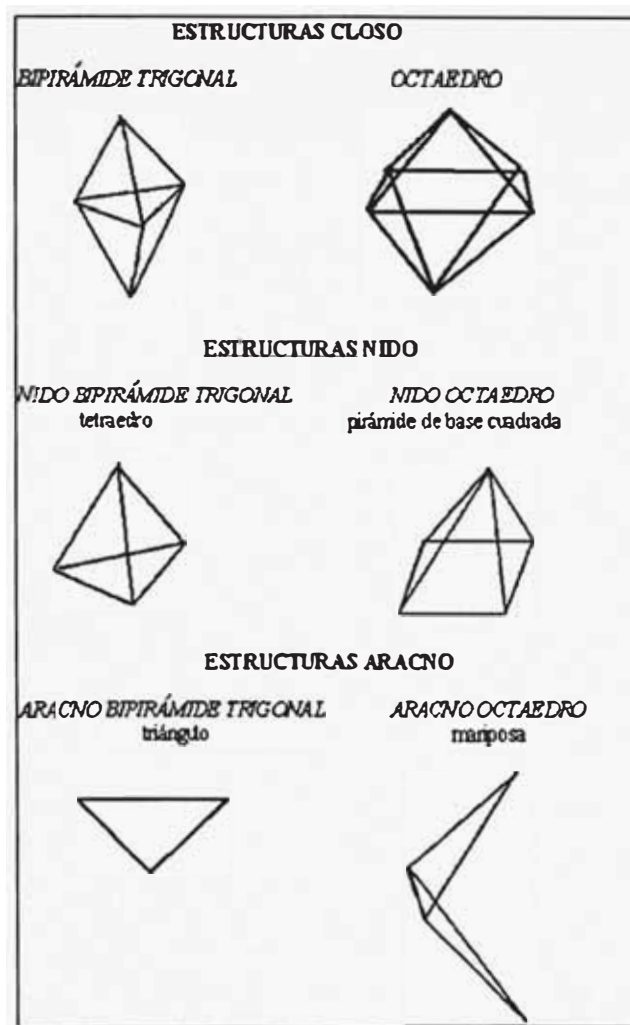


Figura N° 15: Aplicación de la regla de Wade

8. ANALOGÍA ISOLOBULAR

La analogía isolobular planteada por Hoffmann¹¹⁻¹³ establece una analogía entre los orbitales del mismo número y tipo de simetría de dos fragmentos que no son isoestructurales ni isoelectrónicos, pero tienen similares propiedades, tales como su estabilidad e incluso su reactividad.

Para establecer analogía isolobular, consideremos a uno de los grupos más comunes en química orgánica como es el CH₃. El radical metilo tiene simetría sp³, es decir tiene un orbital semiocupado. La analogía isolobular propone que cualquier fragmento con un orbital semiocupado de simetría σ puede formar estructuras similares a las que forma el radical metilo. El radical Mn(CO)₅ es un ejemplo de este tipo. El radical metilo dimeriza

a etano y genera cadena de radicales. El $Mn(CO)_5$ dimeriza a $Mn_2(CO)_{10}$. Entonces decimos que el CH_3 es isolobal con el $Mn(CO)_5$ e introducimos el símbolo de una flecha de doble entrada con un orbital en la parte media inferior.



La siguiente tabla muestra como funciona el principio de isolobularidad.

Tabla 2: Relaciones isolobulares²

Fragmento inorgánico	Fragmento orgánico	Compuesto	Ejemplo
$Mn(CO)_5$	CH_3	$Me-Mn(CO)_5$	Me-Me
$Mo(CO)_5$	CH_3	$Me_3P-Mo(CO)_3$	Me_3P-Me
	CH_2	$OC=Mo(CO)_5$	$OC=CH_2$
$Fe(CO)_4$	CH_2	$C_2H_4-Fe(CO)_4$	ciclopropano
$Cp(CO)_2Mo$	CH_2^+	-	-
	CH	$Cp(CO)_2Mo\equiv CR$	acetileno
$PtCl_3^-$	CH_3^+	$Cl-PtCl_3^-$	$Cl-CH_3^+$

Ejemplos de analogía isolobular:

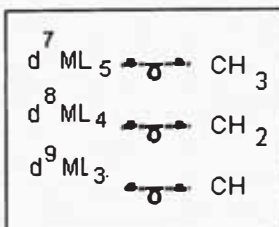


Figura N° 16: Analogía isolobular: complejos y radicales

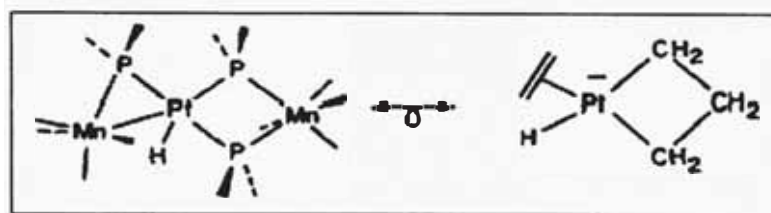
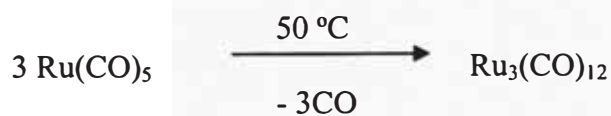


Figura N° 17: Analogía isolobular: cluster Pt-Mn con complejo de Pt

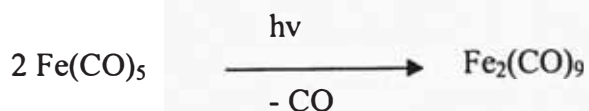
9. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Muchos clusters metálicos se sintetizaron originalmente por caminos que no habían sido planeados, o se obtuvieron como productos secundarios en otras reacciones. En la actualidad, disponemos de métodos sistemáticos para obtener enlaces metal-metal y sintetizar clusters, siendo los más comunes:

1. Por pirólisis de complejos mononucleares de carbonilo, parece que primero se pierde el CO y el fragmento insaturado generado ataca a una molécula el complejo original.



También se puede utilizar fotólisis para arrancar el CO



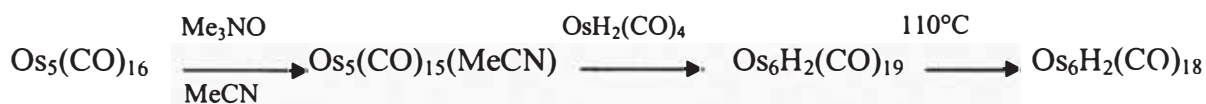
2. Por ataque nucleofílico de un complejo carbonilo aniónico



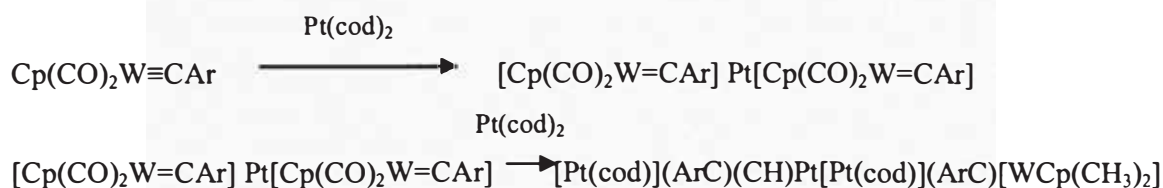
3. Por eliminación reductiva binuclear



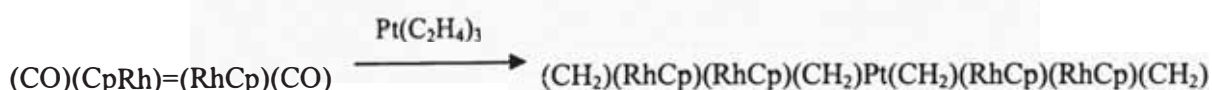
4. Por adición de un cluster coordinativamente saturado a otro insaturado a través de un grupo puente. En este método, utilizamos un ligando puente, como un hidruro, para unir la especie coordinativamente saturada al cluster insaturado.



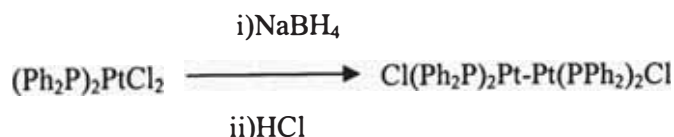
5. Por adición de un enlace M-C múltiple al metal. Este método fue desarrollado por Stone² basándose en el principio de isolobularidad. Dado que el enlace doble M=C es isolobular con el enlace C=C doble, es previsible que aquellos metales que tiendan a formar complejos alquenos en complejos con carbenos metálicos.



6. Por adición de un enlace M-M múltiple a un metal. Stone vuelve a utilizar el principio de isolobularidad para mostrar analogía entre el enlace doble M=M y el C=C de los alquenos.



7. Por uso de ligandos puente.



8. Por uso de elementos de los grupos principales para favorecer la formación del cluster o la expansión de estos.



10. NOMENCLATURA

Debido a su complejidad estructural, en la nomenclatura de los clusters se mencionan solo los grupos principales, por ejemplo:

$[\text{Pt}_3(\text{bzq})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$: cluster benzoquinolato de triplatino

$[\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-I})_2(\mu_4\text{-I})_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PEt}_3)_6]^+$: cluster haluro/carbonil/fosfina de paladio

$\text{Ni}_3(\mu_2\text{-dppa})_3(\mu_3\text{-I})_2$: cluster triangular bis(difenilfosfina)amina puente de níquel

CAPITULO III:

ASPECTOS ESTRUCTURALES

DE LA QUÍMICA DEL

NÍQUEL, PALADIO Y PLATINO

1. INTRODUCCIÓN

El níquel, paladio y platino son metales que pertenecen al grupo 10 de la tabla periódica, los cuales poseen la siguiente configuración electrónica:



Sin duda, sus configuraciones electrónicas características son responsables de propiedades químicas particulares.

La química del níquel, paladio y platino es un campo ampliamente estudiado debido a que estos metales pueden formar enlaces con muchas moléculas orgánicas e inorgánicas, las cuales tienen muchas aplicaciones entre las que destaca la catálisis homogénea y heterogénea.⁽¹⁴⁻¹⁸⁾

Los complejos cuadrado planos con estados de oxidación dos, dominan la química de coordinación del Ni, Pd y Pt. En este capítulo se revisarán algunos ejemplos de los complejos más importantes que han sido sintetizados y caracterizados estructuralmente en los últimos diez años.⁽¹⁹⁻⁶³⁾

2. NÚMERO DE COORDINACIÓN III

Los complejos con número de coordinación III generalmente aparecen como intermediarios de reacción, y son usados principalmente como catalizadores.¹⁹ Por ejemplo, encontramos estos complejos en el proceso de hidrosililación (adición de enlaces Si-H a dobles enlaces como C=C) para la síntesis industrial de organosilicatos y derivados orgánicos de silicio, tal es el caso del Pt(estireno)₃ que se usa en el proceso de hidrosililación del estireno. Otros ejemplos donde encontramos cluster trimetálicos como intermediarios de reacción en la preparación de precatalizadores η^3 -alílicos de paladio (II) nos lo proporcionan Powell^{6a} y Hayashi^{6b} quienes han sintetizado y caracterizado los complejos $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{Cl})(\text{PR}_3)]$, y $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)]$ respectivamente. Trost y Chan^{6c} han caracterizado estructuralmente al complejo η^3 -trimetilenometano de paladio, el cual presenta la forma mostrada en la Figura N° 20 donde el Pd está coordinado a 2

ligandos unidos mediante enlace coordinado y unido alilicamente a una estructura resonante.

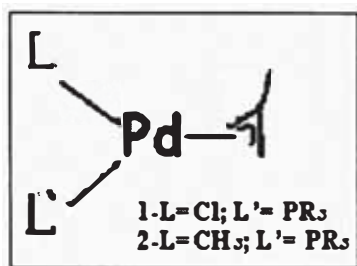


Figura N° 20 : Complejo tricoordinado de Pd (II)

Mindiola²⁰ ha preparado y caracterizado el compuesto tricoordinado de níquel, (dtbpe)Ni=CPh₂, a partir de la termólisis del complejo difenildiazoalcano (dtbpe)Ni(N,N': π^2 -N₂CPh₂). Por reacción del complejo (dtbpe)Ni(N,N': π^2 -N₂CPh₂) con CO₂, difenilcetona, exceso de CO, SO₂ y con [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄], se prepararon y caracterizaron los complejos (dtbpe)Ni{OC(O)CPh₂C(O)O}, (dtbpe)Ni{OC(=CPh₂)CPh₂}, (dtbpe)Ni(CO)₂, (dtbpe)Ni{C,S: π^2 -S(O)₂CPh₂}, y [(dtbpe)Ni(CHPh₂)] [B(C₆F₅)₄] respectivamente.

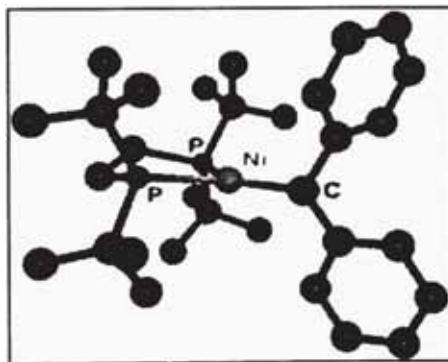


Figura N° 21 : Complejo (dtbpe)Ni=CPh₂

3. NÚMERO DE COORDINACIÓN IV

En la literatura se han reportado numerosos compuestos tetracoordinados del grupo 10 (Ni, Pd y Pt). Por ejemplo, se han sintetizado y caracterizado algunos complejos de paladio (II) que contienen el ligando feniltetrazol²¹ (Figura N° 22). El feniltetrazol puede enlazarse como bidentado, o como monodentado con átomos C o N dadores con un ambiente cuadrado plano ligeramente distorsionado. En el complejo⁸ mostrado en la

Figura 22 el paladio(II) está coordinado a dos ligandos feniltetrazol (mediante el nitrógeno) y además a dos cloruros dadores en posición trans, con un centro de inversión localizado sobre el átomo de paladio. Este complejo ha mostrado comportamiento mesomórfico ya que el anillo tetrazólico no causa desviación de la linealidad. El comportamiento mesomórfico es característico de los cristales líquidos, y se refiere a los cambios en la estructura provocados por el paso de una corriente eléctrica de baja intensidad.

