

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

**LOS METALOCENOS,
ARQUETIPO DE FAMILIA QUÍMICA**

**DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICO DE NÚMERO POR EL
EXCMO. SR. D. ERNESTO CARMONA GUZMÁN**

**Y CONTESTACIÓN DEL
EXCMO. SR. D. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO
EL DÍA 25 DE ABRIL DE 2007**



MADRID
Domicilio de la Academia
Valverde, 22

Depósito legal: M. 14.499-2007

Impreso en Realigraf, S. A. - Pedro Tezano, 26. 28039 Madrid

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	7
El ferroceno y los primeros años del desarrollo de los metalocenos.....	8
La importancia de los metalocenos en la Química moderna.....	22
Hidruros y alquilos de los metales de transición.....	22
Fluxionalidad de los compuestos organometálicos	26
El ligando pentametilciclopentadienilo y otros similares. Metalocenos de los elementos de los grupos principales, de los lantánidos y de los actínidos	28
Los metalocenos y la catálisis de polimerización de olefinas..	37
Otros campos de aplicación.....	45
Polimetalocenos.....	45
Ligandos ferrocenilo quirales en catálisis asimétrica.....	48
Activación de enlaces C-H.	52
Metalocenos y Química Bioorganometálica.....	56
Desarrollo de la Química Organometálica en la Universidad de Sevilla. Metalocenos de uranio, berilio y cinc..	58
Epílogo.....	80
CONTESTACIÓN	
Excmo. Sr. D. Miguel Ángel Alario y Franco	85

*Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia,
Excmos. Sres. Académicos,
Queridos compañeros y amigos,
Señoras y Señores:*

AGRADECIMIENTOS

Con satisfacción notoria al tiempo que con profundo agradecimiento comparezco ante ustedes para participar en este solemne acto con el que la muy docta Real Academia de Ciencias me recibe como académico de número, culminando así la generosa propuesta hecha en su día por mis colegas y amigos, ya desde hoy compañeros de Academia, los Excmos. Sres. D. Miguel Ángel Alario y Franco, D. Manuel Elices Calafat y D. Jesús Santamaría Antonio. Para ellos mi reconocimiento por tan munífica proposición y para el Profesor D. Miguel Ángel Alario mi gratitud añadida por contestar a este discurso y efectuar la presentación oficial.

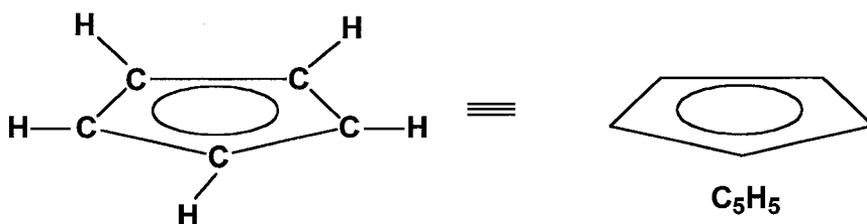
Sucedo en el sillón diecinueve a un ilustre químico orgánico, D. Manuel Lora Tamayo, Profesor universitario, científico y gestor, una de las grandes personalidades de la ciencia española del pasado siglo, quién además de ejercer durante más de treinta años un apasionado magisterio universitario en las aulas y laboratorios de investigación de las Universidades de Cádiz, Sevilla y Complutense de Madrid, tuvo el decidido empeño de mejorar la educación española en todos sus niveles, durante su fructífero mandato como Ministro de Educación Nacional. Y si hoy me encuentro en condiciones de disfrutar de tan alto honor es gracias, por una parte, a quienes en mis años jóvenes fueron mis maestros y me situaron en la senda científica adecuada, de entre quienes destaco al ya fallecido Profesor D. Francisco Gon-

zález García, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y académico correspondiente de este Real Academia, además de director de mi Tesis Doctoral, y al también desaparecido Professor Sir Geoffrey Wilkinson, Profesor of Inorganic Chemistry del Imperial College of Science and Technology de Londres, en cuyos laboratorios realicé una larga estancia posdoctoral, como más adelante referiré. Y de otro lado, merced a los muchos y excelentes colaboradores que me han acompañado durante casi treinta años de trabajo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y en el Instituto de Investigaciones Químicas del centro de Investigación «Isla de la Cartuja», Centro Mixto de la Universidad de Sevilla y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Para ellos mi más sincero agradecimiento por su entusiasmo y dedicación.

El ferroceno y los primeros años del desarrollo de los metalocenos

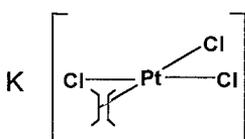
(Referencias 1-16)

Este discurso versa sobre compuestos organometálicos, es decir, sobre sustancias químicas que contienen enlaces metal-carbono, y por ello los elementos químicos protagonistas de mi intervención serán, de un lado el C y del otro los metales que, como se sabe, constituyen alrededor del 80% de los elementos químicos conocidos. El primero, el carbono, aunque presente en formas estructurales muy variadas en los compuestos que discutiré, unas sencillas, otras complejas —en algunos casos con estructuras constituidas por un solo átomo o por una cadena de ellos, en otros por anillos o ciclos— aparecerá aquí muy mayoritariamente como un anillo plano de cinco miembros que, considerado como un radical, se denomina ciclopentadienilo. Sus antagonistas, los metales, son de naturaleza muy variada, como consecuencia de las distintas estructuras

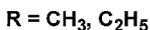


electrónicas que poseen sus átomos: unos pertenecen a los grupos principales, y sólo contienen electrones *s* y *p* en su capa de valencia; otros a las Series de Transición, o más apropiadamente a las series *d*, y poseen además orbitales *d*; y otros son metales de transición interna, los lantánidos y los actínidos, y tienen sus subniveles *4f* ó *5f*, según que se considere la serie lantánida o la actínida, incompletos.

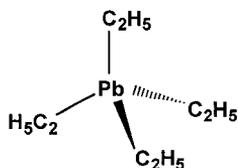
Ante la extraordinaria complejidad química —se diría casi ilimitada— que surge de lo anterior, sólo me referiré a una familia de compuestos, los metalocenos, que por razones que desvelaré en los párrafos que siguen, se ha convertido en la familia más emblemática, el paradigma de la Química Organometálica. Antes, proceden unas breves aclaraciones sobre la terminología. Aunque el término *metalloceno* se utilizó originalmente para designar a los compuestos análogos al ferroceno (véase más adelante la Figura 5), que por tanto contienen dos ligandos ciclopentadienilo, en la actualidad su significado es mucho más amplio puesto que se aplica también a los que poseen un solo anillo de esta clase (los denominados compuestos *semisandwich*) y a los que tienen tres o más ligandos ciclopentadienilo, ya sea en estructuras mononucleares o polinucleares. Pero incluso en una acepción más amplia del término, se suele utilizar para nombrar a los derivados de elementos químicos como el boro, el silicio o el arsénico, que no tienen carácter metálico.



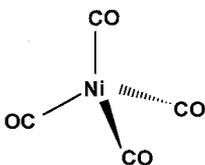
sal de Zeise, 1827



Frankland, 1848



König, 1852



Mond, 1898



(Barbier), Grignard, 1900



Schlenk, 1917

FIGURA 1

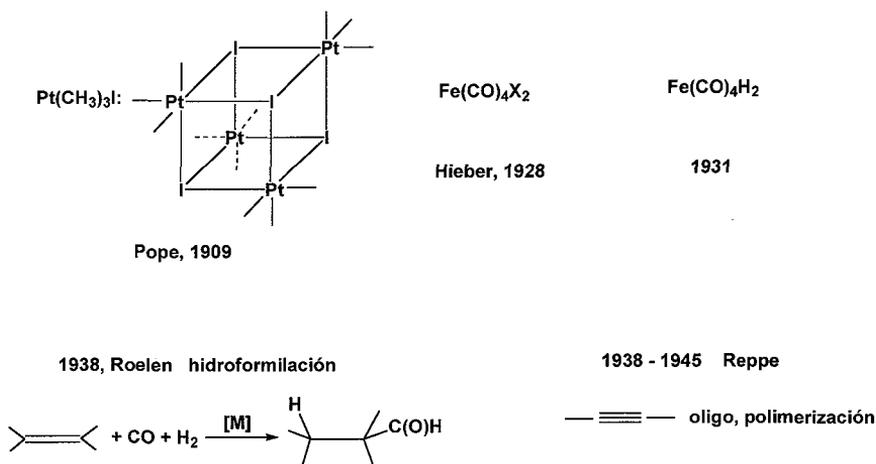


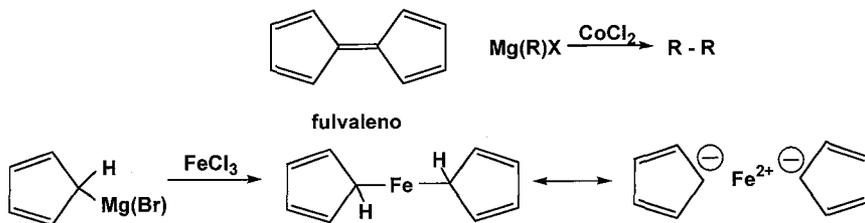
FIGURA 2

La Química Organometálica que conocemos en la actualidad es joven, ya que cuenta con poco más de 50 años, frente a los 150-200 años de otras áreas de la Química con las que guarda una estrecha relación. Existen, sin embargo, algunos compuestos organometálicos que datan de muy antiguo, como la sal de Zeise, los dialquilos de Zn, el níquel tetracarbonilo, o los compuestos organomagnesianos y organolíticos, pero todos estos descubrimientos, y otros igualmente importantes como el desarrollo por Hieber de los carbonilos metálicos, el descubrimiento del proceso oxo, o de hidroformilación, por Roelen, o los estudios de Reppe sobre los alquinos, se mantuvieron durante muchos años como acontecimientos individuales, prácticamente aislados, incapaces por sí mismos de estimular el desarrollo de la Química Organometálica como una disciplina independiente, con identidad propia.

El cambio, que supuso de hecho una auténtica revolución para la Química Inorgánica de la época, fue motivado por un artículo publicado en el número del 15 de Diciembre de 1951 de la revista *Nature* (London), cuyos autores fueron Kealy y Pauson, y resultó de tal magnitud que en los algo más de 50 años transcurridos desde entonces, ha trascendido a prácticamente todos los dominios de la Química. En esta publicación se describía por primera vez «un nuevo tipo de compuesto que podríamos decir híbrido orgánico y de hierro»,

A New Type of Organo - Iron Compound

T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* (London) 1951, 168, 1039



Dicyclopentadienyliron

S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* 1952, 632

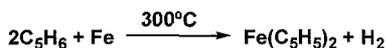


FIGURA 3

hoy universalmente conocido como ferroceno, pero aunque este artículo fue el primero en ver la luz, había sido recibido por *Nature* un mes más tarde de que llegara a la revista *Journal of the Chemical Society* otro manuscrito describiendo el mismo compuesto, aunque obtenido por un procedimiento diferente. Los autores de este segundo eran Miller, Tebboth y Tremaine, y a pesar de su ventaja temporal en la fecha de recepción, sus resultados no se publicaron hasta Febrero de 1952, tres meses más tarde que los de *Nature*.

Tanto en un caso como en el otro, el ferroceno se obtuvo de forma accidental. Miller, Tebboth y Tremaine eran químicos industriales que trabajaban en la British Oxygen Co., y generaron esta sustancia al hacer pasar vapores del ciclopentadieno (mezcla del monómero y del dímero de auto Diels-Alders) sobre Fe recientemente reducido, para usarlo como catalizador de Haber, a 300°C . Por su parte Pauson quería preparar el fulvaleno, con el fin de refutar una propuesta publicada en *Nature* un año antes sobre su posible aromaticidad. Como el acoplamiento de grupos alquilo R, para dar la molécula dímera R-R por tratamiento del reactivo de Grignard correspondiente con un haluro de un metal de transición era un proceso bien conocido, Pauson y Kealey llevaron a cabo la reacción del bromuro de ciclopentadienil magne-

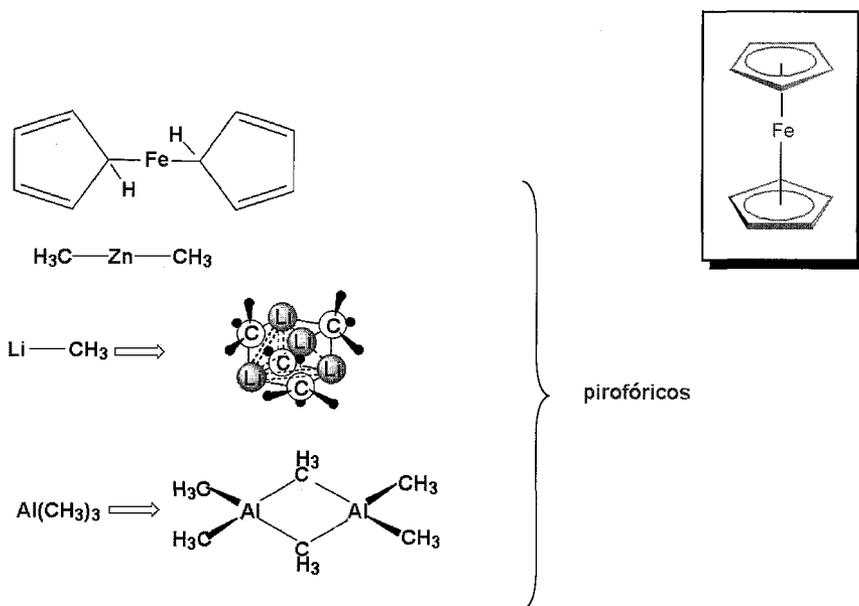


FIGURA 4

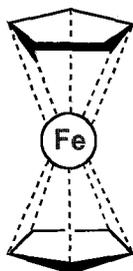
sio con FeCl_3 , esperando, que merced a la acción oxidante del Fe(III) , el dihidrofulvaleno se deshidrogenara de forma espontánea para dar el fulvaleno deseado. En su lugar obtuvieron un compuesto organometálico que formularon, con poco acierto, como un simple dialquilo. Desde un siglo antes se conocían los dialquilos de Zn , que son sustancias pirofóricas, es decir, que arden instantáneamente en contacto con la atmósfera. Esta extrema reactividad de los alquilos de cinc es consecuencia de la insaturación de su átomo metálico, que cuenta con tan sólo dos pares de electrones y en cambio con cuatro orbitales en su capa de valencia, y debería ser incluso más acentuada en un dialquilo de un metal de transición como el Fe , cuyos átomos tienen además orbitales d de valencia semiocupados. Aunque sólo sea como curiosidad, procede mencionar que los dialquilos de hierro binarios son hoy todavía casi desconocidos, y que otros alquilos metálicos como los de litio y aluminio, asimismo con una importante insaturación electrónica, se asocian, a fin de reducirla, y forman especies oligómeras, tanto en disolución como en estado sólido. Los muchos intentos realizados hasta entonces para preparar alquilos binarios de los metales de transición habían resultado estériles y en

el desconocimiento de esta situación parece residir la causa del error cometido por estos investigadores.

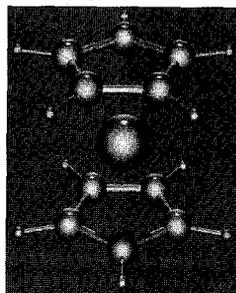
El nuevo compuesto, en lugar de ser una sustancia extraordinariamente reactiva y de escasa estabilidad térmica, como se esperaba para la estructura propuesta, era prácticamente inerte frente a los agentes atmosféricos y poseía una estabilidad térmica excepcional, que permitía su calentamiento a temperaturas superiores a 400°C sin descomposición, propiedades todas ellas que de manera muy pobre se justificaron mediante una supuesta estabilización por resonancia iónica-covalente (Figura 3), de acuerdo con los argumentos que Linus Pauling había avanzado décadas antes para explicar el carácter iónico parcial de muchas sustancias covalentes.

A buen seguro, el artículo de *Nature* de Kealey y Pauson llegó a muchos investigadores, pero hasta donde ha trascendido, sólo tres de los que se interesaron por él supieron reconocer que se trataba de un descubrimiento de importancia excepcional. Los tres pensaron de inmediato que la formulación de Kealy y Pauson, que fue también la de Miller, Tebboth y Tremaine, era incorrecta. Fueron Wilkinson, Woodward y Fischer, curiosamente los dos primeros trabajando a pocos metros uno del otro, en el Departamento de Química de la Universidad de Harvard, y el tercero a este lado del Océano Atlántico, en la Universidad Técnica de Munich.

Wilkinson había llegado a la Facultad de Química de Harvard unos meses antes, en Septiembre de 1951, precedido de su extraordinaria fama como radioquímico, adquirida en Berkeley cuando trabajaba en los laboratorios de Seaborg. Ostentaba, al parecer, el récord del mayor número de radioisótopos identificados, pero en Harvard cambió su trabajo sobre radioelementos, que nunca más prosiguió, por el estudio de los compuestos organometálicos, al que dedicó el resto de su vida académica. Él mismo preparó el nuevo compuesto, y también el producto de su oxidación, el catión ferrocenio. Por otro lado, Woodward, que era ya entonces una figura importante en el mundo de la Química Orgánica, encargó a dos de sus colaboradores, Rosenblum y Whiting el estudio del compuesto que ellos bautizaron con el nombre de ferroceno (el sufijo de ferroceno hace referencia a la semejanza con el benceno) demostrando muy pronto su carácter

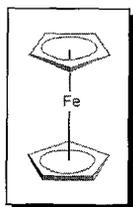


G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting
R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125



E.O. Fischer, W. Pfab
Z. Naturforsch. **1952**, *7b*, 377

Difracción de rayos X:



J.D. Dunitz, L.E. Orgel, *Nature*, **171**, 121
P.F. Eiland, R. Pepinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971
E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377

FIGURA 5

aromático mediante diversas reacciones orgánicas, entre ellas la acilación de Friedel-Craft. Wilkinson y Woodward coincidieron en proponer conjuntamente la estructura de la Figura 5 sobre la base, esencialmente, de la observación de una única banda en el espectro de IR debida a la tensión de los enlaces C-H. Wilkinson decidió extender el estudio a los compuestos análogos de otros metales de transición y de transición interna y comenzó de inmediato, primero solo (fue el único autor de dos de sus publicaciones en la revista *Journal of the American Chemical Society* de 1952) y después con la ayuda de sus más tempranos colaboradores, Cotton, Whipple y Birmingham. Woodward pronto abandonó estas investigaciones, quizá por las dificultades que sus colaboradores encontraron para preparar los compuestos análogos de Cr, Ru, Co y Ni, como uno de ellos, Rosenblum, ha mencionado en fechas recientes, pero tuvo contribuciones esenciales, no sólo la estructural ya citada, sino también la demostración de la aromaticidad del ferroceno y la comprobación de la casi libre rotación de los anillos de ciclopentadienilo.

En la Universidad Técnica de Munich Fischer era a la sazón Profesor Ayudante de Química Inorgánica y había terminado muy poco antes la parte experimental de su Tesis Doctoral. Cuando leyó el artículo de *Nature* le pidió a su primer estudiante, aún no diplomado, Jira, que repitiera la síntesis de Kealy y Pauson. La estabilidad del compuesto al aire, y su inercia frente al CO a 150°C y 200 atm de este gas, les hicieron ver con claridad meridiana lo incorrecto de la formulación propuesta y pensaron, con acierto, en una estructura derivada de la octaédrica en la que cada anillo de ciclopentadienilo aportara 3 pares de electrones al enlace con el átomo de hierro, de forma que éste alcanzaría una configuración electrónica con 18 electrones en su capa de valencia, es decir, análoga a la del kriptón, el gas noble que sigue al hierro en la Tabla Periódica. Fischer contaba para hacer esta propuesta con los resultados aún preliminares de un estudio de difracción de rayos X y sugirió, aunque con poco éxito, el término de «doble cono» para describir esta estructura, hoy día universalmente conocida como de tipo «*sandwich*». Las propuestas estructurales de estos grupos de investigadores fueron confirmadas muy pronto mediante diversos estudios de difracción de rayos X.

Como ya he mencionado, Woodward se desinteresó pronto de este tema, a favor de otros en los que tuvo éxitos memorables que condujeron a su distinción con el Premio Nobel de Química en 1965. En estas condiciones se estableció una dura competencia entre los grupos de Fischer y Wilkinson, que se mantuvo durante muchos años, aunque se vio algo atenuada cuando el grupo de Fischer preparó el cromo dibenceno, otro compuesto de tipo *sandwich*, que contiene un átomo de Cr(0) emparedado entre dos anillos de C₆H₆. Fue una victoria clara, aunque sólo parcial, del grupo de Fischer, que, en buena medida vio reducida la presión que suponía la competencia con Wilkinson. La posibilidad de obtener un compuesto de esta clase, es decir un areno metálico, resultaba evidente: cada anillo de C₆H₆ contribuiría con 3 pares de electrones, como cada anillo de ciclopentadienilo. Según Cotton, primer colaborador de Wilkinson en Harvard, en 1952 Wilkinson la tuvo en cuenta y pensó en abordar la síntesis del cromo dibenceno, pero consultó con un químico teórico, Moffitt, recién incorporado a Harvard, quién argumentó que el cromo dibenceno no podría ser una molécula estable, sino que por el contrario se descompondría

de manera espontánea para producir cromo metálico y benceno libre, haciendo desistir así a Wilkinson de la síntesis del compuesto. Estas circunstancias y otras similares, como las justificaciones teóricas que se sucedieron en años siguientes sobre la asimismo su- puesta inestabilidad intrínseca de los alquilos de los metales de tran- sición, convirtieron a Wilkinson en un completo escéptico de la química teórica hasta el fin de su carrera.

Las consecuencias de esta competencia fueron extraordinaria- mente enriquecedoras para la Química. Algunos metalocenos, nom- bre con que inicialmente se designaron los compuestos como el fe- rroceno, que, como ya se ha indicado, hoy día se utiliza para designar genéricamente a cualquier compuesto que contenga uno o más anillos de ciclopentadieno, fueron preparados de manera si- multánea o casi simultánea, y publicados independientemente por los dos grupos. En palabras de Cotton:

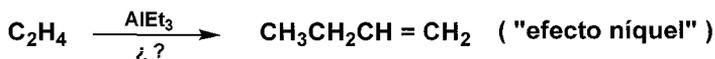
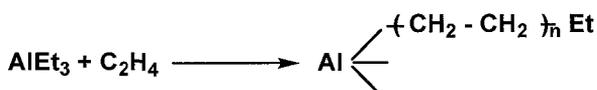
What went on in Wilkinson's lab (and also in Fischer's) was science at its best and most exciting. Two young but mature chemists first recognized, with the announcement of the existence of $C_{10}H_{10}Fe$, that something remarkable had been observed and, second, they had the imagination as well as the experimental skill to go off in hot but rational pursuit of the consequences of the originally serendipitous discovery. There are, of course, other ways in which important and exciting research gets done, but this particular paradigm, perceptive pursuit of the implications of an accidental discovery, is hard to beat for excitement. It was a great privilege to have started my own career on this way.

La influencia científica, académica, de este descubrimiento en las diferentes áreas de la Química resultó de magnitud inconmensura- ble y su impacto económico en la industria química de tal calibre, que alcanza cifras que resultan difíciles de imaginar en su valor real. Fischer y Wilkinson fueron distinguidos con el Premio Nobel de Química en 1973, en una resolución unánimemente aceptada por la comunidad científica, que considera el desarrollo de los metalo- cenos como uno de los más grandes y originales descubrimientos de la historia de la Química, y que literalmente reza así:

for their pioneering work, performed independently, on the che- mistry of the organometallic so-called sandwich compounds.

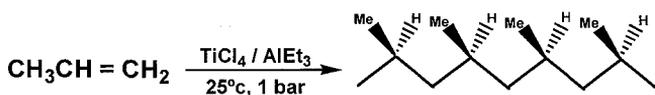
E.O. Fischer, G. Wilkinson, *Chemistry Nobel Laureates*, 1973.

CATÁLISIS DE ZIEGLER - NATTA



catalizadores: Zr (acac)₄; TiCl₄ / AlEt₃

K. Ziegler, 1955



G. Natta, 1956 polipropileno isotáctico. Pm - 10⁵ - 10⁶ uma.

K. Ziegler, G. Natta. Premio Nobel de Química, 1963

FIGURA 6

Yo tuve la suerte de conocer a Wilkinson en 1973, meses antes de la concesión del Premio Nobel, pero sobre todo la fortuna de trabajar en sus laboratorios durante tres años, entre 1974 y 1977. Esta estancia marcó definitivamente mi vida académica, puesto que cuando abandoné el Imperial College en Septiembre de 1977 lo hice para establecerme en Sevilla, o en alguna otra ciudad española, con la decidida intención de enseñar Química Inorgánica y desarrollar mi trabajo de investigación en Química Organometálica.

Los trabajos de las escuelas de Fischer y Wilkinson fueron sólo el comienzo de la Química Organometálica moderna. Muy poco después, en 1953, se descubrieron los catalizadores de Ziegler-Natta, iniciándose lo que se ha denominado la era de los polímeros, que tanta influencia ha tenido y tiene en nuestro bienestar. El desarrollo de la catálisis Ziegler-Natta dio un tremendo impulso a la fabricación industrial de los polímeros, llevándola hasta niveles impensables, al hacer posible la producción con muy bajo costo de

STANDARD OIL OF INDIANA (1957)

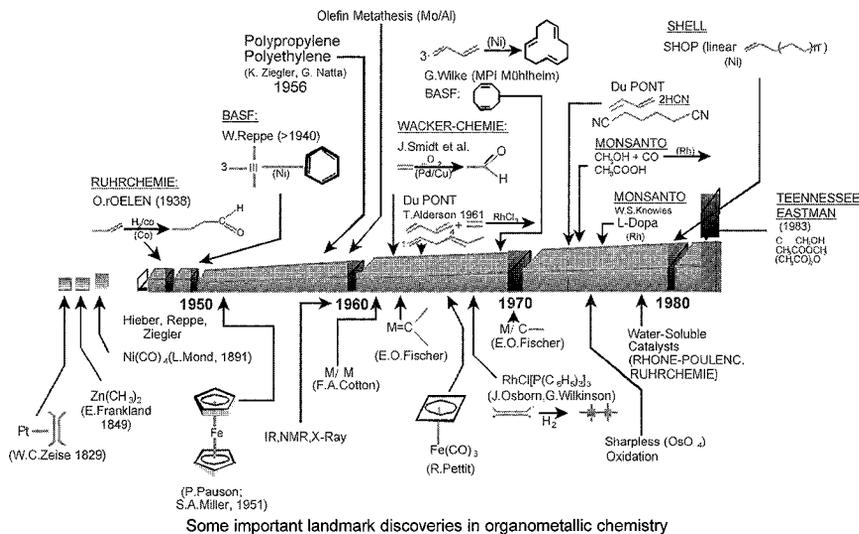


FIGURA 7

polietileno y polipropileno, bajo condiciones de estricto control de calidad estructural. Y este acontecimiento fue seguido por otros muchos, casi en sucesión ininterrumpida, no sólo en el mundo académico sino también en el industrial, de tal manera que cuando Fischer y Wilkinson recibieron el premio Nobel todos los procesos industriales que empleaban CO, acetileno o etileno como materiales de partida aprovechaban la capacidad catalítica de los compuestos organometálicos, indistintamente en fase homogénea o heterogénea. La figura 7 recoge algunos hitos de los primeros 35 años (1950-1985) del desarrollo de la Química Organometálica en las vertientes académicas (parte inferior) y aplicada (superior).

Aunque tal vez sea la más emblemática de todas las funciones organometálicas, la agrupación o función química metal-ciclopentadienilo no es la única conocida, sino sólo una entre varias, algunas anteriores en el tiempo y otras que, en cambio, se descubrieron en los años siguientes, todas ellas parte esencial de la química del enlace M-C. Aunque, como se acaba de especificar son todas de gran relevan-

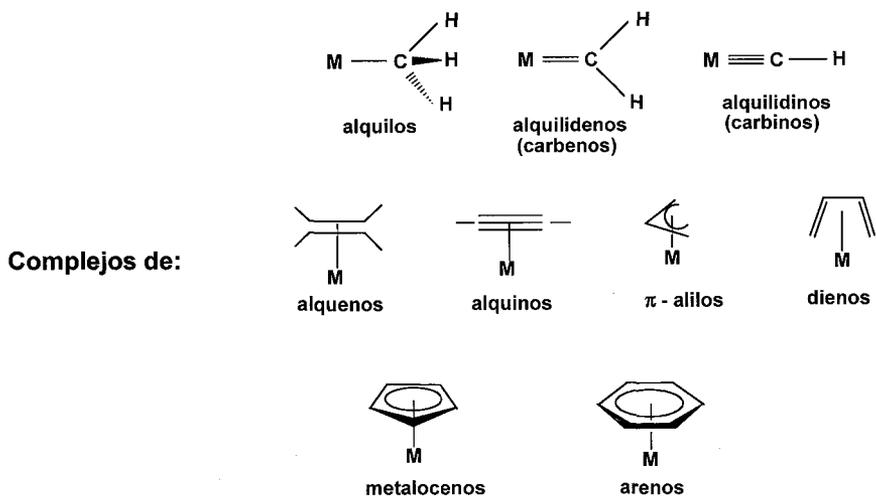


FIGURA 8

cia, tal vez brillen con especial intensidad las que tienen un solo átomo de C unido al metal, es decir, los alkilos y los alkilidenos o carbenos, y también, aunque, al menos hasta el presente en menor medida, los alkilidinos o carbinos. La función $M=CX_2$ es la protagonista indiscutible de la metátesis de olefinas, seguramente la metodología sintética más original e innovadora de los últimos cuatro o cinco lustros, reconocida como tal con la concesión del Premio Nobel de Química de 2005 (Y. Chauvin, R.H. Grubbs y R.R. Schrock).

