



APRENDIENDO QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE LA MANO DEL DR. JORGE ALBINO LÓPEZ JIMÉNEZ

J. Oscar C. Jiménez-Halla ^{a,*}

^a Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n 36050 Guanajuato, México. E-mail: jjimenez@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se presenta una semblanza de las enseñanzas que me impartió el Dr. Jorge Albino López Jiménez desde que fue mi profesor de Química Organometálica en mi formación como Maestro en Ciencias Químicas hasta que nos volvimos compañeros de trabajo. Se hace un resumen de los trabajos que publiqué con mi profesor, mi tutor académico, mi compañero, mi amigo y compadre de compadres.

Palabras clave: Jorge Albino López Jiménez; Química Organometálica; Coordinación Oxidante.

LEARNING ORGANOMETALLIC CHEMISTRY WITH DR. JORGE ALBINO LOPEZ JIMENEZ

Abstract

This paper presents a sketch of the teachings that Dr. Jorge Albino López Jiménez taught me since he was my Organometallic Chemistry teacher in my training when studying my Master in Chemical Sciences until we became coworkers. A summary is made of the works that I published with my professor, my academic tutor, my partner, my friend, and compadre of compadres.

Keywords: Jorge Albino López Jiménez; Organometallic Chemistry; Oxidative Coordination.



Descubrir la química organometálica.

Desde mi preparatoria quise ser químico inorgánico, pero en Oaxaca, mi ciudad natal, no había carrera de química pura así que tuve que esperar hasta la Maestría para cambiar mi residencia hasta Guanajuato en 2003 (Milenio, 2017). Quería desafiar a los metales de transición, pero no tenía formación alguna. Mis paisanos y compañeros de casa, Crispín Cristóbal y María Dolores Rojas, me dijeron que trabajaban desde la estancia profesional de la Licenciatura con un profesor que hacía catálisis con complejos organometálicos. Lo fui a conocer al Instituto de Investigaciones Científicas (IIC), ahora Sede Pueblito de Rocha, y de esa experiencia nació mi tema de tesis de Maestría en Ciencias Químicas.

El Dr. Jorge Albino López Jiménez estudió la licenciatura en Química y la Maestría en Química Inorgánica en la entonces Facultad de Química, ahora Departamento de Química, de la Universidad de Guanajuato. Posteriormente, obtuvo el grado de doctor en Sevilla, España, bajo la supervisión del Dr. Ernesto Carmona, con el trabajo de investigación: *Síntesis y Reactividad de Diversos Derivados Alquílicos y Compuestos Metalacíclicos de Niquel y Paladio*. Cuando me tocó ser su estudiante, quedé fascinado con el tema de la activación de enlaces C-H mediada por complejos organometálicos. Fui de oyente a sus clases de Química Organometálica impartidos en la Licenciatura en Química. El Dr Jorge Albino fue siempre muy paciente con sus estudiantes y nos ayudaba (hasta nos hacía la tarea) con una gran sonrisa o a carcajadas por nuestras ocurrencias. Pasé mucho tiempo en la biblioteca de nuestra facultad, ahora Sede Noria Alta “Dr J. Jesús García Soto”, estudiando todo cuánto se sabía hasta ese momento de tales reacciones. Entre las asesorías de mi tutor académico, que se

sentían con calor de hogar en compañía de sus eternos compadres, los Maestros en Ciencia José Carlos Alvarado Monzón y Gabriel Alejandro Andreu de Riquer –ellos con café en mano o a veces hasta con su cigarro del día– y las horas en la biblioteca, descubrí la química organometálica y la catálisis homogénea y supe que ahí tenía que aplicar mi formación como químico teórico para dejar huella en la ciencia.