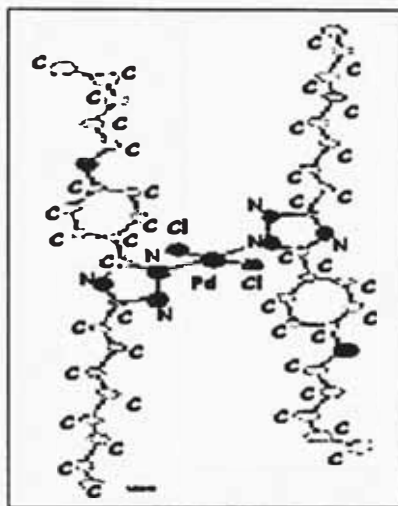


Figura N° 22 : Complejo N_2Cl_2 de Pd (II): $Pd(PhTz)_2Cl_2$

La influencia del agua en la estabilidad de algunos complejos de platino (II) ha sido observado por muchos investigadores, especialmente en complejos cis y trans de platino (II) con ligando acetiluro y trifenilfosfina²². En el complejo cis de la Figura 23, la molécula de agua estabiliza la estructura, mediante el puente intramolecular de hidrógeno.

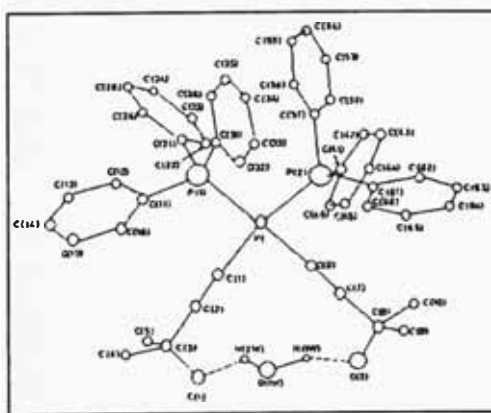


Figura N° 23 : Complejo P_2C_2 de Pt (II)

La influencia trans en tetracomplejos es un factor que también influye en la estabilidad de una estructura. Por ejemplo, se determinó la estructura molecular del $\text{PdCl}_2\{\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{PPh}_2\}$ ²³ como una estructura monomérica con ligera distorsión cuadrado plana, en la que el paladio (II) está coordinado al P y S del ligando bidentado - $\{\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{PPh}_2)\}^-$ y a dos cloruros en una disposición 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 tioeter. 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 metil del grupo tioeter.

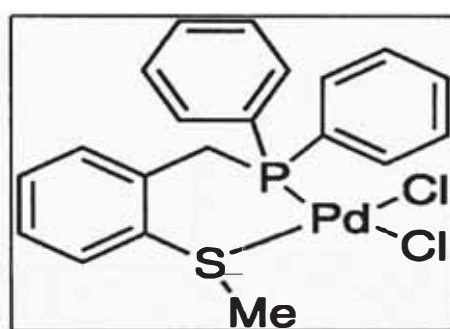


Figura N° 24 : Complejo PSCl_2 de Pd (II): $\text{PdCl}_2\{\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{PPh}_2\}$

El níquel, el paladio y el platino forman calixarenos y fullerenos complejos²⁴. El calixareno²⁶ es un ligando macrocíclico que tiene forma de cono y contiene 4 unidades fenólicas unidas entre si en un arreglo circular por puentes metileno por las posiciones orto de los anillos fenólicos. Los calixareno complejos son hidruro complejos que desarrollan una alta selectividad en la reacciones catalíticas^{24b}.

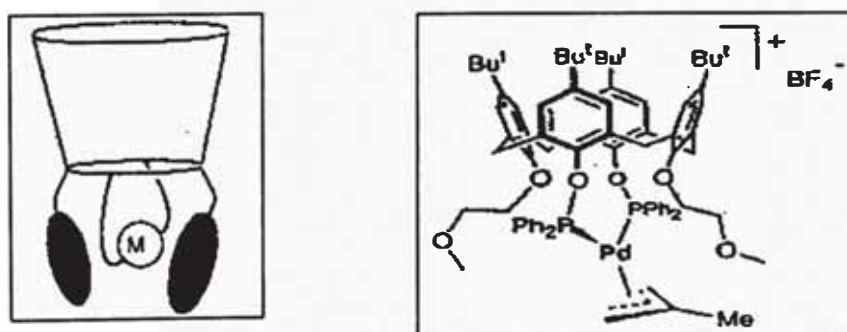


Figura N° 25 : (a) Estructura molecular de un calixareno complejo
(b) Calixareno complejo de Paladio

Los fullerenos complejos son reportados frecuentemente en la literatura²⁵. Por ejemplo, estudios de rayos X revelan las distorsiones de los ángulos del fullereno en el complejo $\eta^2\text{-C}_{60}\text{M}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Pt}$, Pd). Este es un complejo cuadrado plano con 4 átomos dadores unidos alrededor del metal, lo que sugiere que la transferencia electrónica ocurre esencialmente del metal a la esquina del fullereno. En el complejo mostrado en la Figura 26, dos carbonos adyacentes del fullereno están coordinados al metal.

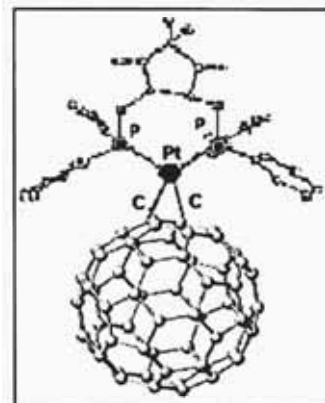


Figura N° 26 : Fullereno Complejo

Los complejos de los metales del grupo 10 también se presentan en forma de estructuras de cadena lineal y cíclica. Algunos complejos de cadena lineal con morfología tubular de Pt(I) han sido sintetizados y caracterizados²⁶, como el de la Figura N° 27. Se han observado que estos complejos presentan importantes propiedades ópticas y eléctricas. Sus propiedades ópticas son atribuidas a su estructura de red y a las interacciones cooperativas de las unidades monoméricas lo largo de la cadena lineal. Las propiedades eléctricas son atribuidas al hecho de que el transporte de carga ocurre a lo largo de la cadena molecular e involucra deslocalización del electrón a través del solapamiento metal-metal o ligando-ligando. El compuesto exhibe mayor conductividad en la dirección de crecimiento del cristal.

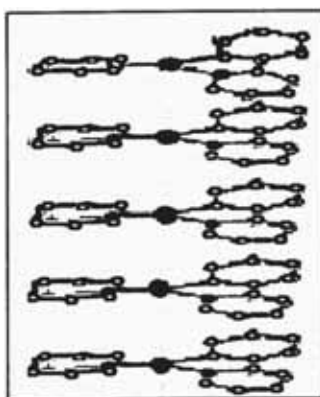


Figura N° 27 : Complejo N_2C_2 de Pt (I): bis(2,2 -bipiridil)platino

Otro tipo de estructura que encontramos en los complejos del grupo 10, es la estructura cíclica. Langer²⁷ generó níquelactonas monoméricas a partir de la reacción del $(cod)_2Ni$ con el anhídrido succínico y una fosfina monodentada. Estas especies forma oligómeros cíclicos de composición $[(R_2R'P)Ni(C_2H_4COO)]_n$ ($R_2R'P = EtPh_2P$, Me_3P , $(i-Pr)_3P$, Cy_3P , Et_3P). En la Figura 28 observamos unidades monoméricas unidas por puentes Ni-O-C=O, donde cada uno de los átomos de níquel es tetracoordinado.

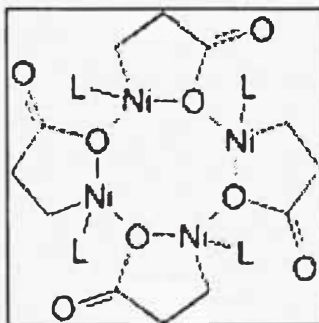


Figura N° 28 : Complejo $[(EtPh_2P)Ni(C_2H_4COO)]_4$

Campora²⁸ proporcionó el primer ejemplo del complejo amido de níquel con ligando tridentado PCP, $Ni(PCP)(NH_2)$. El cual reacciona con el agua y el metano para dar los derivados mononucleares hidróxido y metóxido complejos, $Ni(PCP)(OH)$ y $Ni(PCP)(OMe)$.

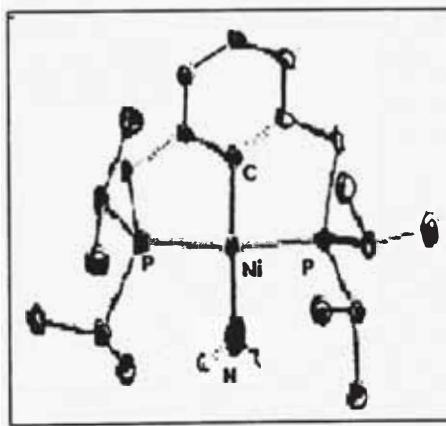


Figura N° 29 : Complejo $Ni(PCP)(NH_2)$

4. NÚMERO DE COORDINACIÓN V

Los compuestos pentacoordinados con estructura pirámide cuadrada, y otros con estructura tipo pinza son los ejemplos más comunes de coordinación V encontrados en la literatura. Gossage²⁹ ha reportado la estructura molecular del complejo $[\text{PtI}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_{2-2,6})\eta^1\text{-I}_2]$ el cual contiene un centro metálico de platino pentacoordinado con una geometría de pirámide cuadrada distorsionada. El metal está enlazado al grupo aril (ver Figura 30) vía C(1) y dos átomos de nitrógeno en posición trans al sistema del ligando terdentado, además el ligando yodo es localizado en posición trans a uno de los carbonos. Una remarcable característica en la estructura de este complejo, es la coordinación terminal del I_2 al átomo de platino.

Entre los complejos con estructura tipo “pinza” tenemos a los complejos²⁹ que contienen el ligando $\text{NCN} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{-6-R}_4$ donde $\text{R}=\text{H}$, denominados ligandos tipo “pinza”, los cuales tienen dos átomos dadores de nitrógeno y un carbanión disponibles para la coordinación con el átomo central, los complejos $[\text{PtI}(\text{NCN})(\eta^1\text{-I}_2)]$ y $[\text{PtI}(\text{NCN-R})(\eta^1\text{-I}_2)]$ son buenos ejemplos.

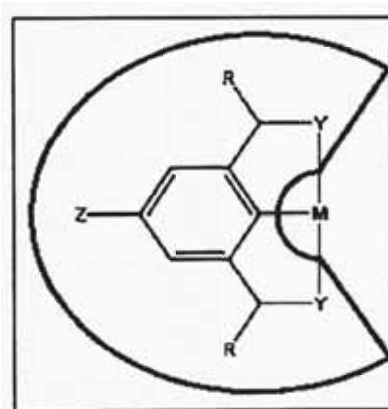


Figura N° 30: Complejo tipo pinza

Cheng³⁰ estudió compuestos pentacoordinados de níquel S, P dadores. Observó que el desplazamiento de la frecuencia S-H en el IR en la serie de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})(\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SH}))]^{0/1-}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{Cl}, \text{Se-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}, \text{S-C}_4\text{H}_3\text{S}$) indica el aumento de las interacciones intramoleculares $[\text{Ni-S}\cdots\text{H-S}]$ al incrementar la donación electrónica de los ligandos coordinados al Ni^{II} . El compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})(\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SH}))]^{0/1-}$ con $\text{L}=\text{PPh}_3$ es el compuesto con las más fuertes interacciones $[\text{Ni-S}\cdots\text{H-S}]/[\text{Ni}\cdots\text{H-S}]$ dentro de serie.

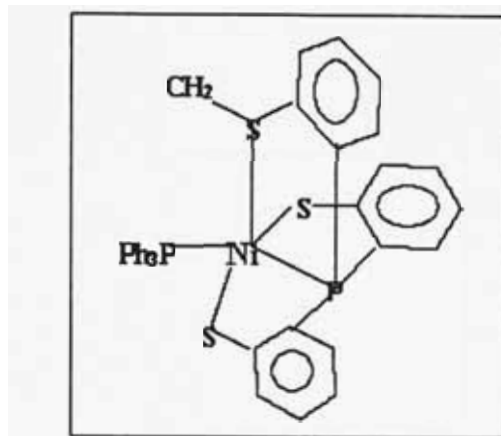


Figura N° 31: Complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)(\text{P}-(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SH}))]$

5. NÚMERO DE COORDINACIÓN VI

Algunos complejos de Pt^{IV} con dimetildihidro han sido sintetizados y caracterizados por O Reilly³¹ y sus colaboradores. El único anillo enlazado al platino se encuentra en posición trans al ligando hidruro y los 2 anillos equivalentes son trans a los grupos meta. El ligando hidruro tiene una fuerte influencia trans, que ocasiona un incremento de 0,0024 Å en la longitud de enlace Pt-N. El ángulo entre el enlace Pt y los grupo metilo es 90,07° el cual es consistente con el ambiente octaédrico esperado para un centro metálico de platino (IV).

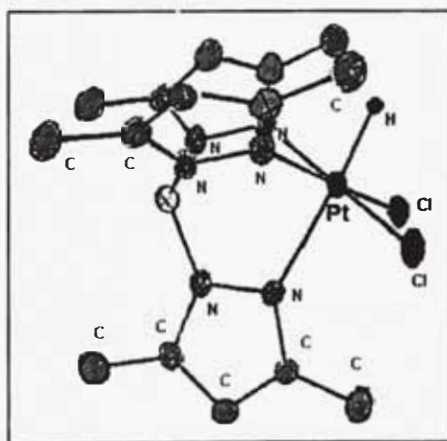


Figura N° 32 : Dimetildihidro complejo de Pt (IV)

A partir de la reacción de $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Me}_3\text{-tpa})_2]^{2+}$ con dos equivalentes de peróxido de hidrógeno en metanol y a -90°C , Shiren¹⁹ ha sintetizado un compuesto hexacoordinado de Ni^{III} , el bis(μ -oxo)nickel(III) : $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2(\text{Me}_3\text{-tpa})_2]^{2+}$. Los 6 grupos metilo del ligando $\text{Me}_3\text{-tpa}$ tienen una gran influencia en la formación y estabilización del Ni^{III} .

CAPITULO IV:

CLUSTERS DE NIQUEL, PALADIO Y PLATINO

3. INTRODUCCIÓN

Los clusters⁽⁶⁵⁻¹⁰⁰⁾ de níquel, paladio y platino abarcan desde especies dinucleares hasta especies de alta nuclearidad, desde compuestos homonucleares (con un solo tipo de átomo metálico) hasta compuestos mixtos (dos o más tipos de átomos metálicos enlazados en una misma estructura). En este capítulo también se revisará las características generales de aquellos subgrupos que han surgido y prevalecen dentro de las especies de igual nuclearidad, como es el caso de los clusters triangulares.

