

PALADIO: UN METAL NOBLE DE CRECIENTE IMPACTO

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

Se presentan los aspectos más importantes de la química del paladio, comenzando con una breve introducción histórica y con algunos comentarios de los depósitos y reservas mundiales del elemento. A continuación se discute la obtención y las principales propiedades del metal y la de sus compuestos más importantes, incluyendo sus complejos de coordinación y compuestos organometálicos. Luego se analizan sus aplicaciones y usos más importantes, incluyendo sus aleaciones, su reciente interés médico-farmacológico, y enfatizando especialmente su utilización en sistemas catalíticos.

Palabras clave: Paladio; descubrimiento; depósitos naturales; obtención y propiedades del metal; compuestos más importantes; complejos de coordinación del paladio; usos y aplicaciones.

Abstract

Palladium: A noble metal with increasing impact. The most important aspects of the chemistry of palladium are presented, beginning with a brief historical introduction and with some comments on the deposits and worldwide reserves of the element. Also, the isolation and principal properties of the metal and of its most important compounds, including coordination complexes and organometallic compounds are discussed. Finally, the applications and most important uses of the element, including its alloys and its recent pharmacological-medical interest are analyzed, with particular emphasis on its applications in catalytic systems.

Key words: Palladium; discovery; natural deposits; isolation and properties of the metal; most important compounds; coordination compounds of palladium; uses and applications.

Introducción

Durante las últimas semanas hemos leído reiteradamente noticias periodísticas en las que se remarca y analiza el continuado ascenso del precio

internacional del paladio el que, incluso ha igualado, y en algunos días, superado el valor del oro (ver p. ej. [1]). Esta situación parece estar relacionada con diversos hechos concurrentes tales como un creciente aumento de su demanda por parte de la industria automotriz a nivel internacional, un marcado incremento de compra del metal por parte de China y las tensiones comerciales entre este último país y los EEUU de NA. A ellos hay que sumar, sin duda, compras especulativas y ante todo, una oferta relativamente limitada del metal lo que ocasiona rápidos e imprevistos movimientos de su precio [1].

Esta situación ha comenzado a centrar la atención hacia este relativamente poco conocido elemento metálico y por este motivo, pareció oportuno elaborar este artículo para ayudar a conocer un poco mejor sus propiedades, usos y aplicaciones.

Como acabamos de mencionar, la producción mundial de paladio es relativamente pequeña, alcanzando en 2017 sólo las 210 toneladas, siendo los principales productores Rusia, Sudáfrica y Canadá [2]. Y, con respecto a 2016, el precio del elemento mostró un aumento del 39% [2] el que se ha ido incrementando claramente también durante 2018.

1. Aspectos generales de la Química del paladio

1.1. Datos básicos

El paladio es un metal de la segunda serie de transición, ubicado en el grupo 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, formando parte de los llamados *elementos del grupo del platino* (junto al rutenio, rodio, osmio, iridio y platino). Su número atómico es $Z = 46$ y su estructura electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$. Posee seis isótopos estables (^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd y ^{110}Pd) [3]. Su peso atómico es de 106,42. Su radio metálico (coordinación 12) es de 1,37 Å y su densidad es 11,99 g/cm³; su punto de fusión es de 1552 °C y el de ebullición 2940 °C [4]. Su estructura cristalina es la de un empaquetamiento cúbico compacto [5].

1.2. Breve historia de su descubrimiento

El paladio fue descubierto por el médico y químico inglés William Hyde Wollaston. Nacido en East-Dereham, Norfolk, el 6 de agosto de 1766 como hijo del clérigo Francis Wollaston y su esposa Althea Hyde. Compartió su infancia con catorce hermanos y recibió su primera educación en el Charterhouse School, pasando posteriormente a Cambridge donde se recibió de médico a los 27 años de edad. Si bien se dedicó a la práctica de la medicina unos pocos años, ya en 1800 se instaló en Londres con la firme idea de dedicarse solamente a realizar estudios e investigaciones en las ciencias naturales, especialmente en el campo de la química [6]. Ya en ese momento comenzó a trabajar bastante continuamente con el platino y descubrió que cuando la esponja de platino era comprimida fuertemente, el metal se tornaba maleable y permitía trabajar fácilmente con el mismo.

