

Pierre Braunstein

Premio Miguel Catalán-Paul Sabatier de la Real Sociedad Española de Química 1998

El presente artículo describe la trayectoria y logros científicos del Profesor Braunstein elaborado por el propio autor

Pierre Braunstein nació en Mulhouse (Francia) en 1947. Es miembro correspondiente de la Academia Francesa de Ciencias (París) y Fellow de la Royal Society of Chemistry (Gran Bretaña). Es Director de Investigación con el Centre National de la Recherche Scientifique y Director del Laboratorio de Química de la Coordinación de la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo.

Tras obtener su Doctorado en Ingeniería Química en Estrasburgo, fue becario postdoctoral en el University College de Londres con Sir R. S. Nyholm (1971/72) y, después de su Doctorat d'État, pasó a la Technische Universität de Munich con el Prof. E. O. Fischer. Sus principales líneas de investigación se refieren a la química inorgánica y organometálica de los elementos de transición y de los grupos principales, siendo (co)autor de unas 270 publicaciones científicas y artículos de revisiones.

Es editor asociado del New Journal of Chemistry y de Dalton Transactions y es o ha sido miembro de los comités editoriales de muchas revistas internacionales dedicadas a la química inorgánica y organometálica, incluyendo Organometallics, Journal of Organometallic Chemistry, Coordination Chemistry Reviews, Journal of Cluster Science y Monatshefte für Chemie.

Entre sus numerosas distinciones, el Prof. Pierre Braunstein ha recibido el Premio de investigación Alexander von Humboldt (1988), la Medalla de Plata del CNRS (1989), el Premio de investigación Max-Planck (1991), el Premio Raymond Beer de la Société Française de Chimie (1995), el primer Premio Paul Sabatier-Miguel Catalán de la Real Sociedad Española de Química (1998) y el Premio Victor Grignard-Georg Wittig de la GDCh.

SINOPSIS

En el campo de las ciencias químicas, la síntesis de nuevas moléculas desempeña un papel determinante y de motor para el con-

junto del sector, y que frecuentemente incide en las ciencias de la vida o en física, disciplinas con las cuales la química mantiene lazos privilegiados. La síntesis de medicamentos, los agentes de contraste para diagnóstico por resonancia magnética nuclear, las sondas específicas en genética molecular, la comprensión de los mecanismos de acción o de inhibición en biología, los captadores moleculares, los materiales orgánicos o inorgánicos con propiedades físico-químicas notables (eléctricas, magnéticas, ópticas, fotoquímicas, ...), la química de la "materia blanda" (cristales líquidos, polímeros, ...), los procesos industriales menos contaminantes (por ejemplo la química del agua) y que requieren catalizadores cada vez más eficaces, quimio-, regio- o enantioselectivos, hacen todos referencia a los desarrollos más recientes de la química.

Los procesos de síntesis en química no han cesado de evolucionar y, con el apoyo de los métodos teóricos y espectroscópicos más refinados, han permitido avances espectaculares. Ya sea en el campo de la síntesis de productos naturales -donde el control de cada una de las múltiples etapas reviste una importancia primordial-, en el de sustancias modelo que permiten una mejor comprensión de los mecanismos biológicos, en el sector de los polímeros, de la química inorgánica y del sólido o en el de la química supramolecular, por no citar más que éstos, los nuevos conceptos y la imaginación de los químicos han sido la fuente de éxitos excepcionales. La evolución reciente muestra igualmente que cierto número de antiguas fronteras han dejado sitio a terrenos comunes a diversas disciplinas, en otros tiempos alejadas, tales como la química orgánica, organometálica (química de los compuestos con enlaces metal-carbono), la química de coordinación (química de los complejos metálicos) y la química inor-



gánica en su conjunto, para constituir el vasto dominio de la química molecular, que se encuentra a su vez en la base de la química supramolecular.

El considerable auge en el plano internacional de la química molecular de los metales de transición y la de los elementos principales durante los tres últimos decenios reposa en gran parte sobre el esfuer-

zo para el desarrollo de metodologías de síntesis originales, así como sobre la evolución incesante de las (nuevas) técnicas de caracterización de las especies formadas: la difracción de rayos X y de neutrones, el EXAFS, o la resonancia magnética nuclear, tanto en disolución como en estado sólido. Además, las crecientes interacciones entre químicos experimentales y teóricos permiten una comprensión cada vez más sutil de fenómenos complejos. Esta dinámica se ha ilustrado recientemente, de manera impresionante, en Francia y en España, como lo han demostrado recientemente los números especiales de Coordination Chemistry Reviews (diciembre de 1998 y finales de 1999, respectivamente) que se dedicaron a la química inorgánica en esos países.