1. CLUSTERS HOMONUCLEARES DE DOS ÁTOMOS METÁLICOS

Existen numerosos ejemplos de clusters del grupo 10 que han sido sintetizados y caracterizados estructuralmente. Sin embargo, sólo algunos de los clusters de dos átomos metálicos han sido caracterizados, reportándose numerosos estudios teóricos de estos sistemas. Estos estudios se han basado en cálculos químico cuánticos, destacando entre los principales, la aproximación de Hartree Fock⁶⁵⁻⁶⁶ (HF), el método de la densidad funcional (DFT) y el método de la representación de las variables discretas (DVR). Algunas veces los cálculos teóricos se aplican a moléculas previamente sintetizadas, mientras que otras veces se programa el experimento posterior al cálculo teórico. Por ejemplo, experimentalmente Mingos⁶⁵ reportó una estructura puente, en el catión $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$, como intermediario de la reacción del $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_3]$. Posteriormente, la estructura de este cluster con enlace $\text{Pd}^{\text{I}}-\text{Pd}^{\text{I}}$ se analizó usando las aproximaciones HF y además del DVR y DFT. A partir de esos análisis se confirmó una interacción entre el Pd y el fósforo del ligando $\text{P}(\text{PH}_2)$ que está unido al otro paladio, sin que esto signifique propiamente un enlace. Esta situación se puede explicar por el solapamiento entre los lados opuesto de los pares solitarios de la fosfina.

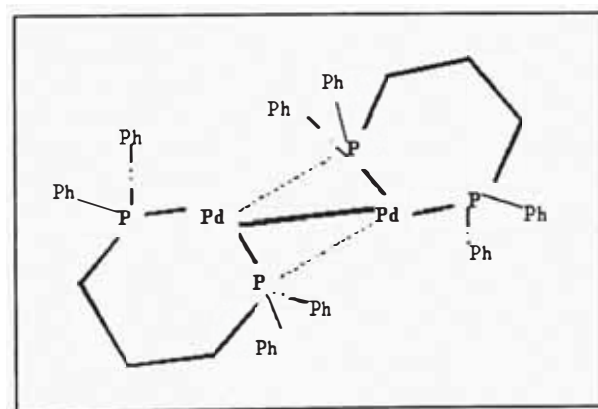
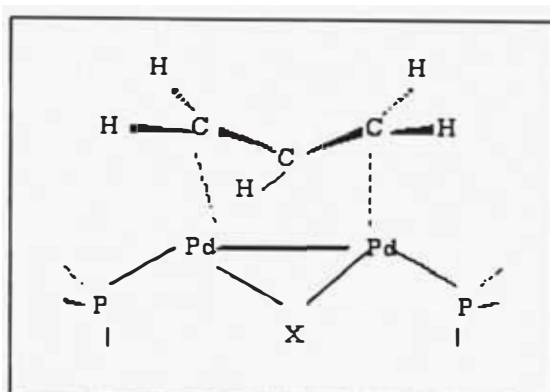


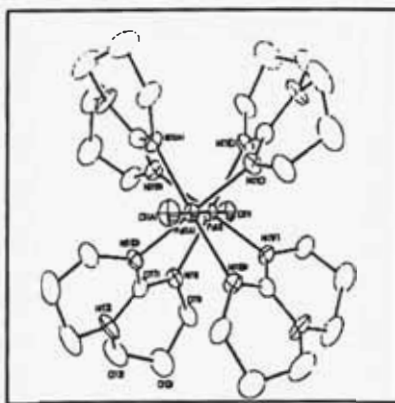
Figura N° 33: $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$

En el caso del cluster $[\text{Pd}_2(\mu\text{-X})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2]$, mucho antes de su síntesis y caracterización (a manera de un modelo computacional) se realizaron los cálculos teóricos. Luego se comprobó experimentalmente la estructura del compuesto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-X})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2]$ con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Figura 34: $[\text{Pd}_2(\mu\text{-X})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2]$

Otras estructuras optimizadas por cálculos DFT han sido reportadas⁶⁶, como por ejemplo los cluster catiónicos con enlace platino carbono con geometrías lineales, anillo abierto, o anillo cerrado . Estos estudios reportaron que los complejos de platino con enlace Pt-C favorecen una geometría lineal si el carbono está enlazado a una cadena de menos de 9 carbonos. La estabilidad y la naturaleza del enlace Pt-C en estructuras de anillos cerrados depende grandemente de la aromaticidad del correspondiente anillo C_x .

Experimentalmente sólo los clusters dinucleares con estado $\text{M}(0)$ o $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) han sido reportados⁶⁷, con excepción del compuesto reportado por A. Cotton⁶⁷, el cluster de Pd (III) con el ligando hpp (nitrógeno dador), $\text{Pd}_2(\text{hpp})_4\text{Cl}_2$. Este ligando ha sido el responsable de estabilizar el enlace metal-metal en un complejo tipo rueda de paletas. Este complejo tiene una separación intermetálica de 2,39 Å, una distancia corta en comparación con a 2,576 Å y 2,562 Å en los complejos $\text{Pd}_2(\text{N,N-difenilbenzanidinato})$ y $\text{Pd}_2(\text{N,N-difeniltrizinato})$ respectivamente.

Figura N° 35 : Complejo de Pd (III): $\text{Pd}_2(\text{hpp})_4\text{Cl}_2$

La mayoría de los clusters dinucleares estructuralmente caracterizados aparecen como intermediarios de una reacción o como un catalizador. Por ejemplo⁶⁸, los clusters dinucleares de paladio (0) como el $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ son usados para generar especies de Pd (0) catalíticamente activas. Este compuesto fue usado para generar nuevos cluster con puentes SO_2 y CO a partir de la reacción con ligandos como las fosfinas. Como por ejemplo, en los clusters reportados de la reacción entre $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ con PBz_3 y SO_2 , el dímero mostrado en la Figura N° 36, $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-dba})(\text{PBz}_3)_2]$ está en equilibrio con las especies triméricas $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{PBz}_3)_3]$. Además de la reacción del $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-dba})(\text{PBz}_3)_2]$ con PPh_2py se obtiene el dímero $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-dba})(\text{PPh}_2\text{py})\text{PBz}_3)_2]$ (Figura N° 36)

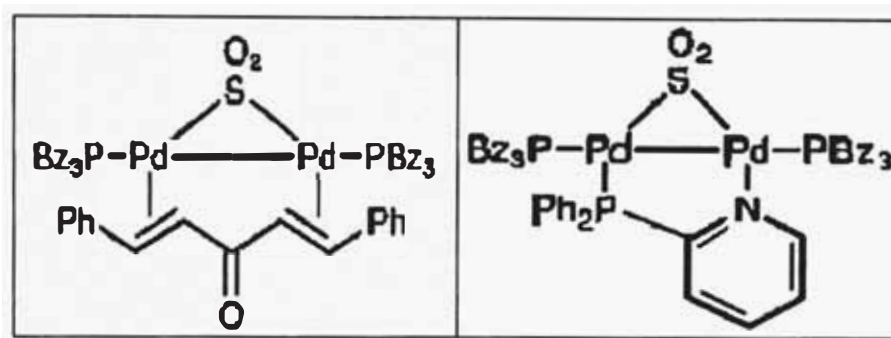


Figura N° 36: $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-dba})(\text{PBz}_3)_2]$ y $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-PPh}_2\text{py})(\text{PBz}_3)_2]$

2. CLUSTERS HOMONUCLEARES DE TRES ÁTOMOS METÁLICOS

En la química de los clusters de tres átomos metálicos, los ligandos juegan un papel importante para estabilizar y determinar el tipo de estructura. Las fosfinas⁶⁹ y sus derivados son los ligandos que abarcan la mayoría de los ejemplos de este grupo.

Un gran número⁶⁹⁻⁷¹ de complejos clusters y complejos polinucleares de los metales de transición presentan ligandos puentes fosfuro ($\mu\text{-PR}_2$). La habilidad de los ligandos puente fosfuro es atribuida a la estabilidad del enlace M-P y su flexible coordinación a los centros metálicos permitiendo un amplio rango de distancias y ángulos de enlace, dependiendo del ambiente electrónico de los metales involucrados en los arreglos polinucleares. Un ejemplo de esta versatilidad⁷⁰ son los complejos triplatino con ligandos puentes fosfuro, los cuales exhiben tres tipos de estructura:

- Arreglo cíclico triangular con tres ligandos fosforo puente^{70a-70f}
- Lineal^{70g-70i}
- Tipo correa^{70j-70k}

Estos clusters fosforo Pt₃ son usualmente ligados a través de puentes μ -PR₂. Aunque en la literatura existe un ejemplo de complejo que contiene tres puentes conectados a los centros de platino. En el caso de complejos con puentes μ -PR₂ se conoce que la reacción entre el complejo aniónico (NBu₄)₂[Pt₂(C₆F₅)₄(l-PPh₂)₂] y cis-[Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] da como resultado el compuesto (NBu₄)[Pt₃(l-PPh₂)₂(C₆F₅)₅] que contiene un fosforo puente μ -PR₃ y dos enlaces Pt-Pt. La formación de este cluster fue explicada como una consecuencia de la habilidad del compuesto cis -[Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] para actuar como un liberador de C₆F₅.

El grupo de Fornies⁷¹ reportó la síntesis de [Pt₃(bzq)(μ -PPh₂)₂(C₆F₅)₃] a partir de los compuestos [Pt(bzq)(l-PPh₂)₂] y de cis-[Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] en CH₂Cl₂. Este es un compuesto neutro tipo correa de triplatino, estabilizado por dos ligandos fosforo puente y dos enlaces Pt-Pt. La formación del cluster sintetizado [Pt₃(bzq)(μ -PPh₂)₂(C₆F₅)₃] implica un remarcable rearrreglo del ligando entre los dos centros de Pt. En la Figura N° 37 observamos a uno de los grupos fosforo que actúa como un clásico dador de 4 electrones mientras los otros fosforo donan 6 electrones al complejo a través de las interacciones P-Pt y la coordinación η^2 de uno de los grupo fenilo.

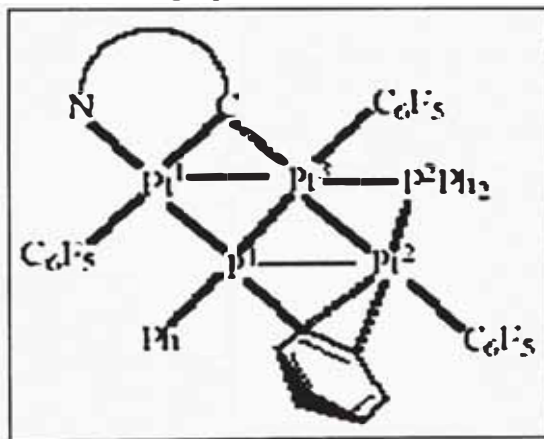


Figura N° 37: [Pt₃(bzq)(μ -PPh₂)₂(C₆F₅)₃]

Como consecuencia, el cluster [Pt₃(bzq)(μ -PPh₂)₂(C₆F₅)₃] tiene 44 electrones, lo que es coherente con la formación de los dos enlaces metal-metal entre los centros Pt(II). La estructura molecular del cluster se aprecia mejor en la Figura N° 38.

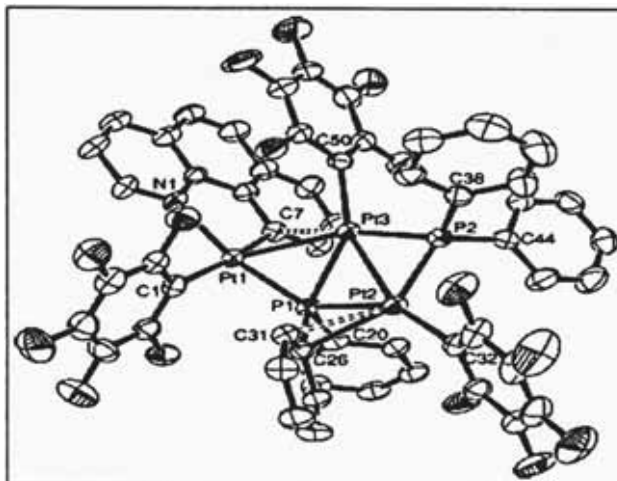
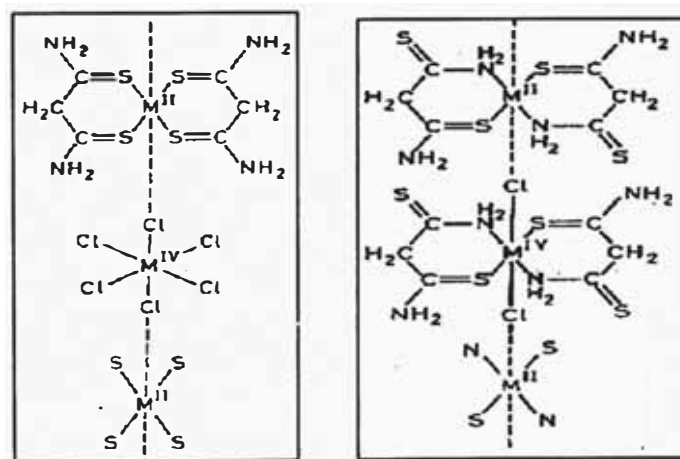


Figura N° 38: Estructura molecular del complejo $[Pt_3(bzq)(\mu-PPh_2)_2(C_6F_5)_3]$

Además de las fosfinas, se reportan otros ligandos con estructuras atípicas y con centros metálicos con diferentes estados de oxidación. Por ejemplo, Bret ⁷² ha reportado complejos 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 y $M=Pd, Pt$.

