

On acabarà el protó?

10/2009 - Química.

Les reaccions de transferència protònica són reaccions importants en processos catalítics i es creu que poden també participar en el mecanisme d'acció de sistemes biològics com les hidrogenases. La protonació dels hidrurs de metalls de transició és un procés formalment simple entre un donador i un acceptor de protons. En canvi, resulta ser un procés més complex del que podria semblar, doncs varia segons quin és el centre metàl·lic i els lligands que l'acompanyen, del donador de protons i del solvent on té lloc la reacció, que poden afavorir la protonació en un centre bàsic o en un altre, i inclús fer que aquesta no es produeixi.



En la revisió publicada es resumeixen els progressos recents, aconseguits combinant tècniques experimentals i computacionals, que han permès entendre millor les reaccions de transferència protònica que involucren hidrurs de metalls de transició. Es tracta d'una reacció important en processos catalítics i que es creu que pot també participar en el mecanisme d'acció de sistemes biològics com les hidrogenases. Els hidrurs de metalls de transició són complexos organometàl·lics (molècules) de fórmula $L_n\text{-TM-H}$, on L_n són diferents lligands, TM el centre metàl·lic i H el lligand hidrur.

La protonació dels hidrurs de metalls de transició és un procés formalment simple entre un donador i un acceptor de protons, semblant al procés de transferència protònica que té lloc entre un àcid i una base orgàniques com serien el vinagre i l'amoniac. Els hidrurs de metalls de transició presenten però una peculiaritat respecte aquestes, i és que potencialment poden presentar diferents centres bàsics. Això vol dir que el protó es pot transferir a diferents llocs del complex organometàl·lic: a l'hidrur (H), al centre metàl·lic (TM), i a algun dels lligands (L). Depenent de la basicitat d'aquests, la protonació es produirà en un lloc o en un altre del complex, obtenint així productes (o intermedis) diferents: un complex de dihidrogen $[L_n\text{-TM-(H)}_2]^+$, un complex dihidrur $[H\text{-TM}(L_n)\text{-H}]^+$, o la protonació d'algun dels lligands $[HL\text{-TM}(L_{n-1})H]^+$.

El mecanisme detallat d'aquestes reaccions és força subtil, i involucra reaccions de múltiples passos i diferents intermedis que depenen fortament de la natura de les espècies que hi participen. Així el procés varia segons quin és el centre metàl·lic i els lligands que l'acompanyen, del donador de protons i del solvent on té lloc la reacció, que poden afavorir la protonació en un centre bàsic o en un altre, i inclús fer que no es produeixi la reacció. Una destacada descoberta en el camp ha estat el paper que juguen, en determinats sistemes, els contraions en solució.

La protonació d'un complex neutre (transferència d'una espècie carregada H^+) dona lloc a un catió, que en dissolvents poc polars s'aparella amb el contraió (anió, negatiu), formant els anomenats parells iònics. Durant anys s'havia cregut que la formació d'aquests parells iònics no interferia en les reaccions de transferència protònica, però recentment s'ha descobert que en determinats casos poden accelerar o aturar la reacció.

Agustí Lledós

Departament de Química

"Protonation of transition-metal hydrides: a not so simple process". Besora, M; Lledos, A; Maseras, F. CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 38 (4): 957-966 2009.