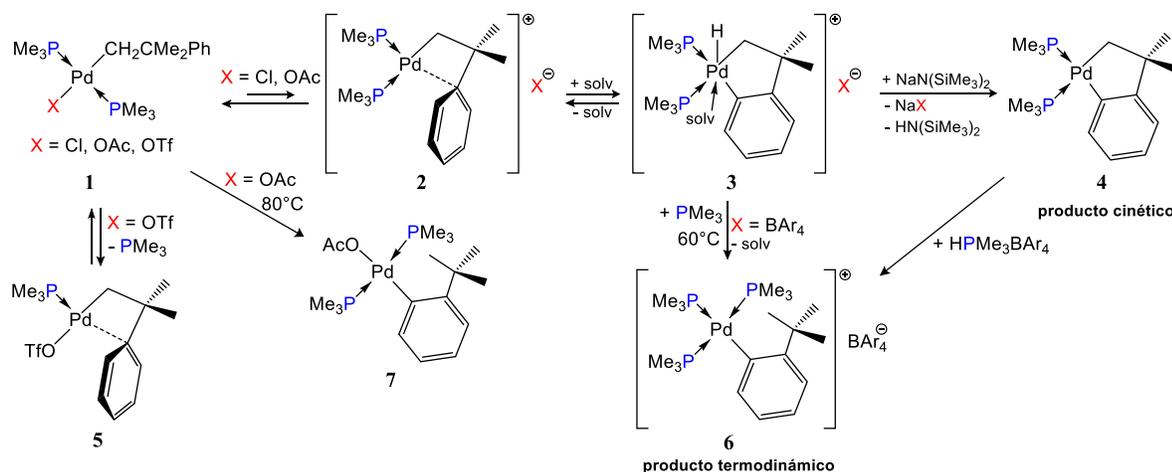
Cómo activar enlaces C-H. En una charla con el Dr. Jorge Albino, quedé fuertemente impresionado al saber que la activación de los enlaces C-H es uno de los mayores logros de la química organometálica al ser reacciones llevadas a cabo bajo condiciones experimentales suaves (Dalton, 2021; Rogge, 2021; Zakis, 2022). El famoso modelo de Dewar-Chatt-Duncanson también puede explicar cómo opera el metal de transición (MT) para activar este enlace (**Figura 1a**). El enlace C-H se polariza y el MT retrozona su par de electrones al orbital vacío de antienlace al hidrógeno. El grado de hibridación del carbono es importante porque, pese a que las distancias y fuerzas de enlace varían en el orden $C(sp^3)-H > C(sp^2)-H > C(sp)-H$, la facilidad de la activación de este enlace sigue un orden inverso (**Figura 1b**). Esto se debe a que la ruptura es heterolítica y se explica por la estabilidad de la base conjugada en el estado de transición (ET). Pero es que, además, en ese ET, en los enlaces $C(sp^2)-H$ y $C(sp)-H$ el carbono forma cuatro o menos enlaces, mientras que en el $C(sp^3)-H$ tenemos un carbono más inestable con cinco enlaces momentáneos.

De los primeros ejemplos que se encontraron, donde la activación del enlace C-H se llevaba a cabo de manera intramolecular, fue la reacción de



mecanicista de la reactividad de un complejo neofil paladio(II) (neofilo = 2-metil-2-fenilpropilo) **1** enfocados en la reacción inversa del paladaciclo de neofilo (Campora, 1999). En el **Esquema 2** se muestran sus hallazgos los cuales, a través de nuestros cálculos DFT, pretendimos racionalizar en mi tesis (Jiménez-Halla, 2005). Apoyamos que **1** disocia su anión para formar la especie catiónica **2** en la que el paladio altamente electrofílico está estabilizado por una interacción auxiliar π, η^1 con el carbono *ipso* del grupo fenilo. La activación del enlace C-H ocurre con mínimo requerimiento energético y con asistencia de solventes débilmente coordinantes como el Et₂O ó el THF para dar el complejo de Pd(IV) **3**. El uso de una base fuerte como la NaN(SiMe₃)₂ reduce al paladaciclo de neofilo para obtener **4**. En su tesis doctoral, el Dr. Jorge Albino