Figura N° 39 : Complejos de valencia mixta



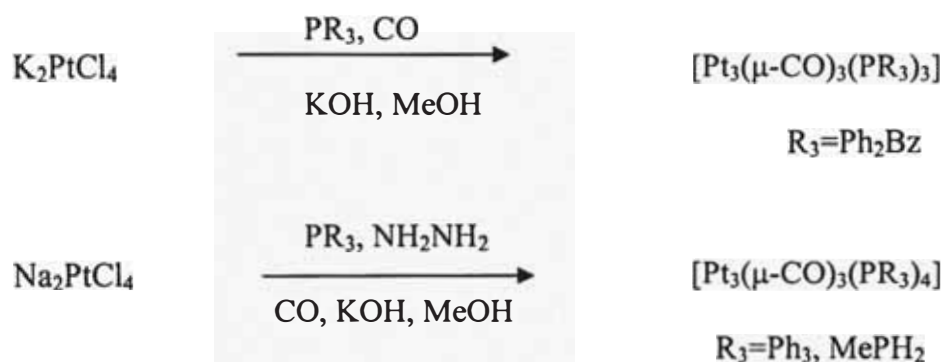
La estructura comúnmente reportada en los clusters de tres átomos metálicos es del tipo triangular⁷³. Por esta razón se describen en las siguiente páginas las características generales de los “clusters triangulares”

A) CLUSTER TRIANGULARES

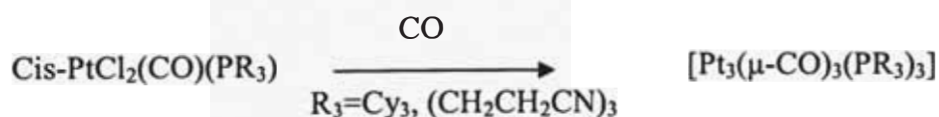
i. Síntesis de clusters triangulares

Los clusters metálicos⁷⁵ pueden ser sintetizados a partir de especies M^0 , M^I o M^{II} [$M = Pt, Pd, Ni$] unidos a ligandos fácilmente desplazables (buenos grupos salientes) y bajo ciertas condiciones de reacción. Por ejemplo los clusters triangulares pueden ser sintetizados a partir de complejos de M^{II} bajo condiciones reductoras o a partir de complejos monómeros de M^0 . El tipo de síntesis más comúnmente empleada en la formación de estos clusters es la síntesis reductiva^{75a}

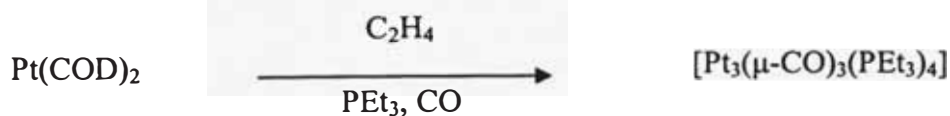
Los clusters de fosfina y carbonilo^{75b} han sido sintetizados a partir de la carbonilación de los complejos alquílicos del metal o bajo la reducción de compuestos tetracloro alcalino en atmósfera de CO y en presencia de ligandos fosfina:



Otro tipo de síntesis reductiva^{76c} son basadas en la reducción de complejos $[PtCl_2(CO)(PR_3)]$ con el borohidruro de sodio o de zinc en presencia de CO:



Los clusters triangulares también pueden ser sintetizados a partir de compuestos de Pt^0 , como por ejemplo:



ii. Consideraciones generales de la química de los compuestos clusters triangulares de platino

En las siguientes líneas se resumen algunas características generales de los clusters triangulares de platino reportadas⁷⁶ por Burrows y Míngos:

1. Los principales ligandos terminales encontrados en los clusters triangulares de platino son las fosfinas, los isocianuros y los carbonilos. Entre los ligandos puente más comunes tenemos a los carbonilos, nitrosilos, isocianuros, dióxido de sulfuro, fosfuros, haluros y los tiolatos. Esto significa que el ambiente estérico y electrónico puede ser modificado dentro de un amplio rango.

2. La disposición de los ligandos terminales y los ligandos puente dentro del plano triangular del metal deja a las dos caras del triángulo formado disponibles para la adición de interesantes sustratos.

3. Los clusters triangulares $[\text{Pt}_3(\mu\text{-X})_3(\text{PR}_3)_3]$ y $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_4]$, de 42 y 44 electrones respectivamente, tienen orbitales metálicos vacíos en la región de los orbitales de frontera los cuales hacen posible acomodar electrones adicionales dentro de ellos. Estos clusters tienen dos orbitales muy cercanos disponibles, los cuales caen perpendicularmente dentro el plano. Los electrones donados a estos orbitales, proceden de los pares solitarios de los ligandos puentes o los terminales, también pueden contribuir con el incremento en la carga negativa sobre el cluster.

4. La disponibilidad de estos orbitales hace factible la química de sustitución de los clusters de 42 electrones, debido a que la energía de activación para la formación de cluster intermediario de 44 electrones es menor. Esto permite el intercambio de fosfinas y ligandos puente a temperatura ambiente.

5. La disponibilidad de los orbitales llenos o vacíos en a región frontera confiere carácter anfotérico a los clusters triangulares.

A continuación se describirán algunos ejemplos de clusters triangulares de platino, paladio y níquel.

iii. Clusters triangulares de platino

Los clusters triplatino con ligandos hidruro han demostrado que la acidez de los hidruros puede incrementarse en muchos ordenes de magnitud cuando el metal es oxidado,

y como consecuencia, la transferencia electrónica en presencia de una base adecuada es seguida por desprotonación⁷⁷. Contrariamente a lo que ocurre en una simple reacción de desprotonación, se produce la remoción de electrones en el enlace M-H, constituyendo un procedimiento útil para la generación del sitio vacante. Leoni⁷⁸ confirmó este proceso en la reacción de $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ con el hidruro complejo de platino (II) dinuclear $[\text{Pt}(\mu\text{-PBu}'_2)(\text{H})(\text{PBu}'_2\text{H})]_2$, en presencia de NEt_3 para dar los cationes: $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PBu}'_2)_2(\text{H})(\text{PBu}'_2\text{H})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PBu}'_2)(\mu\text{-H})(\text{PBu}'_2\text{H})_3(\text{H})]\text{PF}_6$. Por reacción del $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{H})]$ (1) y CO, MeCN, o etileno se producen los siguientes cluster triangulares: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ (2), $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (3), o $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{-PF}_6$ (4).

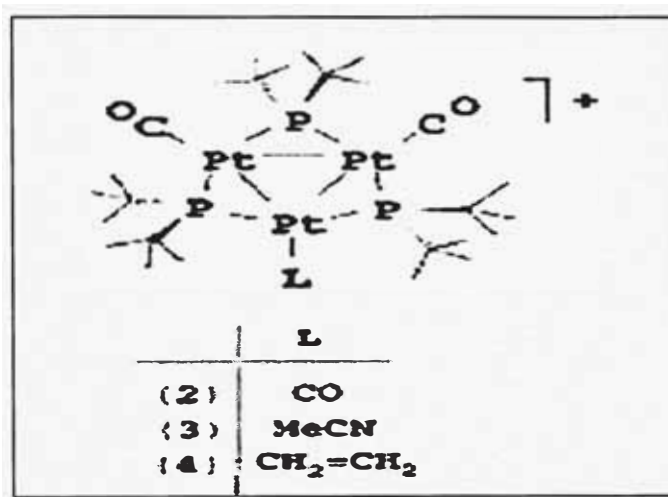
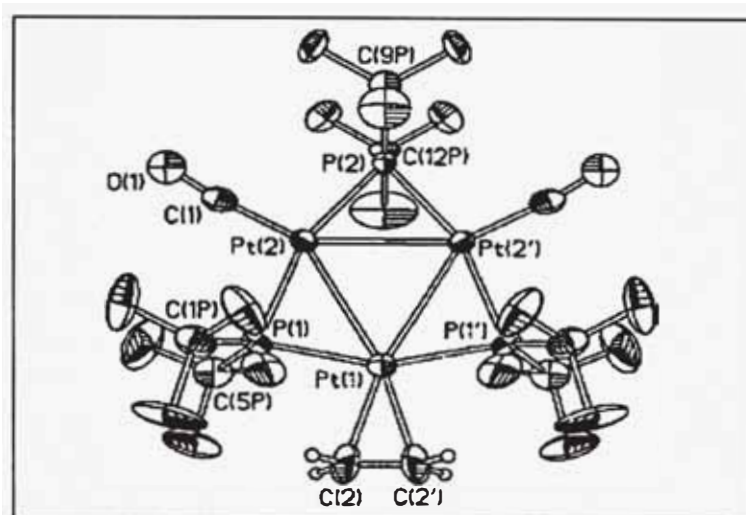


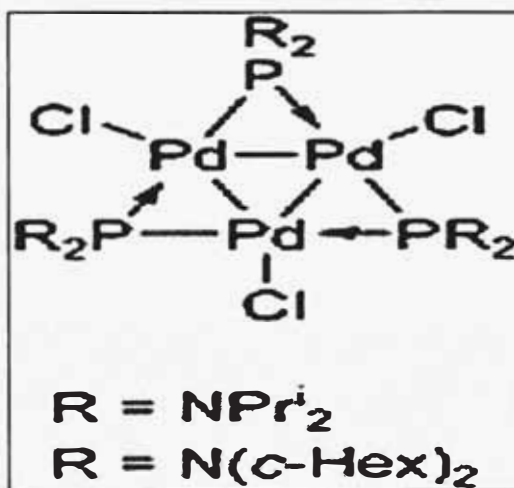
Figura N° 40: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ (2), $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (3), o $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{-PF}_6$ (4).

Leoni⁷⁸ reportó la formación de los compuestos mostrados en la Figura N° 41 a partir del compuesto $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2(\text{H})]$ como consecuencia de la oxidación del ligando hidruro a H^+ el cual es removido por la base añadida y por la adición de un nuevo ligando neutro al catión insaturado $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_2]^+$. Los productos de reacción (2), (3) y (4) y el compuesto de partida (1) tienen 44 electrones. En todos los casos cada uno de los metales presentan los siguientes estados de oxidación $\text{Pt}^{\text{I}} \text{Pt}^{\text{I}} \text{Pt}^{\text{III}}$ en este orden de presentación. En la Figura N° 42 se observa el compuesto (2).

Figura N° 41: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}'_2)_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

i. Clusters triangulares de paladio

Las características generales de los cluster triangulares de paladio son algunas veces menos predecibles que sus análogos de platino^{76b}. Sin embargo, hay muchos ejemplos de rutas de síntesis de estos clusters. Entre los ejemplos reportados en la literatura, encontramos clusters con diferentes NAE. Se han reportado clusters de 42 electrones, como por ejemplo el cluster $[\text{PdCl}\{\text{P}(\text{NPr}^i_2)_2\}]_3$ formado a partir de varios compuestos de la forma $\{\text{P}(\text{NPr}^i_2)_2\}$ ^{76c}

Figura N° 42: Estructura del complejo $[\text{PdCl}\{\text{P}(\text{NPr}^i_2)_2\}]_3$

ii. Cluster triangulares de Níquel

Los clusters triangulares de níquel han sido formados principalmente en presencia de ligandos que estabilicen la estructura⁷⁹. Uno de estos ligandos es el el ligando dppa, el cual puede coordinarse como ligando monodentado, como ligando puente o como ligando quelante. El grupo de Simón-Manso⁸⁰ ha sintetizado complejos triangulares de níquel, $\text{Ni}_3(\mu_2\text{-dppa})_3(\mu_3\text{-I})_2$ y $[\text{Ni}_3(\mu_2\text{-dppa})_3(\mu_3\text{-I})_2]\text{PF}_6\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, los cuales son utilizados como electrocatalizadores. También se evaluó electroquímicamente el impacto de sustituir un ligando dppm por un ligando dppa sobre la estructura electrónica de los clusters, encontrándose mayor estabilidad termodinámica en los clusters dppa respecto al cluster análogo dppm. Los potenciales más positivos de reducción para la reducción del cluster puente dppa comparado al análogo dppm, refleja cuantitativamente el incremento del carácter aceptor π del bis(difenilfosfina)amina (dppa) respecto al (difenilfosfina)metano (dppm). El cluster $[\text{Ni}_3(\mu_2\text{-dppa})_3(\mu_3\text{-I})_2]\text{PF}_6\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ es un cluster de 51 electrones.

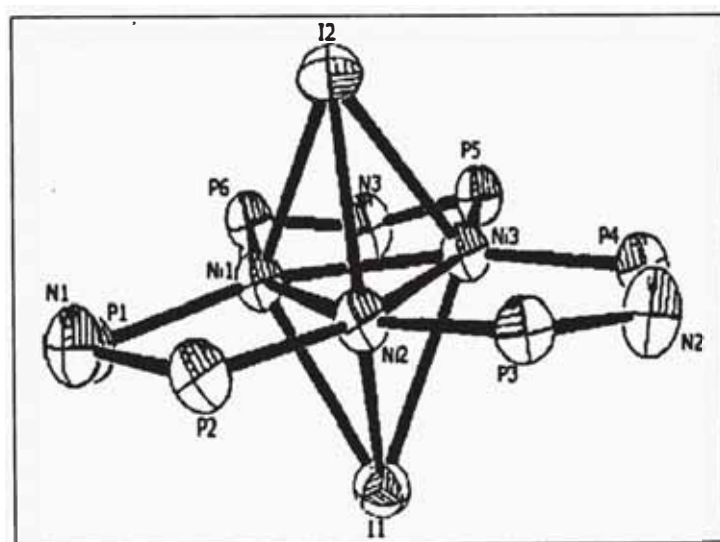


Figura N° 43: $[\text{Ni}_3(\mu_2\text{-dppa})_3(\mu_3\text{-I})_2]\text{PF}_6\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

3. CLUSTERS DE CUATRO CENTROS METÁLICOS HOMONUCLEARES

Dentro de la química de los clusters de cuatro centros metálicos, encontramos diferentes tipos de ligandos, que van desde los hidruros, las fosfinas y otros ligandos orgánicos.

La familia de los compuestos de paladio más importante para la catálisis homogénea y heterogénea son los hidruros, especialmente en lo que respecta a reacciones de hidrogenación de alquenos y alquinos, aunque la elucidación de todas las especies involucradas en un proceso de catálisis es una tarea muy difícil.

En 1989, Kirss y Eisenberg⁸¹ reportaron la preparación del material púrpura, el cual cataliza la hidrogenación del estireno. Ellos no pudieron establecer la estructura ni la fórmula para su catalizador, pero dieron la información de este compuesto como Pd(dppm)Hx donde x no podía ser definido. Posteriormente se identificó que el compuesto era el $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2]^{2+}$. Desde que este catalizador fue descubierto y caracterizado, nuevos compuestos como el $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2]^{2+}$ y el $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2]^+$ han sido sintetizados y sus propiedades han sido estudiadas.

Evrard y sus colaboradores⁸² encontraron el dímero $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})]^+$. Este es un nuevo complejo de 56 electrones que presenta cierta simetría estructural. También se investigó las propiedades catalíticas de este compuesto cluster^{82b} en la hidrogenación homogénea del fenilacetileno, el difeniletino y el fenil-1-propino en función de la temperatura, la presión, el solvente, los sustratos, la concentración del cluster y los contraiones. Como resultado, se demostró que el $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2]^{2+}$ es un catalizador que exhibe una buena actividad a 1 atm de H_2 y 20 °C para la hidrogenación de alquinos y alquenos.