Volviendo a nuestros protagonistas de hoy, los metalocenos, la frenética carrera protagonizada por los grupos de Wilkinson y Fischer se tradujo en la preparación y caracterización de numerosos compuestos de esta clase, de casi todos los elementos químicos que tienen carácter metálico y conteniendo uno, dos o hasta tres anillos de ciclopentadienilo coordinados al átomo metálico. En 1959, cada uno de estos grupos hizo su propia revisión del área de trabajo. La de Fischer incluía derivados de todos los metales de transición excepto el Hf, el Tc, el Pd y el Pt. En la Tabla de Fischer aparecen sin ocupar las casillas correspondientes a los metalocenos de los lantánidos y los actínidos, pero no así en la contribución de Wilkinson, en la que se hacía una referencia breve a los compuestos de diversos iones lantánidos trivalentes conteniendo tres grupos ciclopentadienilo, descritos por Birmingham y Wilkinson, e incluso a un compuesto catiónico de

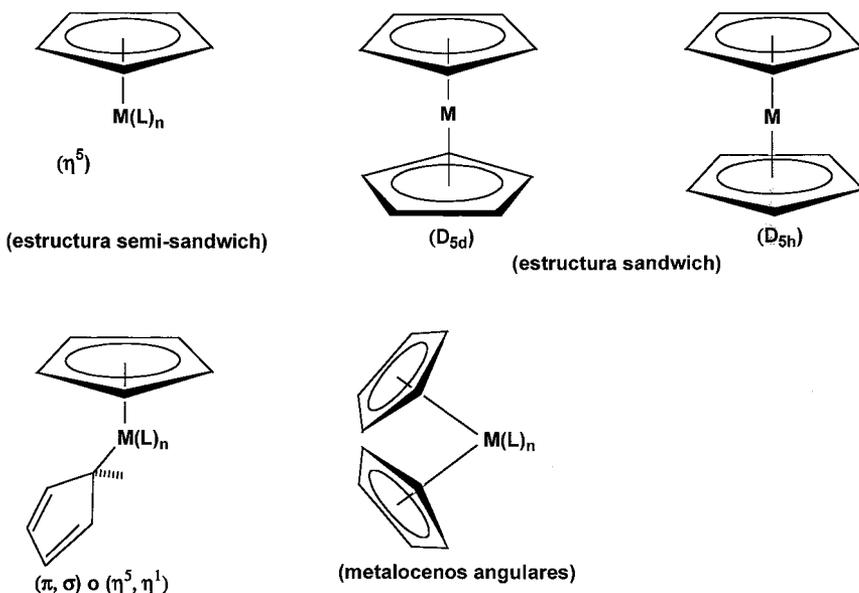


FIGURA 10

Los trabajos de las escuelas de Fischer y Wilkinson permitieron la caracterización estructural de metallocenos de constitución muy diversa, entre los que se incluyen compuestos con el anillo coordinado de modo π , es decir, mediante los 5 átomos de C, a través del sistema electrónico π del anillo, o mediante un solo enlace (con un átomo de C, compuestos con estructura de tipo semi-sandwich o de tipo *sandwich*, metallocenos angulares, etc.

Pudiera pensarse que los 10 ó 15 primeros años de trabajo en este campo llevarían a su saturación, es decir, que tras un tiempo razonable, de intensa actividad investigadora, se agotarían las ideas y los temas de trabajo, y cundiría cierto desánimo intelectual, que acaso condujera a una situación que los químicos inorgánicos habían vivido 30 ó 40 años antes, cuando tras el período dorado de la Química de Werner (las dos primeras décadas del pasado siglo) se extendió de manera general la sensación de que todo estaba ya hecho, impresión que llevó a la Química Inorgánica molecular a un estado de postración que se antojó interminable, del que sólo se recuperó merced a los acontecimientos que se están describiendo. En el presente caso, nada más lejos de la realidad, puesto que como ya he apuntado, estamos

todavía viviendo una época dorada de la Química Organometálica, y dentro de ella de la química de los metalocenos. Son, en efecto, pocas las áreas de la Química Inorgánica moderna que no se hayan visto fuertemente influenciadas por el desarrollo de los metalocenos, es decir por los diversos tipos de compuestos creados por las escuelas de Fischer y Wilkinson en los años siguientes a la caracterización del ferroceno. A continuación se discuten algunos de los campos más relevantes, seleccionados con ánimo de que sean representativos, aunque con inevitables dosis de subjetividad.

La importancia de los metalocenos en la Química moderna (Referencias 17-51)

Hidruros y alquilos de los metales de transición (Referencias 17-19)

- (a) *Hidruros complejos.* Tres años después del reconocimiento de la verdadera estructura del ferroceno se produjo en los laboratorios de Wilkinson un descubrimiento importante, cuya verdadera trascendencia no se desveló hasta algunos años después. Como resultado de la búsqueda de los metalocenos de otros elementos de transición, en 1954 Cotton y Wilkinson describieron la síntesis de manganoceno, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, compuesto paramagnético con cinco electrones desapareados, como corresponde a una configuración de elevado espín del átomo metálico. Tanto Fischer como Wilkinson obtuvieron un compuesto de renio, aparentemente con la misma composición, « $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ », cuya naturaleza diamagnética estaba, sin embargo, en desacuerdo con una estructura simple, de tipo *sandwich*. Uno de los colaboradores de Wilkinson, John Birmingham, al participar en un curso sobre Resonancia Magnética Nuclear, técnica que de modo incipiente comenzaba a utilizarse para el estudio estructural de las sustancias químicas, consideró una formulación con un átomo de H unido directamente al de Re, es decir, $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]$, en cuyo caso el compuesto podría ser diamagnético (Re^{3+} , d^4) y el átomo de hidrógeno unido al metal se podría detectar mediante RMN de ^1H (Figura 11). Esta hipótesis resultó acertada, de manera que al registrar el espectro se encontró una señal para

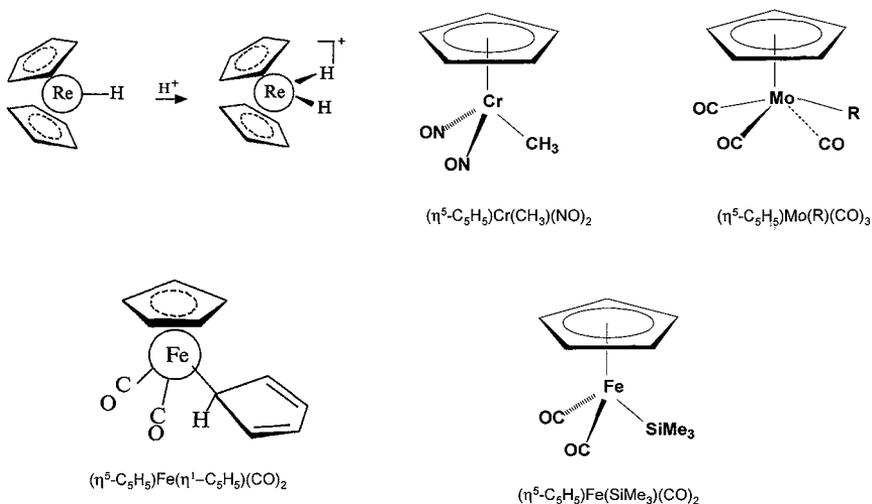


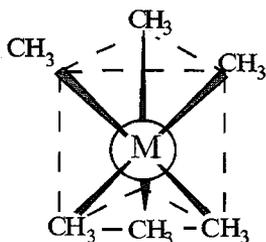
FIGURA 11

los protones de los dos anillos C_5H_5 , con intensidad relativa 10, y otra desplazada casi 18 ppm hacia campo más alto, con intensidad relativa 1. Wilkinson y Birmingham describieron esta estructura como «*similar a la del ferroceno pero con un átomo de H adicional posiblemente inmerso en la densidad electrónica que rodea al átomo metálico, en la región intermedia entre los anillos de ciclopentadienilo*». Aunque gracias a los trabajos de Hieber y de otros investigadores se conocían algunos hidruros de los metales de transición como $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ y $\text{CoH}(\text{CO})_4$, sus estructuras y sus propiedades no habían sido aún esclarecidas, de manera que este trabajo constituyó la base para el desarrollo de la química de los hidruros complejos de los metales de transición, uno de los grandes capítulos de la Química Inorgánica actual. La protonación de esta sustancia mediante disoluciones acuosas diluidas de HCl o H_2SO_4 demostró por vez primera el carácter básico de los átomos metálicos en muchos compuestos de coordinación y organometálicos.

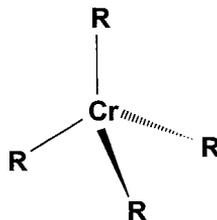
- (b) *Alquilos de los metales de transición.* Entre los resultados más relevantes de la escuela de Wilkinson en la década de los años 1950, figura la caracterización de diversos alquilos y arilos

de los metales de transición en los que el átomo metálico está además coordinado a uno o a dos ligandos de tipo ciclopentadienilo. Con anterioridad a estos trabajos, la mayoría de los intentos encaminados a la preparación de compuestos de los metales de transición con enlaces σ M-C habían constituido un rotundo fracaso, por lo que se creía de forma generalizada que los enlaces σ M-C eran intrínsecamente inestables. Esta creencia encontraba justificación en algunos cálculos teóricos, que llevaron a un investigador tan distinguido como Cotton a escribir en 1955 «*que la percepción generalizada de que los alquilos y los arilos de los metales de transición son mucho menos estables que los de los metales de los grupos principales parece muy acertada*».

Precisamente en esos mismos meses Piper y Wilkinson describieron los primeros alquilos de cromo de esta clase, el compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CH}_3)(\text{NO})_2$, y otros similares, entre los que se encontraba el compuesto de hierro $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$, preparado por Pauson de forma casi simultánea, en el que el anillo $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ se une al átomo metálico mediante un enlace σ Fe-C, como se discutirá un poco más adelante. Poco después surgieron otros compuestos similares, como $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{R})(\text{CO})_3$, (R = CH_3 , C_2H_5), los análogos de hierro, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{R})(\text{CO})_2$, y como consecuencia de estos resultados la convicción de que «*se podrían obtener los compuestos análogos de V, Cr y Ni y también compuestos similares con enlaces σ M-P, M-Si, M-O, etc.*» confirmada casi de inmediato con la síntesis del derivado de sililo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$. Estos estudios constituyeron el comienzo de una larga y difícil búsqueda de los alquilos binarios de los metales de transición, a la que contribuyó de forma muy importante el trabajo independiente de Lappert y sus colaboradores, que culminó en la década de los años 1970 con la preparación en los laboratorios de Wilkinson de los hexametilos de wolframio y renio, WMe_6 y ReMe_6 , los tetraalquilos de cromo, CrR_4 (R = CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 , $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), y otros muchos alquilos, y también algunos alquilidinos, todos ellos compuestos moleculares de enorme interés. Y de esta búsqueda surgió además un nuevo campo de la Química Organometálica, el de los compuestos de tipo alquilideno, $\text{M}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ y $\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{R}'$, puesto



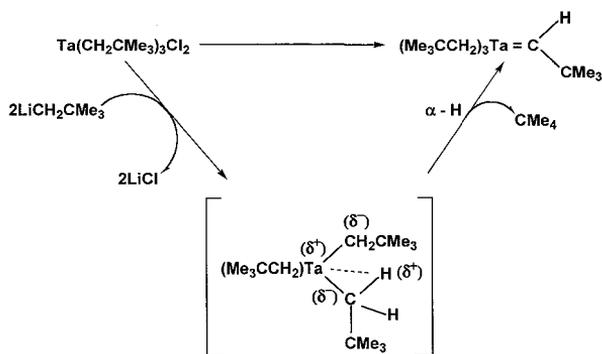
WMe₆, ReMe₆



R = CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃, CH₂CMe₂Ph

FIGURA 12

que el primero de su clase, Ta(=C(H)CMe₃)(CH₂CMe₃)₃, fue obtenido de forma inesperada por Schrock cuando trataba de preparar el penta(alquilo) «Ta(CH₂CMe₃)₅», basándose en el aislamiento por Wilkinson de los hexametilos MMe₆ antes aludidos. La importancia de estos compuestos de tipo alquilideno o carbeno es extraordinaria, y como ya se ha dicho, su aplicación en la denominada reacción de metátesis de olefinas de tan-



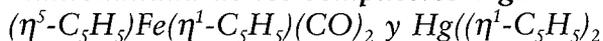
R.R. Schrock, 1974

Metátesis de olefinas: Y. Chauvin, R.H. Grubbs, R.R. Schrock.
Premio Nobel de Química 2005.

FIGURA 13

ta trascendencia académica e industrial, que ha merecido la concesión del Premio Nobel de Química de 2005 (Y. Chauvin, R.H. Grubbs y R.R. Schrock).

Fluxionalidad de los compuestos organometálicos



A comienzos de la década de 1960 los químicos comenzaron a considerar la posibilidad de que las moléculas pudieran experimentar de forma natural movimientos o transposiciones intramoleculares que no afectaran a su identidad. Este fenómeno, hoy día bien estudiado, se conoce como *fluxionalidad* y sus orígenes se remontan a la propuesta en 1960 del mecanismo de la pseudorrotación de Berry, para explicar la equivalencia de los cinco grupos carbonilo del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en resonancia magnética nuclear de ^{13}C , extendida poco después por Muetterties a otras muchas moléculas que también experimentan los intercambios que él denominó *desplazamientos politópicos*.

La previsión de este comportamiento dinámico había sido, sin embargo, efectuada por Piper y Wilkinson en 1956 en dos compuestos de tipo metaloceno, uno de Hg y el otro de Fe, que en el estado sólido tienen las estructuras que se muestran en la figura 14. A la temperatura ambiente para el compuesto de mercurio se detecta sólo una señal de resonancia magnética para los diez átomos

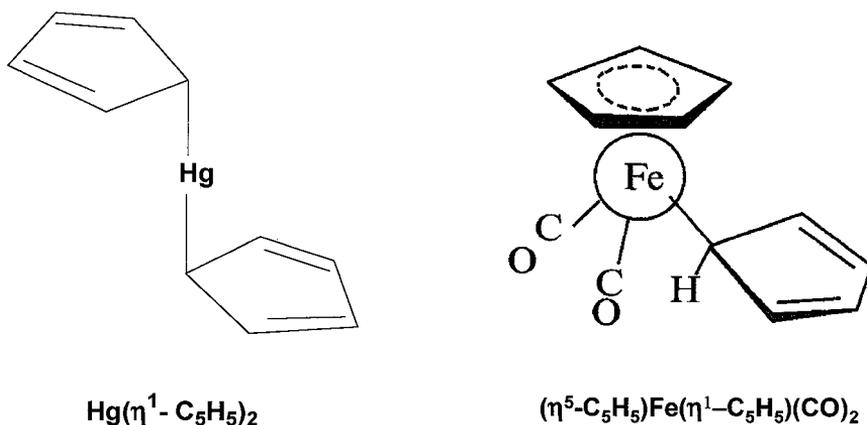


FIGURA 14

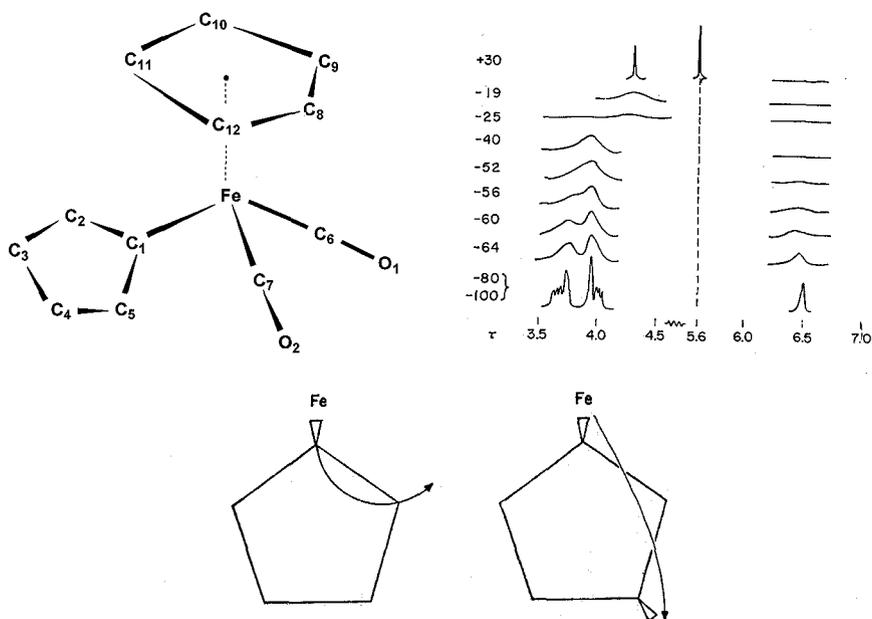


FIGURA 15

de H, mientras que en el de hierro se encuentran dos señales de igual intensidad. Wilkinson tuvo la perspicacia de proponer una explicación que entonces no tenía precedentes. Tomando como ejemplo el compuesto de hierro, que como se indicó en otro lugar había sido preparado por primera vez por Pauson, dicha propuesta supone el desplazamiento muy rápido del metal sobre la periferia del anillo $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$, implicando a todos los átomos de C en la formación del enlace σ Fe-C, con la consiguiente reorganización del sistema de dobles enlaces π , promediando así el espectro de RMN de protón. Este fenómeno se conoce como transposición sigmatrópica, y fue demostrado en 1966 por Cotton y sus discípulos.

Mediante difracción de rayos X se demostró que el compuesto tenía en el estado sólido la estructura que se había inferido en disolución a partir de los datos espectroscópicos de infrarrojo, a saber $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$, y se comprobó asimismo que el espectro de RMN de ^1H registrado a -80°C está de acuerdo con esta estructura. Dicho espectro consiste de una señal a δ 4.4 correspondiente al anillo pentahapto, de un singlete a δ 3.5 (intensidad relativa

1H) y de un multiplete a campo bajo, este último característico de un sistema de espín AA'BB' (intensidad relativa 2H + 2H). Como se observa en la figura 15, las señales de la zona espectral de campo más bajo se ensanchan más rápidamente que la porción del multiplete AA'BB' de campo más alto, es decir, los protones A se intercambian más rápidamente que los B, y sobre esta base, y teniendo adicionalmente en cuenta que los protones A resuenan a campo más bajo que los B, se puede concluir que la molécula experimenta una transposición sigmatrópica que consiste en desplazamientos 1,2 y no en la alternativa de tipo 1,3, cuyas consecuencias serían las contrarias a las observadas, o sea, un ensanchamiento más rápido de la porción del multiplete que resuena a campo más alto, y por tanto un intercambio más rápido de los protones B que los A.

El ligando pentametilciclopentadienilo y otros similares. Metalocenos de los elementos de los grupos principales, de los lantánidos y de los actínidos

Desde la preparación del ferroceno hasta nuestros días se han obtenido metalocenos de todos los elementos de transición, estimándose que más del 80% de los compuestos organometálicos de los elementos *d* contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo o derivados de éste.

Aunque el comienzo de la química de los metalocenos se asocia con el ferroceno, existía desde mucho tiempo antes, si bien con escasa relevancia. El ferroceno se obtuvo por vez primera utilizando $Mg(C_5H_5)Br$ como agente de transferencia del grupo C_5H_5 , es decir, mediante un metaloceno de un elemento del grupo 2, y por otro lado, Wilkinson utilizó con profusión las disoluciones de NaC_5H_5 como reactivo de transferencia del grupo ciclopentadienilo. El derivado de Mg había sido descrito por V. Grignard en 1914, mientras que el de sodio procedía de los trabajos de Thiele en 1900, y este mismo investigador obtuvo un año después el compuesto análogo de potasio, KC_5H_5 . Desde sus orígenes estos compuestos se consideraron esencialmente iónicos, de formulación salina, $M^+C_5H_5^-$, suposición que corroboran los cálculos teóricos actuales que apuntan a una contribución iónica al enlace del orden de 90-97%. En el estado sólido tienen estructura polímera en cadena, que

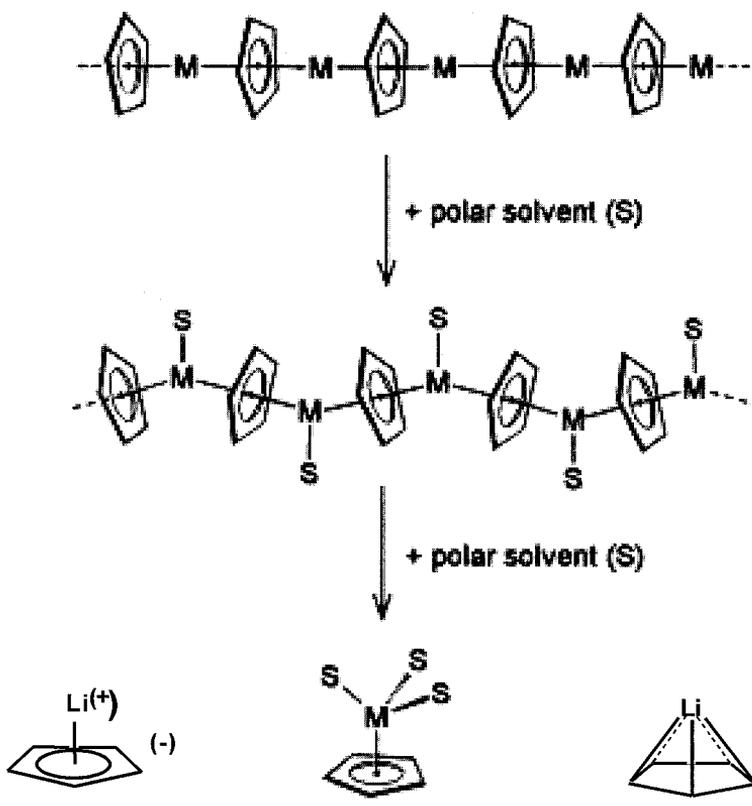


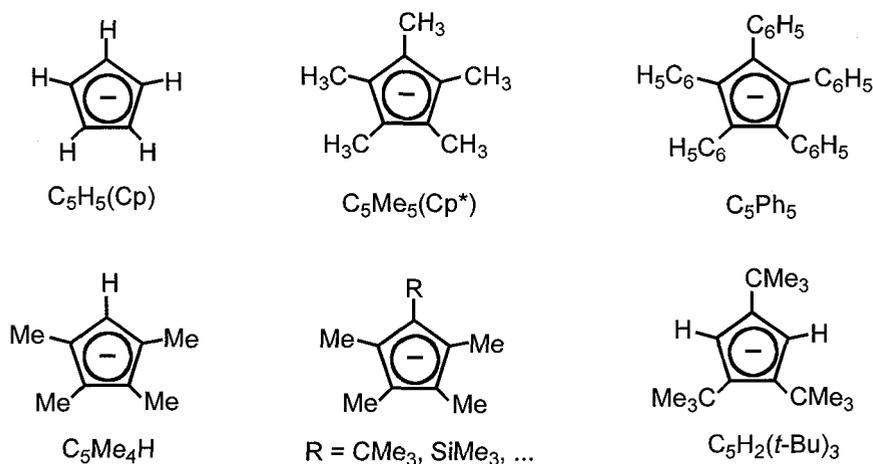
FIGURA 16

puede solvatare en diferente medida, hasta alcanzar el estado monómero solvatado, pero incluso en esta situación el enlace es fundamentalmente iónico y así por ejemplo la agrupación LiC_5H_5 se considera como un par iónico, sin que exista deslocalización de la densidad electrónica del anillo C_5H_5^- en el ión Li^+ . En otros términos, como un sistema aniónico, aromático en dos dimensiones, que interacciona electrostáticamente en un catión M^+ , y no como un poliedro con estructura nido, aromático en tres dimensiones, en el que habría interacción covalente $\text{Li}\cdots\text{C}_5\text{H}_5$.

Las variantes estructurales discutidas fueron las únicas conocidas durante mucho tiempo para los metalocenos de los alcalinos y los alcalino-térreos. Esta circunstancia y su limitada reactividad química, que residía de modo casi exclusivo en su capacidad para transferir el

anillo a otros elementos metálicos, justificaban el escaso interés que despertaban estos metallocenos. Algo parecido se puede decir de los metallocenos de los elementos *f*, o elementos de transición interna. Sus primeros derivados, los metallocenos de los lantánidos trivalentes, $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, fueron preparados por Birmingham y Wilkinson en 1954, y aunque representaron los primeros compuestos organometálicos de estos elementos, y como tales son de gran relevancia histórica, su elevada reactividad frente a los agentes atmosféricos y su acentuado carácter iónico hicieron que suscitaran muy poca atención, de tal forma que durante los 20-25 años que siguieron al descubrimiento original, el progreso en este campo fue muy limitado. Por contra, los últimos 25 años han resultado en una actividad frenética y han supuesto un gran avance en este área de la química, merced al descubrimiento de nuevas e interesantes estructuras, de modos de reacción inéditos, y de importantes aplicaciones en catálisis homogénea, en no pocos casos con actividad catalítica muy superior a la de catalizadores análogos que contienen metales de las series de transición *d*.

En gran medida, los progresos mencionados han derivado del uso de ligandos ciclopentadienilo con diversos sustituyentes en el anillo y con distinto grado de sustitución, de los que el más común, y también el más importante, es el anillo permetilado, C_5Me_5 , co-



Algunos ligandos ciclopentadienilo comunes.

FIGURA 17

múnmente simbolizado mediante Cp*. Hay además otros muchos de interés, entre ellos los que se muestran como miembros representativos de esta familia en la Figura 17. La sustitución de los átomos de H por diversos grupos alquilo, arilo o similares, introduce diferencias importantes en los metalocenos correspondientes. Así por ejemplo, la sustitución de los cinco átomos de H por otros tantos grupos Me aumenta apreciablemente el volumen ocupado por el ligando en la esfera de coordinación del metal (ángulo cónico de 182° para C₅Me₅, frente a 150° para C₅H₅) y tal aumento de los requerimientos estéricos se traduce con mucha frecuencia en variaciones muy significativas en la reactividad de los compuestos correspondientes. Los efectos electrónicos se alteran también de manera apreciable, aumentando la capacidad donadora del anillo pentagonal C₅Me₅, en comparación con C₅H₅, y los compuestos resultantes suelen ser especies moleculares con buenas propiedades de solubilidad, tienen, por lo general, mayor estabilidad térmica y son asimismo menos propensos a experimentar reacciones redox.

Como ya se indicado, el desarrollo de los metalocenos de los elementos de los grupos principales (grupos 1 y 2, y 12 á 15 de la Tabla Periódica) y de los elementos de las series lantánida (4f) y actínida (5f; esencialmente Th y U) en los últimos 25 años ha sido extraordinario. En consecuencia, la bibliografía especializada es abundantísima y se encuentra bien recopilada y sistematizada en numerosas monografías y artículos de revisión. Con el único objetivo de ilustrar la enorme riqueza y variedad de esta destacada parcela de la Química Organometálica moderna a continuación se hará una referencia breve a las características estructurales de algunos de estos compuestos.