Las variadas temáticas científicas desarrolladas al hilo de los años en el Laboratorio de Química de Coordinación de la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo, se inscriben en lo que se designa comúnmente como la química inorgánica molecular y que engloba la química de coordinación y química organometálica de los elementos principales, de transición y de posttransición. Este campo muy vasto engloba la síntesis y la utilización de nuevos ligandos polifuncionales destinados a modular las propiedades físicas o químicas de los complejos en los que intervienen, la síntesis y caracterización de nuevos complejos moleculares, mono o polimetálicos -originales por su composición, su estructura y/o sus propiedades-, y la eva-

luación de su potencial catalítico (en fases homogénea y heterogénea), susceptible de suscitar el interés del sector productivo. Son los conceptos de la química molecular los que presiden todo este proceso. A cambio, un buen número de resultados inesperados han conducido a la emergencia de nuevos conceptos y a la puesta a punto de metodologías de síntesis generales. El descubrimiento de una nueva estructura molecular o de un enlace químico (como son los numerosos enlaces metal-metal que hemos descrito por primera vez) y el estudio de su reactividad, la de nuevos catalizadores, etc., contribuyen todos a acrecentar y perfeccionar herramientas puestas a disposición de los químicos con objeto de permitirles tanto mejorar las síntesis de los productos conocidos como acceder al mundo fascinante de las moléculas todavía desconocidas.

Pueden agruparse en cuatro grandes temas las investigaciones desarrolladas en el Laboratorio del Prof. Braunstein.

TEMA 1. NUEVOS LIGANDOS FUNCIONALES POLITÓPICOS.

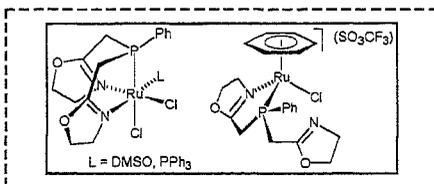
El creciente interés suscitado por los ligandos híbridos (ligandos bi o multidentados que poseen funciones coordinantes químicamente muy diferentes, p. ej., del tipo "duro" y "blando") se explica por la capacidad de los iones metálicos para reconocer las diferentes funciones complejantes y para inducir nuevas propiedades químicas o físicas en sus complejos. En particular, el aliciente de las fosfinas funcionales, para la química de coordinación y la catálisis, reposa esencialmente sobre sus especiales propiedades estereoelectrónicas que permiten "controlar" la esfera de coordinación del centro metálico al cual se unen y sobre una cierta labilidad de al menos uno de los enlaces entre la parte débilmente dadora del ligando y el metal, que puede engendrar comportamientos dinámicos en disolución, permitiendo así enmascarar una posición de coordinación potencialmente disponible para una molécula externa que se desee transformar en el centro metálico.



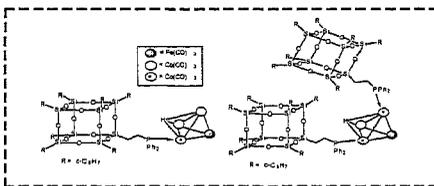
El desarrollo de nuevos ligandos funcionales, de ligandos quirales para la síntesis asimétrica, etc., continúan representando una actividad muy importante en el contexto internacional.

Entre los resultados científicos relacionados con este tema, pueden citarse:

- síntesis y química de coordinación de nuevos ligandos multifuncionales politópicos (fosfinas, fosfazanos, ...), y estudio de su hemilabilidad en disolución;
- fijación reversible de pequeñas moléculas, tales como CO;
- una nueva familia de ligandos fosfina-oxazolinas y su versión quiral para la transferencia hidrogenante catalítica de cetonas, catalizada por complejos de rutenio:



- preparación de complejos portadores de ligandos oligosilsequioxanos fosforados o azufrados. Los oligosilsequioxanos pueden considerarse como fragmentos moleculares de sílice y sus complejos metálicos permiten no solamente una aproximación molecular al estudio de los catalizadores heterogéneos, sino que poseen igualmente propiedades originales en función de la estructura del ligando implicado. Por ello, son objeto de importantes estudios en el plano internacional.