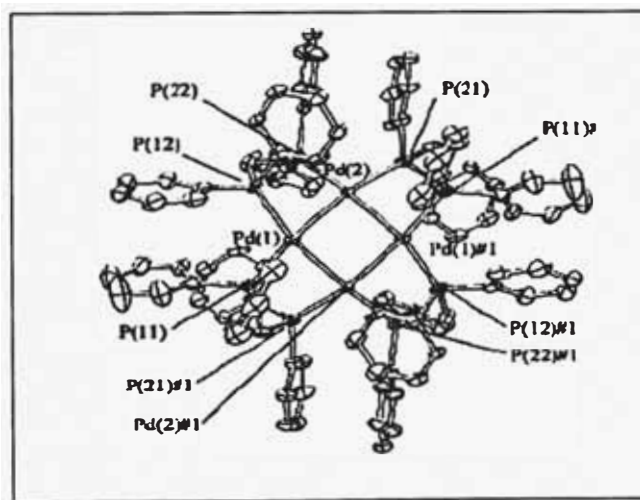


Figura N° 44: $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H})_2^{2+}$

De acuerdo a la Tabla 3, y según el Banco de Datos de Cambridge⁸² todas las especies de Pd₄ sin ligandos puente, exhiben una estructura tetraédrica o mariposa. Todos los complejos Pd₄ con ligando fosfina exhiben una estructura rectangular. Sin duda el ligando dppm juega un papel importante en la elección de la estructura del centro de Pd₄.

TABLA 3: Estructura de fragmentos M₄

FORMULA	ESTRUCTURA	N de e de valencia	Distancia Pd-Pd (Å)
Pd ₄ (dppm) ₄ (H) ⁻	Empaquetamiento cuadrado	56	2,743
Pd ₄ (dppm) ₄ (H) ₂	Rectangular Flexional	56	-
Pd ₄ (PPh ₂ Me) ₄ (CO) ₅	Mariposa	58	2,75 2,748 3,365
Pd ₄ (PPh ₃) ₄ (CO) ₅	mariposa	58	2,753 2,748 2,767 3,209
Pd ₄ (dppm) ₄ (S)	Rectangular o dímero puente	58	2,675 3,030
Pd ₄ (dppm) ₂ (dppa) ₂ (Cl) ₂ ²⁻	Rectangular o dímero puente	60	3,722 2,6055
Pd ₄ (dppm) ₄ (Cl) ₂ ²⁻	Rectangular o dímero puente	60	2,611 3,717
Pd ₄ (dppm) ₄ (Cl) ₂ ²⁻		60	2,590 3,818
Pd ₄ (dppm) ₄ (Cl) ₂ ²⁻		60	

Los ligandos puente juegan un papel importante en la química de los clusters de cuatro átomos metálicos. Tarltlon⁸³ reportó el compuesto tetranuclear [Pd₄(μ-S)(μ-SO₂)₂(CO)(PBz₃)₄] producto de la reacción entre [Pd₂(μ-dba)(SO₂)(PBz₃)₂] y COS. En esta reacción el COS reacciona disociativamente separando el CO y el S como ligandos independientes. Una característica interesante de este cluster es que el conteo de electrones da 58, que no es consistente con el PSEPT, el cual predice un total de 60 electrones para clusters tetraédricos. Consecuentemente, este compuesto puede ser considerado como un cluster pobre en electrones el cual reaccionará rápidamente con ligandos dadores de dos electrones. Esta estructura tiene a cada átomo de paladio enlazado a un ligando fosfina terminal. También hay dos ligandos puentes SO₂, un CO terminal y un átomo de S puente

entre los tres paladios. A pesar de esto, la adición de ligandos isocianuros no permite una simple reacción de adición al cluster a fin de incrementar el número de electrones, por el contrario se produce una reacción de sustitución y se forma un nuevo cluster insaturado, el $[\text{Pd}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)_2(\text{CNR})\text{-(PBz}_3)_4]$ de 58 electrones.

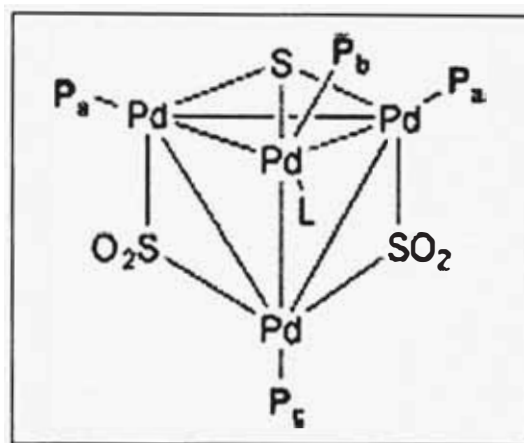


Figura N° 45: $[\text{Pd}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)_2(\text{CO})\text{-(PBz}_3)_4]$

4. CLUSTERS DE SEIS CENTROS METÁLICOS HOMONUCLEARES

Los complejos di y trinucleares han sido reportados como materiales de partida para complejos clusters de alta nuclearidad.⁸⁴ Una ruta de síntesis ideal para complejos polinucleares con enlace metal-metal ha sido la reacción de inserción de fragmentos metálicos en el enlace metal-metal.

Existen publicaciones⁸⁵ donde un fragmento metálico d^{10} de la serie de transición puede ser insertado dentro de un enlace M^I-M^I de complejos dinucleares ($M = \text{Pt}$ y Rh) para formar complejos heterotrinucleares. Por ejemplo: $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2\text{-(CNMes)}_2]_2^+$, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-HgCl}_2)\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2]$, y $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{l-CO})(\text{l-dppm})_2]^+$ han sido sintetizados por la reacción de inserción de los compuestos $\text{Pd}(\text{CNMes})_2$, HgCl_2 , y $[\text{AuPPh}_3]^+$ dentro de los complejos de Pt_2 and Rh_2 .

Ohashi y colaboradores⁸⁶ han reportado que a partir del 2,6-dimetilfenilisocianuro, el fragmento $\text{Pd}(\text{CNXyl})_2$ derivado del $[\text{Pd}(\text{CNXyl})_2]_3$ ($\text{Xyl} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) es insertado dentro el enlace $\text{Pd}^I\text{-Pd}^I$ del complejo dicatiónico $[\text{Pd}_2(\text{CNXyl})_6][\text{PF}_6]_2$

produciendo el complejo trinuclear lineal $[\text{Pd}_3(\text{CNXyl})_8][\text{PF}_6]_2$ y también un complejo dicatiónico hexanuclear de paladio $[\text{Pd}_6(\text{CNXyl})_{12}][\text{PF}_6]_2$.

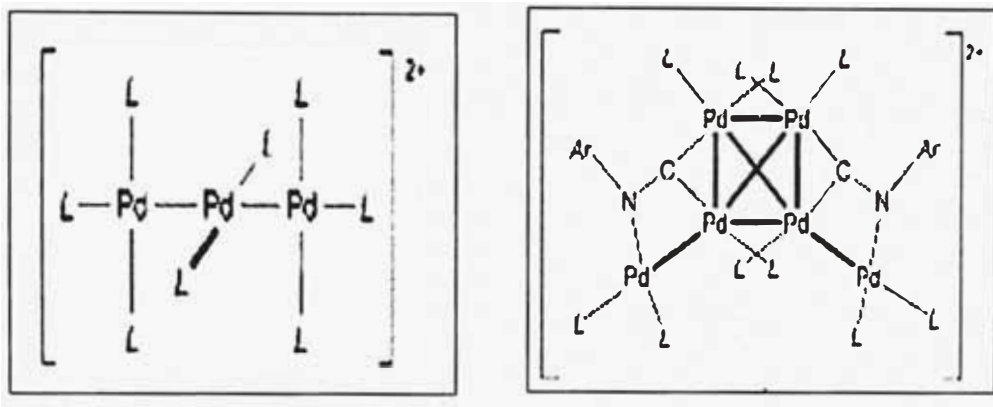


Figura N° 46: $[\text{Pd}_3(\text{CNXyl})_8][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Pd}_6(\text{CNXyl})_{12}][\text{PF}_6]_2$

El compuesto $[\text{Pd}_3(\text{CNXyl})_8][\text{PF}_6]_2$ es un cluster de 44 electrones⁸⁶ consiste de tres centros de 16 electrones y el orden de enlace de acuerdo a la regla NAE es uno. El átomo interno de paladio está localizado en un centro de inversión donde el ángulo Pd- Pd- Pd es 180° , perfectamente lineal. Cada átomo de paladio posee una geometría cuadrado plana, los átomos de paladio exteriores están rodeados por dos ligandos isocianuros en posición trans.

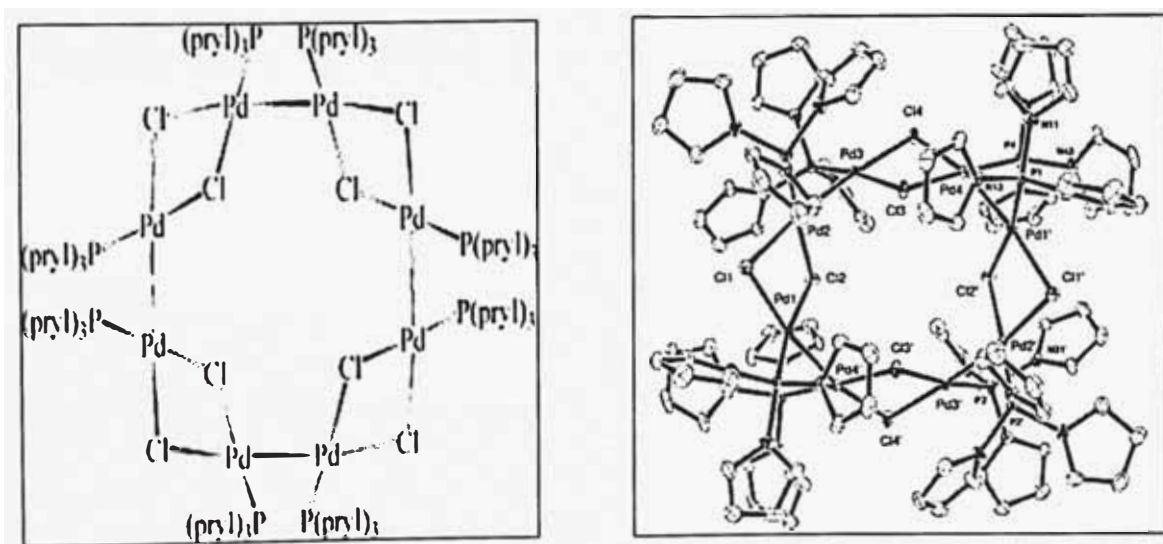
El complejo hexanuclear es relativamente estable en el aire en estado sólido. Los cuatro átomos de paladio internos forman un cuadrado, y dos de ellos están enlazados a los dos átomos de paladio externos. Los ligandos isocianuro $\mu^3\text{-NC}$ coordinan a los 6 paladios y actúan como dadores de cuatro electrones. Consecuentemente el complejo es coordinativamente saturado de 86 electrones, con 6 centros de Pd y tiene 16 electrones y el orden de enlace Pd-Pd de es $5/8$. Este es el primer ejemplo de cluster de paladio donde el ligando isocianuro actúa como μ^3 , existen ejemplos previos de clusters de otros metales donde el isocianuro actúa como μ^3 , como en el cluster de rutenio, $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-PPhCH}_2\text{PPh}_2)(\mu^3\text{-CNCy})(\text{CNCy})_2$, el cluster de platino, el $\text{Pt}_7(\text{CNXyl})_{12}$, el cluster de níquel, $\text{Ni}_4(\text{CNtBu})_7$ y el cluster de osmio, el $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(\text{I}^3\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{Me-p})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-p})$.

Se han sintetizado⁸⁷ nuevos complejos de paladio (I) de carbonil y carboxilato ligados de composición $(\text{Pd}(\text{CO})(\text{OCOR}))_n$ (donde n es un fragmento lineal o ramificado), lo que ha permitido investigar la influencia del ligando en la estructura de los complejos. La presencia de fragmentos alquílicos “bulky” en el ligando carboxilato incrementa la nuclearidad del cluster comparado con el cluster análogo de carbonil acetato.

5. CLUSTERS DE OCHO CENTROS METALICOS HOMONUCLEARES

Los ligandos fosfina son ampliamente usados⁸⁸⁻⁹⁰ en química de coordinación, química organometálica, catálisis homogénea y en el estudio de las propiedades dadoras aceptoras. Angurell⁸⁸ ha trabajado con el ligando pirrolofosfina, el cual pese a que demuestra un gran carácter π' -aceptor no ha sido muy estudiado. En efecto el carácter ácido del $\text{P}(\text{pyrl})_3$ es comparable en fuerza al PF_3 , desde el punto de vista del estudio de la densidad funcional, aunque los estudios experimentales revelan que sólo tiene dos tercios de carácter π que el compuesto $\text{P}(\text{OR})_3$. En la síntesis de los compuestos fosfina paladio (0) se utiliza la sustitución del dba(dibenzilidienoacetona) de los complejos dba de paladio por fosfinas. Angurell⁸⁸ basado en esta estrategia de síntesis, empleó la sustitución del ligando COD del compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{COD-MeO})]_2$ por $\text{P}(\text{pyrl})_3$ en solución de CH_2Cl_2 . Como resultado se obtuvo la presencia de cristales rojo oscuro de $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{\text{P}(\text{pyrl})_3\}]_8$, el cual es un complejo ciclo-octanuclear en el cual cuatro unidades $\text{Pd}_2\{\text{P}(\text{pyrl})_3\}_2$ de paladio (I), que no tienen molécula o átomo puente se unen por átomos de cloro.

Figura N° 47: $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{\text{P}(\text{pyrl})_3\}]_8$



6. CLUSTERS DE NUEVE CENTROS METÁLICOS HOMONUCLEARES

Los compuestos cluster metálicos nonanucleares no son muy frecuentes, a pesar de que existe en la bibliografía muchos complejos con nueve átomos metálicos con diferentes moléculas puentes y diferentes topologías.^{89b} Sin embargo el grupo de Salameh⁸⁹ ha reportado la síntesis y caracterización del compuesto cluster nonanuclear $[\text{Ni}_9\text{-L}''_8(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cuya principal característica estructural es la presencia de cluster centro simétrico construido a partir de los nueve átomos de níquel, ocho ligandos L'', seis grupos hidroxilo, cuatro moléculas de amoníaco y ocho moléculas de agua. De acuerdo a la Figura 48 el átomo de níquel colocado en el centro el cluster es un centro de inversión, y es octaédricamente coordinado por los átomos de nitrógeno en la posición 2 de los seis diferentes ligandos L''. En cada lado de este átomo se encuentra un subcluster $\text{Ni}_4(\text{OH})_3$. Los átomos de níquel y oxígeno dentro de este subcluster forman una estructura tipo cubano sin uno de los vértices. Los seis ligandos orgánicos coordinados al átomo metálico central se unen a este subcluster tipo cubano (3 ligandos a cada lado) y actúa como triple enlace a través de los átomos de nitrógeno. Un ligando adicional triazolopirimidina está presente sobre cada lado del cluster sirviendo como puentes entre los átomos de Ni externos a través de los dos átomos de nitrógeno del anillo triazol. Los ambientes de coordinación de los tres átomos externos son completados por dos moléculas de agua o de amoníaco.

