

10/2009

¿Dónde acabará el protón?



Las reacciones de transferencia electrónica son reacciones importantes en procesos catalíticos y se cree que también pueden participar en el mecanismo de acción de sistemas biológicos, como las hidrogenasas. La protonación de los hidruros de metales de transición es un proceso formalmente sencillo entre un donador y un aceptor de protones. En cambio, resulta ser un proceso más complejo de lo que podría parecer, pues varía según cuál es el centro metálico y los ligandos que lo acompañan, del donador de protones y del solvente donde tiene lugar la reacción, que pueden favorecer la protonación en un centro básico o en otro, e incluso hacer que no se produzca la reacción.

En la revisión publicada se resumen los progresos recientes, conseguidos combinando técnicas experimentales y computacionales, que han permitido entender mejor las reacciones de transferencia protónica que involucran hidruros de metales de transición. Se trata de una reacción importante en procesos catalíticos y que se cree que también puede participar en el mecanismo de acción de sistemas biológicos como las hidrogenasas. Los hidruros de metales de transición son complejos organometálicos (moléculas) de fórmula $L_n\text{-TM-H}$, donde L_n son diferentes ligando, TM el centro metálico y H el ligando hidruro. La protonación de los hidruros de metales de transición es un proceso formalmente sencillo

entre un donador y un aceptor de protones, de manera parecida al proceso de transferencia protónica que tiene lugar entre un ácido y una base orgánicas como serían el vinagre y el amoníaco.

Los hidruros de metales de transición presentan, no obstante, una peculiaridad respecto a éstos, y es que potencialmente pueden presentar diferentes centros básicos. Ello significa que el protón puede transferirse a diferentes lugares del complejo organometálico: al hidruro (H), al centro metálico (TM), y a alguno de los ligandos (L). Dependiendo de la basicidad de éstos, la protonación se producirá en un lugar o en otro del complejo, obteniendo así productos (o intermedios) diferentes: un complejo de dihidrógeno $[Ln-TM-(\eta^2-H_2)]^+$, un complejo dihidruro $[H-TM(Ln)-H]^+$, o la protonación de alguno de los ligandos $[HL-TM(L'_{n-1})H]^+$. El mecanismo detallado de estas reacciones es bastante sutil, e involucra reacciones de múltiples pasos y diferentes intermedios que dependen fuertemente de la naturaleza de las especies que participan en él.

Así, el proceso varía según cuál sea el centro metálico y los ligandos que lo acompañan, del donador de protones y del solvente donde tiene lugar la reacción, que pueden favorecer la protonación en un centro básico o en otro, e incluso hacer que no se produzca.

Un descubrimiento importante en el campo, ha sido el papel que juegan, en determinados sistemas, los contraiones en solución. La protonación de un complejo neutro (transferencia de una especie cargada H^+) da lugar a un catión, que en disolventes poco polares se empareja con el contraión (anión, negativo), formando los llamados pares iónicos. Durante años se había creído que la formación de estos pares iónicos no interfería en las reacciones de transferencia protónica, pero recientemente se ha descubierto que en determinados casos pueden acelerar o parar la reacción.

Agustí Lledós

agusti.lledos@uab.cat

[View low-bandwidth version](#)