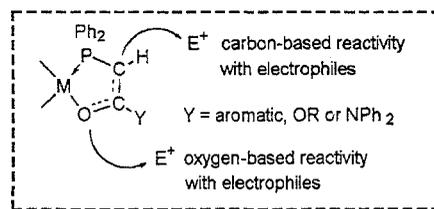
TEMA 2. ENOLATOS FUNCIONALES Y SUS COMPLEJOS

El carácter ambidentado bien conocido de los enolatos orgánicos también se manifiesta en la química de los fosfinoenolatos, aunque puede modularse sutilmente su quimioselectividad por coordinación del fósforo a un metal de transición. Esto se revela crucial en toda su química y ahí se centra nuestra investigación. Recuérdese, por otra par-

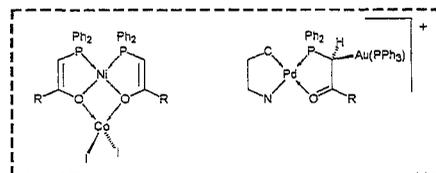
te, que tales ligandos pueden comportarse igualmente como ligandos "espectadores" (que no participan directamente en la transformación química considerada) con propiedades únicas, como en los complejos fosfinoenolatos de Ni(II) que pertenecen a la familia de los catalizadores industriales de oligomerización del etileno en α -olefinas lineales (proceso industrial SHOP: Shell Higher Olefin Process), o en los complejos de rodio que catalizan la activación de alcanos.

Entre los resultados científicos que se integran principalmente en este tema, citemos:

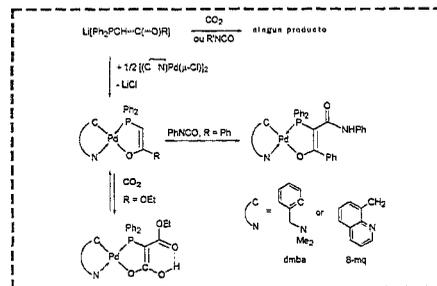
- numerosos estudios relativos a la síntesis y reactividad de complejos metálicos que contienen uno o varios ligandos fosfinoenolatos y, en particular, a la quimioselectividad de sus reacciones con electrófilos orgánicos o metálicos y su papel como ligandos "espectadores" en catálisis homogénea:



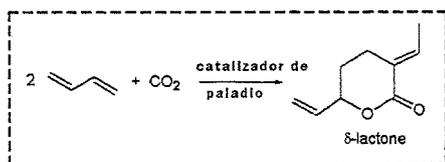
- utilización de fosfinoenolatos como ligandos ensambladores de complejos bimetalicos dia y paramagnéticos:



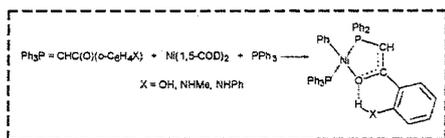
- aplicación en catálisis homogénea del primer complejo, un fosfinoenolato de paladio, que permite una fijación reversible del CO₂ por formación de enlace carbono-carbono, a temperatura y presión ambiente, demostrada por difracción de rayos X, y extensión de la formación de enlaces C-C con isocianatos orgánicos:



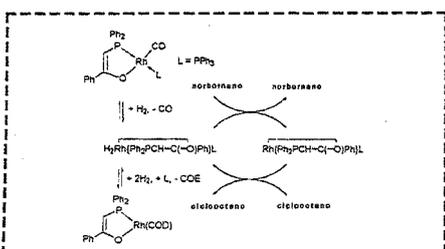
- la idea de transferir el CO₂ a una molécula orgánica -como el butadieno en este caso para formar una δ-lactona, con una selectividad superior al 95%-evita el tener que reducir el CO₂, lo que sería energéticamente mucho más costoso. Esta telomerización catalítica butadieno-CO₂ es un ejemplo de utilización, muy investigada en catálisis, de una molécula poco cara y (¡demasiado!) abundante, el CO₂, aunque poco reactiva:



- puesta a punto, en colaboración con el Instituto Francés del Petróleo (IFP), de catalizadores de níquel del tipo SHOP (Shell Higher Olefin Process) conteniendo un nuevo ligando fosfinoenolato ha permitido modificar la distribución en masa de los oligómeros formados en la transformación catalítica del etileno en α-olefinas lineales, y ello en la dirección de las olefinas ligeras más buscadas:



- preparación de los primeros complejos del tipo catalizador SHOP con un metal diferente del níquel se llevó a cabo con paladio. Tales complejos eran hasta entonces inaccesibles ya que el método de síntesis del catalizador de níquel, que reposa sobre la adición oxidante del enlace P-fenilo de un fosforano funcional, nunca ha podido ser aplicada, hasta el momento, a ningún otro metal;
- activación de alcanos, (en colaboración con el IFP, catalizada por nuevos complejos de rodio con nuestros ligandos fosfinoenolatos:

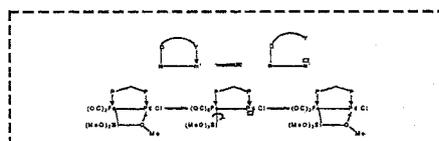


TEMA 3. SILICIO Y BIMETÁLICOS

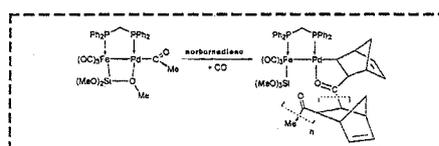
Mientras que en el plano internacional se sigue registrando una enorme cantidad de trabajos que se refieren a la química mononuclear de los complejos sililados de los metales de transición (donde hay un enlace M-Si), dada la importancia de estos metales en la química fundamental y aplicada del silicio (p. ej., hidrosilación catalítica, acoplamiento deshidrogenante de silanos que conduce a los polisilanos, ...), se dedican relativamente pocos trabajos a los sistemas polinucleares y menos todavía a los heterometálicos (complejos que contienen metales químicamente diferentes). Una vez que se conoce la importancia de los efectos cooperativos y de sinergia de los que son capaces los bimetálicos, es de esperar que aparezcan resultados originales e importantes en la interfase de estos dos campos, la química del silicio y la de los heterometálicos.

Entre los trabajos sobre la química bimetálica del silicio realizados en el Laboratorio del Prof. Braunstein, merecen citarse en particular:

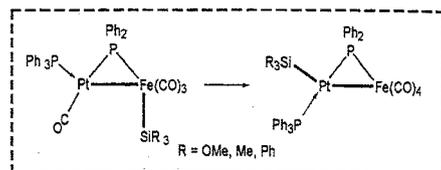
- el descubrimiento de un modo de enlace completamente nuevo de los ligandos -Si(OR)₃. Un puente Si-O entre dos metales no había sido observado nunca y conduce, en nuestro caso, a una estabilización termodinámica de la molécula, a menudo asociada a una labilidad cinética del enlace dativo SiO@metal, muy útil en reactividad y catálisis:



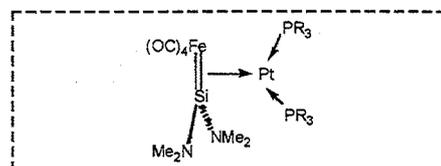
- la utilización de la propiedad hemilábil de un ligando -Si(OR)₃ para realizar la inserción múltiple de ligandos isonitrilos y el acoplamiento alternado CO/olefina conducente a policetonas. Esta última reacción interviene en el proceso de fabricación de un nuevo copolímero, el CARILON®, que acaba de ser comercializado por Shell:



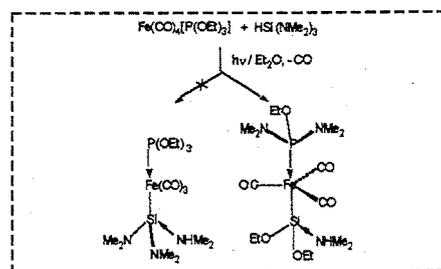
- el primer ejemplo demostrado en química molecular de migración-1,2 de un ligando sililo (-SiR₃) de un metal hacia otro. Reacción intramolecular, que sugiere nuevas implicaciones posibles de tales migraciones en catálisis de silicio:



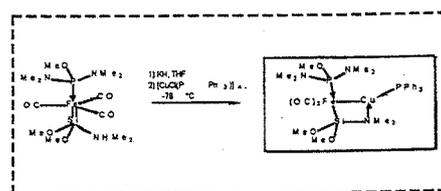
- la puesta en evidencia de complejos silileno bimetálicos en los cuales la función silileno Si=M, que en general requiere ser estabilizada por ligandos dadores, actúa al revés -y por primera vez-, como dador frente a un segundo centro metálico:



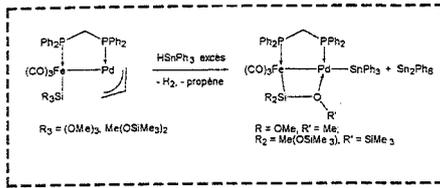
- un ejemplo sin precedente de intercambio de sustituyentes OR/NR₂ entre átomos de fósforo y de silicio. Al necesitar la presencia de un metal, se muestra el papel de este último en la regulación de la reactividad molecular y la intervención de intermedios silileno (Si=M) originales:



- la puesta en evidencia de los primeros complejos con puente amiosililo:



- la puesta a punto de catalizadores bimetálicos muy activos y selectivos para el acoplamiento deshidrogenante de estannanos, que conducen a los diestannanos o a poliestannanos correspondientes:

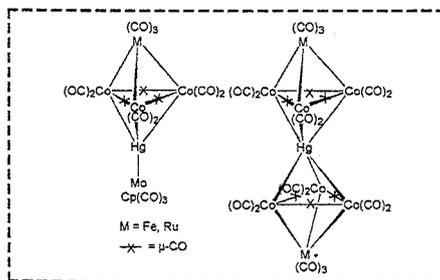


TEMA 4. CLÚSTERES MOLECULARES

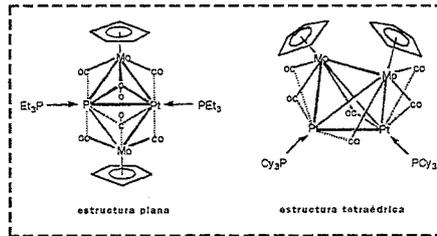
Este tema sigue siendo objeto de un creciente número de trabajos en el plano internacional y moviliza a numerosos equipos; constituye una actividad importante del Laboratorio de Estrasburgo desde hace muchos años. Los clústeres metálicos intervienen tanto en química de coordinación, en química organometálica, en catálisis homogénea y heterogénea como en química del sólido y en física. Se ha presentado un panorama muy completo de este campo en un libro en tres volúmenes "Metal Clusters in Chemistry" (Wiley-VCH) aparecido en octubre de 1999 (editores P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby).

Entre los resultados científicos que se relacionan con esta temática, podrían citarse:

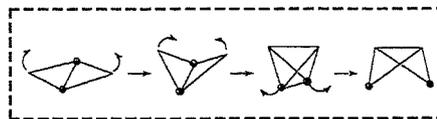
- la utilización de la analogía isolobular para la construcción racional de clústeres mixtos que contienen 3 o 4 metales diferentes. Una aplicación fue la síntesis de las primeras moléculas en las que un átomo de mercurio es puente sobre una o dos caras metálicas triangulares (coordinación 6 del mercurio) y juega el papel de "pegamento" entre fragmentos metálicos, dando así acceso a clústeres de más alta nuclearidad y de composición perfectamente controlada:



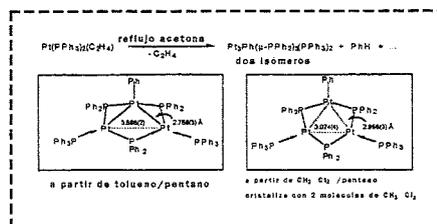
- el estudio experimental y teórico de una familia de clústeres mixtos Pt2Mo2 que poseen la propiedad de isomerizarse muy fácilmente al nivel del núcleo metálico: de rombo, a mariposa y a tetraedro. Esto constituye un fenómeno raro y muy importante para el estudio de las relaciones estructura-propiedades, tanto más original por cuanto que viola las reglas de Wade-Mingos:



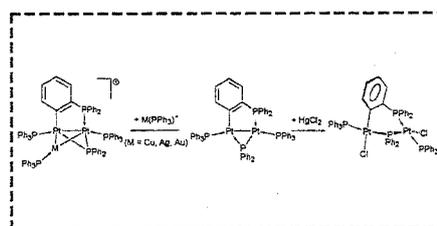
Tales estudios pueden permitir comprender mejor cómo los reagrupamientos intramoleculares permiten intercambiar las posiciones de bisagras (aristas) y vértices en los poliedros:



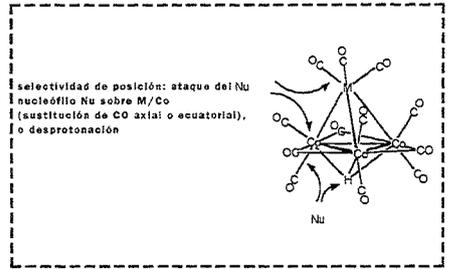
- el ejemplo más espectacular nunca antes descrito de isomería del núcleo metálico en un clúster molecular, inducida únicamente por el disolvente de cristalización y que conduce a variaciones de la distancia metal-metal superiores a 0,5 Å entre los isómeros! Lo cual representa una diferencia de energía muy baja y reviste también una notable importancia "pedagógica":



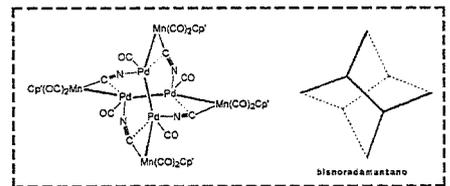
- la reactividad de electrófilos con respecto a sistemas ricos en electrones, con oxidación, o no, de los centros metálicos:



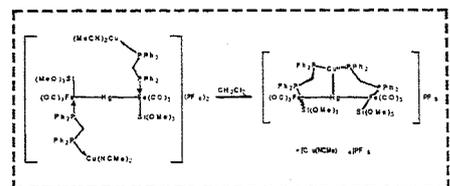
- el estudio de la metaloselectividad de reacciones de nucleófilos sobre clústeres carbonilo:



- un clúster mixto con 8 átomos metálicos, cuyo núcleo es Pd4Mn4, que posee enlaces metal-metal y puentes cianuro que le confieren una estructura sin precedentes a esta molécula, de simetría S4: la de una doble hélice de stereoquímica meso (cada hélice tiene una quiralidad opuesta), y que fue "portada" de Angewandte Chemie. La topología de este clúster está emparentada con la de la molécula puramente orgánica bisnoradamantano. Los estudios sobre los cianuros organometálicos ("Azules de Prusia moleculares") están registrando un desarrollo notable con motivo de sus excepcionales propiedades físicas:

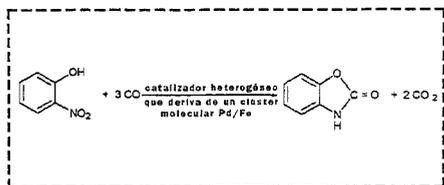


- la síntesis de un mesociclo metálico que exhibe el primer enlace Hg-Cu que, desde una posición trans-anular, asegura el control de la conformación del ciclo. Además, un fenómeno de oscilación en torno a este enlace metal-metal conduce a un movimiento de "péndulo molecular". Se están llevando a cabo otros estudios con el par Hg-Au que debería dar lugar a efectos relativistas más importantes, y que cautivan en este momento a los químicos:



- la aplicación de los clústeres moleculares heterometálicos como pre-

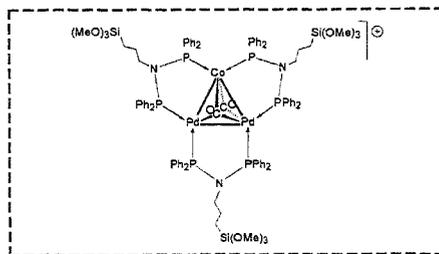
cursores moleculares de catalizadores heterogéneos bimetálicos, totalmente originales. Las partículas metálicas obtenidas por tratamiento térmico del clúster molecular soportado sobre sílice no solamente son bimetálicos y altamente dispersados sino que su composición (relación entre ambos metales) refleja la del precursor molecular. La aplicación de las parejas Pd/Mo y Pd/Fe a la síntesis catalítica de isocianatos orgánicos dio lugar a una patente:



Un análisis de los trabajos realizados en el plano internacional sobre la utilización de clústeres heterometálicos en catálisis homogénea, soportada y heterogénea, constituye uno de los capítulos de la obra en 3 volúmenes sobre "Metal Clusters in Chemistry" antes citada;