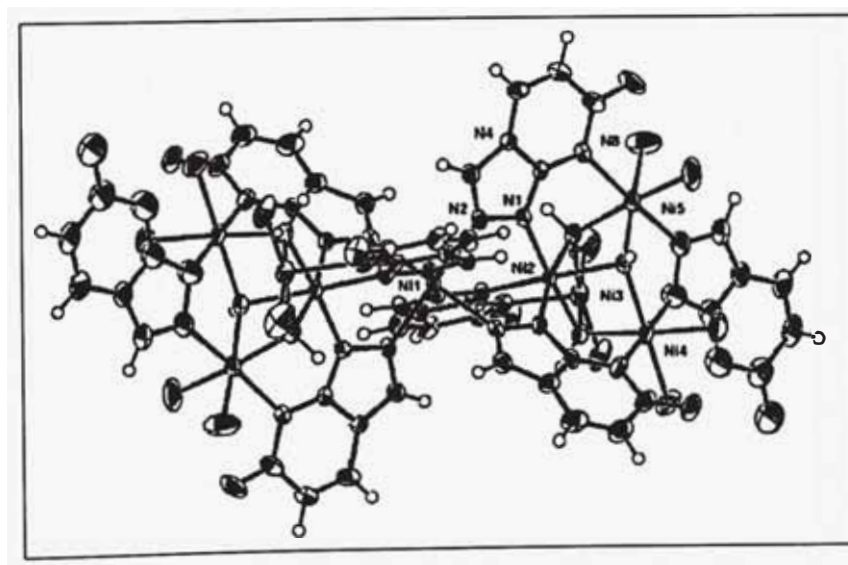


Figura N° 48: $[\text{Ni}_9\text{-L}''_8(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

6. CLUSTERS DE DOCE CENTROS HOMONUCLEARES

Los haluros de paladio y sus derivados constituyen una amplia clase de compuestos originalmente utilizados para reacciones catalizadas por paladio^{90a}. La mayoría de los haluro complejos de paladio poseen entre dos y cuatro átomos metálico. Además los haluro compuestos de alta nuclearidad que han sido reportados presentan átomos de haluro terminal y/o doblemente puentes μ^2 -X y contienen menos de ocho átomos metálicos^{90b}. La coordinación μ^3 -X entre los compuestos homonucleares de paladio es inusual; sin embargo, se ha reportado clusters triangulares de 48 electrones que están soportados por ligandos bidentados como dpmm o dpam con coordinación μ^3 -X . Mednikov⁹¹ ha sido el primero en reportar un cluster de alta nuclearidad con ligandos puentes del tipo μ^3 -X.

Mednikov⁹¹ encontró el compuesto cluster monocatiónico $[\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-I})_2(\mu_4\text{-I})_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PEt}_3)_6]^+$ durante su investigación de los clústeres de carbonil-fosfina de talio-paladio. Este complejo dodecanuclear presenta una geometría molecular D_3 . Su centro de 12 átomos metálicos pueden ser considerado como un octaedro distorsionado, que está triangularmente cortado por seis Pd, cada uno de estos átomos de paladio está conectado a un ligando PEt_3 .

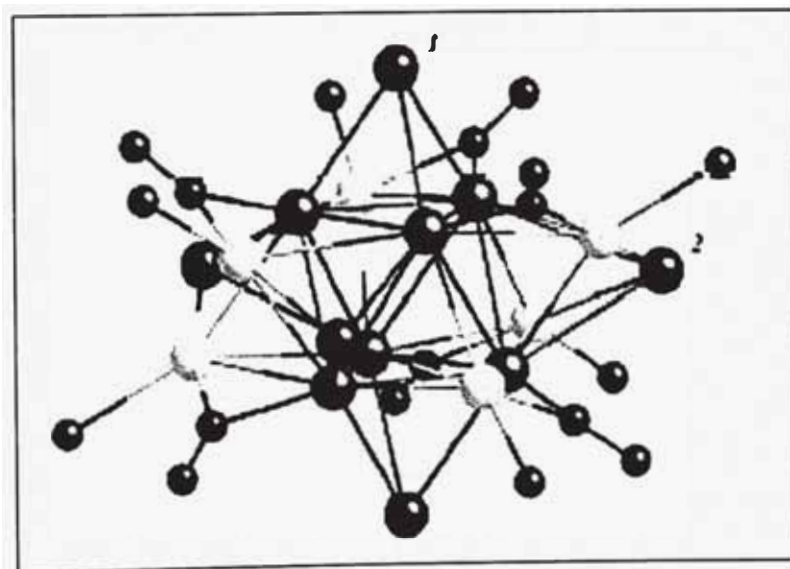


Figura N° 49: $[\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-I})_2(\mu_4\text{-I})_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PEt}_3)_6]^+$

7. CLUSTERS DE CENTROS METÁLICOS HETERONUCLEARES

Recientemente, se han reportado cluster Ni/Pt de 41 y 56 átomos metálicos. Se trata de los compuestos $[\text{H}_{6-n}\text{Ni}_{24}\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{46}]^{n-}$ ($n= 5, 6$) y el $[\text{Ni}_{24}(\text{Ni}_{12-x}\text{Pt}_x)\text{Pt}_{20}(\text{CO})_{56}]^{6-}$ ($x = 4$). Ambos son complejos aniónico de carbonilo producidos de la reacción de condensación entre cluster preformados de Ni–Pt y cluster carbonílicos de Pt.⁹²

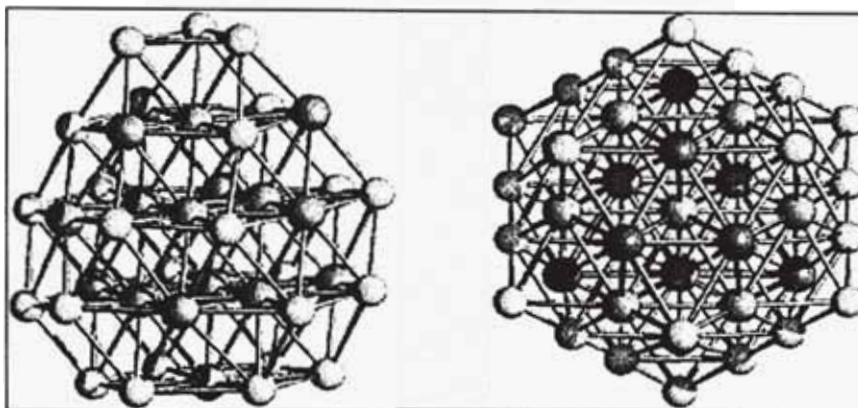


Figura N° 50: $[\text{Ni}_{24}(\text{Ni}_{12-x}\text{Pt}_x)\text{Pt}_{20}(\text{CO})_{56}]^{6-}$ ($x = 4$)

Se conocen cluster de Pt con diferentes metales tales como Cadmio, Plata Oro.⁹³ Un ejemplo de los clusters de platino con talio reportados es el $[\text{PtCd}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]_n$, producto de la reacción de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ con $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en relación 1:1 molar. El cluster decanuclear de platino-cadmio $[\text{Pt}_4\text{Cd}_6(\text{C}\equiv\text{CPh})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]$ es un coproducto de la reacción, Los análisis de rayos X han demostrado que esta estructura está compuesta de un gran catión hexanuclear $[\text{Cd}_6(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$ y cuatro aniones $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]^{2-}$ unidos por interacciones $\text{Pt}\cdots\text{Cd}$ e interacciones acetiluro $\pi\cdots\text{Cd}$.

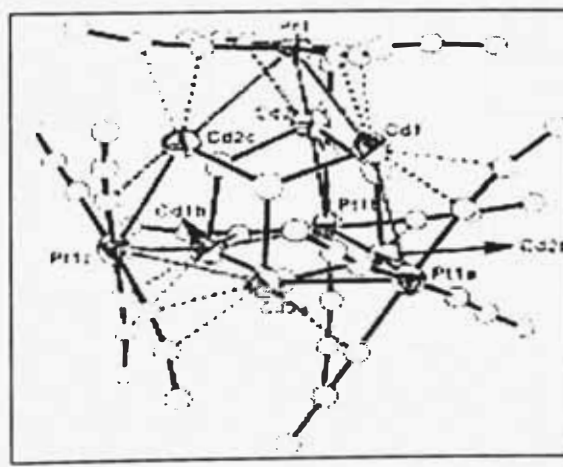
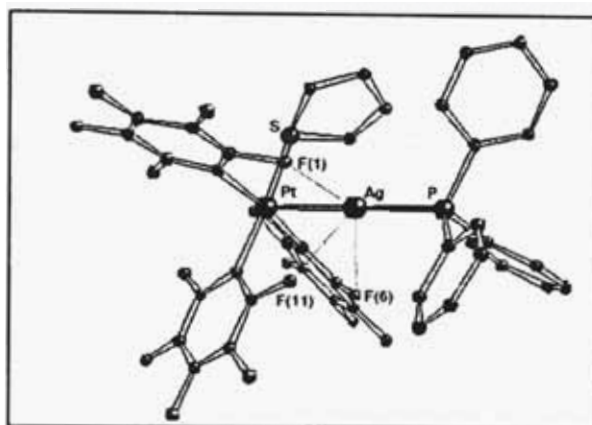


Figura N° 51: $[\text{Pt}_4\text{Cd}_6(\text{C}\equiv\text{CPh})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]$

Fornies⁹⁴ desarrolló una amplia investigación en los complejos con enlace Pt-Ag. Fornies ha sintetizado el complejo alquinico $[\text{Pt}_2\text{Ag}_8 (\text{C}=\text{Cbu})_8 (\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2]$ La estructura de este complejo dinuclear, que se muestra en la Figura N° 52 indica que el ión 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 sustrato de platino solo actúa como dador al átomo de plata.



Figura

N°52 : Complejo de Pt-Ag

Se han reportado⁹⁵ la estructura de tres nuevos complejos clusters que contienen 11 metales Pt-Au-Cu. Estos compuestos presentan unidades de Cu tetraédricas. Una de estas estructuras es la del complejo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6(\text{Cu}_4\text{Cl}_3\text{PPh}_3)](\text{NO}_3)$. Los análisis realizados demuestran que tiene un centro metálico de Pt que está unido a un ligando PPh_3 , seis unidades AuPPh_3 y una unidad $\text{Cu}_4\text{Cl}_3\text{PPh}_3$. Las seis unidades AuPPh_3 están divididas en dos capas, mientras que las unidades de cobre forman un tetraedro distorsionado. Tres ligandos puente $\mu^2\text{-Cl}$ están unidos a los átomos de cobre. Las distancias Pt-Au están en el rango de 2.703 a 2.783, las distancias Pt-Cu están en el rango 2,688-2,691 Å, mientras que la distancia Pt-P es 2,34 Å.

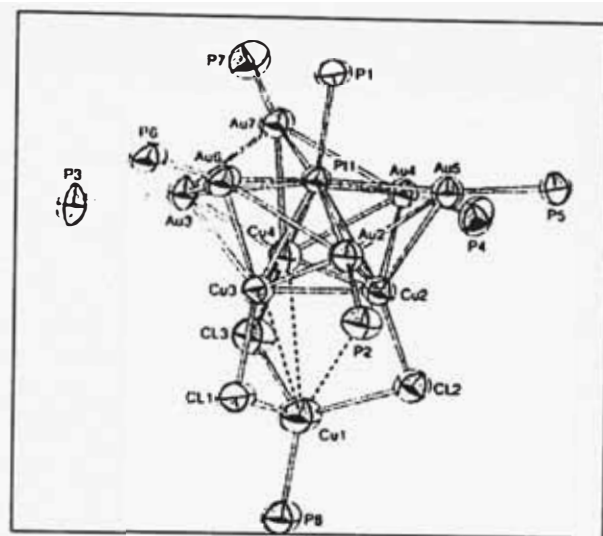
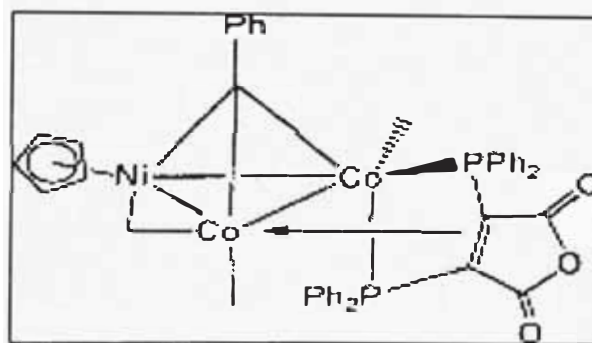


Figura N°53 : Complejo Pt-Au-Cu

Bott⁹⁶ estudió la conversión del cluster mixto Ni-Co, $\text{PhCCO}_2\text{Ni}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-bma})\text{Cp}$ a un compuesto mononuclear, por sustitución del CO con el ligando bma.

Figura N° 54: $\text{PhCCO}_2\text{Ni}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-bma})\text{Cp}$

Yamamoto⁹⁷ reportó un cluster mixto de Pt-Hg, el $[\text{HgPt}_6(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_{12}]$. Según estudios de DRX, los 6 átomos de platino definen un prisma trigonal y el mercurio ocupa el pseudo centro.

King⁹⁸ ha sintetizado dos clusters de 11 vértices de Rodio-Níquel: $[\text{Rh}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_{21}]^{3-}$, $[\text{RhNi}_{10}(\text{CO})_{19}]^{3-}$ y un cluster de 9 vértices $[\text{Rh}_3\text{Ni}_6(\text{CO})_{17}]^{3-}$. Los clusters $[\text{RhNi}_{10}(\text{CO})_{19}]^{3-}$ y $[\text{Rh}_3\text{Ni}_6(\text{CO})_{17}]^{3-}$ son derivados de un poliedro isocloso de 10 vértices.

Otros cluster mixtos de níquel, paladio y platino con selenio y telurio han sido sintetizados y caracterizados por Matsumoto⁹⁹. Estos compuestos son $[\text{Pd}_3\text{Se}_2(\text{dppe})_3][\text{PF}_6]_2$, $[\text{Pt}_3\text{Se}_2(\text{dppe})_3][\text{BPh}_4]_2$, $[\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppe})_3][\text{BPh}_4]_2$, $[\text{Pd}_3\text{Te}_2(\text{dppe})_3][\text{BPh}_4]_2$ y $[\text{Pt}_3\text{Te}_2(\text{dppe})_3][\text{BPh}_4]_2$.