demonstró que, calentando **4** a 60°C en presencia de HPMe₃BAR₄, llegaba a **6** y, por el principio de reversibilidad microscópica, esto debería suceder a través de **3**. Al igual que en el estudio experimental, nuestro estudio teórico probó que el primer paso de reacción es crucial para entender esta reacción. **1** puede disociar al anión o a un ligando fosfano y está directamente correlacionado con la fuerza del enlace Pd-X (X = OTf > OAc > Cl). El efecto salino es más fuerte en los aniones cloruro y acetato mientras que el triflato prefiere la disociación del fosfano para dar **5**. Se obtuvo un análogo de **6** neutro calentando el derivado de acetato a 80°C para dar **7**. Todo esto nos reconfirmó el papel importante del contraanión para disociarse y tener un complejo catiónico de paladio en **2** como condición esencial para ciclometalarse.



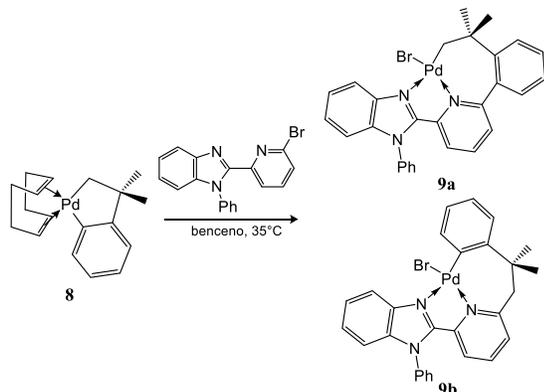
Esquema 2. Reactividad de los complejos **1** para la formación del paladaciclo de neofilo **2**.

Paladaciclos de siete miembros. Años después, en 2011, el Dr Jorge Albino me invitó a colaborar con él siendo yo un estudiante postdoctoral en la Universidad de Estocolmo, Suecia. Se trataba de estudiar la

selectividad en un paladaciclo de neofilo con el ligando 1,5-ciclooctadieno (cod) que, al hacerlo reaccionar con un derivado bromado del 1-fenil-2-piridin-benzimidazol (ligando N,N) para intentar un intercambio de



ligandos, este realizó acoplamientos C-C para dar paladaciclos de siete miembros (**Esquema 3**) (Nicasio-Collazo, 2011).

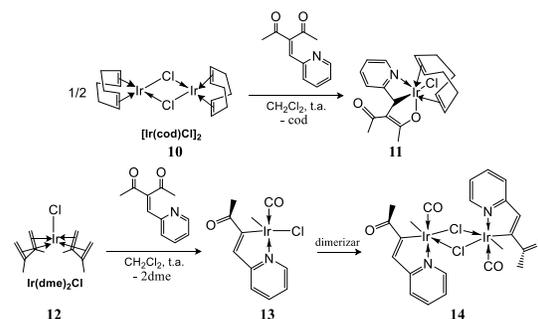


Esquema 3. Obtención de paladaciclos de siete miembros **9a-b**.

A través de los cálculos teóricos DFT logramos comprobar que: (1) el cod no es un ligando lábil y se aferra al centro metálico hasta el paso final del acoplamiento C-C, y (2) **9a** se forma en un 75% y **9b** en un 25% restante por la misma razón expuesta en la **Figura 1b**: el estado de transición para formar **9a** ocurre a través del acoplamiento Csp^2-Csp^2 , que es 2.4 kcal/mol más bajo en energía, que el ET del acoplamiento Csp^2-Csp^3 para formar **9b**.

Cod vs dmb: observación de una diferente reactividad y la coordinación oxidante. Ya estando yo incorporado como profesor del Departamento de Química y adscrito al Cuerpo Académico “Química Aplicada a Catálisis y Sistemas Biológicos”, que fundó el Dr. Jorge Albino, seguí a presenciar el mismo ambiente en su laboratorio que en mi época de estudiante: las discusiones de proyectos y lluvias de ideas con tasas de café en mano, las bromas y las carcajadas en nuestras reuniones.