Las estructuras de los metalocenos de los elementos de los grupos principales son muy variadas, tanto en lo que se refiere a la posición del átomo del elemento con respecto a los anillos pentagonales Cp', como en lo que concierne al número de ligandos Cp' y a su orientación espacial, y también al grado de asociación para dar especies dímeras, oligómeras o polímeras. Mientras que los compuestos de composición MCp₂' en los que M es un metal de transición tienen estructura *sandwich* análoga a la del ferroceno, en algunos casos con distorsiones significativas respecto a la geometría regular por causa de los efectos electrónicos, entre los com-

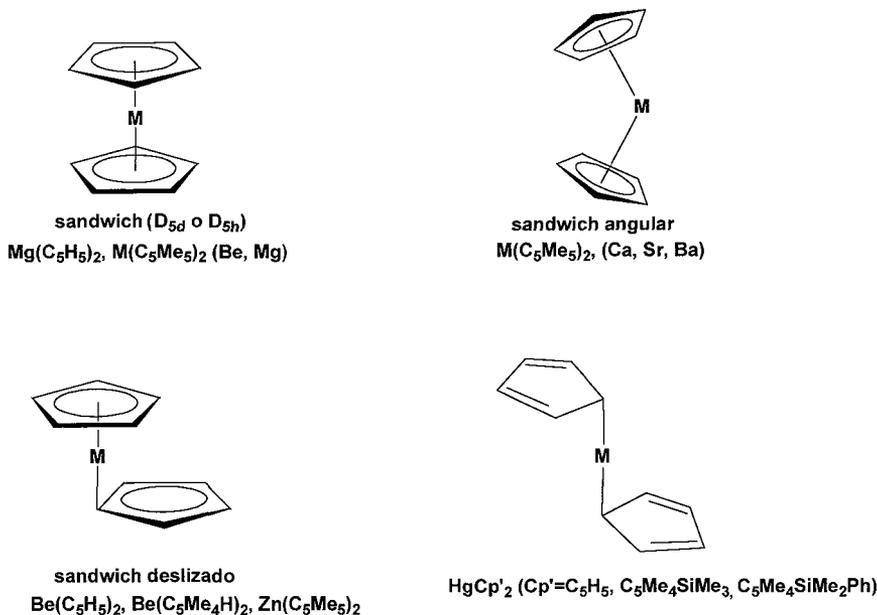


FIGURA 18

puestos análogos de los elementos de los grupos principales se presentan al menos las cuatro variantes estructurales que se recogen en la figura 18, que, además de la estructura normal, en su variantes alternada (D_{5d}) o eclipsada (D_{5h}), característica, entre otros, de los diferentes magnesocenos que se han descrito hasta la fecha, incluyen la denominada de *sandwich* angular, propia de los compuestos $M(\eta^5-C_5Me_5)_2$ para $M = Ca, Sr$ y Ba , la realmente peculiar geometría de *sandwich deslizado*, presente en la mayoría de los berilocenos y cincocenos conocidos, y la η^1/η^1 con coordinación lineal del metal, característica de los metalocenos de mercurio. Sin pretender, ni mucho menos, efectuar un análisis estructural completo, es interesante destacar la existencia de metalocenos binarios de naturaleza *cluster*, es decir, con enlaces metal-metal, de los que en la figura se muestran como ejemplos representativos el *cluster* tetraédrico $Al_4(\eta^5-C_5Me_5)_4$, en el que la $d(Al-Al)$ de 2.77 Å es algo inferior a la encontrada en el metal (2.86 Å) y el compuestos binuclear $Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2$ con una $d(Zn-Zn) = 2.31$ Å, apreciablemente más corta que el doble del radio metálico de Pauling correspondiente a un enlace simple (2.50 Å).

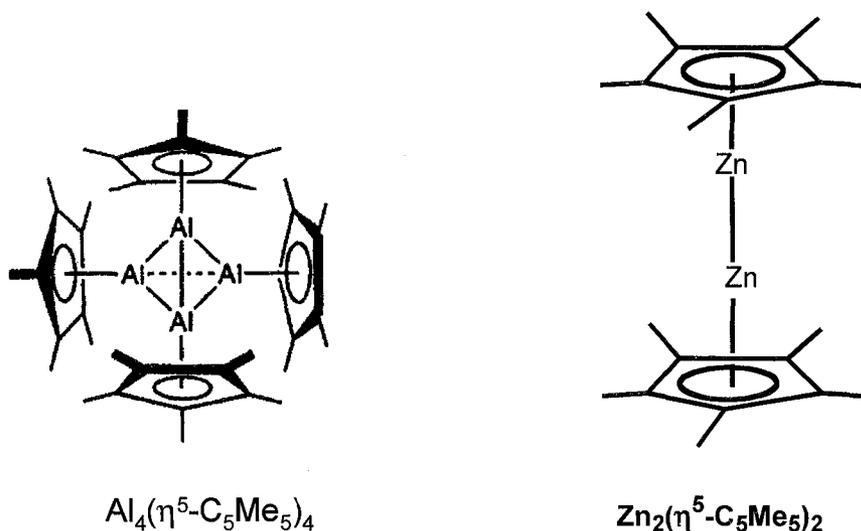


FIGURA 19

Excepción hecha de algunos compuestos de composición $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, entre otros, y del compuesto $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$, casi todos ellos preparados por Wilkinson y col., el desarrollo de los metallocenos de los elementos *f* data de los últimos 25 años y coincide con el uso generalizado de los ligandos ciclopentadienilo sustituidos, y sobre todo con el empleo del penta-metilciclopentadienilo C_5Me_5 . De los numerosísimos hallazgos de interés realizados en este tiempo, se destacan a continuación algunos aspectos estructurales y otros de reactividad, de nuevo sin otra pretensión que ilustrar la importancia actual de éste área de trabajo.

Se conocen los metallocenos de algunos lantánidos divalentes, entre ellos los compuestos de Sm, Eu e Yb de composición $\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$. Todos ellos tienen estructura de *sandwich angular*, análoga a los de los alcalino-térreos Ca, Sr y Ba , y forman con facilidad aductos, en presencia de bases de Lewis. La Química de estos compuestos es rica y variada, y de su vertiente estrictamente organometálica puede destacarse un compuesto de gran interés, que contiene un grupo metilo puente, con una agrupación Yb-C-Be lineal. Se obtiene por reacción de $\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ y $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}$, y puede considerarse como un complejo de metano sustituido, dada la analogía isolobular que existe entre un átomo de H y el fragmento $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$.

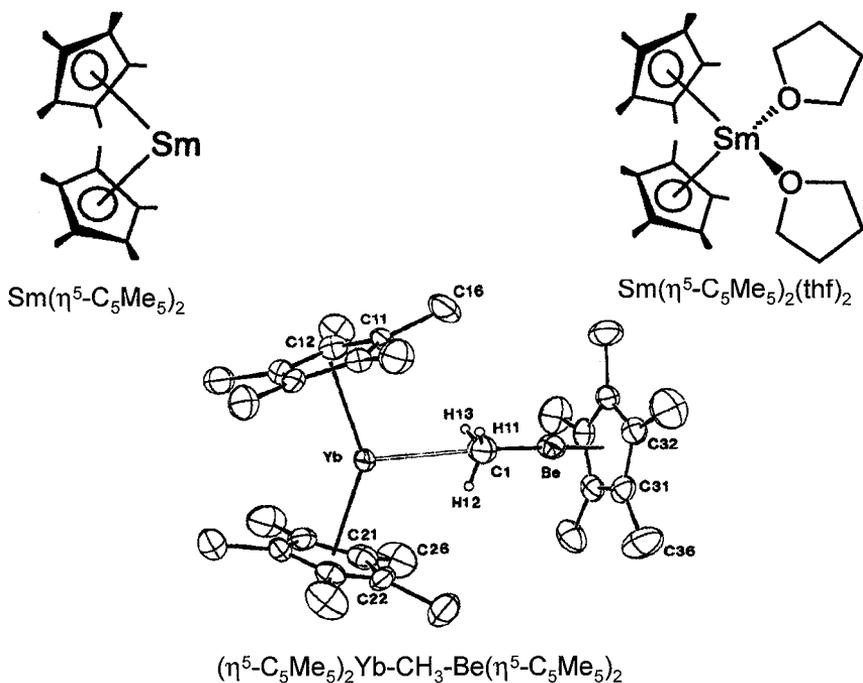


FIGURA 20

Durante muchos años se creyó que los metallocenos trivalentes, $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$, no serían moléculas estables, debido a los importantes impedimentos estéricos que ejercerían los tres anillos de C_5Me_5 . Sin embargo, en 1991 Evans y col. aislaron el derivado de samario, $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ de forma inesperada, al llevar a cabo la reacción que se muestra en la Figura 21. Los estudios de difracción rayos X revelaron que los tres grupos C_5Me_5 se sitúan a una distancia del metal aproximadamente 0.1 Å mayor que en compuestos análogos que contienen uno o dos grupos C_5Me_5 , circunstancia que reduce considerablemente las repulsiones entre ellos y permite la existencia de estas moléculas. En los años siguientes estos estudios se extendieron a otros elementos lantánidos, de forma que en la actualidad se conocen todos los metallocenos trivalentes $\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3$ de los elementos comprendidos entre el La y el Nd, y también el de Gd, así como otros derivados de los grupos ciclopentadienilo aún más voluminosos $\text{C}_5\text{Me}_4\text{R}$, para $\text{R} = \text{Et}$, $i\text{-Pr}$ y SiMe_3 .

La importancia del elemento uranio y la necesidad de preparar compuestos volátiles han constituido tradicionalmente un importante

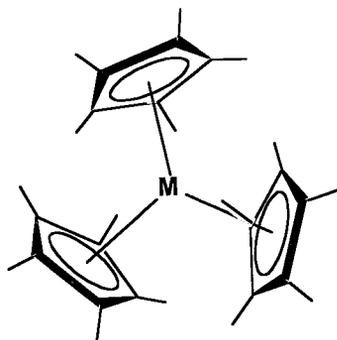
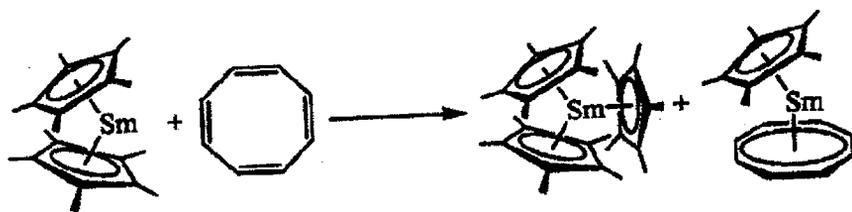


FIGURA 21

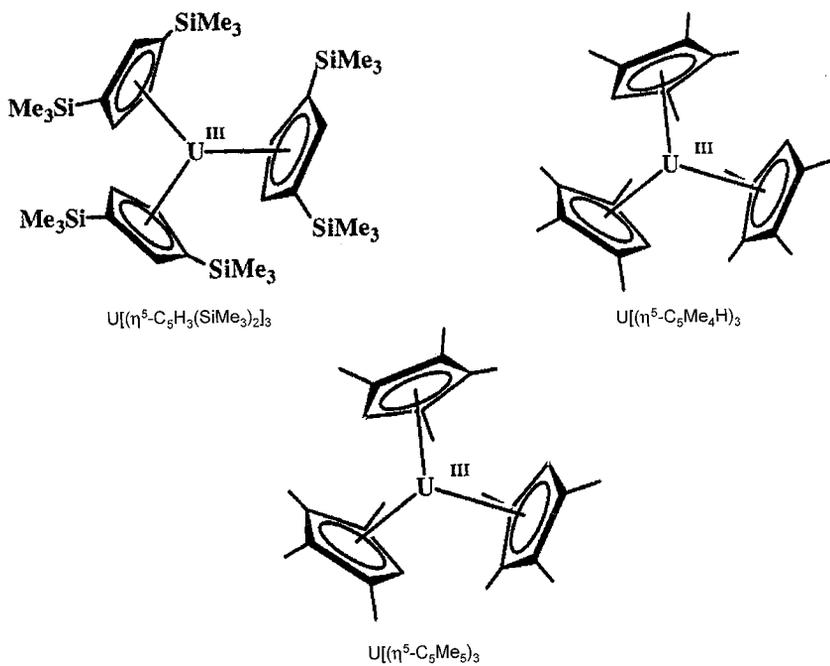


FIGURA 22

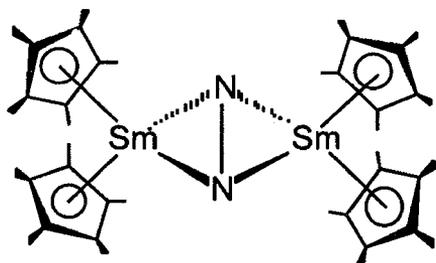
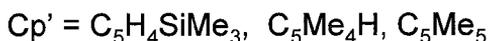
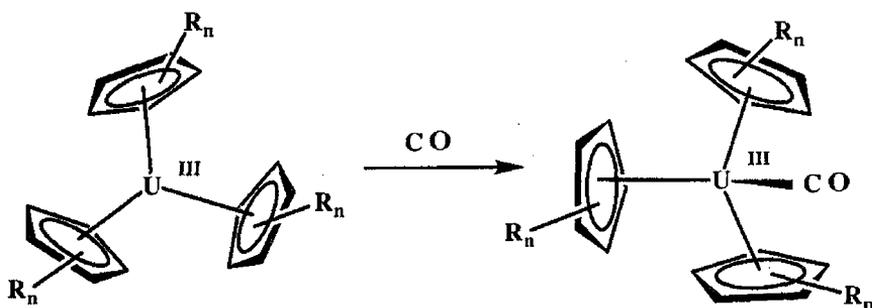


FIGURA 23

estímulo para el desarrollo de su química molecular y dentro de ella la de sus compuestos organometálicos. Se conocen varios metaloenos de uranio trivalente entre los que se incluyen los que se muestran en la Figura 22. De nuevo, el compuesto del permetilciclopentadienilo, $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3$, ha resultado difícil de aislar por razones análogas a las antes apuntadas para el samaroceno equivalente, y su preparación no se llevó a efecto hasta 1997. Como se pondrá de manifiesto algo más adelante, la síntesis de estos compuestos ha permitido el aislamiento de sus complejos carbonílicos, $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_3(\text{CO})$, demostrándose así que su centro de $\text{U}(\text{III})$, con configuración electrónica $5f^3$, se comporta como donador π en presencia de ligandos aceptores π . También se conocen algunos complejos de los elementos f con el ligando dinitrógeno, uno de los cuales, de composición $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-N}_2)\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, conteniendo a la molécula de N_2 coordinada en posición puente y de forma lateral, se muestra a modo de ejemplo ilustrativo en la Figura 23.

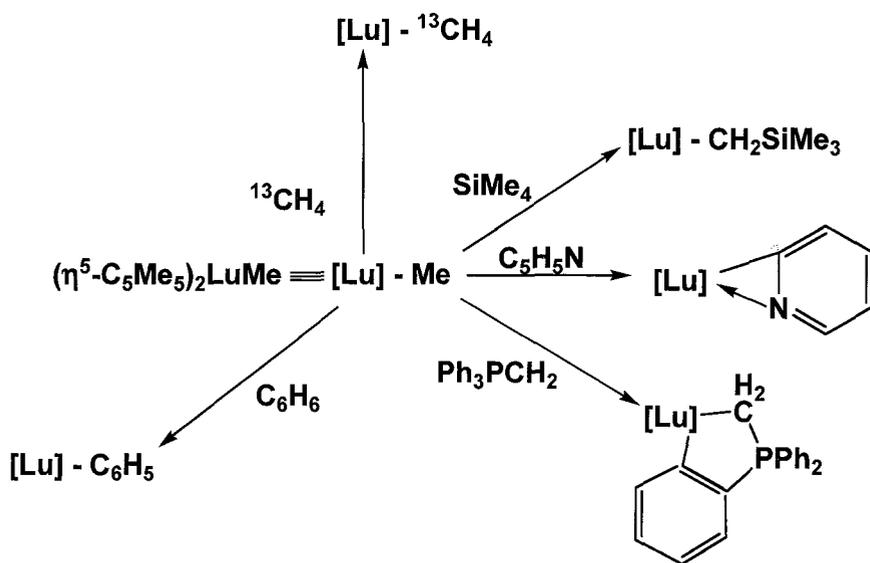


FIGURA 24

Para finalizar este apartado, conviene mencionar que los metalocenos de los elementos del grupo 3, incluidos los lantánidos y los actínidos, participan en infinidad de reacciones de interés, entre las que destacan las de oligomerización y polimerización de alquenos, que se discutirán en un apartado posterior para los metalocenos de otros metales de mayor uso en esta aplicación, y también en reacciones de activación de enlaces C-H. Estas últimas transcurren mediante un mecanismo denominado *metátesis de enlaces σ* , que fue propuesto por vez primera para compuestos de estos elementos. En las Figuras 24 y 25 se muestran algunas reacciones interesantes, así como las fórmulas estructurales de distintos compuestos activos en procesos de oligo y polimerización de alquenos, que como se observa contienen ligandos alquilo e hidruro.

Los metalocenos y la catálisis de polimerización de olefinas

Como ya se ha indicado, el desarrollo de los metalocenos en los laboratorios de Fischer y Wilkinson procedió con rapidez vertiginosa, hasta el punto que, en Febrero de 1953, sólo once meses después de la descripción de la estructura del ferroceno, en una

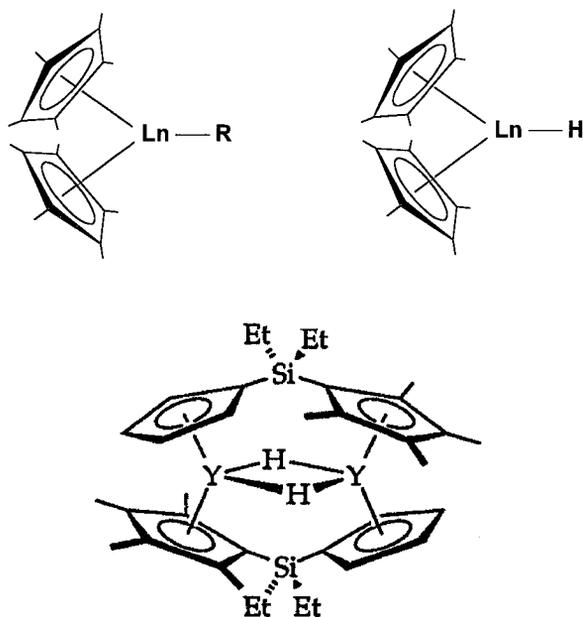
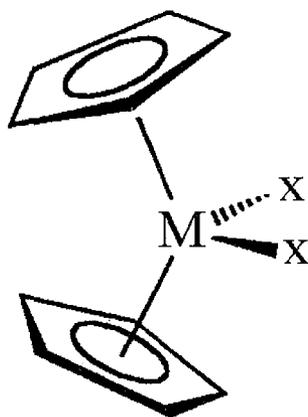


FIGURA 25

comunicación preliminar de apenas una página de extensión, Wilkinson, Pauson, Birmingham y Cotton, informaron de la preparación de los bromuros de titanoceno y circonoceno, $M(\eta^5-C_5H_5)_2Br_2$ como anticipo de la serie completa de los haluros de estos metallocenos $M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2$. El paso del tiempo ha convertido a algunos de estos compuestos en materiales de gran importancia industrial como catalizadores de polimerización de olefinas, hecho rememorado recientemente por Cotton, quien ha escrito:

As all readers of this journal will recognize, the compounds just described were the lineal ancestors of today's marvelous so-called single-site catalysts for olefin polymerization. They were discovered, I would like to emphasize, not by people who had written a grant proposal to work on olefin polymerization, but by people who were funded to do fundamental research that had no predictable practical use.

En efecto durante la última década la industria química ha introducido de forma progresiva una nueva generación de catalizadores Ziegler-Natta. El término «catálisis de Ziegler-Natta» hace refe-



M=Ti, Zr, Hf; X=F, Cl, Br, I

FIGURA 26

rencia a la rápida polimerización del eteno y las olefinas terminales a bajas temperatura y presión (<120°C y < 30 atm) mediante catalizadores de los metales de transición basados en metalocenos de los elementos del G 4 (Ti, Zr, Hf). Los más importantes de titanio son los denominados *catalizadores de geometría constreñida*, que contienen un anillo de ciclopentadienilo del que pende un sustituyente que contienen un átomo donador (por ejemplo N) que al unirse al metal forma un quelato, y cuya importancia industrial radica en su capacidad para polimerizar etileno a polietileno ramificado con largas cadenas y para copolimerizar etileno con diversas olefinas terminales («catalizadores Dow»). Con excepción de estos compuestos, los metalocenos de Ti tienen utilidad limitada en la industria por su escasa estabilidad térmica a las temperaturas de trabajo, mientras que los de Hf tienen un precio tan elevado que no compensa las ventajas de su posible uso. Así pues, con algunas excepciones como la antes comentada, los denominados *catalizadores metalocénicos* son fundamentalmente circonocenos, química y estructuralmente derivados del dicloruro de circonoceno. Su aplicación práctica ha constituido el primer ejemplo de utilización de los metalocenos a escala industrial, y el extraordinario interés que despiertan se debe a su elevada actividad catalítica y a su capacidad para generar polímeros que no se pueden obtener mediante los ca-

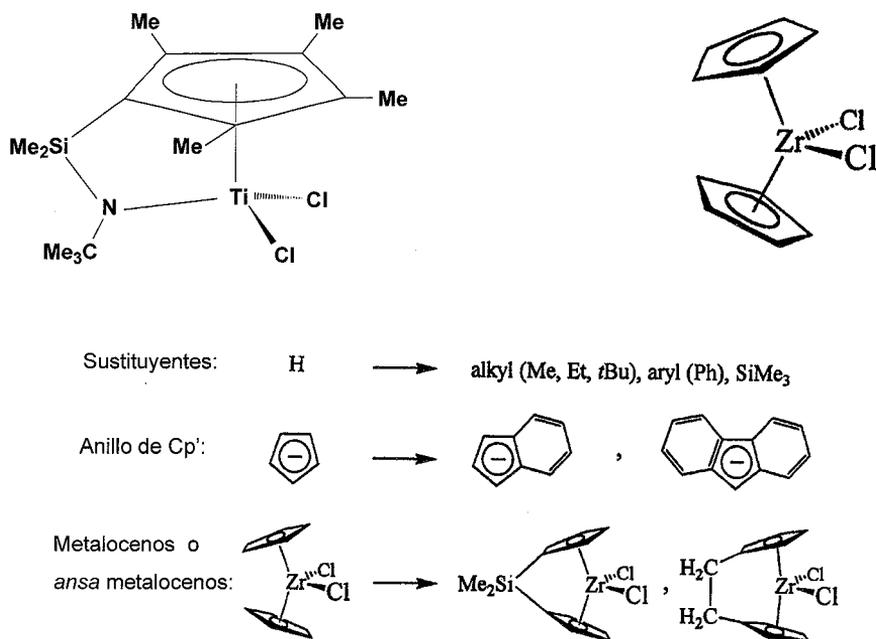


FIGURA 27

talizadores Ziegler-Natta convencionales, entre ellos los derivados de las olefinas cíclicas sin que se produzcan la apertura del anillo.

El empleo de estos ligandos permite dirigir la catálisis hacia la obtención de polímeros de propiedades específicas, en otras palabras, de polímeros diseñados. De una parte, estos compuestos se denominan «*single-site catalysts*», es decir, catalizadores de centro único, porque todos los centros catalíticos son prácticamente idénticos, en marcado contraste con los catalizadores Ziegler-Natta clásicos, de naturaleza heterógena y en consecuencia con centros activos distintos sobre la superficie del sólido. De otro lado, como se ilustra en la Figura 27, los ligandos admiten múltiples modificaciones que ejercen una influencia decisiva en el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la tacticidad y otras propiedades de los polímeros.

Los circonocenos no son catalíticamente activos por sí mismos sino que requieren un co-catalizador que genera la especie catalíticamente activa, un metalloceno catiónico, $[\text{Cp}'_2\text{Zr-R}]^+$, que contiene un

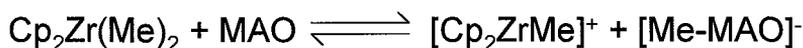
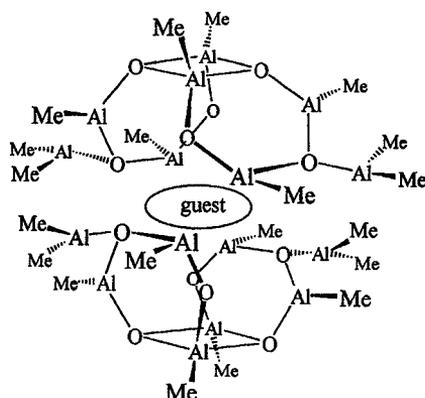
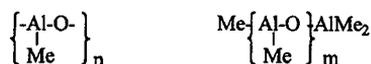
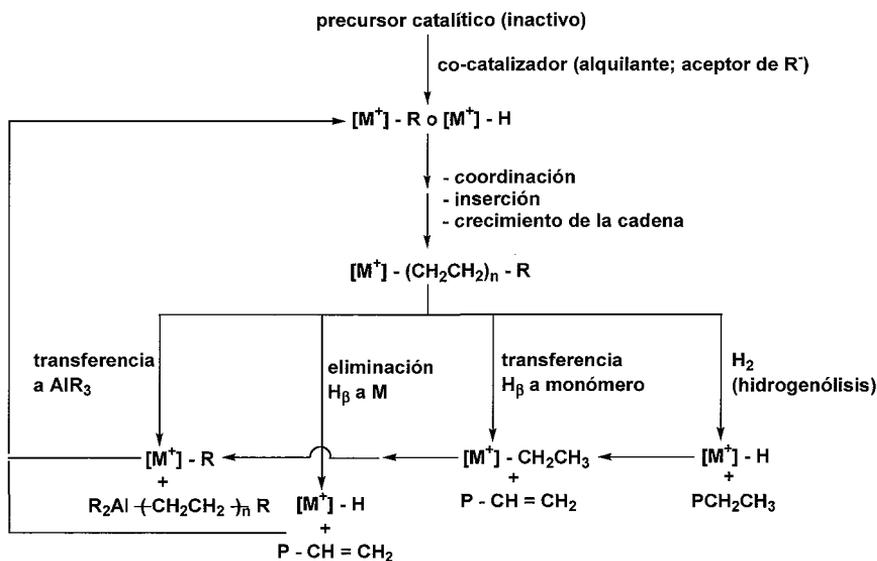


FIGURA 28

grupo alquilo coordinado y presenta una posición de coordinación vacante, a la que se incorpora la olefina que se polimeriza. El co-catalizador más utilizado es el metilalumoxano, abreviado como MAO, que en realidad no es una única sustancia, sino un conjunto de especies parecidas que resultan de la hidrólisis controlada de los alquilo de aluminio y que contienen agrupaciones Al-O-Al, con grupos alquilo, arilo, alcoxo, haluro u otros, completando la coordinación de los átomos metálicos. Su acción específica como co-catalizador no se conoce con detalle, aunque sí es bien sabido que el MAO alquila *in situ* al dihaluro, para formar un dialquilo y acepta además un grupo Me⁻ generando un alquilo catiónico que tiene una vacante de coordinación, y también que elimina pequeñas cantidades de agua o de otras impurezas del medio de reacción. Pero su función co-catalítica podría además consistir en la creación de un entorno estabilizador para el par iónico que resulta, formando un complejo de tipo «anfitrión-visitado», de manera similar a la acción protectora que la muy voluminosa porción orgánica de una enzima ejerce sobre el centro activo durante la catálisis enzimática.



Características generales del mecanismo Ziegler - Natta

FIGURA 29

Sin entrar, por razones de brevedad, en los detalles mecanicistas, la Figura 29 muestra las características generales del proceso, cuyas etapas principales, una vez generado el alquilo catiónico, catalizador activo, son la coordinación del monómero, su inserción en el enlace M-C o M-H y el crecimiento de la cadena por repetición de estas reacciones fundamentales. El polímero final resulta de las reacciones de terminación que se recogen en la Figura 29. Si el monómero es el propeno, las propiedades mecánicas de los diferentes polipropilenos (PP) dependen de su microestructura, que está condicionada por la regioselectividad y la estereoselectividad del proceso de inserción (determinan la *tacticidad* del polímero). La inserción puede ser 1-2 (también llamada primaria: el grupo $CH_2=$ se une al M) o 2-1 (secundaria; el carbono $-C(H)CH_3$ es el que se une al M), y en ambos casos regular o irregular. También puede producirse una isomerización del grupo alquilo unido al metal, cuyo efecto es equivalente al de una inserción 1-3.