CAPITULO V:

APLICACIONES DE LOS CLUSTERS

DE

NIQUEL, PALADIO Y PLATINO

4. INTRODUCCIÓN

Los clusters moleculares, formados por dos o más átomos metálicos enlazados entre si han cobrado un gran interés debido a sus aplicaciones potenciales como catalizadores, limitadores ópticos, agentes de contraste o como componentes de materiales con propiedades eléctricas y/o magnéticas¹⁰⁴. Estas aplicaciones pueden ser exclusivas para determinado tamaño y tipo de átomos metálicos involucrados, el tamaño del cluster, los ligandos coordinados a los metales. En el grupo 10, la principal aplicación está relacionada

con la capacidad catalítica ¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ pero también existen otras aplicaciones que se relacionan directamente con las propiedades fisicoquímicas de los clusters.

D) CATÁLISIS

Por la característica actividad catalítica de los átomos del grupo 10, se han investigado los cluster de este grupo a fin de evaluar sus propiedades catalíticas. Los clusters polinucleares también han sido investigados y han mostrado aplicaciones en catálisis heterogénea. ¹⁰⁵

Se han reportado algunos clusters que han demostrado propiedades como soporte catalítico^{106a}, otros son muy importantes como precursores catalíticos en reacciones de hidrogenación^{106b}, carbonilación, hidrosililación^{106c}, en catálisis homogénea y heterogénea. Sin embargo, hay muchos que no presentan propiedades catalíticas¹⁰⁷.

La presencia de tres o más átomos metálicos, permite que la activación del sustrato pueda tener más de un átomo metálico. Tal modo de activación no es posible con complejos mononucleares, por lo que los clusters pueden ser catalizadores de reacciones en solución enmarcados en la catálisis heterogénea.

Los clusters triangulares de níquel estabilizados con ligandos dppm están siendo utilizados como electrocatalizadores. El grupo de Simón-Manso¹⁶ ha sintetizado complejos triangulares de níquel que son electrocatalizadores en la reducción de CO₂^{106d}. La activación del enlace C-X (X es un halógeno) puede ser catalizada por una reacción electroquímicamente inducida de clusters de Pd con ligando dppm como el [Pd₃(dppm)₃(CO)]²⁺ ^{106e}. Este cluster ha demostrado propiedades catalíticas para la fluorinación y alcoholisis de los cloruros de acilo.

Catálisis con clusters carbonílicos de platino

Los clusters carbonílicos pueden tener un potencial como catalizador bajo ciertas condiciones. Ciertos clusters carbonílicos pueden ser instauradamente coordinados debido a la fácil pérdida de ligandos o sus características electrónicas intrínsecas. La presencia de tres o mas átomos metálicos origina que la activación del sustrato pueda ocurrir por más de un átomo metálico. A diferencia de los complejos metálicos mononucleares donde un modo de activación no es posible, los clusters pueden catalizar reacciones dentro del dominio de la catálisis heterogenea.

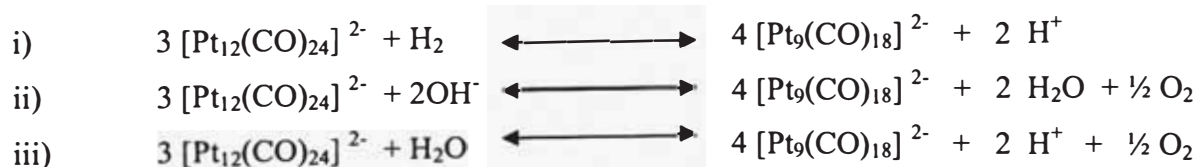
Los clusters carbonílicos fueron estudiados con el propósito de demostrar actividad catalítica o relevancia en reacciones homogéneas de hidrogenación del CO, posterior a la inminente crisis del petróleo en los años setenta, provocó un interés en el carbón como fuente para químicos. Aparecieron nuevas tecnologías para la gasificación del carbon para la producción del gas de síntesis (CO + H₂) y la conversión del gas de síntesis en una mezcla de hidrocarburos con catalizadores heterogéneos Fischer-Tropsch . Los primeros ejemplos de clusters utilizados como catalizador , fueron Os₃(CO)₁₂ e Ir₄(CO)₁₂ en la hidrogenación homogénea del CO en la producción de metano.

Bhaduri señala que las reacciones donde identifica un gran potencial catalítico para los clusters son:

La primera reacción es la reducción selectiva de una sustancia dada por adición de electrones y protones, la cual cobra mayor importancia reacción en los sistemas biológicos. Un catalizador homogéneo que usa dihidrógeno como fuente de electrones y protones, evitando la sobre-reducción puede tener un gran potencial en las reacciones catalíticas que involucren biomoléculas.

Otra reacción que cobra importancia es la catálisis asimétrica. Si los clusters carbonílicos, colocados en un ambiente quiral dentro de un soporte sólido pudieran actuar como precursores para catalizadores de hidrogenación heterogénea asimétrica, permitiría la creación de una gran cantidad de potenciales catalizadores con diferentes combinaciones de metales, nuclearidades y ambientes quirales.

Los clusters carbonílicos de platino [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n=1,2,3,4,5,6 y 10) llevan a cabo una amplia variedad de reacciones redox. En tales reacciones, la nuclearidad disminuye en el caso de la reducción y aumenta en el caso de la oxidación. Ejemplo de ello, son las reacciones con dihidrógeno, hidróxido agua, las que se muestran a continuación:



Para que los clusters de platino actúen como catalizadores redox deben cumplir dos requisitos. Primero, el sustrato oxidado o deberá ser sometido a reducción por electrones donadores ((HO⁻, H₂O, o H₂) en ausencia del catalizador. Segundo, la oxidación del cluster deberá ser limpia, es decir, no debe observarse descomposición espectroscópica del cluster.

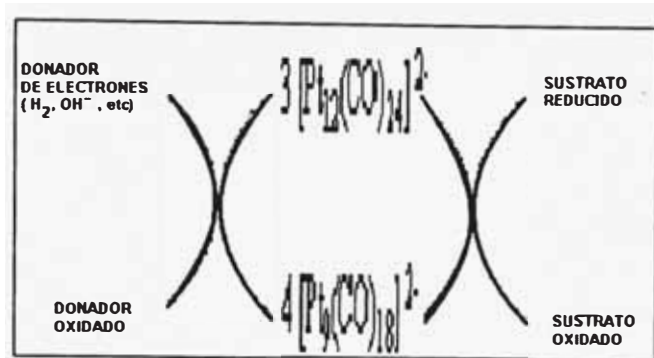


Figura N° 55: Ciclo catalítico para la reducción de sustrato oxidado por dihidrógeno o hidróxido

II) APLICACIÓN EN FUNCION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICA DE LOS CLUSTERS

- i. Potenciales de ionización, afinidades electrónicas, el desarrollo de estructura de bandas¹⁰⁸

El potencial de ionización es la propiedad física más relevante en química. Los potenciales de ionización proveen medidas directas de la cantidad de energía requerida para quitar un electrón de un compuesto además son una medida de la habilidad de los compuestos para donar electrones en la reacción química. Para los metales en un cluster, ésta propiedad varía dramáticamente con el tamaño del cluster, hay una variación de 3 eV y más. Este patrón sugiere que los átomos metálicos de cluster pequeños tienen propiedades químicas y electrónicas diferentes. Esto ha sido verificado experimentalmente por Zheng¹⁰⁹

La transferencia electrónica seguida por la desprotonación en presencia de una base, así como la remoción de electrones del enlace M-H son dos estrategias comunes para incrementar la acidez de los hidruros y polihidruros metálicos¹¹⁰, este hecho fue comprobado por Leoni en la síntesis de polihidruros de platino.

- ii. Respuesta de los clusters a los campos externos, momentos magnéticos y eléctricos, polarizabilidad.

Otro grupo de propiedades importantes de los cluster metálicos es su respuesta frente a campos eléctricos y magnéticos. Estas propiedades establecen cuando un cluster

llega a ser paramagnético o cuando diamagnético, como influye la densidad electrónica dentro de un cluster a la libertad de movimiento en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico externo.¹⁰⁸

Por ejemplo, los clusters y los complejos polinucleares con electrones desapareados en su estado fundamental son usados como componentes en el diseño de nuevos materiales magnéticos, especialmente en nanomagnetos.¹¹¹ Con el propósito de investigar este fenómeno, Fondo^{111b} y colaboradores, han preparado especies moleculares con espines altos en su estado fundamental y han generado interacciones ferromagnéticas entre los centros de espines desapareados.

Los nanomagnetos moleculares son complejos polinucleares de los metales de transición que a bajas temperaturas muestran una lenta relajación y el efecto túnel cuántico de la magnetización. La lenta relajación implica un gran potencial para aplicación en almacenamiento de datos, cuando una sola molécula puede actuar como la unidad más pequeña de memoria magnética. El cluster de níquel, $[(L^*)_4Ni_8(H_2O)_8](BF_4)_8 \cdot 16H_2O$ donde L^* es un ligando diazina (con enlace simple N-N trans), exhibe propiedades magnéticas que están siendo investigadas^{8c} para su aplicación como nanomagnetos.

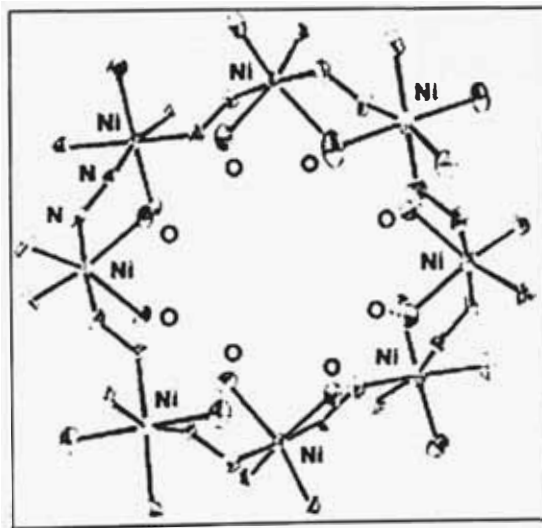


Figura N° 56: $[(L^*)_4Ni_8(H_2O)_8](BF_4)_8 \cdot 16H_2O$

CAPITULO VI:

CONSIDERACIONES FINALES

1) CONCLUSIONES

- i. Los conceptos de conteo de electrones, número atómico efectivo, las reglas de Wade y la analogía isolobular nos ayudan a predecir la estructura de los clusters.
- ii. El estado de oxidación más encontrado en los complejos de Ni, Pd y Pt es el II, seguido del estado de oxidación I y IV. Sólo en casos excepcionales el metal tiene estado III, aunque se encuentran varios ejemplos con el metal en su estado fundamental. Esta misma tendencia se sigue en los clusters.
- iii. La mayoría de los complejos de Ni, Pd y Pt con estado de oxidación II prefieren un ambiente tetracoordinado. Sin embargo, compuestos tri, penta y hexacoordinados también son muy conocidos. Los clusters del grupo 10 también tienden a formar ambientes tetracoordinados.
- iv. Se ha observado que los complejos de Ni, Pd y Pt coordinan preferentemente con los ligandos a través de los átomos N, P, S, C, O y Cl. Estos mismos átomos se encuentran enlazados al cluster como ligando axial, ecuatorial o ligando puente.

2) BIBLIOGRAFÍA

1. Huheey, J.E., Keiter, E.A. Keiter, R.L., “Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad”, Editorial Harper Collins, New York, 1993, 3ra ed., 855-868
2. Cabtree R., Fajares P; “Química Organometálica de los Metales de Transición”, Univesitat Jaume, España, 1997
3. Coates G., Green M., Powee L., “Principios De Química Organometálica”, Editorial Reverte, España, 1995, 2 –15
4. Mingos, DMP; Wales D.J. , “Introducción a la química de los cluster”, Editorial Prentice-Hall, London, 1990
5. Housecraft,ce, “ Metal- metal bonded carbonyls dimers and clusters”, Editorial Oxford, New York, 1996

6. Johnson BF, "Transition metal clusters", Editorial John Wiley & Sons, London , **1980**
7. Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Química Inorgánica Avanzada", Editorial John Wiley & Sons, New York, 5th ed., **1988**
8. Gade, "Highly Polar Metal-Metal Bonds", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2658-2678
9. Beyer L y Fernández, "Química Inorgánica", Editorial Ariel SA, España, **2000**, 372-374
10. Martin A, Orpen AG "Apparent Flexibility of metal complexes in Crystals" *J Am Chem Soc*, **1996**, 118, 1464
11. Mingos M., "Theoretical aspects of metal cluster chemistry" *Pure & Appl. Chem.*, 1991, 63, 807-812
12. Hoffman R., "Isolobal Analogy", *Chemistry*, 1981
13. (a) Elian M., Chen M., Mingos M., Hoffinan R., *Inorg. Chem*, 1976, 15, 1948; (b) Hoffmn R., *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, **1982**, 21, 711; (c) Stone F., *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, **1984**, 23, 89
14. Cotton A. y Wilkinson , "Química Inorgánica Avanzada" , Editorial Limusa, **1980**
15. Herrera S., Barreto A., Torres C., "Química", Editorial Norma, **1985**
16. Huheey "Química Inorgánica" Editorial. Harla, **1988**
17. Dana E, Ford W, "Tratadie de Mineralogie", Editorial Continental, México, **1968**
18. Pearson "Mechanism of Reaction", Editorial John Wiley and Sons , **1963**
19. a) Blake A. , Holdey A. , Hyde T. ; Schroder M.; *J Chem Soc Chem Communications*, **1987** , 109 , 987-988 b) Cotton A. ; Gu J.; Murillo C; Timonons D. *J Am Chem Soc*, **1998** , 120, 13280-13281 c) Trost B, Chan D,, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2315-2326.ñ
20. Mindiola D, Hillhouse G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9976 –9977
21. Gallardo H; Begnini I; Neves A, Vencato A. ; *J Braz Chem Soc*, **2000** , 11, 274-280
22. Furlani A; Licoccia S; Russo M; *J Chem Soc Dalton Trans*, **1984**, 2197-2206
23. Morales D; Redón R; Zheng Y; Dilworth J; *Inorg Chimi Acta*, **2002**, 328, 39-44
24. 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
25. Sokolov V; Bashilov V, *Platinum Metals Rev*, 1998, 42, 18-24