El otro metal de transición favorito del Dr. Jorge Albino lo ha sido el iridio. Es la mayor herencia que les dejó a los doctores Oracio Serrano y Crispín Cristóbal; no cabe duda, de tal palo, tal astilla. En esta ocasión colaboramos para entender por qué es que, partiendo de diferentes complejos de cloruro de iridio(I), con cod o con 2,3-dimetil-1,3-butadieno (dme), se obtienen diferentes resultados (**Esquema 4**) (Rivas, 2021).

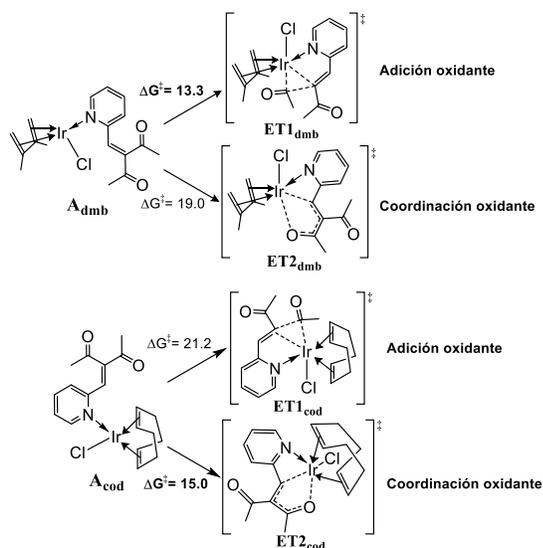


Esquema 4. Coordinación oxidante (**10** para dar **11**) vs adición oxidante (**12** conduce a **13** y **14**).

De acuerdo con nuestros cálculos DFT, la selectividad observada en estas reacciones se da a partir de los intermediarios A_{dmb} y A_{cod} (**Esquema 5**). La barrera de energía desde A_{dmb} para sufrir la adición oxidante en $ET1_{dmb}$ es 5.7 kcal/mol menor que aquella para llevar a cabo la coordinación oxidante en $ET2_{dmb}$. Esto se invierte para el caso del intermediario A_{cod} en el que $ET2_{cod}$ (coordinación oxidante) es menor por 6.2 kcal/mol que el $ET1_{cod}$ (adición oxidante). Además, y relevante para la regioselectividad observada, la diferencia de energía para remover el dmb de la esfera de coordinación del metal, comparada con la necesaria para descoordinar al cod, es de 13.6 kcal/mol. Con lo cual, concluimos que la activación del enlace C-C del ligando N,N es energéticamente desfavorable en el complejo cod comparado a su análogo con dmb debido a la rigidez del ligando cod y su tendencia a forzar la coordinación η^4 en



comparación con la flexibilidad del ligando dmb.



Esquema 5. Regioselectividad (adición oxidante vs coordinación oxidante) inducida por el ligando de coordinación calculada a nivel (SMD:DCM)M06-L/(6-311G*,LANL08d). Los valores están expresados en kcal/mol.

Finalmente, le estoy muy agradecido al Dr. Jorge Albino López Jiménez por haberme formado en el área de la química más bonita de todas para mí, en la catálisis homogénea, y haberme hecho pertenecer a esta comunidad de químicos inorgánicos como lo soñé desde muy joven. Cito las palabras con las que le describí en mi tesis de Maestría (Jiménez-Halla, 2005): *J.A. López, humanista y científico apasionado en la química organometálica que me dio la bienvenida al pueblo artístico de Guanajuato sin más. Hombre de gran paciencia en su enseñar. Agradezco tu tiempo y el espacio que me dedicaste para aprender lo poco que ahora sé, pero también con tu ejemplo seguiré adelante. Agradezco tu amistad serena. Cambiaste mi perspectiva de ver al IIC, en tu grupo de diseño y aplicación de nuevos catalizadores del que, en mis cortas visitas, me sentí parte de él, respecto a la ciencia.* Fue

muy divertido aprender química organometálica de tu mano.