En comparación con el polietileno de alta densidad que resulta de la catálisis de Ziegler-Natta clásica, el que se obtiene mediante

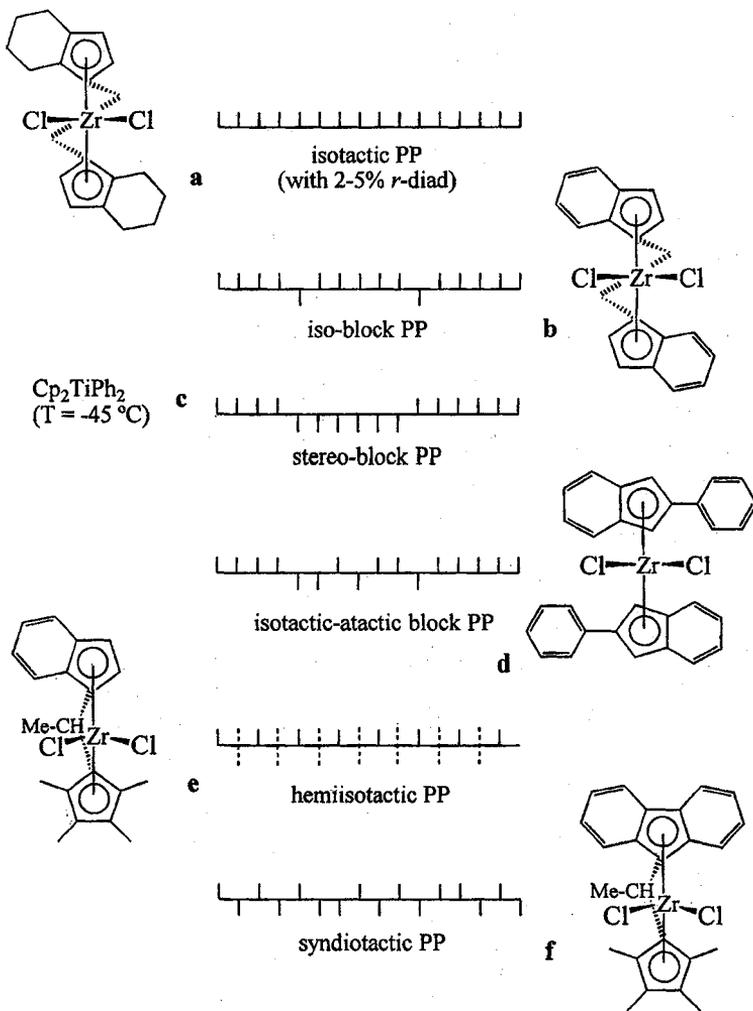


FIGURA 32

La polimerización del propeno puede producir tres variantes estereoselectivas, a saber, el polipropileno (PP) isotáctico, sindiotáctico y atáctico. Este último se obtiene si el catalizador metalocénico no es quiral y suele tener bajo peso molecular y consistencia aceitosa o cerosa. Los metalocenos quirales con simetría C_2 producen PP isotáctico en presencia de MAO, y además de estas microestructuras son posibles otras variantes que resultan de cambios controlados en las características de los li-

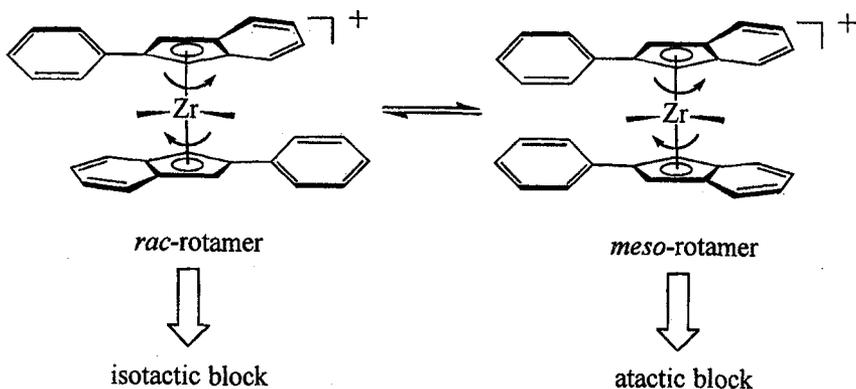


FIGURA 33

gandos. Todas estas formas de homopolipropeno tienen propiedades mecánicas distintas, desde plásticas hasta elásticas, que pueden regularse mediante modificaciones sencillas de los anillos de ciclopentadienilo. Finalmente merece destacarse que el empleo de los denominados *catalizadores oscilantes* permite obtener PP constituido por porciones (bloques) de diferente microestructura. Así, el compuesto de Zr de la Figura 33, que contiene indenilo con sustituyentes fenilo, se caracteriza por la facilidad de rotación —u oscilación— de los anillos alrededor del eje del enlace metal-anillo-C₅. Se originan así rotámeros racémicos (*rac* en la figura) o *meso*, el primero de los cuales produce bloques isotácticos en el polímero mientras que la forma *meso*, no quiral, da lugar a PP atáctico, con bloques cuya longitud se puede regular modificando adecuadamente la temperatura.

Otros campos de aplicación

Polimetallocenos

Dados la facilidad con que se obtiene el ferroceno, su bajo coste y su estabilidad frente a los agentes atmosféricos, resulta plenamente justificado el objetivo de obtener polímeros basados en esta molécula que permitan combinar sus propiedades físicas y químicas sin-

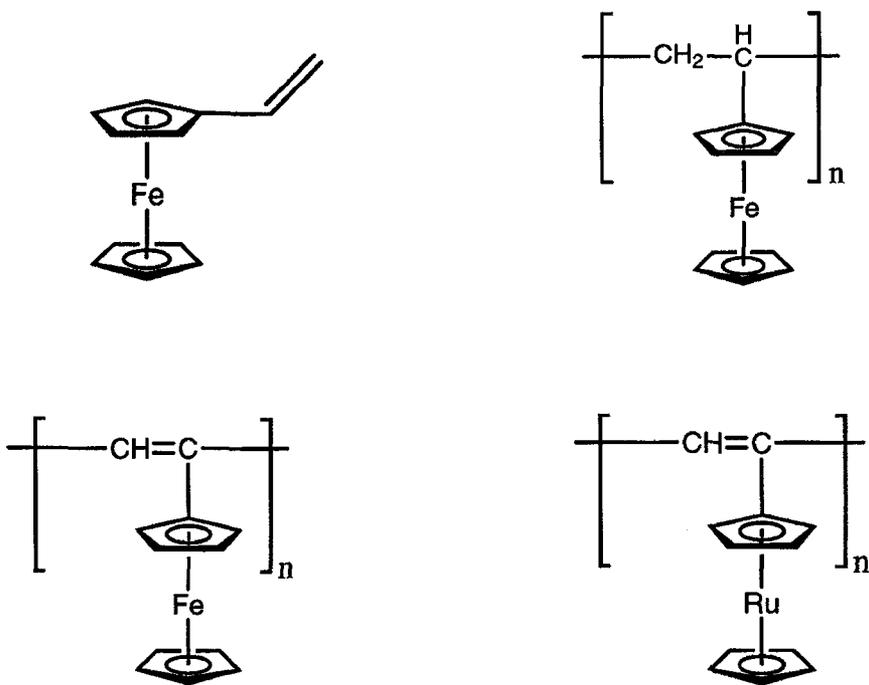


FIGURA 34

gulares con la procesabilidad de los polímeros de alto peso molecular. De hecho, el comienzo de este campo de trabajo se remonta a muy pocos años después del desarrollo de los metallocenos, pues la síntesis del poli(vinilferroceno) se consiguió en 1955, mediante la polimerización radicalaria del vinilferroceno, aunque con pesos moleculares por lo general inferiores a 10000. Se ha preparado también el poli(etinilferroceno), así como el polímero análogo de rutenio, en ambos casos con pesos moleculares en el intervalo de 3000-15000 y polidispersidad 1.10-1.60, aproximadamente.

La consecución de las características valiosas de los materiales macromoleculares —resistencia mecánica, formación de películas y de fibras, etc.— requiere pesos moleculares superiores a 10^4 , que pueden conseguirse incorporando grupos ferrocenilo como sustituyentes de los átomos de la cadena principal, fundamentalmente en polifosfacenos, polisilanos y polisiloxanos. Algunos de estos polímeros tienen propiedades semiconductoras, otros la capacidad de actuar como sensores, etc.

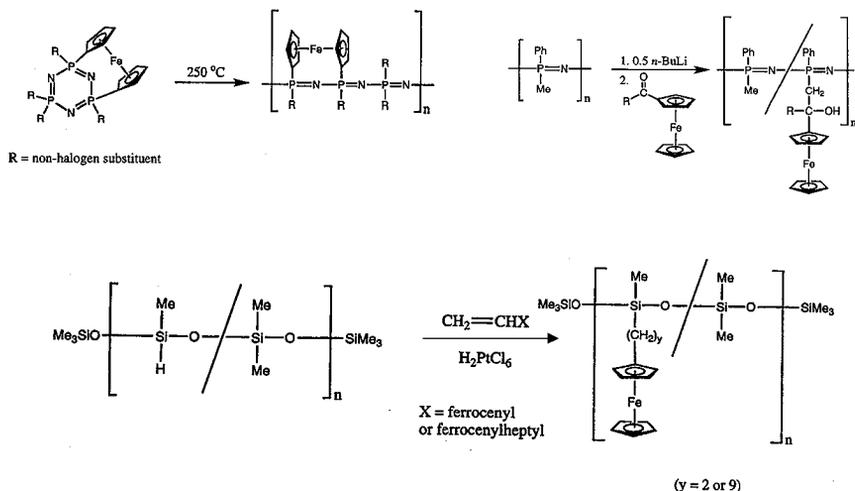


FIGURA 35

Probablemente, los poli(metalocenos) de mayor interés por sus posibles aplicaciones prácticas son aquéllos que incorporan al metaloceno, como constituyente de la cadena principal del polímero, a distancias cortas unas unidades de otras, es decir unidas mediante espaciadores de corta longitud. Es muy probable que las interacciones cooperativas entre centros metálicos próximos se traduzcan en propiedades eléctricas y magnéticas interesantes. La síntesis de estos materiales se ha conseguido durante la última década mediante procesos de polimerización con apertura del anillo (ROP, *ring opening polymerization*).

Para concluir este apartado de materiales polímeros basados en el ferroceno quisiera mencionar las importantísimas contribuciones de nuestro colega, prematuramente desaparecido, Moisés Morán, catedrático de la Universidad Autónoma de Madrid. Moisés, junto con Isabel Cuadrado, José Losada y otros miembros de su grupo, realizaron muy destacadas contribuciones en este campo, entre ellas la síntesis de los dendrímeros que se muestran en las Figuras 37 y 38. Sirvan estas líneas, y esta breve referencia, como reconocimiento a la labor de este grupo y constituyan al mismo tiempo un merecido homenaje a la memoria de Moisés Morán.

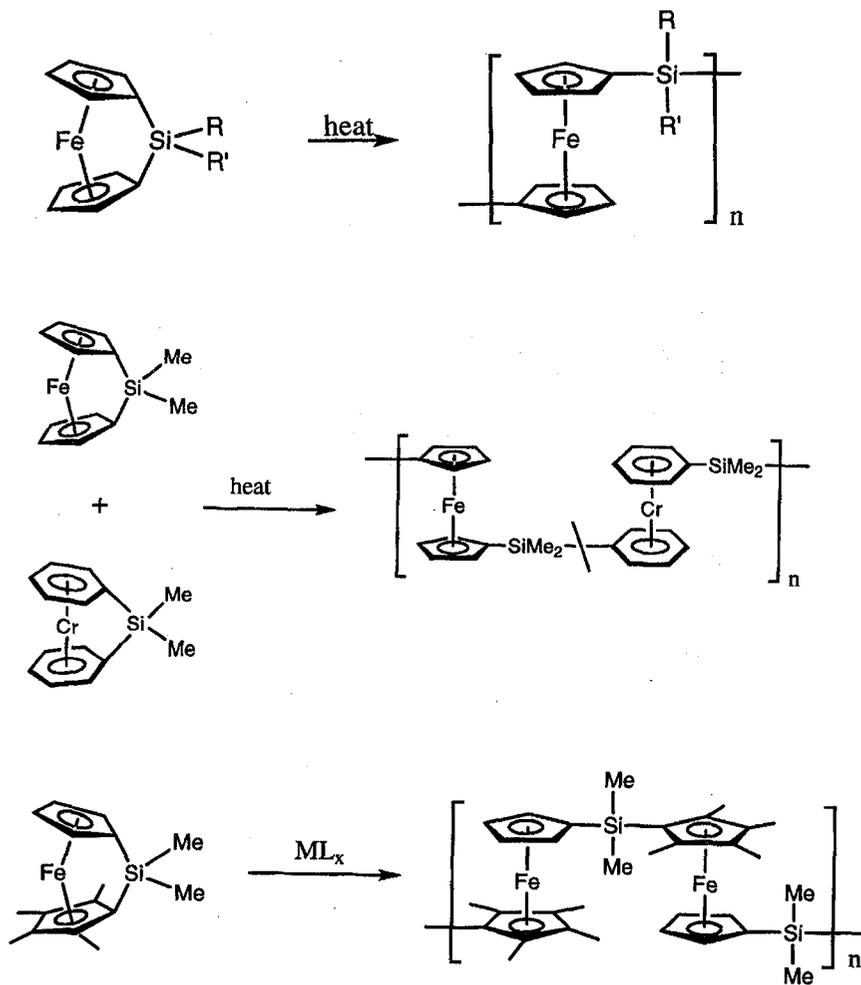
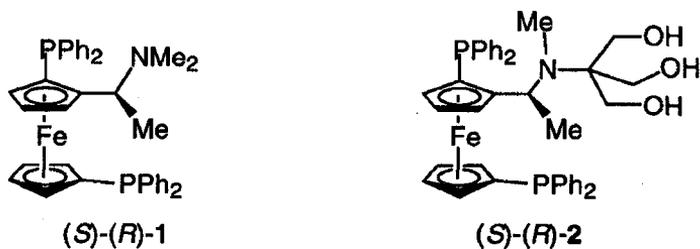


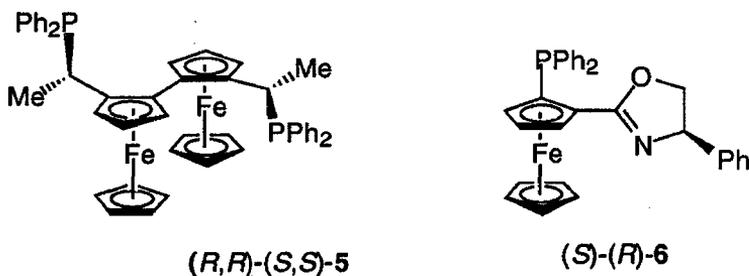
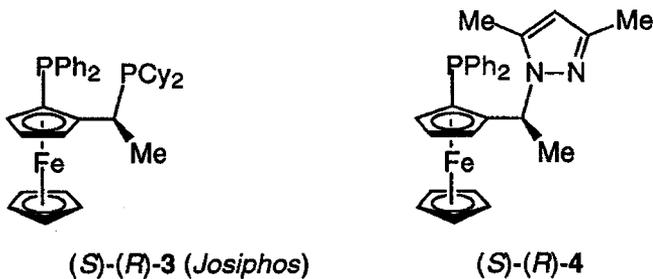
FIGURA 36

Ligandos ferrocenilo quirales en Catálisis Asimétrica

La Catálisis asimétrica es una de las áreas de trabajo más importantes de la Química moderna, puesto que a su gran importancia económica une una no menor trascendencia social. Como es bien conocido, muchas moléculas importantes para la vida —ADN, enzimas, hormonas, anticuerpos— son quirales de tal manera que los enántio-



Ligandos ferrocenilfosfina quirales de la primera generación.



Ligandos de nueva generación.

FIGURA 39

meros de una sustancia quiral pueden tener actividad biológica diferente. Durante los últimos 40 años se ha realizado un esfuerzo extraordinario para desarrollar nuevos procesos de síntesis catalítica asimétrica, que permitan la generación de sólo uno de los dos enantiómeros de una molécula quiral. Los resultados de estos trabajos han sido notabilísimos, habiéndose conseguido, en no pocos casos, que una molécula de catalizador dirija la síntesis estereoselectiva de cientos de miles, o incluso millones, de moléculas de un producto quiral. Estos logros han sido de tanta significación, de tal relevancia científica y práctica, que condujeron a la concesión del Premio Nobel

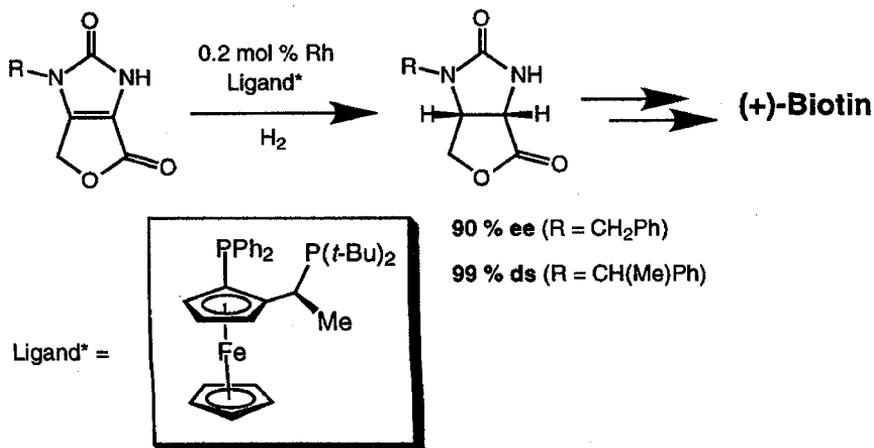
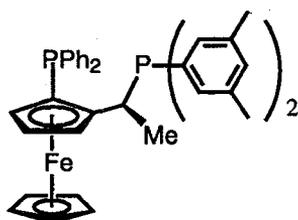
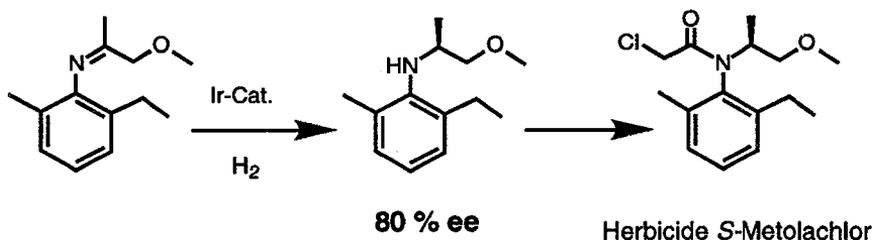


FIGURA 40

de Química de 2001 a tres de los más distinguidos investigadores de este campo (W.S. Knowles, R. Noyori y K.B. Sharpless).

Entre las muchas clases de ligandos quirales que se utilizan en catálisis asimétrica destacan sobremanera los de tipo ferrocenilo que constituyen, de hecho, uno de los grupos más importantes de auxiliares quirales. Los primeros de esta clase proceden de la década de 1970 y se caracterizan por tener un grupo fosfino (-PPh₂ en los de la Figura 39) en una posición adyacente a la cadena lateral portadora del centro estereogénico. Durante la última década se ha desarrollado una nueva generación de ligandos de esta clase, algunos de cuyos representantes más destacados son los compuestos 3-6 que se ilustran también en la Figura 39. Los 3 y 4 son ligandos bidentados, P,P y P,N, respectivamente, mientras que el 5, de simetría C₂, tiene la particularidad de coordinarse en dos posiciones mutuamente *trans*.

A pesar de su todavía corta vida, estos ligandos han dado ya lugar a dos procesos comerciales. El primero, cronológicamente, ha conducido a una nueva síntesis industrial de la biotina, una vitamina B soluble en agua. El ligando utilizado, de tipo *Josiphos* y el proceso catalítico fueron desarrollados por CIBA, y el proceso industrial por Lonza Ltd. La reacción crea dos centros estereogénicos en el sistema bicíclico de la biotina y constituye un ejemplo poco frecuente de reducción de moléculas de esta clase.



Catalyst system:
Ir(I) / Iodide / H₂SO₄

Substrate/Ir up to 1'000'000 !

FIGURA 41

La segunda aplicación, aún más notable, corresponde a la hidrogenación de una cetinimina catalizada por iridio, y constituye el proceso catalítico asimétrico desarrollado en mayor escala, al producir más de 10^4 Tm del herbicida (*S*)-metolachloro al año. Aunque el exceso enantiómero no es mayor del 80%, el catalizador es de gran eficacia y con relaciones de sustrato/catalizador del orden de $10^6:1$ el proceso requiere sólo unas horas para que la conversión sea completa.

Activación de enlaces C-H mediante metallocenos semisandwich $M(\eta^5-C_5R_5)L_n$ de Rh e Ir

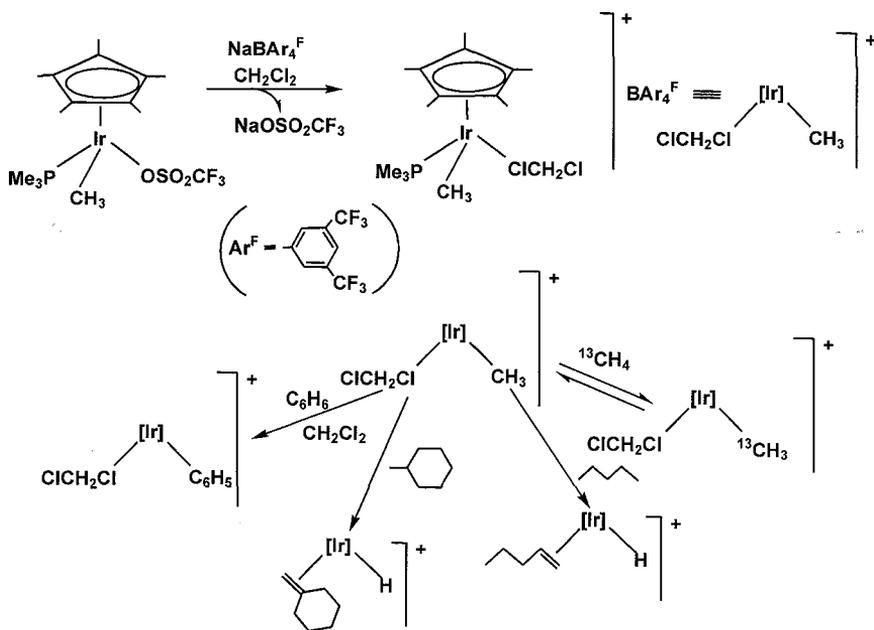
La conversión eficiente de los hidrocarburos, saturados e insaturados, en sustancias oxigenadas o nitrogenadas, es una transformación de gran importancia que constituye uno de los objetivos principales de la química de nuestros días. Así, el gas natural, cuyo componente principal es el metano, es una de las sustancias más abundantes y de menor coste que existen en la naturaleza, pero su uso actual, casi único, es como combustible, ya que hasta el presente no se conocen procedimientos eficaces que permitan su conversión en la diferentes sustancias orgánicas que la industria química

mica utiliza como materiales de partida. Ello se debe en gran medida a la fuerza de los enlaces C-H, que los hace estables frente a la mayoría de los reactivos, con excepción de los oxigenados. La transformación de los hidrocarburos en diferentes funciones orgánicas, por ejemplo hidroxílicas (alcoholes), carbonílicas (ácidos carboxílicos y sus derivados), u otras, requiere «*la activación*» de estos enlaces, que con frecuencia es inducida, o incluso catalizada, por los complejos de los metales de transición.

En 1982 los grupos de Bergman y Graham demostraron, de forma independiente, la posibilidad de activar alcanos bajo condiciones de reacción suaves, utilizando complejos de iridio de composición $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_2(\text{L})$, o $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{R})\text{H}(\text{L})$ (R = alquilo o arilo). Desde entonces se han encontrado numerosos sistemas capaces de efectuar esta transformación, y aunque los ligandos auxiliares pueden ser de naturaleza muy diversa, los de tipo ciclopentadienilo, y en particular el derivado permetilado C_5Me_5 , han resultado muy útiles en sus compuestos con diferentes elementos de transición, sobre todo de Mo, W, Re, Ru, Os, Rh e Ir. Entre los numerosos sistemas investigados, a continuación se discuten dos ejemplos basados en el uso de metallocenos *semisandwich* de Rh e Ir, que contienen la agrupación $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}$ unida a otros ligandos apropiados.

Como resultado de sus intensas investigaciones en este campo de trabajo, Bergamn y col. encontraron en 1992 que el complejo $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ reacciona a 45°C con diferentes hidrocarburos R-H con eliminación de CH_4 y formación del correspondiente alquilo, [Ir]-R.

Para facilitar la reacción de activación del enlace C-H del hidrocarburo, se generó un compuesto catiónico que contiene una molécula de CH_2Cl_2 coordinada muy débilmente al átomo metálico, mediante la transformación que se muestra en la Figura 42, el cual reacciona con gran facilidad con diversos hidrocarburos, a temperaturas comprendidas entre -30 y 20°C. Como se ilustra en el esquema, tanto el C_6H_6 como los hidrocarburos saturados, metilciclohexano y *n*-pentano, se activan con facilidad, e incluso el CH_4 lo hace a -10°C, según se demuestra por la incorporación del grupo $^{13}\text{CH}_3$ cuando se efectúa la reacción con $^{13}\text{CH}_4$.

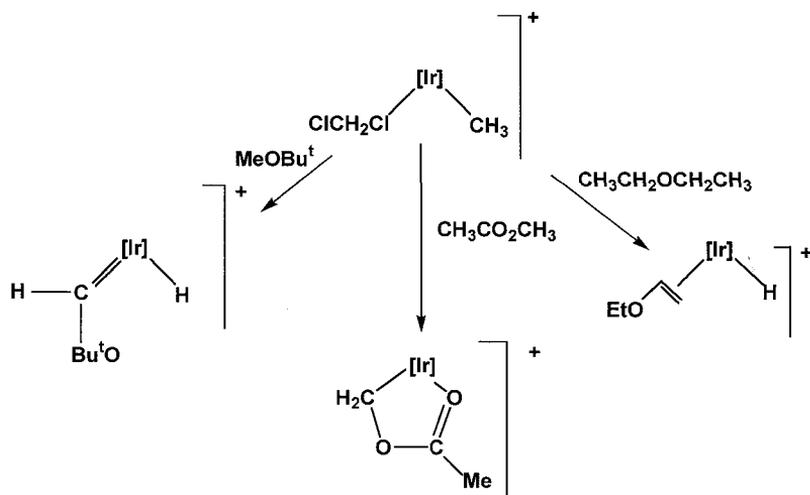


Activación de enlaces C-H de alcanos y arenos mediante el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrMe}(\text{PMe}_3)(\text{CICH}_2\text{Cl})]^+$

FIGURA 42

La sencillez con que ocurren estas activaciones, muy superior a la de cualquier otro sistema conocido, se debe a la facilidad con la que se disocia la molécula de CH_2Cl_2 coordinada al átomo de iridio; se genera así una especie catiónica que posee una importante deficiencia electrónica y tiene además una posición de coordinación vacante, por lo que puede unirse, siquiera de forma efímera, a un enlace C-H del hidrocarburo induciendo su ruptura. Como es de esperar, el sistema es también muy reactivo frente a otras sustancias orgánicas, y activa, igualmente bajo condiciones experimentales muy suaves, los enlaces C-H de diversos éteres y sistemas carbonílicos.

Aunque lejos todavía de la eficacia y la economía exigibles a una aplicación práctica, los complejos de esta clase son también capaces de funcionalizar los alcanos bajo condiciones catalíticas. Así por ejemplo, el complejo $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ cataliza, en concentraciones próximas al 10%, la conversión de *n*-octano y bis(catecol)diborano en *n*-octil catecolborano y dihidrógeno. La reacción es, sin embargo, len-



Activación de enlaces C-H de éteres y ésteres

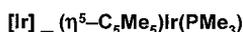
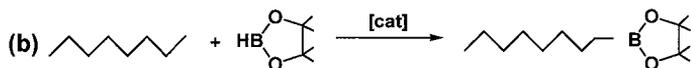
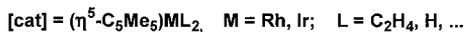
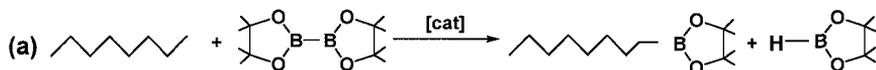


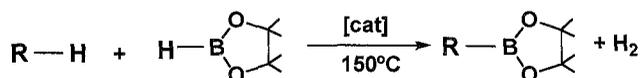
FIGURA 43

ta, pero la velocidad aumenta si se emplea el catalizador análogo de rodio ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Rh(C_2H_4)₂, o el derivado similar de hexametilbenceno, ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Rh($\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6$). Usando este último no sólo se reduce el tiempo de reacción sino que se consiguen buenos rendimientos catalíticos (60-90%), en períodos de entre 2 y 80 horas, dependiendo del reaccionante hidrocarbonado y de la concentración del cataliza-



Conversión catalítica de *n*-octano en *n*-octilboranos

FIGURA 44



R - H = *n*-octano, 2-metilheptano, metilciclohexano, *n*-butil éter, benceno

FIGURA 45

dor. El benceno, C₆H₆, es muy activo en estas transformaciones, obteniéndose un 80% de conversión en el correspondiente fenilboronato, con una concentración de catalizador del 0'5%.

Metalocenos y Química Bioorganometálica

La vida apenas hace uso de la química organometálica, es decir, de los compuestos que contienen enlaces metal-carbono, tal vez con la notable y bien conocida excepción del coenzima de la vitamina B₁₂, y es precisamente esta naturaleza artificial de los compuestos organometálicos la que permite pensar en su utilización para resolver algunos problemas del análisis biológico, como el estudio de la fragmentación del ADN o de las proteínas, o incluso el desarrollo de nuevos fármacos. Curiosamente, de las numerosas funciones organometálicas que se conocen, la metal-ciclopentadienilo que define a los metalocenos, es casi con toda seguridad la más estudiada. A continuación se ilustra este campo de trabajo mediante un par de ejemplos representativos.