26. Palmans R; Mac Queen D; Pierpont C; Frank A, *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 12647-12653
27. Langer J., Görls H., Fischer R., Walter D., *Organometallics* , 2005, 24, 272 -279
28. Cámpora J., Palma P., Del Río D., Mar C. , Álvarez E., *Organometallics*, 2004, 23, 5653 – 5655
29. Gossage R., Ryabov A., Spek A., Stufkens D., van Beek J., van Eldik R., van Koten G., *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 2488-2497
30. Chien-Hong C., Gene-Hsiang L., Liaw W., *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 2307 – 2316
31. Relly S, White P, Templeton , *J Am Chem Soc*, 1996, 118,5684-5689.
32. Shiren K.,Ogo S., Fujinami S.,Hayashi H., Suzuki M.,Uehara A., Watanabe Y., Moro-oka Y., *J. Am. Chem. Soc.* , 2000, 122, 254 –262.
33. Rocha W;Almeida W. *J Braz Chem Soc*, 2000, 11, 112-120
34. Clarke D;Kemmitt R;Mazid M;McKenna, Russell, Schilling M,SherryL.; *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 1993-2001
35. Butts M; Scott B;y Kybas G; *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 11831-11843
36. Fagan P;Calabrese C;Malone B, *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 9408-9409
37. Maresca L; Natile G; Intini F; Gaparrini F; Tiripicchio A; Tiripicchio M; *J Am Chem Soc*, 1986,108, 1180-1185
38. Clement O; Roszak A; Buncel E; *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 612 -620
39. Dockter D, Fanwick P;Kubiak C; *J Am Chem Soc*, 1996, 118 , 4846 – 4852
40. Kapteijn G, Dervinisi A; Grove D; Kooijman H; Lakin M; Spek A; van Koten G; *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 10939-10949
41. Markies B; Kruis D; Rietveld M; Verkerk K; Boersma J; Kooijman H; Lakin M; Spek A; van Koten G; *J Am Chem Soc*, 1995 , 117, 5263-5274
42. Admiral g, Alink M, Altona C, Fransje J, van Garderen J, de Graaff Rudolf, Redij J, *J Am Chem Soc*, 1992, 114,930-938
43. Minacheva, L., K. Fedotova, T. N. Kuznetsova, G. N. , *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 46, 1524-1527
44. Kratochwil N, Ivanov A, Patriarca M, Parkinson J, Gouldsworthy A, Murdoch P, Sadler P, *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 8193-8203
45. Chen,Shimada, Tanaka, *Science*, 2002 , 295, 308-309
46. Bret J, Castan P,Laurent P, *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 2197-2206
47. Bilc, Silvestru, Haiduc y Drake, *Revista de la Sociedad Química de México*, 2000, 44, 116-121

48. Akiba M., Sasaki Y., *Inorganic Chemistry Communications*, 1998, 61-63
49. Sánchez G. , Vives J., Serrano J., Perez J., López G. , *Inorganica Chimica Acta*, 2002, 328, 74–80
50. Hui-Fang Lang, Phillip E. Fanwick, Richard A. Walton, *Inorganica Chimica Acta* , 2002, 328, 232–236
51. Kannan S, James A, Sharp P, *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 215-216
52. Bellitto C., Flamini A, Piovesana O, Zanazzi P, *InorgChem*, 1980, 19,1362
53. Bellitto C., Flamini A, Gastaldi L, Scaramuzza L, *InorgChem*, 1983, 22,444-449.
54. Murahashi T, Otani T, Mochisuki E, Kai Y, Kurosawa H, *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 4536-4537
55. Sen-ichi A., Aizawa T., Iida Y., Sone T., *Inorganica Chimica Acta*, 2002 , 328, 232–236
56. Matsumoto K, Nagai Y, Mizuno K, Abe T, Somasawa R, Kinoshita J, Shimura H, *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 2900-2907
57. Yanaguchi T, Nishimura N, Shirakura K, Tasuku I, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000 , 73, 775-784
58. J.M. Casas, J. Forniés, A. Martín, B. Menjón y M. Tomás, *J. Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1995, 2949
59. Mantovani A, Pelloso M., *J Chem Soc Dalton Trans* , 1984, 223-233
60. Mashima K, Fukumoto A., Nakano H., Kaneda Y., Tani K., Nakamura A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 12151-12152
61. Kim J, Brownless A, Cooke P, Kennedy J, Thornton M., *Inorganic Chemistry Communications*, 1998, 19-22
62. Kawamoto J., Funahashi S., Yamada S., Nakamura M. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 2002, 91–97
63. Elias H, Schumacher R., Schwamberger J., Wittekopf T., Helm L., Merbach E., Ulrich S., *Inorg. Chem.*, 2000, 39
64. Angulo, J. , Robles V, *Revista de Química de Ingeniería Química*, UNMSM, 2003, 3-10
65. Mingos M., Wardle R, *Transition Met. Chem.*, 1995,10, 441.
66. Miller T., Michael B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7389 -7396
67. Tressaud A., Khairoun S., Dance J., Hagenmuller P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1984, 51, 43-58 (b) Cotton A., Gu J., Murillo C., Timmons D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 13280-13281

68. Williamson A., Owen G., Mingos M., Vilar R., White A., Williams D., Dalton Trans., 2003, 2526-2532 (b) Satake H., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1979, 982
69. (a) Burrows, A; Mingos M., Transition Met. Chem., 1993, 18, 129 (b) Lee S., Wong W., J. Cluster Sci., 1998, 9, 417 (c) Moisev, Pure Appl. Chem., 1989, 61, 1755
70. (a) Fabrizi de Biani F., Ienco A., Laschi F., Leoni P., Marchetti L., Mealli C., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 3076; (b) Itazaki M. et al., J. Organomet. Chem., 2005, 690, 3957; (c) Itazaki M. et al., Organometallics, 2004, 23, 1610; (d) Fortunelli A. et al, Inorg. Chem, 2001, 40, 3055; (d) Falvello L. et al., Organometallics, 2002, 21, 2226; (e) Bender R. et al., Inorg. Chem. 1996, 35, 1223; (f) Leoni P. et al., S. Manetti, M. Pasquali, A. Albinati, Inorg. Chem. 1996, 35, 6045 (g) Alonso E., Fornies J., Fortunato C., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1995, 3777; (h) Alonso E. et al, Organometallics, 2001, 20, 5571; (i) Ara I. et al., Inorg. Chim. Acta, 2005, 358, 1377. (j) Ara I. et al., Inorg. Chim. Acta, 2005, 358, 1377; (k) Alonso E. et al., Chem. Commun., 1996, 231; Fornies J. et al., 2005, 44, 2407.
71. Diez A., Fornies J., Garcia A., Lalinde E., Moreno T, Inorganic Chemistry Communications , 2006, 9, 255–258
72. Bret J, Castan P, Laurent P, J Chem Soc Dalton Trans, 1984, 2197-2206
73. Mingos, DMP; Wales D.J. , “Introducción a la química de los cluster”, Prentice-Hall, London, 1990
74. Imhof D., Venanzi L., Chem. Soc Rev., 1994, 23, 185
75. (a) Bootb G., Chatt J., J Chem Soc A., 1966, 634; (b) Chatt J., Chini P., J Chem Soc A., 1970, 1538; (c) Clark H., Goel A, Wong C., Inorg. Chim Acta, 1979 34, 159; (d) Goel A, Ofini W., Srivastava R., Organometallics, 1982, 1, 819 ; (e) Dahmen K., Moor A., Naegeli R., Venanzi L., Inorg Chem, 1991, 30, 4285; (f) Moor A., Pregosin P., Venanzi L., Inorg. Chim Acta, 1981, 48, 1533
76. Burrows, A; Mingos D, “The chemistry of group 10 metal clusters”, Coordination Chemistry Reviews, 1996, 154, 19-69
77. (a) Ryan O., Tilset M., Parker V, J Am Chem Soc, 1990 112, 2618 (b) Ryan O., Tilset M., J Am Chem Soc, 1991 113, 9554 (c) Smith K, Tilset M, J. Organomet. Chem., 1996, 35, 5154.
78. Leoni P., Marchetti F., Pasquali M., Marchetti L., Albinati A., Organometallics, 2002, 21, 2176-2182

79. Morgestern D., Ferrence G., Washington J., Henerson L., Rosenhein J., Fanwick C, J Am. Chem. Soc., 1996, 118, 2198
80. Simón-Manso E., Gantzel P., Clifford P., Polyhedron, 2003, 22, 1641-1644
81. Kirss R., Eisenberg R, Inorg. Chem, 1989, 28, 3372
82. (a)Evrard D, Groisson K., Mugnier Y., Harvey P., Inorg. Chem, 2004, 4, 790 –796; (b) Evrard D, Groisson K., Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie, 2002, 628, 2286-2292
83. Tarlton S. Choi N., McPartlin M., Mingos M., Vilar R., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1999, 653
84. Cotton F. Walton R, “Múltiple Bonds Between Metal Atoms” , 1993, segunda edición
85. (a) Tanaka M., Mashima K., Nishino M., Takeda S., Mori W., Tani K., Yamaguchi K., Nakamura A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 2001, 74, 67–75; (b) Mashima K. et al., J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 4307–4308; (c) Mashima K. et al., Chem. Lett., 1997, 5, 411–412; (d) Mashima K. et al., J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 9083–9095; (e) Mashima K. et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 11632–11633; (f) Tanase T. et al., Organometallics, 1998, 17, 196–209; (g) Sharp P., Inorg. Chem., 1986, 25, 4185–4189; (h) Lo Schiavo S. et al., Organometallics, 1985, 4, 2091–2096
86. Ohashi M., Yi J., Shimizu D., Yamagata T., Ohshima T., Mashima K., Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691, 2457–2464
87. Stromnova T, Shishilov O Boganova L Minaeva N, Churakov A Kuzmina L and Howard J, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 50, 179-186
88. Angureli I, Marinez I, Rossell O Seco M, Gomez-Sal O and Martin A, Chemical Communications, 2004, 111, 1712-1713
89. (a) Salameh S., Abul-Haj M., Quirós M., Salas J., Eur. J. Inorg. Chem., 2005, 2779–2782; (b) Ivanov, S., Kozee M., Merrill w., Agarwal S., Dahl F., J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 2002, 4105–4115; Meyer F., (c) Winter R., Kaifer E., Inorg.Chem, .2001, 40, 4597–4603.
90. (a) Manjlovic-Muir L., Muiwe K., Lloyd B., Puddwphatt R., J. Chem. Soc. Chem Commun, 1985, 536; (b) Harvey P., Provencher R., Gagnon J. Zhang T., Fortin D., Hierso K., Can. J. Chem., 1996, 74, 2268
91. Mednikov E., Dahl L., Inorganica Chimica Acta, 2005, 358, 1557–1570
92. Femoni C., Iapalucci C., Longoni G., Svensson P., Chemical Communications, 2004, 2274 - 2275

93. Forniés J., Gómez J., Lalinde E., Moreno T., *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 5415–5419
94. Casas J., Forniés J., Martín A., Menjón B., Tomás M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 2949
95. Kappen M., Schlebos P., Bour J, Bosman W., Smits J., Beurskens P. Steggerda J., *J Am. Chem Soc.*, 1995, 117, 8327-8334
96. Bott S., Yang K., Richmond M., *J. of Organom. Chem.*, 2005, 690, 3067-3079
97. Yamamoto Y., *Inorg. Chimi Acta*, 1994, 217, 129-134
98. King R., *Inorg Chem.*, 2002, 41, 4722-4726
99. Matsumoto K., Ikuzawa M., Kamikubo M., Ooi S., *Inorganica Chimi Acta*, 1994, 217, 129-134
100. Ye Xu, Shelton W., Schneider W., *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 5839 -5846
101. Miller T., Hall M. , *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7389 –7396
102. Ciacchi L., Pompe W., De Vita A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 7371 -7380
103. G.E. Coates, M.L Green, Poweel, Wade, “Principios De Química Organometálica”, Editorial Reverte, España, 1995, 2-7, 11-15
104. Mingos, DMP; Wales D.J. , “Introducción a la química de los cluster”, Editorial Prentice Hall, London, 1990
105. Cotton F. Walton R, “Multiple Bonds Between Metal Atoms”, Editorial Springer Verlag, 1993, 2da ed
106. (a) Morgestern, D, et al., *J Am Chem Soc*, 118, 1996, 2198; (b) Evrard D, Groisson K., Mugnier Y., Harvey P., *Inorg. Chem.*, 2003, 43, 790 –796; (d) De Laet et al *Organometallics*5, 1986, 1807 ; (d) Lemaitre F., Lucas D., Mugnier Y., Harvey P., *J. Organ. Chem.*, 2002, 67, 7537-7540 ; (e) Harvey P. Et al, *J Clust Sci*, 2004, 15, 63-90
107. Bret J, Castan P, Laurent P, *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 2197-2206
108. Morse M., “Cluster of Metal Transition Atoms”, *Chem. Rev*, 1988, 86, 1049-1109,
109. Zheng, L.-S.; Karner, C. M.; Brucat, P. J.; Yang, S. H.; Pet-tiette, C. L.; Craycraft, M. J.; Smalley, R. E., *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 1681.
110. (a) Ryan, O. B.; Tilset, M.; Parker, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1990,112, 2618. (b) Smith, K. T.; Tilset, M. *J. Organomet. Chem.* 1992, 431,55. (c) Quadrelli, E, A.; Kraatz, H.-B.; Poli, R. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 5154 (d) Detty, M. R.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5666. (e) Zlota, A. A.; Tilset, M.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3816. (f) Leoni, P.; Pasquali, M.; Fortunelli, A.; Germano, G.;

- Albinati, A. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 9564. (g) Leoni, P.; Manetti, S.; Organometallics 2002, 21, 2176-2181.
111. (a) Kanh, O. Angew Chem Int Ed. Engl, 1985 , 24, 834 . Miller J., Drillon M, Magnetism: Molecules to Materials, II, Editorial Wiley-VCH, Alemania, 2001. (b) Fondo M, Ocampo N, Garcia A, Vicente R, Corbella M, Bermejo M, Sanmartín J, Inorganic Chemistry, 2006, 45, 255-262; (c) Xu Z., Thompson L., Milway V., Zhao L., Kelly T., Miller D, Inorg. Chem., 2003, 42, 2950 - 2959
112. (a) Kim, S. S.; Stein, G. D. Rev. Sci. Instrum. 1982, 53, 838. (b) Kim, S. S.; Stein, G. D. Heterogeneous Atmospheric Chem. (c) Lee, J. W.; Stein, G. D. Surf. Sci. 1985, 156, 112.
113. Wasserman, H. J.; Vermaak, J. S. Surf. Sci. 1972, 32, 168. (b) Ghez, R.; Piuze, F. Helv. Acta, 1964, 37, 74. (c) Berry, C., R. Phys. Rev., 1952, 88, 596. (d) Jacobson, D., Freiser, B., J. Am. Chem. Soc., 1983, 105.
114. Badurri S.; Current Science, 2000, 78, 1318-1325

Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. J. Angulo por todo el tiempo y paciencia para la revisión de los borradores del presente trabajo.

A quienes me proporcionaron los papers que hicieron posible concretar este trabajo, especialmente a J. A. Molina, B. Cabanillas y a O. Micculicich.

A mi familia, por su incondicional apoyo, especialmente a mi madre M. Calderón.