Referencias bibliográficas

Campora, J., Lopez, J.A., Palma, P., del Rio, D., Carmona, E., Valerga, P., Graiff, C. & Tiripicchio, A. (2001). Synthesis and Insertion Reactions of the Cyclometalated Palladium-Alkyl Complexes Pd(CH₂CMe₂-*o*-C₆H₄)L₂. Observation of a Pentacoordinated Intermediate in the Insertion of SO₂. *Inorganic Chemistry* 40, 4116-4126.

Cámpora, J., López, J. A., Palma, P., Valerga, P., Spillner, E. & Carmona, E. (1999). Cleavage of Palladium Metallacycles by Acids: A Probe for the Study of the Cyclometalation Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* 38, 147-151.

Canty A.J. (1995). *Comprehensive Organometallic Chemistry II: A Review of the Literature 1982-1994, Vol. 9.* En E.W. Abel, F.G. Stone y G. Wilkinson (Eds.). *Palladium-Carbon σ-Bonded Complexes* (pp. 242-249). Oxford: Pergamon Ed.

Dalton, T., Faber, T. & Glorius, F. (2021). C-H Activation: Toward Sustainability and Applications. *ACS Central Science* 7, 245-261.

Jiménez-Halla, J.O.C. (2005). Estudio Teórico de un Mecanismo de Reacción para la Formación del Paladaciclo de Neofilo. Tesis de Maestría, Universidad de Guanajuato.

Jimenez-Halla, J.O.C., Matito, E., Robles, J. & Solà, M. (2006). Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) Profiles in a Series of Monocyclic Planar Inorganic Compounds. *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 4359-4366.



Jimenez-Halla, J.O.C., Matito, E., Solà, M., Braunschweig, H., Hörl, C., Krummenacher, I. & Wahler, J. (2015). A Theoretical Study of the Aromaticity in Neutral and Anionic Borole Compounds. *Dalton Transactions* 44, 6740-6747.

MILENIO (2017). La Agencia de Detectives Privados de Moléculas. Recuperado el 11 de mayo de 2023, de <https://www.milenio.com/opinion/varios-autores/ug-tu-conecte-con-la-ciencia/la-agencia-de-detectives-privados-de-moleculas>

Nicasio-Collazo, J., Álvarez, E., Alvarado-Monzón, J.C., Andreu-de-Riquer, G., Jiménez-Halla, J.O.C., de León-Rodríguez, L.M., Merino, G., Morales, U., Serrano, O. & López, J.A. (2011). New Seven Membered Palladacycles: C–Br Bond Activation of 2-Bromo-Pyridine Derivative by Pd(II). *Dalton Transactions* 40, 12450-12453.

Rivas, C.E., Alvarado-Monzón, J.C., González-García, G., Jiménez-Halla, J.O.C.,

Rangel-García, J., Cristobal, C. & López, J.A. (2021). Oxidative Coordination versus C³–C(O)Me Bond Cleavage in Acetylacetonate Iridium Complexes. *Chemistry A European Journal* 27, 8468-8472.

Rogge, T., Kaplaneris, N., Chatani, N., Kim, J., Chang, S., Punji, B., Schafer, L.L., Musaev, D.G., Wencel-Delord, J., Roberts, C.A., Sarpong, R., Wilson, Z.E., Brimble, M.A., Johansson, M.J. & Ackermann, L. (2021). C-H Activation. *Nature Reviews Methods Primers* 1, 43-53.

Ryabov, A.D. (1990). Mechanisms of Intramolecular Activation of Carbon-Hydrogen Bonds in Transition-Metal Complexes. *Chemical Reviews* 90, 403-424.

Zakis, J.M., Smejkal, T. & Wencel-Delord, J. (2022). Cyclometallated Complexes as Catalysts for C–H Activation and Functionalization. *Chemical Communications* 58, 483-490.