Uno de los medicamentos más utilizados en el tratamiento del cáncer de mama es el tamoxifeno, sustancia que puede administrarse con una elevada tolerancia en todas la fases del desarrollo de la enfermedad y que puede incluso aplicarse con carácter profiláctico. No obstante, y como consecuencia de su baja toxicidad, la eficacia de este antiestrógeno es moderada y tiene además efectos secundarios en los tratamientos prolongados, en especial el aumento de la resistencia del tumor al tratamiento. En la búsqueda de antiestrógenos similares de mayor citotoxicidad y nivel de eficacia, ocupan una posición destacada diversos metalocenos de hierro, titanio y renio.

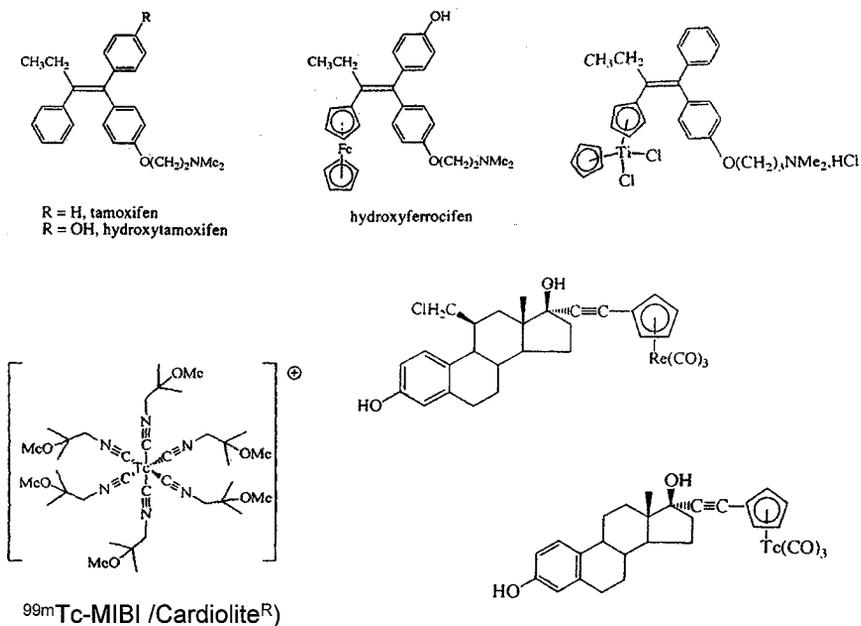


FIGURA 46

El metabolito activo del tamoxifeno es su derivado hidroxilado que se ha incorporado a una estructura ferrocénica en la forma del hidroxiferrocifeno, habiéndose encontrado una citotoxicidad frente a las células cancerosas comparable a la del hidroxitamoxifeno, que no obstante aumenta de forma significativa, tanto *in vivo* como *in vitro*, al hacerlo la longitud de la cadena básica (3,4 ó 5 átomos de C). Por su parte, el dicloruro de titanoceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2$ se comporta como citotóxico frente a distintos tipos de tumores, propiedad que propició la síntesis del metaloceno de titanio análogo al ferrocifeno y el estudio de su actividad biológica. Con todo, y a pesar de las favorables expectativas, su capacidad para detener el desarrollo del tumor es comparable, o en todo caso inferior, a la del ferrocifeno.

Los compuestos de coordinación del radioisótopo $^{99\text{m}}\text{Tc}$ son de gran importancia como agentes de diagnóstico y entre ellos destaca sobremanera el catión $[\text{Tc}(\text{CNCH}_2\text{CMe}_2\text{OMe})_6]^+$, que, conocido como $^{99\text{m}}\text{Tc-MIBI}$, Cardiolita[®], se utiliza como agente de perfusión miocárdial y se concentra en el músculo cardíaco gracias a su natura-

leza lipófila. La búsqueda de compuestos análogos es, obviamente, de interés y en este sentido deben destacarse los metalocenos de Tc y Re de la Figura 46 que pueden considerarse como hormonas organometálicas, al contener un anillo de ciclopentadienilo como sustituyente terminal de una hormona esteroide. Estos compuestos tienen una afinidad por sus receptores específicos del orden de 1'7 a veces la del estradiol natural, son muy estables frente a la oxidación, alcanzan las células diana más fácilmente que el estradiol libre y tienen un tiempo de residencia de 48 h, frente a las 6-12 h del estradiol.

El desarrollo de la Química Organometálica en la Universidad de Sevilla. Metalocenos de uranio, berilio y cinc

Como indiqué en otro lugar, científicamente soy discípulo del Profesor Francisco González García, quien dirigió mi Tesis Doctoral sobre *Complejos de Elementos de la 1ª Serie de Transición con el ácido trans-1,2-diaminociclohexanotetraacético* en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla (1974), y también del Profesor Sir Geoffrey Wilkinson, con quien realicé una estancia posdoctoral de tres años de duración (1974-77) en el *Imperial College of Science and Technology* de Londres. Con el Profesor González García me formé en la Química de los Compuestos de Coordinación, y con el Profesor Wilkinson, Premio Nobel de Química en 1973, compartido con el Profesor E.O. Fischer, dí mis primeros pasos en Química Organometálica y aprendí a conocer esta disciplina, en unos años que resultaron decisivos para el desarrollo posterior de mi carrera investigadora en España.

Mi primer trabajo en los laboratorios de Wilkinson consistió en el estudio de los alquilos binarios de manganeso y culminó con la síntesis y la caracterización de los dialquilos $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ y $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$, así como con la de sus aductos con la tetrametiletilendiamina, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$. En el estado sólido, los dialquilos MnR_2 son oligómeros o polímeros de estructuras singulares, recogidas por ello en algunos textos de Química Inorgánica y de Química Organometálica. A estos estudios siguieron otros sobre alquilos y acilos de Mo y W, y también sobre diversos hidruros complejos de ambos metales.

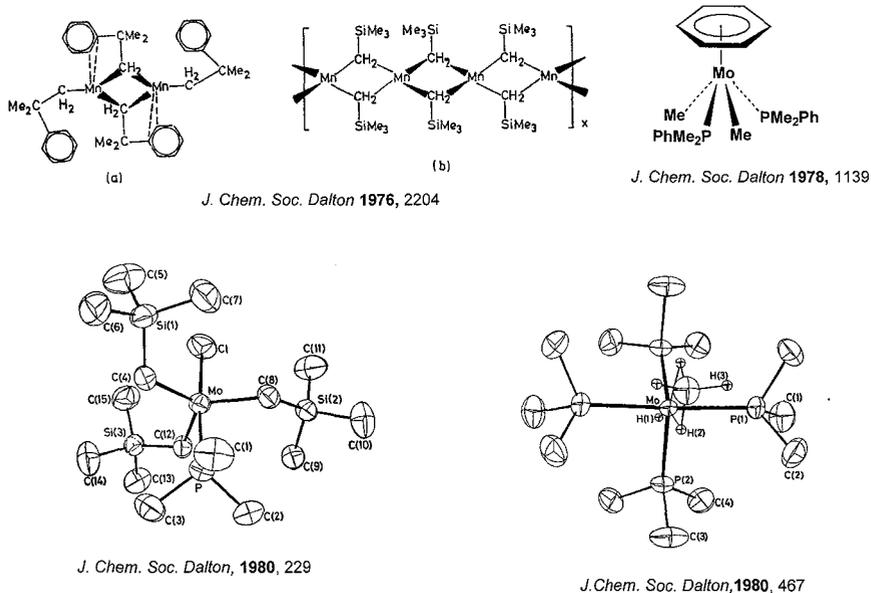
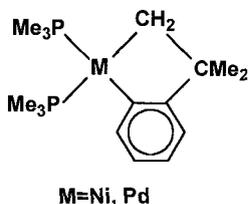


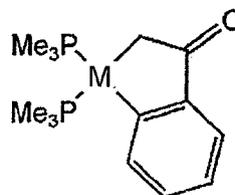
FIGURA 47

En septiembre de 1977 regresé a Sevilla, donde se ha desarrollado la práctica totalidad de mi carrera académica. El trabajo de investigación realizado comprende diversas áreas de la Química de la Coordinación y Organometálica de diferentes elementos metálicos, tanto de las series *d* (Mo, W, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt) como de las *f* (Th y U) y de los grupos principales (Be, Mg y otros alcalino-térreos, Zn y Hg). Como se detalla en los siguientes apartados, estos estudios se han dirigido, entre otros aspectos, al conocimiento de la activación de moléculas pequeñas e insaturadas (N_2 , CO, CO_2 , C_2H_4 , etc.), al de la activación selectiva de los enlaces C-H, a la formación de enlaces C-C, etc., y han incluido tanto estudios de reactividad química como de caracterización estructural, así como detalladas investigaciones mecanicistas, en casos particulares que se han considerado de interés. De manera general, las actividades realizadas se podrían agrupar en cinco grandes líneas, de las que resumiré brevemente las cuatro primeras, para concentrarme con mayor detalle en la última, dedicada al estudio de diversos compuestos de naturaleza metalocénica.



J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 2883

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1999**, *38*, 147



Chem. Eur. J., **2005**, *11*, 6889

FIGURA 48

1. *Compuestos de Ni, Pd y Pt con enlaces sigma metal-carbono (alquilos y arilos)*

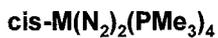
Durante las primeras etapas de desarrollo de este campo de trabajo se estudiaron diversos mono y dialquilos de níquel y se estudiaron sus reacciones de carbonilación. Más adelante se aisló un compuesto metalocíclico de níquel, de interesante reactividad química y en fechas más recientes el análogo de paladio y también compuestos cíclicos de ambos metales de tipo enolato.

2. *Activación de moléculas insaturadas mediante complejos de Mo y W.*

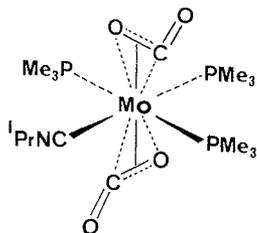
Estos estudios dieron origen a diversos compuestos moleculares de estos metales en estado de oxidación cero con moléculas como las de N_2 , C_2H_4 y CO_2 coordinadas en forma intacta, y también a la observación del acoplamiento de una molécula de C_2H_4 con una de CO_2 para dar ácido acrílico (en forma de acrilato coordinado) que se reduce para formar ácido propiónico.

3. *Acilos de Mo y W*

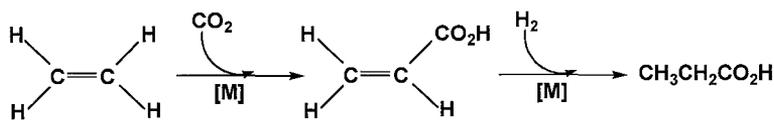
La reacción, de inserción migratoria del CO en los enlaces M-C es una transformación fundamental en Química Organometálica. Nuestros trabajos en este área dieron lugar, entre otros resultados,



(M = Mo, W)

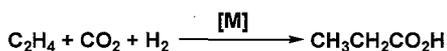


Angew. Chem. Suppl., 1982, 1116
 J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3004
 Inorg. Chem., 1985, 24, 4033
 J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984, 1326.
 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 2732.
 J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 2286.



ácido acrílico

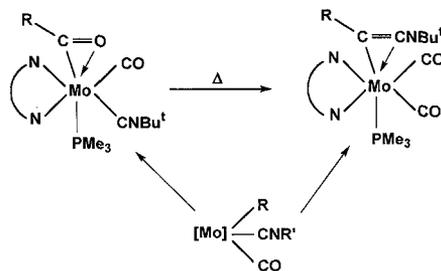
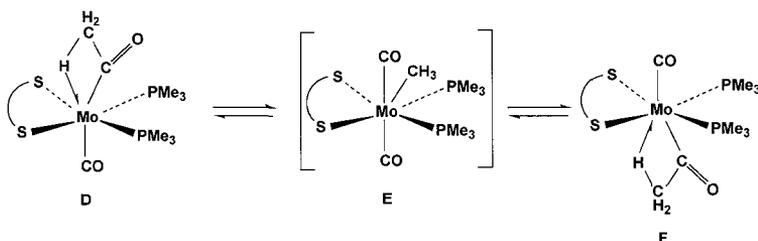
ácido propiónico



J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 5529

Organometallics, 1989, 8, 2430

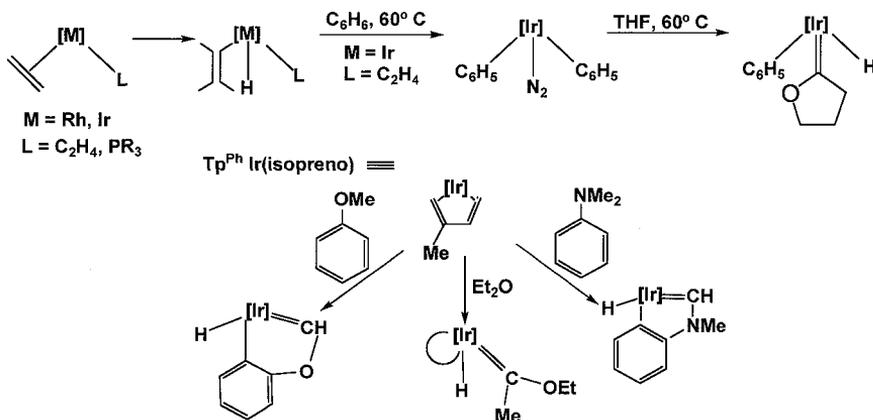
FIGURA 49



J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3214.

J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 1759.

FIGURA 50



J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 791
Organometallics, **1999**, *18*, 4304

Inorg. Chem., **1998**, *37*, 4538
Angew. Chem. Int. Ed., **2000**, *39*, 2158

FIGURA 51

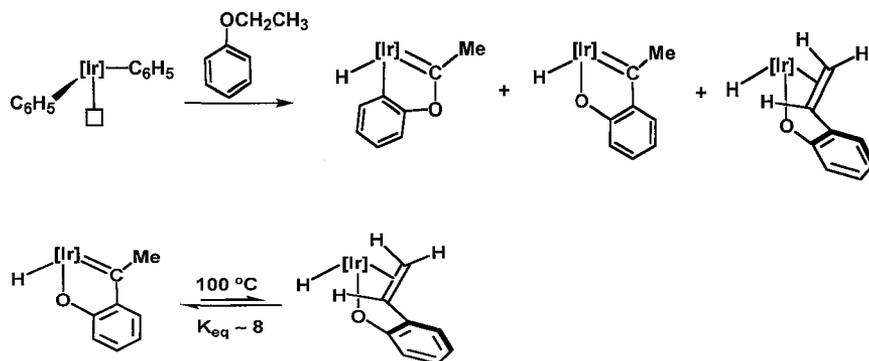
a la síntesis de diversos acilos monohapto y agósticos, así como a la constatación de que la inserción migratoria de un isonitrilo en un enlace M-C es termodinámicamente más favorable que la del CO.

4. Activación de los enlaces carbono-hidrógeno mediante complejos de Rh e Ir

Una parte importante de nuestra actividad investigadora durante los últimos 15 años se ha desarrollado en este campo, ilustrándose en la figura 51 algunos resultados representativos, que hacen referencia a la activación de enlaces C-H olefínicos y aromáticos, a la activación de enlaces C-H de éteres para dar carbenos de Fischer y a la de éteres aromáticos en un proceso muy complejo que implica la ruptura de enlaces C-H y C-O y la formación de enlaces C-C. (Figura 52).

5. Metalocenos de uranio, de berilio y de cinc. (Referencias en el texto y 52-54)

(a) *Compuestos de uranio.* Es ésta la línea de trabajo de desarrollo más reciente dentro de nuestro grupo, puesto que comen-



Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, 43, 3708

J. Am. Chem. Soc., **2005**,

FIGURA 52

zó hace aproximadamente 10 años. Tras diversas aproximaciones infructuosas a la química de la coordinación de los elementos Th y U, empleando ligandos tridentados de la familia de los hidrottris(pirazolil)borato, se encontró que el ligando tetrametilciclopentadienilo, C₅Me₄H, proporcionaba una vía relativamente simple de acceso a este campo de trabajo. Se comprobó de inmediato que el UCl₄ reacciona con facilidad con las sales M(C₅Me₄H) de los metales alcalinos Li, Na o K, con formación de una mezcla de U(η⁵-C₅Me₄H)₂Cl₂ y U(η⁵-C₅Me₄H)₃Cl. Este último compuesto, obtenido de forma independiente por Cloke y col., se puede aislar con rendimientos superiores al 70% usando 3 equivalentes de LiC₅Me₄H.

La síntesis relativamente simple y con alto rendimiento de este metalloceno de U(IV) condujo de forma racional al metalloceno trivalente U(η⁵-C₅Me₄H)₃. Aunque el U(C₅H₅)₃, una sustancia polímera que había sido descrita por Fischer en 1970, los compuestos moleculares de esta clase eran poco conocidos, a pesar de su evidente interés. Andersen y col. habían realizado estudios pioneros a los que siguieron los nuestros, y con posterioridad los de Evans. El duodecametiluranoceno,

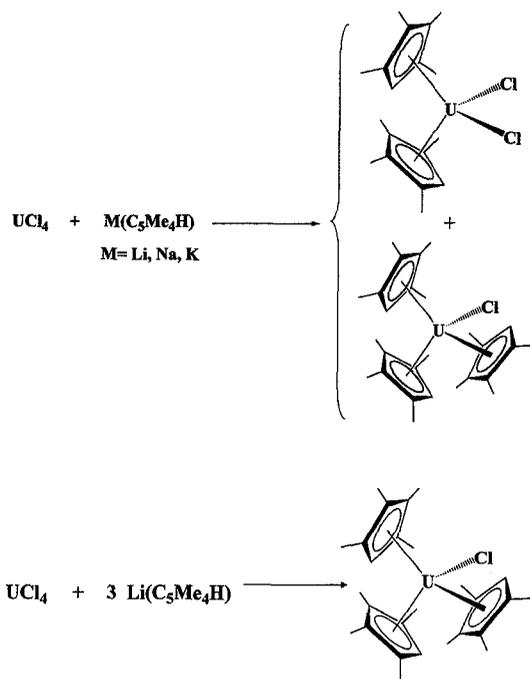


FIGURA 53

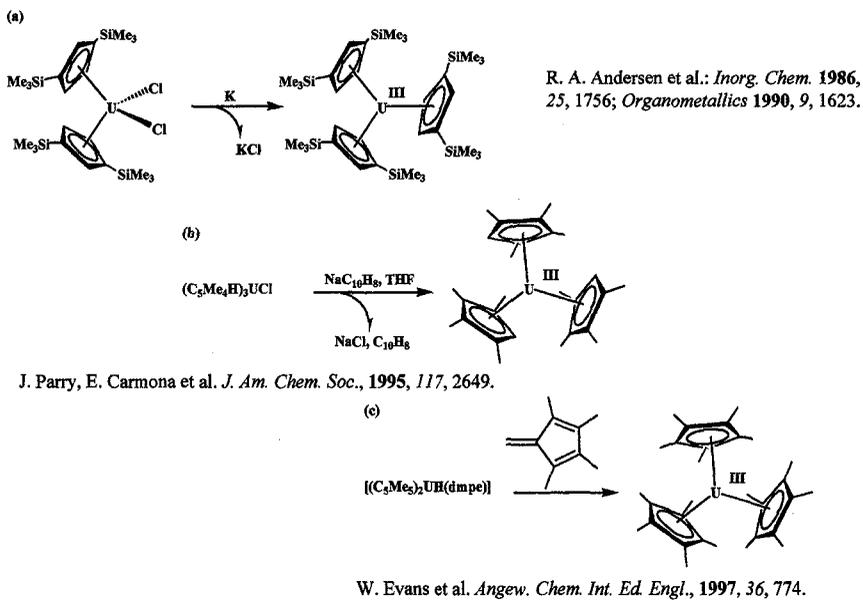


FIGURA 54

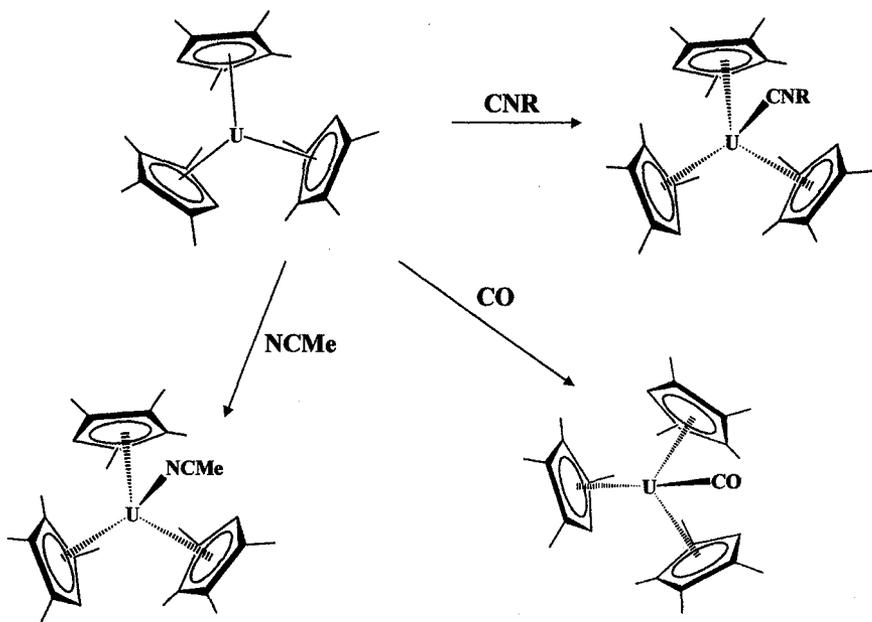
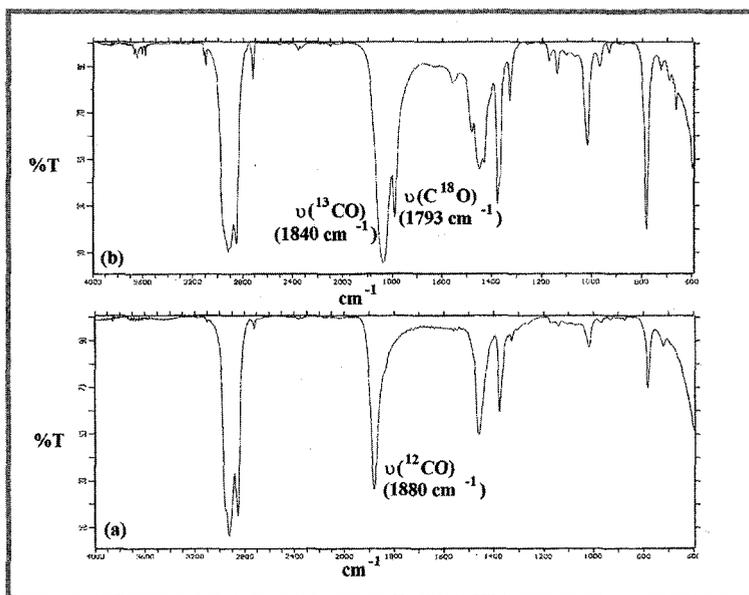


FIGURA 55

$U(\eta^5-C_5Me_4H)_3$, se caracterizó completamente en disolución y también en el estado sólido mediante difracción de rayos X. Andersen había demostrado que otros compuestos de esta clase, UCp_3 , reaccionan con diversas bases de Lewis con formación de los aductos correspondientes. Siguiendo esta línea de actuación se estudiaron las reacciones de este compuesto con acetonitrilo, diversos isonitrilos y con monóxido de carbono que, como se discutirá a continuación en algunos casos particulares, condujeron a los aductos correspondientes.

Los isonitrilos aromáticos $CNAr$, para $Ar = C_6H_4-p-OMe$ y $Xyl = (2,6-C_6H_3Me_2)$, dan lugar a compuestos cristalinos caracterizados por valores de $\nu(CN)$ entre 50 y 60 cm^{-1} inferiores a los de los isonitrilos libres, observación que, junto con la $d(U-C)$ relativamente corta encontrada (2'46 Å) sugiere la existencia de retrodonación π desde el centro de U(III) al $CNAr$ coordinado. De mayor interés resultó el aislamiento del complejo de monóxido de carbono $U(\eta^5-C_5Me_4H)_3(CO)$. Con anterioridad se conocía solamente un compuesto de esta clase, $U(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_3(CO)$, que, por la facilidad con la que se disocia el CO coordinado, no se

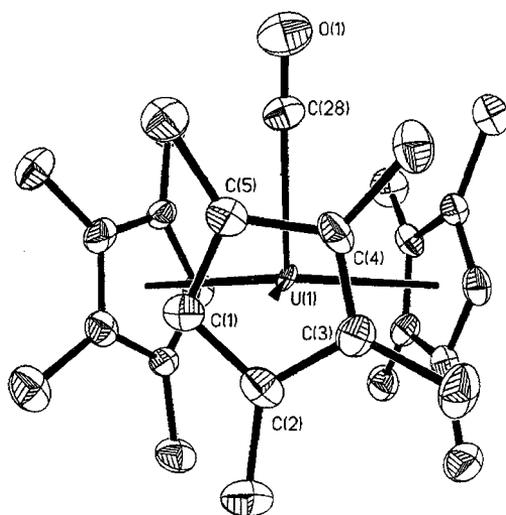


Espectro de IR de $U(\eta^5-C_5Me_4H)_3CO$. a) composición isotópica normal; b) marcado con ^{13}C .

FIGURA 57

los $6d$, a los o.m. π^* del ligando aceptor π . Los estudios de difracción de rayos, X realizados a 150 K, confirmaron la naturaleza de este complejo. Como puede verse, la agrupación U-C-O es casi lineal ($\sim 175^\circ$) y la distancia de enlace U-CO de 2.38 Å muy corta, en excelente acuerdo con el carácter múltiple que se propone para este enlace.

(b) *Berilocen*os. En aquellos años se prepararon también en nuestro laboratorio otros compuestos de U con ligandos de esta clase, o de la análoga formada por los hidrottris(pirazolil)boratos, y también de otros elementos f como el Th, o el Sm dentro de la serie lantánida. Se investigaron asimismo algunos metalocenos de los elementos alcalinotérreos más ligeros, sobre todo del Be, elemento para el que, cuando nuestro trabajo comenzó en 1998-99, sólo se conocía un metaloceno que, como se mencionará a continuación tiene una estructura peculiar que se denomina de tipo «*sandwich deslizado*» o también *sandwich* desplazado (en inglés *slipped-sandwich*).

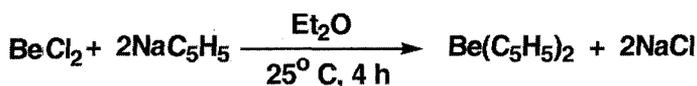


$$d(\text{U}-\text{CO})=2.38\text{\AA}$$

FIGURA 58

El beriloceno $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, fue obtenido por primera vez por Fischer y Hofmann en 1959, y desde entonces su estructura ha sido el origen de una intensa y rica controversia científica que se ha extendido hasta fechas muy recientes. Tras tres estudios de difracción de rayos X y dos de difracción de electrones se demostró de forma concluyente que la molécula tiene la estructura que se denomina *slipped-sandwich*, o sandwich deslizado: los dos anillos son prácticamente paralelos, pero mientras que uno de ellos utiliza el sistema electrónico π deslocalizado para unirse al metal —y por tanto el enlace implica a sus 5 átomos de C— el otro se une a través de un solo átomo de C y la densidad electrónica de este enlace Be-C se deslocaliza parcialmente en el anillo de ciclopentadienilo, que mantiene así cierto carácter aromático.

La síntesis en años anteriores al comienzo de nuestro trabajo en este campo de una amplia gama de ligandos ciclopentadienilo con sustituyentes muy diversos, a la que ya se hizo antes referencia, permitió la preparación y la caracterización estructural de nu-



E.O. Fischer, H. P. Hofmann, Chem. Ber., 1959, 92, 482

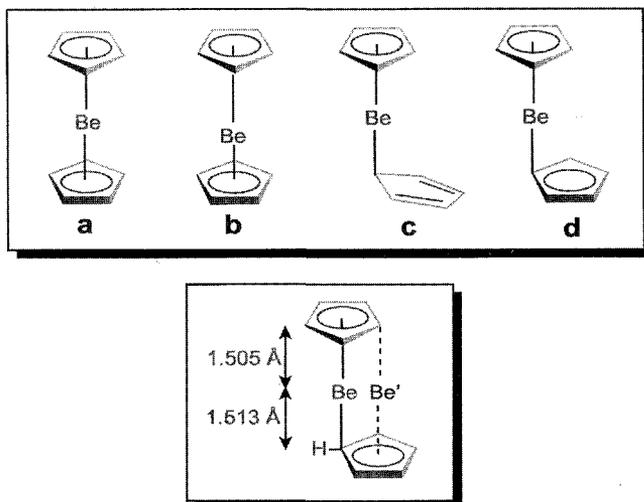
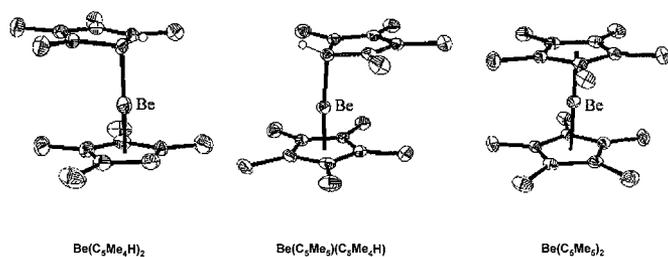


FIGURA 59

merosos metalocenos de los metales alcalino-térreos desde el Mg hasta el Ba, pero curiosamente en 1999, 40 años después de su aislamiento por vez primera, el $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ seguía siendo el único miembro de la familia de los berilocenos. Es difícil explicar esta situación, porque durante estos 40 años se publicaron varias decenas de artículos centrados en este compuesto tan singular: tres sobre su estructura de rayos X, dos acerca de la molecular en fase gaseosa, más de una docena de artículos teóricos y muchos otros sobre sus propiedades espectroscópicas: IR y Raman, Resonancia Magnética Multinuclear, Microondas, etc.