- la posibilidad de incorporar clústeres mixtos de forma covalente en los geles, a

través de ligandos ensambladores funcionales, por una reacción de cocondensación entre grupos trialcoxisililos y $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Recientemente ha podido sintetizarse el primer representante de esta nueva familia de moléculas:



Como conclusión, puede decirse que detrás de estas amplias y numerosas temáticas, que han inducido al grupo del Profesor Pierre Braunstein a interesarse por la química de más de 35 elementos, se encuentra siempre la voluntad de **comprender, para controlarla mejor, la química molecular de los metales**. Esta trayectoria implica una dialéctica constante entre la selección de ligandos y la de metales (naturaleza química, grado de oxidación, coordinación), porque es precisamente de su interacción donde surgen las propiedades de las moléculas que los contienen.

Existen numerosas interfases entre nues-

tros diversos temas de investigación que permiten, y alimentan, una importante sinergia entre síntesis, reactividad y catálisis de complejos de coordinación y organometálicos, precursores moleculares de partículas bimetálicas y materiales sol-gel. La trayectoria que consiste en sacar partido de lo imprevisto para hacer evolucionar nuestros conocimientos, manteniéndose abierto a las aplicaciones en reactividad y catálisis, se ha revelado muy fructífera. En paralelo al desarrollo de los estudios fundamentales y de metodología de síntesis, la valoración de los resultados es particularmente satisfactoria en el caso de los estudios que se han llevado a cabo sobre las reacciones de oligomerización catalítica de olefinas (en colaboración con Elf Atochem), la activación de alcanos (en colaboración con IFP), la copolimerización olefinas/CO, el acoplamiento catalítico deshidrogenante de estannanos y la utilización de los clústeres metálicos como precursores moleculares de catalizadores heterogéneos originales. En cuanto a los estudios sobre asociación de elementos de transición con elementos principales o de posttransición, o la preparación de precursores moleculares para materiales sol-gel, son testigos de una evolución constante de los temas de investigación.



BIBLIOGRAFIA

Relación de algunos artículos de revistas, relativos ciertos temas evocados anteriormente:

- P. BRAUNSTEIN, D. MATT, D. NOBEL. Reactions of Carbon Dioxide with C-C Bond Formation Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* 1988, 88, 747-764.
- T. M. GOMES CARNEIRO, D. MATT, P. BRAUNSTEIN. Polynuclear Iridium Hydrido Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 1989, 96, 49-88.
- P. BRAUNSTEIN, D. NOBEL. Transition Metal Mediated Reactions of Organic Isocyanates. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1927-1945.
- P. BRAUNSTEIN. Metal-metal and metal-ligand interactions in heterometallic complexes. *New J. Chem.* 1994, 18, 51-60.
- P. BRAUNSTEIN, J. ROSE. Catalysis and Related Reactions with Compounds Containing Heteronuclear Metal-Metal Bonds, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Second Edition, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Pergamon Press: Oxford 1995, Vol. 10, Chapter 7, p 351-385.
- P. BRAUNSTEIN, M. KNORR. Reactivity of the metal-silicon bond in organometallic chemistry. *J. Organomet. Chem.* 1996, 500, 21-38.
- P. BRAUNSTEIN. Les clusters en chimie. *L'Actualité Chimique* 1996, 7, 75-85.
- P. BRAUNSTEIN, J. ROSE. Heterometallic Clusters for Heterogeneous Catalysis in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Clusters*, R. D. Adams, F. A. Cotton (Eds.), John Wiley, New-York, 1998, p 443-508.
- P. BRAUNSTEIN, M. KNORR, Ch. STERN. Bimetallic Silicon Chemistry: New Opportunities in Coordination and Organometallic Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* (Special Issue dedicated to the Inorganic Chemistry in France), 1998, 178-180, 903-965.
- P. BRAUNSTEIN, X. MORISE. Catalytic Dehydrogenative Coupling of Stannanes in *Education in Advanced Chemistry*, Vol. 6: Mechanistic Aspects of Molecular Catalysis, B. Marciniak (Ed.); 1999, Vol. 6, pp. 33-47.
- P. BRAUNSTEIN, J. ROSE. Heterometallic Clusters in *Catalysis in Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro and P. R. Raithby (Eds.); Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 1999, Vol. 2, pp. 616-677.