Ante los excelentes resultados que proporcionó el empleo del $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ con los elementos de las series *f*, se abordó la preparación del octametilberiloceno siguiendo la ruta clásica, consistente en la reacción del BeCl_2 con el $\text{KC}_5\text{Me}_4\text{H}$. Su estructura molecular es del tipo sandwich deslizado y como puede observarse el anillo monohapto se une al berilio a través del átomo de C que tiene como sustituyente un átomo de H, muy probablemente por la mayor fuerza de un enlace Be-CH en comparación con otro



Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 1949
Organometallics, 2001, 20, 2434
Chem. Commun., 2002, 2916
Chem. Eur. J., 2003, 9, 4452; 2003, 9, 4462.

FIGURA 60

Be-CMe. La síntesis del decametilberiloceno, $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, se presentó de inmediato como un objetivo evidente, aunque se había predicho que esta molécula debía ser inestable —y en consecuencia no se podría aislar— por causa de la dificultad de origen estérico de acomodar al pequeño ión Be^{2+} , el más pequeño de todos los cationes divalentes, entre dos anillos voluminosos de C_5Me_5 . Sin embargo el calentamiento prolongado de una mezcla de BeCl_2 y KCp^* a altas temperaturas permitió el aislamiento de esta sustancia, para la que se demostró una estructura molecular prácticamente de tipo sandwich, es decir, análoga a la del ferroceno y otros muchos metallocenos divalentes. Finalmente como el metalloceno de tipo semi-sandwich $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}$, es un intermedio aislable, se abordó la síntesis del beriloceno mixto que contiene un anillo de C_5Me_5 y otro de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, encontrándose que tiene estructura de sandwich deslizado, con el anillo de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ unido al átomo de Be a través de su átomo de C singular, es decir, el CH.

Como el propio beriloceno, los tres nuevos berilocenos no tienen una estructura rígida en disolución, sino que son moléculas muy flexibles que exhiben un comportamiento dinámico característico, consistente en dos procesos intramoleculares de muy baja energía de activación: el desplazamiento sigmatrópico de la agrupación $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Be}$ alrededor del anillo enlazado de modo η^1 , y la denominada inversión molecular que intercambia a los dos ani-

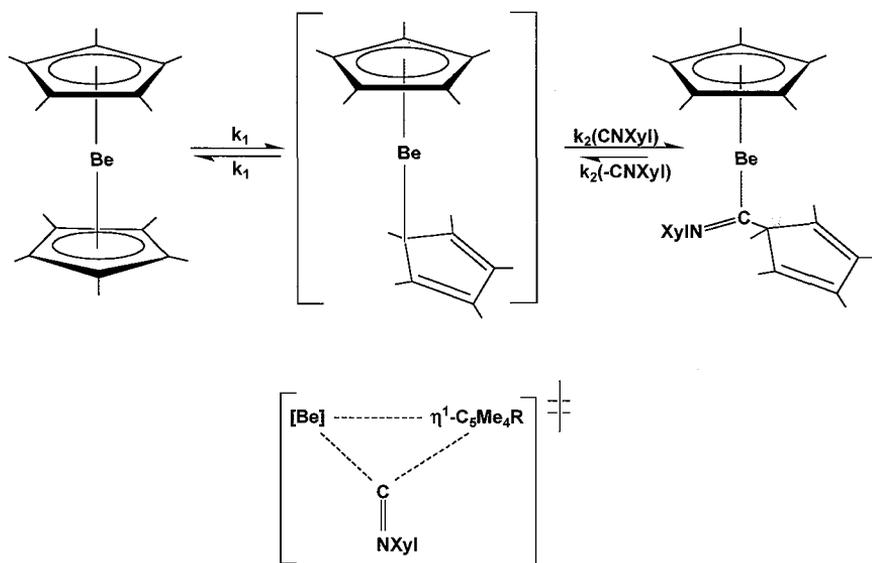


FIGURA 61

llos, convirtiendo al η^5 en el η^1 y viceversa. Pronto se encontró que el BeCp_2^* reacciona de manera reversible con el CNXyl formando un compuesto semisandwich que posee un ligando iminoacilo. Diversas observaciones sugerían que la reacción ocurre merced a la debilidad del enlace $\text{Be}(\eta^1\text{-Cp}^1)$ y teniendo en cuenta estas y otras circunstancias, como la dificultad de coordinar una molécula del CNXyl al átomo de Be, electrónica y estéricamente saturado de estos berilocenos, puede pensarse que la formación de iminoacilos derivados de los metilberilocenos no consistiría en un proceso de inserción migratoria clásico, sino más bien en el ataque nucleófilo de una molécula del isonitrilo sobre el enlace débil, polar $\text{Be}\cdots(\eta^1\text{-Cp}')$. Aceptando estas premisas, que suponen que durante la reacción con el CNXyl uno de los dos anillos de Cp' conserva la coordinación η^5 , las reacciones de los berilocenos que contienen al menos un anillo no simétrico $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ se pueden utilizar con fines diagnósticos para identificar a los diferentes isómeros generados durante los procesos fluxionales antes mencionados. La situación se ilustra en el esquema para la reacción del nonametilberiloceno, es decir, el beriloceno mixto que

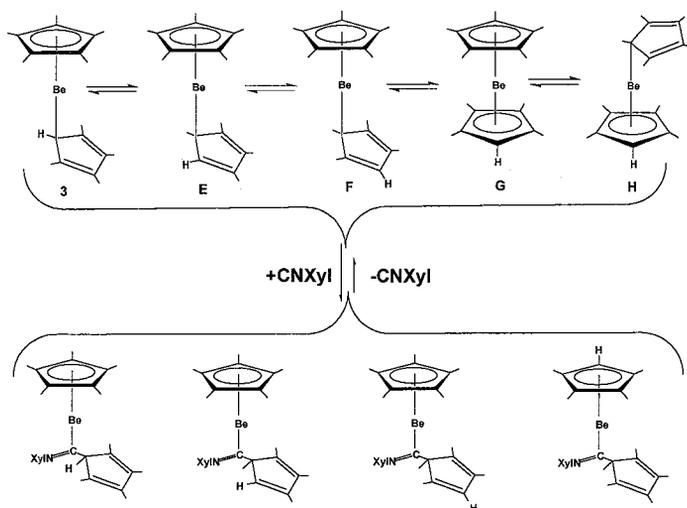


FIGURA 62

contiene dos anillos diferentes, con el CNXyl. Los procesos dinámicos pueden dar lugar a cuatro berilocenos isómeros ($\eta^5\text{-Cp}^*\text{Be}(\eta^1\text{-Cp}^*)$), tres de ellos conteniendo a la agrupación ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Be, y resultantes en consecuencia de su desplazamiento sigmatrópico sobre la periferia del anillo $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, y el último a la ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$)Be que derivaría de la denominada inversión molecular. El estudio de la reacción a diferentes temperaturas ha permitido el aislamiento y la caracterización estructural de tres de los cuatro iminoacilos posibles. Dos de ellos contienen la agrupación ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Be y por consiguiente, sobre la base de la hipótesis anterior, pueden considerarse los productos del atrapamiento por el CNXyl de berilocenos isómeros generados durante el desplazamiento sigmatrópico. El tercero posee en cambio un ligando iminoacilo $\text{C}(\text{NXyl})(\text{C}_5\text{Me}_5)$ unido al fragmento ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$)Be y derivaría del beriloceno generado por la inversión de los anillos en la estructura original ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Be($\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$).

(c) *Cincocenos*. Los metallocenos divalentes de los elementos de transición tienen por lo general la estructura de tipo sandwich η^5/η^5 . Entre los elementos de los grupos principales, el Be y el Zn forman metallocenos con geometría de sandwich deslizado. No existe ningún metalloceno MCp_2' con la geometría alternativa $\eta^5/\eta^1(\sigma)$, que, sin embargo, es bien conocida en numero-

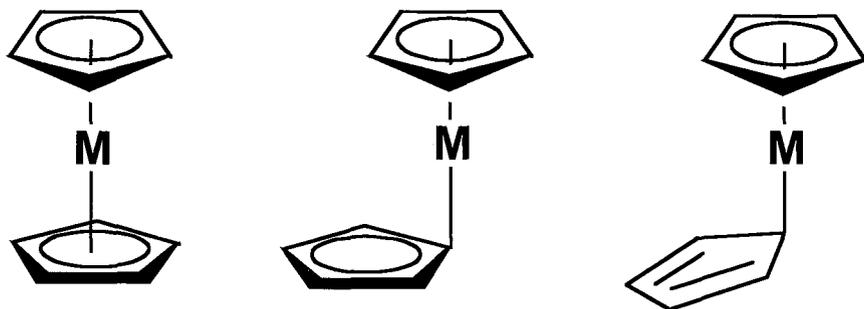


FIGURA 63

sos compuestos de elementos de transición que además de los grupos ciclopentadienilo poseen ligandos adicionales, y también en el compuesto catiónico $[B(C_5Me_5)_2]^+$. Hace algunos años decidimos investigar esta situación, y como el Be es un metal muy tóxico, mientras que el Zn es prácticamente inocuo, y además el catión Zn^{2+} tiene radio iónico apreciablemente mayor que el Be^{2+} , característica que disminuye la importancia de los efectos estéricos en los cincocenos y hace al catión Zn^{2+} compatible con los grupos Cp' muy voluminosos, se planificó el análisis estructural de diversos cincocenos, unos ya descritos en la bibliografía y otros cuya síntesis y caracterización diseñamos y planificamos. A este objetivo inicial se sumó pronto otro durante el desarrollo de estos trabajos, a saber, la preparación de compuestos de tipo semisandwich $(\eta^5-C_5Me_5)ZnR$, conteniendo un anillo de C_5Me_5 y un grupo alquilo o arilo, y su utilización en síntesis. Los alquilos y los arilos de Zn tienen una extraordinaria importancia en síntesis orgánica, pero los mixtos alquil (o aril) —ciclopentadienilo, $(\eta^5-C_5R_5)ZnR'$, son prácticamente desconocidos en este campo de aplicación.

La estabilización de la estructura $\eta^5/\eta^1(\sigma)$ requiere que el átomo de C del anillo η^1 que se une al metal forme con éste un enlace de fuerza suficiente, lo que a su vez supone que la coordinación del citado átomo de C sea aproximadamente tetraédrica. Si además este anillo conservara cierto carácter aromático se tendría un factor adicional que contribuiría a la energía total de enlace,

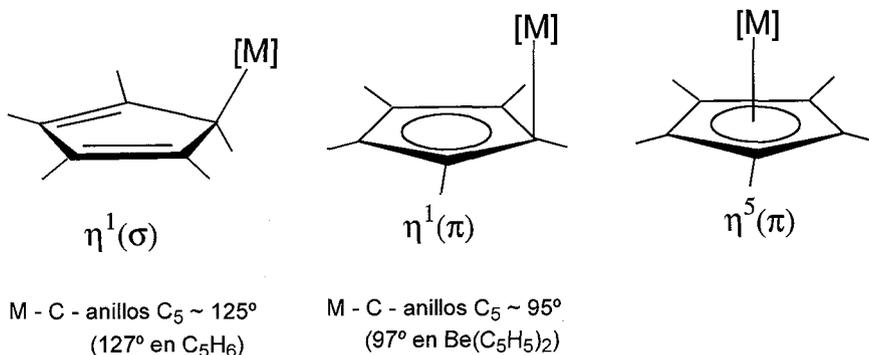
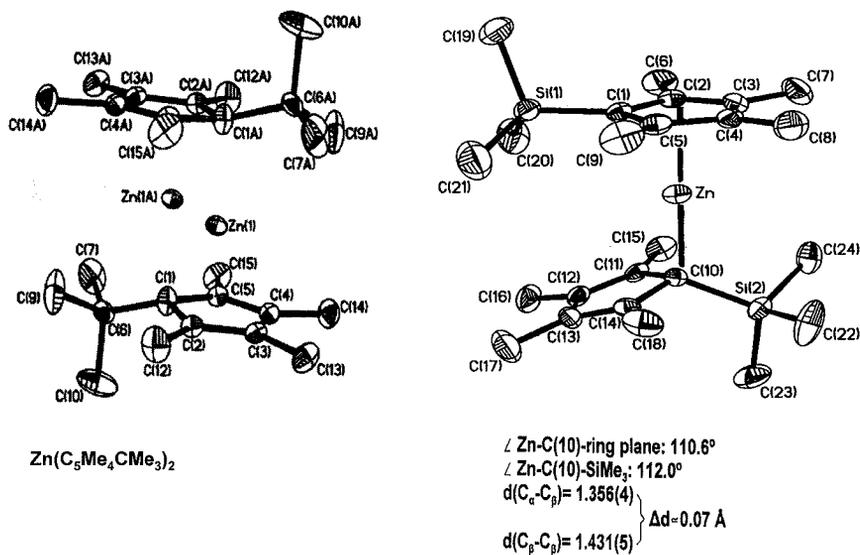


FIGURA 64

estabilizando esta estructura frente a la alternativa $\eta^5/\eta^1(\pi)$, en la que también existe deslocalización en el anillo, pero en la que el enlace Zn-C es más débil como consecuencia de la hibridación prácticamente plana trigonal del átomo de C. Por consiguiente se planificó la síntesis del compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_2$ y la de su análogo $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CMe}_3)_2$ que posee un sustituyente *t*-butilo en lugar del sililo y se caracterizaron estructuralmente mediante técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X, encontrándose que, de acuerdo con las previsiones teóricas, el cincoceno con un grupo *t*-butilo como sustituyente tiene la geometría de tipo sandwich-deslizado, con los dos anillos de ciclopentadienilo prácticamente paralelos, y con una distancia Zn-C al anillo η^1 muy larga, de 2.16 Å. Por el contrario, en el compuesto con un sustituyente SiMe₃ en el anillo, los planos de los dos ligandos Cp' forman un ángulo de 18° y la coordinación del átomo de C unido al de Zn es prácticamente tetraédrica, con ángulos Zn-C-C y Zn-C-Si que se aproximan al valor ideal de 109.5°. El enlace Zn-C es más fuerte que en el cincoceno de *t*-butilo y se caracteriza por una distancia de enlace de 1.95 Å, 0.20 Å más corta que en el homólogo de *t*-butilo. Finalmente, cabe también reseñar que existe una importante deslocalización electrónica en el anillo η^1 , ya que los enlaces C_βC_β y C_αC_β (α y β hacen referencia a la posición relativa al átomo de C unido al Zn y al grupo SiMe₃) tienen longitudes parecidas que se diferencian en tan sólo 0.07 Å, mientras que en un dieno de esta clase en el que no exista deslocalización electrónica, las diferencias son de aproximadamente 0.14 Å.



Organometallics, **2003**, 22, 381

FIGURA 65

La búsqueda de compuestos organometálicos de cinc con estructura semi-sandwich de composición $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZnR}$, siendo R un grupo alquilo o arilo comenzó con los derivados de metilo (Me), etilo (Et) y fenilo (Ph). Alrededor de 15 años antes, Boersma y colaboradores habían encontrado que la reacción del $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ y el ZnEt_2 produce con rendimientos casi cuantitativos el metalloceno semi-sandwich esperado, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZnEt}$. Nuestros estudios con $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ y ZnMe_2 condujeron a un compuesto análogo, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZnMe}$, pero en cambio, las reacciones entre el $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ y el ZnEt_2 o el ZnPh_2 originan una mezcla de dos compuestos, uno el esperado de tipo semisandwich, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZnEt}$, o $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZnPh}$, según corresponda, y el otro completamente inesperado e idéntico en ambos casos, de composición $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, constituido por dos unidades $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}$ unidas mediante un enlace metal-metal.

La preparación de este compuesto, aunque imprevista, resulta un hecho destacable por dos razones: de un lado es una estructura singular que carece de precedentes en la química de los meta-

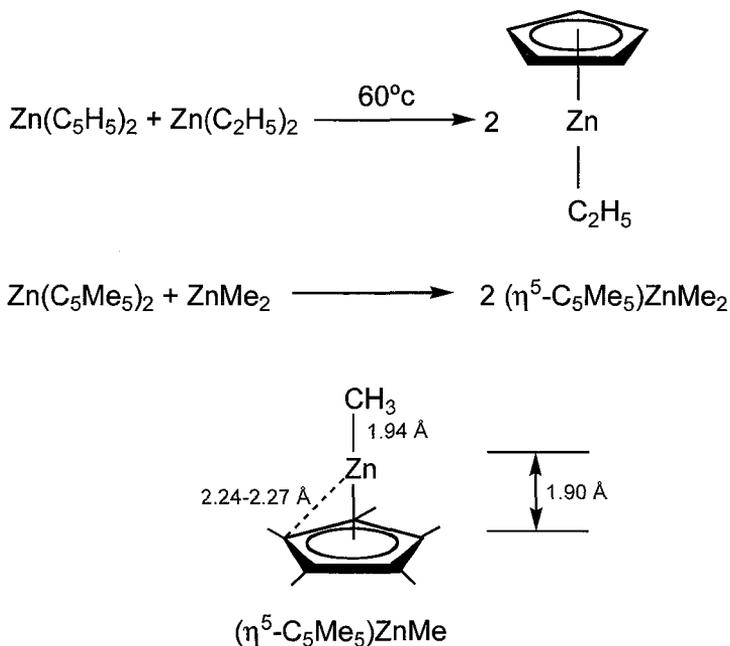
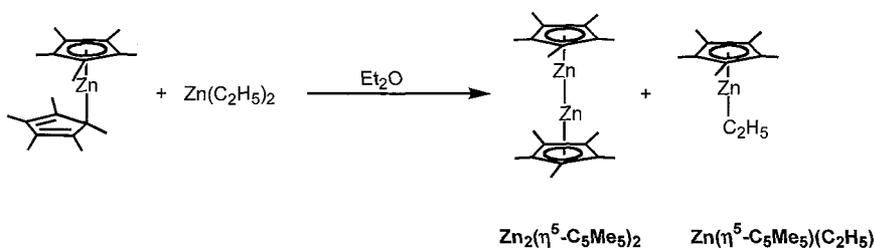


FIGURA 66

locenos; tras más de medio siglo de investigación intensísima en este campo con los extraordinarios resultados que se han mencionado a lo largo de este trabajo, tanto en la vertiente académica como en la aplicada, resulta sorprendente la constatación de una estructura inédita. Por otra parte, y posiblemente de aún mayor significación, la preparación de un compuesto estable de cinc con un enlace metal-metal ha sido para muchos investigadores un objetivo prioritario, aunque inalcanzado, a lo largo de muchos decenios. El metal cinc constituye, junto con el cadmio y el mercurio, el Grupo 12 de la Tabla Periódica, pero de los tres elementos sólo el más pesado, el Hg, forma compuestos muy estables, bien conocidos como los subhaluros Hg_2X_2 , con enlaces metal-metal, es decir, en el estado de oxidación formal +1. Para el Cd se conocen algunos ejemplos de compuestos moleculares que contienen al dicatión Cd_2^{2+} , mientras que para el cinc, aunque existían algunas evidencias experimentales sobre la especie análoga, Zn_2^{2+} , el decametildicincoceno, $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ representa el primer ejemplo de una nueva clase de compuestos de este metal. La estructura molecular de esta sustancia en el estado sólido se ha determinado mediante

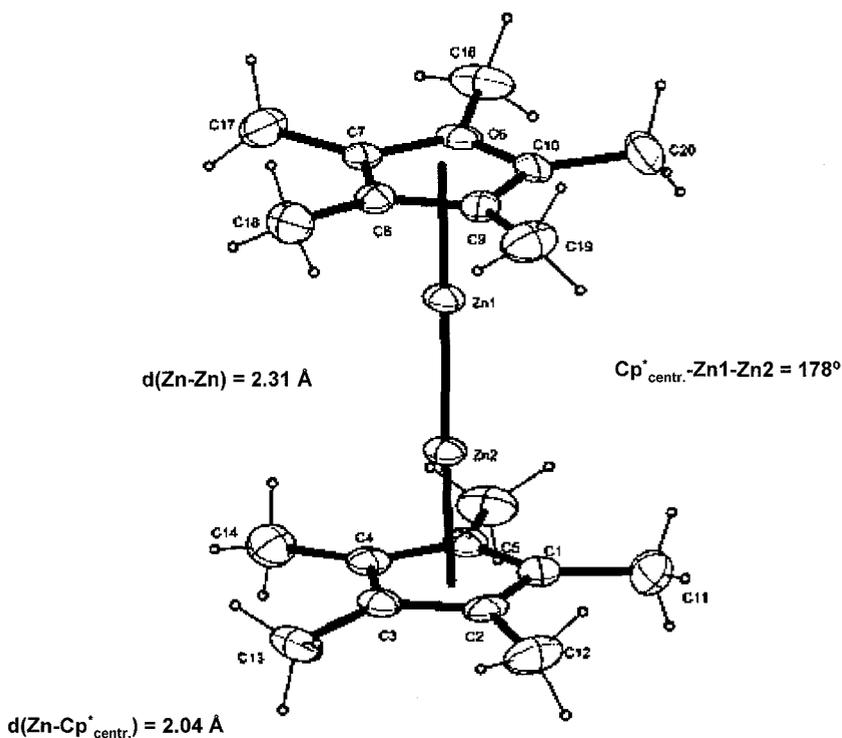


La reacción análoga con $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ origina $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ y $\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$

FIGURA 67

difracción de rayos X y también mediante difracción de neutrones a bajas temperaturas. Como puede observarse la distribución geométrica del centro de los anillos Cp^* y los dos átomos de Zn es prácticamente lineal (los ángulos correspondientes tienen valores próximos a 178°) y sobre todo el enlace Zn-Zn es fuerte y se caracteriza por una $d(\text{Zn-Zn})$ de tan sólo 2.31 \AA , apreciablemente inferior al valor de 2.50 \AA que corresponde al doble del valor calculado para el radio metálico del cinc cuando forme un enlace simple Zn-Zn (*single-bond metallic radius*, definido por Pauling). Finalmente procede comentar que el análisis teórico de la estructura electrónica de las moléculas del dicincoceno conduce a una energía de enlace Zn-Zn de aproximadamente $65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, que tiene en gran medida su origen en el solapamiento de los orbitales atómicos $4s$ de los átomos de este metal.

El comportamiento químico del decametildicincoceno es el esperado para un compuesto de sus características que contiene dos átomos de cinc con estado o número de oxidación +1. Tal comportamiento está en consecuencia dominado por la facilidad con que ocurren las reacciones de oxidación y de desproporción (a $\text{Zn}(0)$ y Zn^{2+}). Si además de lo anterior se tiene en cuenta que los átomos de la agrupación $[\text{Zn-Zn}]^{2+}$ tienen orbitales de valencia vacíos y que la protección estérica que le ofrecen los grupos $-\text{CH}_3$ de los anillos de C_5Me_5 es muy insuficiente, se comprende que sea extraordinariamente reactivo frente al oxígeno y la humedad atmosféricas, y que deba prepararse y manipularse con extremo cuidado, puesto que arde espontáneamente cuando se expone al aire. Bajo una atmósfera de gas inerte, nitrógeno o argón, es estable,

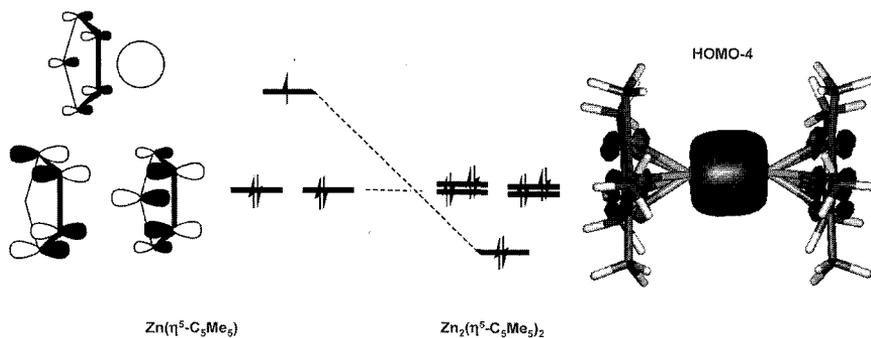


Science, 2004, 305, 1136

FIGURA 68

tanto en disolución como en el estado sólido, a la temperatura ambiente y también a temperaturas superiores (hasta 80-90°C), y puede de hecho sublimarse por calentamiento a 70°C, bajo un vacío de 10^{-3} mbar.

La comparación de la reactividad del $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ con la del compuesto análogo de Zn(II), el $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, frente al agua, el *t*-BuOH y el CNXyl, resulta muy esclarecedora. Como se muestra en la Figura 69, la hidrólisis del $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ origina $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ mientras que la del $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ produce además cinc metálico. De manera análoga, la alcoholisis del metaloceno de Zn(II) con *t*-BuOH da lugar al alcóxido $[\text{Zn}(\text{OBu-}t)_2]_x$ junto con $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$, y la del metaloceno dinuclear de Zn(I) genera de nuevo los productos de la desproporción, Zn y $[\text{Zn}(\text{OBu-}t)_2]_x$, junto con el penta-metilciclopentadieno libre, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$. Por último el $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ex-



Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 1244

FIGURA 69

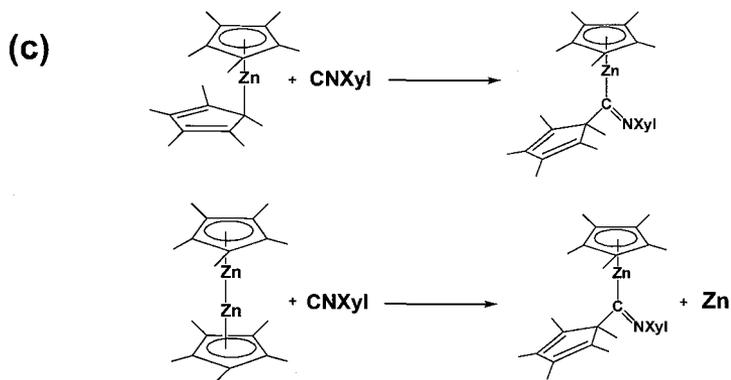
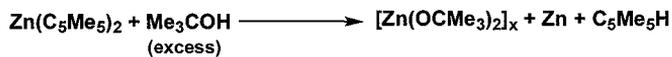
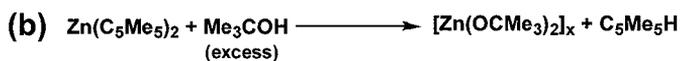
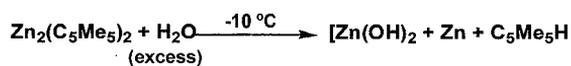
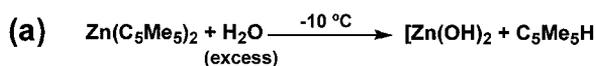


FIGURA 70

perimenta con facilidad la inserción migratoria del isonitrilo CNXyl en el enlace Zn-C del anillo monohapto, con formación del correspondiente iminoacilo, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}(\text{C}(\text{NXyl})\text{C}_5\text{Me}_5)$. El metaloceno de cinc forma, asimismo, este iminoacilo cuando se hace reaccionar con el isonitrilo, pero en este caso se obtiene además un abundante precipitado de cinc metálico, finamente dividido. Resulta pues evidente que la base de Lewis induce la desproporción del $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ a Zn y $\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, atrapándose este último en forma del citado iminoacilo. Consideraciones análogas explicarían las otras reacciones discutidas.

Epílogo

El descubrimiento del ferroceno —y con él la constatación de la importancia del ligando ciclopentadienilo— tuvo una extraordinaria trascendencia en la química molecular de los metales de transición, que se extendería algunos años después a la de los restantes elementos metálicos, los de los grupos principales y los de las series de transición interna 4*f* y 5*f*. La influencia de estos acontecimientos ha sido tan grande, tan notoria, que resulta en verdad difícil imaginar cómo sería el panorama químico actual de no haberse producido este hallazgo inicial. Los trabajos de las escuelas Fischer y de Wilkinson, muy pronto seguidos por centenares de grupos de investigación repartidos por todo el mundo, fueron la causa determinante de lo que Nyholm denominó el Renacimiento (en el sentido humanista y artístico del término) de la Química Inorgánica, que tuvo entre sus consecuencias la aparición de la Química Organometálica, un área multidisciplinar de trabajo de extraordinario interés académico y práctico, que, con sus contribuciones revolucionarias introdujo profundos cambios en los esquemas clásicos de la síntesis química y en los de la metodología analítica, al tiempo que propició el desarrollo de nuevas técnicas de caracterización estructural y la formulación de paradigmas teóricos que proporcionan una visión cada día más completa de la estructura electrónica de las sustancias químicas.

La química de los metalocenos, con poco más de 50 años de existencia, continúa acaparando la atención de miles de investigadores, tanto en sus aspectos puramente académicos como en los aplicados. Se refiere con frecuencia que Adolph von Baeyer, Premio No-

bel de Química en 1905 por sus trabajos en síntesis orgánica, no gustaba aconsejar a los jóvenes su iniciación en Química Orgánica, porque consideraba agotada la investigación en este campo, al que auguraba un incierto y poco brillante futuro. Con nuestra perspectiva actual, resultaría equívoco vaticinar que la madurez presente de la Química Organometálica, y con ella la de los metalocenos, sea tan avanzada que cuestione su importancia futura. Como A. Yamamoto⁹, quien estas líneas escribe espera haber proporcionado razones de suficiente peso, capaces de convencer a las jóvenes generaciones de que la investigación en Química con carácter general —y dentro de ella en Química Organometálica— tiene por delante un prometedor y brillante futuro, y de que su ritmo actual de crecimiento y desarrollo se incrementará en los próximos años.

Llego con estos argumentos al final de mi intervención, que no quisiera concluir sin reiterar mi agradecimiento a todos mis colaboradores, sin cuyo esfuerzo y dedicación hubiera resultado imposible la realización de nuestros trabajos. También reitero mi gratitud a los miembros de esta afamada Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por acogerme entre ellos. Es un gran honor pertenecer a esta Institución. A mi familia, a mis amigos y compañeros aquí presentes, a todos ustedes, muchas gracias por acompañarme en este acto y por la atención que me han dispensado.

Referencias

- [1] T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, 1951, 168, 1039.
- [2] S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* 1952, 632.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2125.
- [4] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 6146-6148.
- [5] E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, 1952, 7b, 377.
- [6] E.O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.*, 1955, 10b, 665.
- [7] F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 637-639, 18.
- [8] (a) P.L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* 2001, 637-639, 3. (b) E.O. Fischer, R. Jira, *ibidem* pág. 7. (c) M. Rosenblum, *ibidem*, pág. 13. (d) M.C. Whiting, *ibidem*, pág. 16.

- [9] A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 159.
- [10] F.A. Cotton, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 643.
- [11] Veáanse, por ejemplo: (a) *Organotransition Metal Chemistry*, A. Yamamoto. John Wiley & Sons, New Cork, 1986. (b) *Ziegler Catalysts*, Editores: G. Fink, R. Mólhaupt, H. H. Brintzinger, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [12] W.A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *7*, 73.
- [13] (a) *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. J.P. Collmann, L.S. Hegedeus, J.R. Norton, R.G. Finke. University Science Books, Mill Valley, California, 1987. (b) *Organometallics* Ch. Elschenbroich, A. Salzer, VCH, Müllheim, 1989. (c) *The Organometallic Chemistry of the Transition Elements*. R.H. Crabtree, 4th Edition. John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [14] E. Carmona, J. de la Mata, T.R. Belderrain, *Anales de Química*, **2005**, *101*, 70.
- [15] E.O. Fischer, H.P. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 56.
- [16] G. Wilkinson, F.A. Cotton, *Progress Inorg. Chem.*, **1959**, *1*, 3.
- [17] *Inorganic Coordination Compounds*, (Nobel Prize Topics in Chemistry). G.B. Kauffman. Heyden, London, 1981.
- [18] G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 3421.
- [19] (a) G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011. (b) G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281.
- [20] F.A. Cotton, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 551.
- [21] T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.
- [22] (a) G. Wilkinson, *Chimia*, **1973**, *27*, 165. (b) P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 219. (c) R.R. Schrock, G.W. Parshall, *Chem Rev.* **1976**, *76*, 243. (d) G. Wilkinson, A. Shortland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 318. (e) G. Wilkinson, L. Galyer, K. Mertis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, C37. (f) G. Wilkinson, K. Mertis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1488.
- [23] R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [24] G. Wilkinson, T.S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 32.
- [25] M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.I. Lippard, S.M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4371.

- [26] S. Harder, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *176*, 17.
- [27] G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [28] (a) R.S. Threlkel, J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1. (b) F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119.
- [29] (a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969. (b) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.
- [30] *Metallocenes*, Vols. 1 y 2. Editores: A. Togni, R.L. Halterman. Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Capítulo 1.
- [31] C. Dohmeiez, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [32] I. Resa, E. Carmona, E. Gutiérrez- Puebla, A. Monge, *Science*, **2004**, *305*, 1136.
- [33] W.J. Evans, B.L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119.
- [34] Capítulo 2 de la referencia 30.
- [35] C.J. Burns, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5853.
- [36] (a) J.C. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1756. (b) S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1623.
- [37] (a) J.S. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649. (b) M.M. Conejo, J.S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J.C. Brennan, S.M. Beshouri, R.A. Andersen, R.D. Rogers, S. Coles, M. Hursthouse, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3000.
- [38] *Homogeneous Catalysis*, P.W.N.M. van Leeuwen. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [39] Véase el número 4 de *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, págs. 1167 á 1682.
- [40] *Metallocene-Based Polyolefins* (Vols. 1 y 2), Editores: J. Scheirs y W. Kaminsky. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.
- [41] Capítulo 9 de la referencia 30.
- [42] (a) *Ferrocenes*. Editores A. Togni, T. Hayashi. Verlag Chemie, Weinheim, 1995, Capítulos 8-10. (b) Capítulo 12 de la referencia 30.
- [43] (a) I. Cuadrado, M. Morán, C.M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *193-195*, 395. (b) K. Takada, D.J. Díaz, H.D. Abruña, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10763. (c) B. Alonso, C.M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, A.K. Kaifer, *Chem. Commun.* **2002**, 1178.

- [44] (a) *Asymmetric catalysis in Organic Synthesis*. R. Noyori. John Wiley & Sons Inc. New York, 1994. (b) *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Vol. 1 y 2. H. Brunner, W. Zettlmeier. VCH, Weinheim, 1993.
- [45] A. Pizzano, E. Carmona, *Anales de Química*, **2001**, *97*, 50.
- [46] (a) Capítulo 11 de la referencia 30. (b) Capítulos 1 y 2 de la referencia 42.
- [47] (a) J.K. Hoyano, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 372, y **1983**, *105*, 7190. (b) A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352 y **1983**, *105*, 3929. (c) W.D. Jones, F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1650.
- [48] B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, *Science*, **1995**, *270*, 1970.
- [49] (a) H. Chen, S. Schlecht, T.C. Semple, J.F. Hartwig, *Science*, **2000**, *287*, 1995. (b) C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *ibidem*, pág. 1992. (c) J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *Nature*, **2002**, *417*, 507.
- [50] G. Jaouen, S. Top, A. Vessières, R. Alberto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 23.
- [51] (a) M.J. Abrams, A. Davison, A.G. Jones, C.E. Costello, H. Pang, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2798. (b) J. Bernard, K. Ortner, B. Spingler, H.-J. Pietzch, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1014.
- [52] F.G.N. Cloke, S.A. Hawkes, P.B. Hitchcock, P. Scott, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2895.
- [53] (a) J.G. Brennan, R.A. Andersen, J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 33. (b) W.J. Evans, S.A. Kozimor, G.W. Nycy, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13831. (c) I. Castro-Rodríguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11243.
- [54] N.A. Bell, *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (2.^a edición), Vol. 1, Capítulo 2, pág. 35. Editores: G. Wilkinson, F.G.A., Stone, E.W. Abel. Pergamon, Oxford, 1995.

CONTESTACIÓN
DEL
EXCMO. SR. D. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO

SALUTACIÓN

*Excmo. Sr. Presidente,
Compañeros académicos,
Señoras y señores, queridos amigos:*

Me cabe el honor de presentar ante esta Real Academia de Ciencias a nuestro nuevo compañero el profesor D. Ernesto Carmona Guzmán y ese trabajo, lejos del suplicio que la propia etimología de la palabra sugiere¹ resulta placentero cuando se trata de presentar a una persona como el Dr. Carmona que, además de un gran científico, y enseguida veremos porqué, es hombre leal y un gran amigo. Y es quizá por esta condición de proximidad humana que el Presidente de la Academia me ha encomendado esta agradable misión. Misión que, si es agradable para mí, debo procurar que lo sea así mismo para esta distinguida audiencia. Quiero decir con esto, que no se trata de relatar a ustedes, cual retahíla monocorde, los cuantiosos méritos de nuestro nuevo compañero, no, esos están detallados en la versión escrita que recoge ambos discursos. Se trata simplemente de hacer una breve semblanza de lo mucho que ha contribuido Ernesto Carmona a la Química, en general, y a la Química española en particular —dicho sea esto en el solo sentido de la Química que se hace en España y no, ni mucho menos, en el de que haya un Química española diferente de las demás por cualquier motivo que fuera, que no la hay. Y se trata también de glosar brevemente, alguna de sus contribuciones mayores dentro de su amplia e importante carrera.

¹ Trabajo procede del latín *tripaliar*, y este a su vez de *tripalium*, suplicio consistente en atormentar a alguien atándole a una cruz aspada sujeta por un palo central.

Llega pues Ernesto Carmona Guzmán a la Real Academia de Ciencias, y llega para tomar posesión de la medalla diecinueve, vacante por el fallecimiento de nuestro querido compañero Don Manuel Lora Tamayo, cuya influencia en la Química española fue, como es notorio, de enorme importancia, como importante fue también su influencia en esta Academia. No en balde es el académico que más años ha ocupado el sillón de académico numerario, cincuenta y dos². Una medalla pues que augura una larga vida académica, y por ende de la otra, a nuestro nuevo compañero, como así se lo deseamos.

RESUMEN DEL CURRICULUM VITAE

Ernesto Carmona Guzmán nació en Sevilla y en esa, muy europea, capital de Andalucía se licenció en Ciencias Químicas en 1972 con el Premio Extraordinario de Licenciatura y el Premio Nacional Fin de Carrera (con una Tesina titulada Preparación y obtención del ácido N,N,N'N'-tetracarboximetiltiurea (ATMT) o ácido tioureatracético) y se doctoró en 1974, (con una Tesis titulada Preparación, constitución y propiedades de los complejos de los elementos de la primera serie de transición con el ácido trans-1,2-diaminociclohexatetraacético) también con Premio Extraordinario de Doctorado, bajo la dirección, ambas, de D. Francisco González García, Catedrático de Química Inorgánica de esa universidad y académico correspondiente que fue de esta casa.

Inmediatamente después, se traslada al Imperial College de Londres (Reino Unido) para durante los años 1974 a 1977 trabajar con el profesor Sir Geoffrey Wilkinson, miembro de la Royal Society y que acababa de recibir, junto con Ernst O. Fischer, de la Universidad Técnica de Munich el Premio Nóbel de Química del año 1973, por sus trabajos sobre los metalocenos que, como recoge con brillantez y el adecuado detalle en su memoria de ingreso el profesor Carmona, constituyen el basamento de la denominada Química Organometálica, una de las ramas de la Química que más se ha desarrollado en la segunda mitad del siglo XX y que avanza por senda firme

² Cuatro más que Echegaray, diez más que Rey Pastor y doce más que Carracido, que son los que le siguen en ese particular escalafón...

en el XXI. En dichos años, el Dr. Carmona fue becario del British Council y posteriormente Research Assistant en ese laboratorio y dicha estancia puede considerarse fundamental en la vida científica del nuevo académico que, literalmente, fue en el momento adecuado al lugar oportuno a trabajar con la persona más interesante en ese entonces naciente brote de la Química Inorgánica.

A su vuelta a España, a Sevilla, en 1977, es Profesor Adjunto y en 1980, tras una estancia como Profesor Agregado en Córdoba, vuelve a la capital de Hispalis como Agregado y en ella accede a la Cátedra en 1984. Y en Sevilla continúa en la actualidad desarrollando una intensa labor docente —quizá demasiado intensa...— en la que ha impartido e imparte enseñanza en los cursos de Química Inorgánica General, Ampliación de Química Inorgánica y Química de los Compuestos de Coordinación y Organometálicos, así como en diversos Cursos de Doctorado.

Ernesto Carmona ha sido profesor visitante en el Departamento de Química de la Universidad de Alabama, en los Estados Unidos, entre Marzo y Agosto de 1982, en el Departamento de Química Inorgánica de la de Oxford, Inglaterra, de Junio de 1989 a Julio de 1990 y en la Universidad Paul Sabatier-Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse, Francia, en Septiembre de 1997.

Pero Ernesto Carmona ha desarrollado además, y sobre todo, una muy importante labor investigadora, y ello tanto en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Sevilla como en el Instituto de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, del que ha sido director en el periodo de 1995 a 1998, habiendo creado una muy importante escuela científica en Química Organometálica: Una de las más importantes de España, si no la más importante, y con múltiples relaciones con otras escuelas nacionales y extranjeras.

Entre las áreas de interés más destacadas de su investigación figuran las siguientes:

- Activación de moléculas pequeñas (N_2 , CO , C_2H_4 , CO_2 , etc.) mediante compuestos de coordinación y organometálicos.

- Alquilos metálicos y otras especies similares: reacciones de inserción de CO e isonitrilos. Química de acilos e iminoacilos.
- Reacciones de activación de los enlaces C-H y de formación de enlaces C-C.
- Metalocenos de los elementos de los Grupos Principales y de los elementos *f*.

Múltiples e importantes son los resultados de este trabajo como, por ejemplo, la dirección o codirección de veintiseis tesis doctorales, la publicación de más de ciento ochenta trabajos en las revistas internacionales de mayor prestigio y el registro de varias patentes europeas sobre la polimerización de alquenos en colaboración con una importante empresa petrolera.

Ernesto ha sido y es frecuentemente conferenciante invitado en multitud de eventos científicos, en particular dentro de la Química Inorgánica y la Química Organometálica. Así, ha impartido seminarios de investigación en numerosas Universidades y Centros de Investigación españoles y extranjeros (Gran Bretaña, Francia, Italia, Alemania, Suiza, EEUU, Japón, Canadá, Venezuela, Chile y México). Ha pronunciado conferencias invitadas Plenarias y de Sesión en más de una veintena de reuniones científicas internacionales; entre las más recientes figuran:

- *International Conference on Organometallic Chemistry*: años 1998, 2002 y 2006.
- *Iberoamerican Conference on Inorganic Chemistry*: 1993, 1999, 2001 y 2007.
- *International Conference on Coordination Chemistry*: años 1996, 1998 y 2004 (Julio).
- *European Gordon Conference*: años 1992 y 1998.
- *Gordon Research Conference on Organometallic Chemistry*, Rhode Island (USA): años 1993, 1998 y 2005.
- *Dalton Discussions – 6: Organometallic Chemistry and Catalysis*, York, Gran Bretaña, 2003.
- *International Conference 70th Anniversary de la Maison de la Chimie*, Paris, 2004.

Es miembro del Consejo Editorial de varias revistas:

- *Organometallics* (The American Chemical Society) 1990-1992.
- *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (The Royal Society of Chemistry): 1994-1997
- *Polyhedron*: 1994-2000
- *Journal of Organometallic Chemistry*: 1994-2002
- *Chemistry, A European Journal*: 1995
- *Inorganic Chemistry*: 2000-2002
- *New Journal of Chemistry*: 2001

y ha sido evaluador de trabajos científicos en las siguientes:

Journal of the American Chemical Society
Angewandte Chemie
Chemistry, A European Journal
Inorganic Chemistry
Organometallics
Dalton Transactions
Journal of Organometallic Chemistry
Inorganica Chimica Acta.

Ernesto Carmona es también miembro de diferentes sociedades científicas:

- Real Sociedad Española de Química.
- Royal Society of Chemistry (Gran Bretaña), en calidad de Fellow.
- American Chemical Society (Estados Unidos).

Son muy numerosos los premios y distinciones que reconocen la importante labor desarrollada por el nuevo académico en sus contribuciones a la Química española:

- Premio Nacional Fin de Carrera.
- Premio Extraordinario de Licenciatura y de Doctorado.

- Premio de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.
- Premio de la Real Sociedad Española de Química a Investigadores Noveles.
- Premio Solvay de investigación en Ciencias Químicas (Fundación CEOE, 1991).
- Premio "Maimónides" de Investigación Científica (Junta de Andalucía, 1994).
- Premio "Iberdrola" de Ciencia y Tecnología, 1994.
- Premio de Investigación y medalla de oro de la R.S.E.Q. 2006.

Pero además, nuestro nuevo compañero ha recibido importantes distinciones extranjeras que reflejan la dimensión internacional de su trabajo: – "Seaborg Lecturer in Inorganic Chemistry", 1994, Department of Chemistry, University of California at Berkeley.

- «Pacific North-West Inorganic Chemistry Lecturer, 2000» Universities of Seattle, British Columbia at Vancouver, Victoria, Simon Fraser (Vancouver), Calgary and Edmonton.
- «Arthur D. Little lecturer for 2001-2002», Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, M.I.T.
- «Hermanos Elhúyar-Hans Goldschmidt Lecturership, 2000», Gesellshaft Deutscher Chemiker-Real Sociedad Española de Química.
- «Prix Franco-Espagnol (Catalán-Sabatier)», Societé de la Chimie Française, 2004.
- Sir Geoffrey Wilkinson Lectureship for 2007/2008 and silver medal, The Royal Society of Chemistry.

Pero además de ese quehacer científico y docente ejemplar, el Dr. Carmona ha tenido tiempo de realizar multitud de otras actividades relacionadas con ciencia y docencia. Entre ellas, cabe destacar las siguientes:

- Secretario Coordinador de la Ponencia de Química de la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (1985-88).
- Presidente de la citada Ponencia (1991-1993).

- Presidente de la Ponencia de Ciencias de la Vida (Junta de Andalucía, 1992).
- Miembro del Comité de Química de la CEE, programa Capital Humano y Movilidad (1992-1994).
- Secretario de la Comisión del Programa PROPIO del Ministerio de Educación y Ciencia (1992-95).
- Miembro del Consejo Rector del C.S.I.C. (1993-96).
- Director del Instituto de Investigaciones Químicas y del Centro de Investigaciones Científicas, Isla de la Cartuja (1995-98).
- Miembro del jurado del Premio Euskadi de Investigación (2000)
- Miembro del jurado del Premio Nacional Ramón y Cajal (tres ocasiones) y Enrique Moles (2001).
- Miembro del jurado del Premio Príncipe de Asturias de Investigación Científica y Técnica, 2002.
- Miembro del Consejo de Dirección de la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (2001- 2003).

RESUMEN DE LA ACTIVIDAD INVESTIGADORA

El trabajo realizado desde su vuelta del Reino Unido, comprende diversas áreas de la Química de la Coordinación y Química Organometálica de diferentes elementos metálicos, tanto de las series *d* (Mo, W, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt) como de las *f* (Th y U) y de los grupos principales (Be, Mg y otros alcalino-térreos y Zn). Como se detalla en los siguientes apartados estos estudios se han dirigido, entre otros aspectos, al conocimiento de la activación de moléculas pequeñas e insaturadas (N₂, CO, CO₂, C₂H₄, etc.), al de la activación selectiva de los enlaces C-H, a la formación de enlaces C-C, etc., y han incluido tanto estudios de reactividad química como de caracterización estructural, así como detalladas investigaciones mecanicistas, en casos particulares que se han considerado de interés. De las actividades que se resumen a continuación, el trabajo actual (últimos 10 años) se concentra en el apartado 1 y sobre todo en los 4 y 5.

1. Compuestos de los elementos del Grupo 10 que contienen enlaces M-C

El profesor Carmona y su grupo han desarrollado un intenso trabajo en este campo que ha permitido la generación de numerosos alquilos de estos metales (muchos de ellos son excelentes catalizadores de la polimerización de alquenos) y el estudio de su reactividad en procesos de inserción migratoria. Con independencia de las aplicaciones prácticas (reflejadas en dos patentes europeas, en colaboración con REPSOL) destacan en este campo los estudios básicos sobre compuestos metalacíclicos de Ni y Pd, que han tenido aplicaciones en la síntesis de heterociclos mediante rutas poco convencionales, y que han permitido además la demostración de algunas transformaciones fundamentales, como la eliminación de un grupo C_6H_5 en posición β (ruptura selectiva de un enlace C-C).

2. Activación de C_2H_4 , CO_2 y N_2 mediante complejos de Mo y W

Esta constituyó uno de las líneas iniciales de trabajo en Sevilla y produjo resultados notables en procesos que tanto interés suscitaron durante las décadas de los años 1980 y 1990. Por la obligada brevedad se menciona sólo la síntesis y caracterización, así como los estudios de reactividad química, de los compuestos *cis*- $M(N_2)_2(PMe_3)_4$ y *trans*- $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ ($M = Mo, W$), pero sobre todo los estudios sobre diversos complejos de molibdeno de tipo *trans*- $Mo(CO)_2L_4$, compuestos que, a pesar de los años transcurridos, siguen siendo únicos en su clase. También se destaca en este campo la consecución de un proceso de acoplamiento intramolecular entre C_2H_4 y CO_2 para dar ácido acrílico que, sigue constituyendo un ejemplo único en el momento actual, a pesar de la gran importancia que tendría esta transformación si se pudiera efectuar de modo catalítico.

3. Acilos e iminoacilos de Mo y W

Otra de las áreas de gran actividad del recipiendario en la Química Organometálica durante las décadas de 1980 y 1990 fue el estudio de las reacciones de inserción del CO (y por analogía, a

modo de sistemas modelo, de los isonitrilos, RNC) en los enlaces M-C. Los estudios mecanísticos realizados pusieron de manifiesto la importancia de las interacciones agósticas en el curso de la reacción de inserción y condujeron al aislamiento de los únicos acilos agósticos conocidos hasta el presente. En el orden sintético se efectuó la inserción tanto del CO como de diferentes isonitrilos en los enlaces M-alquilo de estos complejos y la posterior funcionalización mediante reacciones intramoleculares de hidroborcación, inducidas por grupos de tipo dihidrobis(pirazolil)borato.

4. Activación de los enlaces C-H mediante complejos de Rh e Ir

Durante los últimos 15 años, el equipo del Dr. Carmona ha investigado la capacidad de algunos complejos de Rh e Ir que contienen ligandos de tipo hidrottris(pirazolil)borato, Tp', para inducir reacciones de activación de los enlaces C-H y C-O entre otros, y también reacciones de formación selectiva de enlaces C-C. En menor medida, a efectos comparativos, se han investigado también los complejos análogos del ligando pentametilciclopentadienilo. Estos estudios han puesto de manifiesto la facilidad con que puede tener lugar la ruptura de los enlaces C-H de los alquenos, los hidrocarburos aromáticos, etc., si se escoge un compuesto precursor apropiado, pero sobre todo han demostrado la posibilidad de obtener carbenos de tipo Fischer por activación regioselectiva de dos enlaces C-H en posición α respecto al átomo de O de un éter, o al de N de una amina. Los estudios mecanicistas desvelan que, en contra de la creencia generalizada, la eliminación $H\alpha$ no sólo es un proceso reversible sino que es competitivo con la eliminación $H\beta$ (y en estos sistemas incluso termodinámicamente más favorable). Los trabajos más recientes, (publicados en *Angewandte Chemie* y el *Journal of the American Chemical Society*,) han conducido a la observación inédita en la bibliografía, de equilibrios bien definidos, y en consecuencia alcanzables desde cualquiera de las especies que los generan, entre agrupaciones [M]-alquilideno y [M]-alqueno en complejos de la agrupación $TpMe_2Ir(H)$. También se han identificado procesos complejos de importancia en síntesis química en los que se producen activaciones múltiples de enlaces C-H, ruptura selectiva de enlaces C-O y formación de enlaces C-C.

5. Metallocenos de elementos de las series f y de los grupos principales

La Química Organometálica de los elementos *f* (lantánidos y actínidos) es un área de trabajo de gran importancia que recibe no obstante muy poca atención de la comunidad organometálica española. Las observaciones anteriores son también aplicables a los compuestos organometálicos de los elementos de los grupos principales, con algunas excepciones bien conocidas. Entre los resultados obtenidos por el grupo de Ernesto Carmona en este campo, debe mencionarse la preparación del primer carbonilo de un elemento *f* (es decir, de los lantánidos y los actínidos) el compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})_3\text{U}(\text{CO})$, caracterizado mediante difracción de rayos X, y también la de diversos berillocenos, en particular el $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$. Este último compuesto se consideraba en la bibliografía especializada, e incluso en muchos textos de Química Inorgánica, como una especie no aislable (numerosos intentos infructuosos de diferentes grupos de trabajo, atribuían la inestabilidad de este compuesto a la imposibilidad de acomodar el pequeño ión Be^{2+} entre dos anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Finalmente debe destacarse de manera especial el aislamiento en fechas muy recientes del compuesto $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$, caracterizado mediante difracción de rayos X como un compuesto que contiene enlaces Zn-Zn.

Algunas consideraciones acerca del enlace químico

Este reciente trabajo del profesor Carmona y sus colaboradores, la síntesis³ del decametildizincoceno, $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$, constituye un auténtico hito en la Química de los compuestos con enlace metal-metal y fue objeto de un elogioso comentario específico de Gerard Parkin en la revista *Science* (305, 11117 (2005)), lo que en dicha prestigiosa revista se denomina una «perspectiva», así como resaltada en la muy prestigiosa revista *Chemical & Engineering News*, organo de comunicación de la Sociedad Americana de Química, que es en el momento actual la primera sociedad química del mundo:(*C&E News*, 2005). Y es que el asunto no es para

³ Decamethylzincocene, a stable compound of Zn(I) with a Zn-Zn bond. I. Resa, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla and A. Monge, *Science* 305, 1136 (2005)).

menos: Como indica el nuevo académico en su memoria de toma de posesión, se trata del primer enlace metal-metal en la química del cinc, y ello contrasta con el comportamiento de los otros dos elementos de su grupo, cadmio y mercurio, de los que sí se conocían compuestos de este tipo. Resulta a primera vista paradójico que, dentro del grupo 12 del Sistema Periódico de los elementos químicos, el mercurio forme un enlace metal-metal bien acreditado desde hace muchos años (de hecho, fue el primero de ellos conocido) mientras que los de cadmio, y desde luego el de cinc, al que nos venimos refiriendo, son bastante posteriores.

En concreto, el dicloruro de dimercurio (I), Hg_2Cl_2 conocido con el nombre de *calomelanos* se utilizaba ya en tiempos de la alquimia, entre otras cosas como laxante, y mantiene aún sus aplicaciones en pirotecnia y galvanoplastia. Por el contrario, los enlaces cadmio-cadmio son mucho más recientes, y como recuerdan Carmona y colaboradores en el artículo citado, el primer compuesto de cadmio con enlace metal-metal, bien caracterizado estructuralmente, $\text{Cd}_2(\text{AlC}_4)$, se preparó hace apenas veinte años. Entre las principales razones que Cotton y Wilkinson⁴ utilizan para explicar las estabilidades relativas de estas especies figura la diferencia en las afinidades electrónicas de los iones Hg^+ y Cd^+ , que corresponden a los primeros potenciales de ionización de los respectivos metales y que, por razones bien conocidas y que ahí se describen, es 145.3 kJ/mol más elevada en el caso del mercurio. Si esa tendencia en los primeros potenciales de ionización se mantuviera, y por el mismo razonamiento, los enlaces cinc-cinc deberían ser *menos* estables aún que los cadmio-cadmio. Pero mostrando, una vez más, que la Naturaleza es más compleja que lo que a menudo aparece a simple vista, —y que ¡cada elemento químico es un caso particular!— la diferencia en las afinidades electrónicas de cadmio y cinc es de -38.7 kJ/mol, con lo que esos enlaces deben ser algo más fuertes y ello se refleja, efectivamente en las tres distancias M-M que son respectivamente de 2.305 Å para el cinc, 2.58 Å para el de cadmio y del orden de 2.49 a 2.59 Å para el mercurio. De modo que, tras el trabajo de Carmona *et al*, el enlace cinc-cinc ha tomado carta de naturale-

⁴ F.A. Cotton & G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, J Wiley, Nueva York, 1972, página 509.

za en la Química Inorgánica. Prueba de ello es que a ese le han seguido, por lo menos, otros dos, uno de ellos del propio grupo de Carmona.

Cabe señalar, llegados a este punto, que dentro del enorme desarrollo que la Química en general, y la Química Inorgánica en particular han tenido en los últimos cincuenta años, uno de los aspectos que más se ha desarrollado ha sido, precisamente el del enlace químico. Por tal se entiende a la fuerza atractiva que mantiene juntos los átomos en una molécula o en un sólido. Y se trata de un aspecto tan importante que uno de los dos libros decisivos en la historia de la Química trata específicamente ese tema. El libro en cuestión se titula «*The Nature of the Chemical Bond*» y fue escrito por Linus Pauling en los años treinta del pasado siglo⁵. Sin embargo, mucho ha llovido desde entonces, aunque de manera desigual según los campos concretos de la Química y, precisamente, el campo del enlace químico es uno de los que más ha avanzado, llegando incluso a sorprender a los más avezados. Tanto en la obra de Pauling como en la inmensa mayoría de los libros de Química, sea esta *orgánica*, *inorgánica*⁶, *física* o *general* se estudia el enlace Químico sobre las bases sentadas por Pauling y se describen la Hibridación y la Teoría del Enlace de Valencia, que en la moda actual de utilizar continuamente acrónimos se convierte en TEV y el acercamiento posterior de Mulliken al problema del enlace recogido en la denominada Teoría de Orbitales Moleculares (TOM)⁷. Merece recordarse que la TEV es intuitiva y la TOM abstracta, pero que ambas han sido de vital importancia en el desarrollo de la Química, a lo largo del siglo XX.

⁵ El otro es, naturalmente, el «*Traité Élémentaire de Chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les decouvertes modernes*» publicado por Antoine Lavoisier en 1789, el primer año de la Revolución.

⁶ No es este el lugar ni el momento de comentar estas históricas pero algo obsoletas denominaciones de las ramas de la Química. En ocasión similar anterior, sin embargo, incluimos un esbozo de esas ideas y conceptos (Véase nuestra contestación al discurso de recepción del académico Dr. D. José Elguero Bertolini en esta Real Academia de Ciencias y por ella publicado en 2003) véase además la nota 17.

⁷ Es interesante recordar aquí que tanto Pauling, en 1953 «por sus investigaciones en la naturaleza del enlace químico» y Mulliken, en 1966, por «su fundamental trabajo relativo al enlace químico y a la estructura electrónica de las moléculas por el método de orbitales» recibieron sendos premios Nóbel de Química.

Sin embargo, en esos textos se consideran la mayoría de las veces únicamente tres de los llamados «tipos de enlace covalente». Y esos son los denominados enlaces simple, doble y triple y ejemplarizados por las moléculas de etano, etileno y etino o acetileno respectivamente, si se trata de moléculas *orgánicas* o por las de flúor, oxígeno y nitrógeno si se estudian las moléculas *inorgánicas*. Sin embargo, se conocen desde hace ya algún tiempo especies dinucleares con una distancia metal-metal muy corta y sin la intermediación de ligandos multidentados que, en muchos casos, pueden ayudar a la sujeción de los dos átomos metálicos tan próximos. De entre estos compuestos binucleares con enlace múltiple metal-metal cabe destacar al menos dos:

El más antiguo de ellos es el acetato cromoso $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ —que, por cierto, era práctica obligada en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Complutense allá por los años sesenta y hoy, con el deterioro de la enseñanza experimental ya no se sintetiza, a pesar de la relativa sencillez de su preparación: añadiendo una solución de Cr^{2+} a otra de acetato sódico. En él, el cromo está en estado formal de oxidación igual a (II), con lo que su configuración electrónica más externa o de valencia es d^4 , por lo que puede formar hasta cuatro enlaces covalentes y, teniendo en cuenta la distancia tan corta del enlace cromo-cromo, 2.36 Å, y el que dicha especie sea diamagnética, además, claro está, de la determinación estructural completa, sugiere que esta especie dinuclear, y varias otras análogas, como el tetraalil dicromo(II), $\text{Cr}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, con una distancia de enlace metal-metal aun más corta, 1.97 Å, poseen un enlace cuádruple incluyendo uno sigma, dos de tipo pi y el cuarto de tipo delta: $\sigma^2 \pi^4 \sigma^2$. Este tipo de enlace múltiple y muy fuerte ha sido ampliamente discutido y desarrollado por Cotton y su escuela⁸, entre otros, y este tipo de compuestos y complejos binucleares son en cierto modo un caso particular de los que, a falta de acuerdo sobre un término español correspondiente, son denominados «clusters» metálicos⁹.

⁸ F.A. Cotton y R.A. Walton: «Multiple bonds between metal atoms» Oxford University Press, Nueva York, 1986. M.H. Chisholm: «Early transition metal clusters», VCH, Weinheim, 1995.

⁹ En ocasiones a estas especies se las ha denominado «compuestos con átomos metálicos agrupados» o compuestos AMA, para sustituir el anglicismo que, sin embargo se utiliza comúnmente con la castiza pronunciación de «clusters».

Aunque existen abundantes especies multinucleares, descritas y documentadas ampliamente por, por ejemplo, Shriver y Atkins ¹⁰, solo nos ocuparemos, brevemente, de los casos dinucleares por analogía con el enlace cinc-cinc.

El otro caso, el caso más estudiado de todos estos ha sido, con toda seguridad el del ión octaclorodirrenato: $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, cuya estructura eclipsada de prisma cuadrado llama la atención por lo voluminoso de los ligandos cloruro que sugeriría más bien una conformación estrellada. Su enlace es análogo al del acetato cromoso, véase, sin embargo, más adelante. Pero existen muchos más ejemplos de este tipo, especialmente en la química de los compuestos de coordinación de molibdeno, rutenio y rodio. Más aun, en ellos y dependiendo del metal y los ligandos —que a menudo son quelantes— el orden de enlace va desde cuatro como en los ejemplos citados y en el $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C CH}_3)_4]$, a uno, como en el caso del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, y se conocen todos los órdenes de enlace intermedios, que difieren, consecutivamente en un electrón antienlazante ¹¹.

¿Existen, o pueden existir, enlaces de mayor orden que cuatro?

Puesto que se pueden sintetizar especies químicas, multitud de ellas, con enlaces metal-metal que presentan desde dos a ocho electrones enlazantes. La pregunta que surge inmediatamente es si ese ocho es uno de los llamados *números mágicos*. O, en otras palabras, si puede haber mas de ocho electrones enlazantes entre dos átomos o, lo que es lo mismo, si caben órdenes de enlace mayores que cuatro...Y la respuesta es, afortunadamente, afirmativa. Decimos afortunadamente por cuanto tanto el acercamiento experimental como teórico al problema del enlace están incrementando de manera cuantitativa y, sobre todo, cualitativa el horizonte de la Química, en general y de la Química Molecular en particular.

La primera especie química con indicios suficientes de la existencia de un enlace cuántuple metal-metal, vuelve a ser un com-

¹⁰ D.F. Shriver and P.W. Atkins, «Inorganic Chemistry» Oxford University Press, 3ª edición, Oxford (RU) 1999.

¹¹ Ref 10, Tabla 9.9.

puesto de cromo, y de cromo en bajo estado de oxidación. A este respecto, la formación del acetato cromoso, y de todos las especies con enlace cuádruple a que hacíamos referencia requieren, obviamente, ocho electrones y, esos ocho electrones ocupan los cuatro orbitales moleculares enlazantes. Como hemos dicho más arriba, eso da lugar la configuración electrónica molecular $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Pero orbitales atómicos d hay, como se sabe, cinco. Estos orbitales están en el átomo aislado degenerados, esto es poseen la misma energía. Pero al entrar a formar parte de una molécula o ión complejo pierden la degeneración y escalan sus energías, por lo que cuando pasan a formar parte de enlaces, estos también tienen sus energías escaladas. Con cinco orbitales atómicos, es posible formar cinco orbitales moleculares, y para dos átomos esto da diez, de los cuales cinco poseen carácter enlazante y los otros cinco carácter antienlazante. Para conseguir un enlace quintuple pues, es necesario ocupar con electrones los cinco primeros y dejar vacíos los segundos. Pero los dos átomos metálicos que se van a unir no están solos. Esto es, no solo se trata de moléculas diatómicas X_2 ¡por ahora!¹², moléculas dinucleares formadas por átomos metálicos. Se trata de especies binucleares con dos átomos metálicos y algún ligando que estabilice el sistema, de modo que los cinco orbitales d puedan intervenir en el enlace metal-metal y solo en él. Bien pues el primer ejemplo¹³ de especie química con enlace aparentemente quintuple es del tipo L-MM-L y, en concreto $Ar'CrCrAr'$, en el que el cromo se encuentra en estado de oxidación +1. L es, por otra parte, un voluminoso ligando: $[C_6H_3-2,6(C_6H_3-2,6-Pr^i)_2]$, donde Pr^i es el grupo isopropilo¹⁴. Recordando que el cromo es el elemento número 24, su configuración electrónica es $[Ar]3d^54s^1$. Bien pues el ligando Ar' es capaz de unirse a uno de esos electrones y así se pueden formar los cinco orbitales moleculares $\sigma_{xy}\pi_{xz}\pi_{yz}\delta_z\delta_{x^2-y^2}$. El compuesto realmente existe y cálculos químico-cuánticos confirman la existencia de cinco orbitales moleculares ocupados, lo que efectivamente daría un orden de enlace cinco y un enlace quintuple. La situación debe ser un poco más compleja, sin embargo, pues la especie en cuestión, $Ar'CrCrAr'$, no es lineal, sino transplegada y tanto los orbitales π_{xz} y π_{yz} como los δ_z , $\delta_{x^2-y^2}$ no son degenerados. No obstante, la

¹² ver más adelante.

¹³ T. Nguyen *et al*, Science, 310, 844 (2005).

¹⁴ G. Frenking, *Building a quintuple bond*, Science, 310, 797 (2005).

distancia cromo-cromo de solo 1.835 Å, nada menos que medio Å más corta que la observada en el acetato cromoso, y aún 0.13 Å menor que la observada en el tetraalil dicromo(II), $\text{Cr}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, indican claramente la fortaleza de este enlace y confieren verosimilitud a la idea de un enlace quintuple o muy próximo a el.

Por otra parte, la propia molécula de cromo o, más propiamente de dicromo, Cr_2 , ha sido objeto de multitud de estudios tanto teóricos como experimentales que por medio de espectroscopía de fluorescencia inducida por laser da una distancia de enlace aún más corta que la anterior, nada más que 1.679 Å —casi un 9 % más corta que en el complejo arriba citado— y un orden de enlace *formal* de seis. Pero decimos *formal* ya que debido a su baja energía de disociación (1.53 +/-0.06 eV) el significado de tan elevado orden de enlace ha sido cuestionado como se discute y comenta en un reciente artículo de Galliard, una destacada especialista de la Química Teórica¹⁵. Así, se ha llegado a atribuir un orden de enlace de seis hasta a uno, e incluso se ha mencionado la ausencia de enlace entre los átomos de cromo. Los datos más recientes, de Roos indican que se trata de un enlace formal de orden seis, pero con solo un *orden de enlace efectivo* («Effective bond Order» o EBO¹⁶) menor que cuatro debido a la mezcla de estados excitados menos enlazantes con el estado fundamental.

Este concepto de orden de enlace efectivo es del mayor interés en este contexto y recoge la idea de que una cosa es el número aparente de pares de electrones de enlace que resultan del simple recuento de los posibles OM enlazantes y antienlazantes, lo que se denomina el Orden de Enlace (ODE) y otra el enlace real de la molécula. En el reciente trabajo arriba citado, Roos, Borin y Galliard, definen el EBO considerando las proporciones relativas de ocupación de los orbitales enlazante, η_b y antienlazante η_a . Si la ocupación del orbital enlazante es $\eta_b = 2 - x$ y la del antienlazante $\eta_a = x$, $\text{EBO} = (\eta_b - \eta_a) / 2$, que es obviamente 1 para un enlace simple normal, como en, por ejemplo, H_2 , pero que tiende a cero cuando el enlace se debilita por cualquier causa, por ejemplo por repulsiones entre los ligandos. Para las moléculas con

¹⁵ M. Brynda *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed* **45**, 3804 (2006).

¹⁶ B.O.Roos, A.C. Borin y L. Galliard, *Angew. Chem. Int. Ed* **46**, 1 (2007).

enlace múltiple, se suman las EBO de los diferentes enlaces y se toma como ODE el menor número entero mayor que el EBO. Es obvio que, incluso dentro de una misma molécula, puede haber enlaces con distintos valores de x . En el caso del Cr_2 , el EBO es 3,52, bien lejos del ODE de 6... ¡Cabe recordar aquí, por otra parte que el ODE no es una cantidad medible, ni está relacionado con ninguna de ellas. Una de las principales razones por las que se debilita el enlace múltiple de la molécula de dicromo es la diferencia de tamaño entre los orbitales 3d y 4s.

Al descender en el grupo VI de la Tabla Periódica, Mo y W son también candidatos a enlaces séxtuples en las especies diatómicas, Mo_2 y W_2 , con la importante ventaja de que el incremento de Z (el número atómico) al cambiar de periodo reduce esa diferencia y por tanto la relativa debilidad del enlace observada en el caso del cromo. Así, cálculos recientes para esos dos elementos diatómicos, indican unos valores de EBO de 5.17 para el Mo_2 y 5.19 para el W_2 , que están mucho más cercanos de seis, el valor del ODE, que el cromo. Por cierto que la pequeña diferencia en la energía de enlace entre Mo_2 y W_2 se debe a la contracción relativista típica de los elementos más pesados —tercer periodo en adelante.

¿Existen, o pueden existir, enlaces de mayor orden que seis?

A la hora de buscar enlaces mayores que seis no es suficiente con los orbitales s y d —en alguna medida p, que pueden también participar en el enlace y lo hacen en ocasiones con efectos repulsivos, esto es, antienlazante. Es necesario incrementar Z y cambiar de piso, considerando los orbitales f.

En el caso de los lantánidos, este es un ejercicio fútil, pues como es bien sabido en ellos, los dichos orbitales —que ahora son 4f— son bastante internos y confieren a la química de estos elementos muy interesantes particularidades, pero no permiten la formación de enlaces covalentes metal-metal. El caso de los actínidos es ciertamente diferente, pues en ellos los orbitales, esta vez los 5f, son químicamente importantes. Así pues, las moléculas de los actínidos parecen el campo de trabajo obvio para la búsqueda de enlaces de orden mayor que seis.

La molécula de uranio U_2

En cierto modo, las especies $Ar'CrCrAr'$ y Mo_2 o W_2 son, como hemos visto, relativamente sencilla en términos de enlace metal-metal. Las cosas se complican, como decíamos, cuando se consideran átomos más pesados, esto es de mayor número atómico, en particular si se trata de los actínidos que poseen en el nivel de valencia orbitales s , d y f ocupados. Un caso muy interesante recientemente estudiado corresponde al uranio, último de los elementos naturales, de número atómico 92 y cuyos isótopos más estables poseen periodos de semidesintegración del orden del millardo de años. En concreto el ^{235}U tiene una vida media de 7.13×10^8 años y el ^{238}U la tiene de 4.50×10^9 . La configuración electrónica de este elemento es $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$, por lo que también tiene, como el cromo, seis electrones de valencia. De hecho, en algunas versiones antiguas de la Tabla Periódica se consideraba al uranio como miembro del grupo VI. Actualmente, sin embargo, se suelen estudiar los actínidos conjuntamente dadas sus patentes analogías y la paulatina —¡periódica!— evolución de sus propiedades con el número atómico.

Pero, en el caso de la molécula diatómica U_2 , a la hora de formar enlaces, la situación es más compleja que para el cromo pues en lugar de seis orbitales y seis electrones, hay seis electrones y dieciséis orbitales: un s , tres p , cinco d y siete f . Por ello es difícil, es en realidad por ahora imposible, predecir en términos de «un par de electrones equivale a un enlace» qué orbitales atómicos híbridos intervienen en el dímero U_2 , tal y como se hace, por ejemplo en la molécula de etileno. En todo caso, aunque no se ha podido todavía aislar una especie molecular U_2 , sí existe evidencia experimental de la misma en fase gaseosa¹⁷, así como de un hidruro H_2U-UH_2 obtenido por aislamiento en matrices a baja temperatura y en el que, necesariamente, tiene que estar presente un enlace metal-metal.

Conviene señalar aquí que la Química reciente no cuenta solo con los cada vez más complejos, y a la vez potentes y versátiles, métodos experimentales de síntesis y caracterización que han propiciado su extenso desarrollo en los últimos años. Los métodos teóricos de cálculo

¹⁷ L.N. Ghorokhov, A.M. Emelyanov e Y.S. Khodeev, Mass spectroscopic investigation of the stability of gaseous molecules of U_2O_2 and U_2 . High Temp. 12,1156 (1974).

lo han tomado, así mismo, carta de naturaleza en la Química y ahora es posible considerar moléculas no conocidas experimentalmente y establecer su estructura electrónica y enlace. Los cálculos¹⁸ correspondientes a la molécula de uranio se han realizado por un relativamente complejo método, denominado CASSFC (acrónimo de su denominación en inglés: *Complete-active-space self consistent-field: Espacio activo completo en campo autoconsistente*), que permite considerar inicialmente todos los orbitales atómicos posibles que, en este caso son, como hemos dicho, nada menos que dieciséis. El detalle del cálculo se recoge en la referencia citada (16), y su importante resultado indica que efectivamente la molécula de uranio dinuclear presenta un enlace quíntuple. De acuerdo con lo ahí recogido, existe un total de 10 orbitales moleculares ocupados total o parcialmente. Se trata de un enlace sigma simple ($7s\sigma_g$), dos orbitales pi degenerados y también ocupados por dos electrones cada uno ($6d\pi_u$). Dos orbitales moleculares más, uno de tipo sigma ($6d\sigma_g$) y otro de tipo delta ($6d\delta_g$) ocupados cada uno por (casi) un electron . Otros dos orbitales moleculares, de tipo delta ($5f\delta_g$) y ($5f\delta_u$) y otros dos de tipo pi ($5f\pi_u$) y ($5f\pi_g$) dan un total de dos electrones (débilmente) enlazantes más. Lo que da un total hasta aquí de diez electrones enlazantes y un enlace quíntuple, como en el caso del cromo, que sin embargo es, ahora, lineal. No obstante, quedan aún dos electrones más que aparecen situados en orbitales atómicos localizados del tipo $5f\sigma$. En principio uno esperaría aquí una interacción antiferromagnética de esos espines que estarían antiparalelos, lo que sumaría una interacción más de enlace y casi alcanzaríamos el nivel sextuple.... Sin embargo, resulta que el apareamiento es paralelo, o sea ferromagnético, con lo que la interacción de esos espines con los de los orbitales ocupados individualmente ($6d\sigma_g$) y ($6d\delta_g$) apenas si contribuye al enlace molecular que resulta ser, pues, efectivamente quíntuple.

El cálculo permite además establecer una distancia U-U de 2.43 Å, una frecuencia de vibración armónica de 265 cm^{-1} y una energía de disociación que se sitúa entre los 128.1 y los 168.8 kJ/mol dependiendo de que se tenga o no en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Este último valor está relativamente lejos del único dato experimental comparable: la energía de disociación obtenida por

¹⁸ L. Gallardi y B.O Roos, «*Quantum chemical calculations show that the uranium molecule U_2 has a quintuple bond*». Nature 433, 848 (2005).

espectrometría de masas que es de unos 218 +/-20 Kcal/mol. Como señalan Gagliardi y Ross, autores del trabajo, es de esperar que estos resultados estimulen a los químicos experimentales para intentar la síntesis de la molécula de diuranio que, a la luz de este interesante e importante trabajo teórico, tiene visos de ser estable...si bien, en las condiciones termodinámicas habituales, es mucho más estable el cristal de uranio con una estructura cúbica centrada en el cuerpo...

También han sido estudiados con los potente métodos teóricos los diactínidos, Ac₂, Th₂ y Pa₂ y de ahí se concluye que la molécula más fuertemente unida de las tres es la última Pa₂, con un EBO de 4.5, más cercano al ODE de 5 que el propio U₂. Como reconocen los químicos teóricos autores del cálculo parece poco probable, sin embargo, que se llegue a sintetizar la molécula de diprotactinio...

La Tabla siguiente, tomada de la referencia 16, resume el estado del arte en lo que se refiere a la Química de los enlaces covalentes múltiples en el momento actual.

TABLA I
Resumen de las propiedades de algunas especies
con enlaces metal-metal

Molécula	ODE	EBO	D ₀ (eV)
Cr ₂	6	3.5	1.6
[PhCrCrPh]	5	3.5	3.2
[Cr ₂ (O ₂ CCH ₃) ₄]	4	2.0	—
Mo ₂	6	5.2	4.4
W ₂	6	5.2	5.4
Ac ₂	3	1.7	1.2
Th ₂	4	3.7	3.3
Pa ₂	5	4.5	4.0
U ₂	6	4.2	1.2
[PhUUPh]	5	3.7	—
[Re ₂ Cl ₈] ²⁻	4	3.2	—

ODE <> Orden de Enlace

EBO <> Orden de Enlace Efectivo

D₀ Energía de unión

Hace pues unos meses, apenas un año, que la química de los enlaces metal metal se ha enriquecido con un enlace, digamos, *quasi*-sextuple, de manera que la pregunta que nos hacíamos más arriba se puede volver a plantear al alza: Pero la respuesta también se conoce. Seis es el número máximo de enlaces covalente formales —que no reales— que permite los elementos de la Tabla Periódica de Mendelejev, el célebre químico ruso que falleció hace ahora precisamente 100 años. Como siempre, en estos casos, cabría preguntarse, sin obviamente esperar una respuesta a esa ucronía, ¿Qué hubiera pensado Mendelejev si hubiera sabido de la existencia de enlaces séxtuples?...Que equivale a tratar de imaginar lo que hubiera conseguido Galileo de haber podido pilotar el Telescopio espacial Hubble...

A modo de conclusión

Se incorpora el Dr. Carmona a nuestra casa en un momento interesante para la Química. Un momento en el que se palpa en el ambiente académico y científico un cierto cuestionamiento de la propia ciencia de Lavoisier. Como ejemplo, la propia American Chemical Society, la sociedad química más importante del mundo, ha estado cuestionando no su propia existencia, que está asegurada con sus 80.000 socios, sino su propio nombre. Cambiar de nombre es poco común para un individuo, excepto en los casos de países donde la mujer pierde el suyo para tomar el del marido o el de los que quieren ocultarse por algún motivo peligroso o inconfesable. Cambiar el nombre es, sin embargo relativamente común para una sociedad, especialmente las sociedades mercantiles, como los bancos, que por absorción con OPA, hostil o amistosa o, en otras ocasiones, por convergencia nos tienen acostumbrados a ello. Estas convergencias no son comunes en ciencia, aunque algún ejemplo se conoce como la absorción de la Faraday Society y la antigua Society for the Chemical Industry, por la Chemical Society del Reino Unido, que tuvo lugar en los años ochenta. Pero en gran medida, esa absorción también tenía algo de mercantil. Y tanto la Sociedad Faraday como la Sociedad de la Industria Química fueron prácticamente engullidas por la Real Sociedad Británica de Química.

En el caso de la American Chemical Society, sin embargo, se trataba de la supervivencia no de la sociedad, sino de la ciencia que la soporta. ¿Cómo iba a cuestionarse la existencia de una sociedad cien-

tífica, pero también industrial, rica y poderosa que publica algunas de las revistas de Química de mayor prestigio e incluso de gran índice de impacto, lo que como saben Vds. no es necesariamente lo mismo?

Lo que se preguntaban hace apenas dos años nuestros colegas americanos, en un editorial de la revista C & E N, revista que hemos citado anteriormente en relación con el elogio del trabajo del profesor Carmona sobre el enlace cinc-cinc era de otra índole. Era, ¡qué cosas hay que oír!, si la Química, como tal, tenía sentido al iniciarse el siglo XXI. De hecho, ya tenían preparado, algunos, hasta un nuevo nombre: «Society for Molecular Science and Engineering» ¡nada menos! O, más bien, nada más, pues así, por encima, se dejaban fuera toda la química, y no es poca, de las especies no moleculares, desde los silicatos hasta los compuestos III-V, como el esperanzador arseniuro de galio, y multitud de otras especies químicas entre ellos y fuera de ellos.

El problema que algunos de los químicos americanos señalaban era, es, en realidad un problema doble:

De una parte, la relativamente mala imagen mediática de la Química a la que se atribuyen toda suerte de males de nuestra civilización como la contaminación, el agujero de ozono, la lluvia ácida y el efecto invernadero, por no citar sino los más notables. Es evidente, sin embargo, que la culpa no es de la Química sino, en todo caso, del mal —¡o buen!— uso que se haga de ella. De hecho, uno puede ver las cosas al revés: la Química es capaz de remediar los problemas que su mal uso genera. Y, más aun, no para la Química de suministrar nuevos productos químicos para todas y cada unas de las ramas de la industria: el componente aplicado de nuestra disciplina es realmente asombroso...

Por otro lado, como recordaba recientemente la revista Nature¹⁹ puede argumentarse que la Química es víctima de su propio éxito. Desde su posición de «Ciencia Central» interacciona con las otras ciencias en un amplio espectro de relaciones. Bioquímica y Biología Molecular tienen a la Química como sustrato, y se ha llegado a afirmar que *«la naturaleza de la célula es enteramente un problema molecular. No tiene nada que ver con la biología»*. Aunque esta descripción de Whitesides puede parecer exa-

gerada, no hay que olvidar que, en el fondo, al final, siempre hay una reacción química. Pero, siguiendo ese razonamiento, cabe recordar que al final de ésta, siempre está la Mecánica Cuántica...

Se ha estimado que el número de compuestos moleculares posibles con los átomos conocidos, es del orden de 10^{19} y, de acuerdo con Ron Breslow, antiguo presidente de la ACS, «entre la especies químicas que hay en la naturaleza y las muchísimas más que la Química ha ido preparando lo largo de su tiempo de existencia, no estamos aún ni en el 1% de esas posibilidades».

Y también tiene un basamento químico la Ciencia de Materiales y desde luego su reciente vástago la Nanociencia y su camarada la Nanotecnología. Por no citar *in extenso*, añadiremos sólo que también está la Química en los cimientos de la Geoquímica y de la Astroquímica y en sus interesantísimos descubrimientos de especies químicas moleculares o radicales que, no existiendo en las condiciones termodinámicas habituales de nuestro planeta, lo hacen en los espacios interestelar e intergaláctico. Parte de las Ciencias de la Naturaleza, por cierto, la relativamente incipiente Astroquímica estudia, obviamente, un aspecto del mundo sensiblemente diferente de la clásica y bien establecida Astrofísica: más de cien especies químicas diferentes se han descubierto solo en esas regiones del Universo en los últimos años. Y por decenas de millones se cuentan los productos químicos que no existían en la Tierra cuando en ella aparece el hombre y que la Química ha puesto a su disposición. Además de estudiar la Naturaleza, la Química crea, pues, su objeto: tiene carácter sintético. Por ello es tan importante la creatividad en la Química. Lo que pasa es que casi nunca se le atribuye el crédito que merece.

Contrariamente a la aserción de que «la Química es una ciencia acabada, del siglo XIX, la Física lo fue del XX y la Biología —molecular— lo es del XXI», se está produciendo un renacimiento —o como ahora dicen los cursis un *revival*— muy importante de nuestra Ciencia que, lejos de periclitar, está experimentando avances continuos tanto en su propio seno, como en las ciencias anexas que antes citábamos.

¹⁹ What is in a name? Artículo editorial, Nature, 442, 486 (2006).

Dice la revista Nature, sin embargo, que la Química no va a mejorar su imagen simplemente lanzando al viento los aires de sus gloriosas trompetas, pero no es malo, creemos nosotros, que se aireen suficientemente sus éxitos. Nature preconiza que los departamentos o facultades de Química hagan una especie de autoanálisis, lo que, dicho con cierta ironía, no debe ser difícil dado el componente analítico que la Química tiene, de su estructura interna. En este sentido, indica esta revista, las denominaciones clásicas *orgánica*, *inorgánica*, *analítica*, *física*, son en gran medida irrelevantes, argumento que suscribimos en su integridad y que venimos preconizando desde hace bastante tiempo como han tenido ocasión de oír los nobles muros de esta Real Academia cada vez que se nos ha dado oportunidad de hablar en ella.

Llega pues D. Ernesto Carmona a nuestra Real Academia con un magnífico bagaje científico y una sobresaliente trayectoria académica. Y llega en un momento de gran interés para la disciplina que cultiva, la Química, que lejos de su ocaso se acerca sistemáticamente y con paso firme al perihelio. En circunstancias como esas no podemos sino congratularnos de su arribada y darle la más cordial bienvenida. Estoy seguro de que esta llegada se va notar entre nosotros. Profesor Carmona, larga vida en esta su casa, la Real Academia de Ciencias.

He dicho.