Gradualmente fue mejorando este proceso, siendo la única persona en Inglaterra capaz de lograr platino metálico con esas características. Mantuvo en secreto el proceso hasta su muerte y amasó una considerable fortuna con su uso [6].

En esta área de trabajos, también continuó explorando otras propiedades físicas y químicas del platino hasta que finalmente entre 1803 y 1804 descubrió la presencia de dos nuevos elementos usualmente asociados con el mismo. Disolviendo el platino metálico en agua regia y luego de evaporar el exceso de ácido, y al agregar gota a gota una solución de cianuro mercúrico, aparecía un precipitado de color amarillo. Al calentar este precipitado con una mezcla de bórax y azufre, obtuvo un pequeño régulo de un nuevo metal al que llamó paladio, en honor al recientemente descubierto asteroide *Pallas* [6].

En otra serie de experimentos Wollaston disolvió platino metálico en agua regia y luego de neutralizar el exceso de acidez con soda cáustica agregó NH_4Cl para precipitar el platino como $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ y cianuro de mercurio para lograr la precipitación del paladio en forma de cianuro de paladio(II). Luego de filtrar ese precipitado, descompuso el exceso de cianuro de mercurio por agregado de HCl y llevó todo a sequedad. Lavando esos residuos con alcohol, logró la disolución total de los mismos, excepto de una pequeña fracción de un polvo de color rojo al que, debido precisamente a ese bello color, Wollaston denominó rhodio. Posteriormente encontró que se trataba de un cloruro doble de sodio y el nuevo metal (posiblemente $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$), a partir del cual y por reducción en una corriente de H_2 , un poco más adelante pudo obtener el metal puro [6].

Aparte de estas importantes contribuciones a la Química, Wollaston también incursionó con éxito en varios otros campos de la Ciencia, tales como la óptica y la astronomía o la electricidad y algunos aspectos de la biología y la bioquímica. Ya en 1793 había sido incorporado a la Royal Society de Londres, en la que también trabajó incansablemente y en forma continuada, habiendo sido su Secretario entre 1804 y 1816 y luego de ser brevemente Presidente (1820) fue Vice-Presidente entre 1820 y 1828, hasta su muerte acaecida el 22 de diciembre de ese año. Asimismo, en 1813 fue incorporado como miembro a la Real Academia de Ciencias de Suecia y en 1822 como Miembro externo a la American Academy of Arts and Sciences.

1.3. El paladio en la Naturaleza

En la corteza terrestre, el paladio es el 67° elemento en abundancia (0,0000015% p/p), siendo además el más abundante de todos los elementos del grupo del platino [4], con los cuales se encuentra habitualmente asociado y los que en su conjunto representan alrededor del 2×10^{-6} % de la litosfera [4,7].

Usualmente el paladio y los otros elementos del grupo se encuentran en forma nativa. Asimismo, en varios depósitos minerales existen sulfuros de

cobre o níquel que suelen contener pequeñas cantidades de elementos del grupo del platino. Uno de los pocos minerales conocidos conteniendo paladio es la braggita, un sulfuro complejo de níquel, platino y paladio [7,8].

La información sobre la existencia del paladio y los otros elementos del grupo en las aguas de mar continúa siendo relativamente escasa. En un estudio analítico del año 1983 se ha reportado una concentración de paladio de $2,2 \pm 1,2 \times 10^{-10}$ g/L en aguas costeras del océano Pacífico [9].

La producción de paladio está claramente asociada con la de los otros elementos del grupo del platino y, en algunos casos, con el procesamiento de ciertos sulfuros. Como ya se mencionara, durante 2017 la producción mundial del metal alcanzó un poco más de 200 toneladas y en la Tabla I se muestra la producción aportada por los diferentes países productores [2].

Tabla I. Producción mundial de paladio (Kg) en 2017 (tomado de [2])

País	Producción
Rusia	81.000
Sudáfrica	78.000
Canadá	19.000
Estados Unidos de N.A.	13.000
Zimbawe	12.000
Otros países	8.400
T O T A L	210.000

Las reservas mundiales estimadas de todos los elementos del grupo del platino, son del orden de las 69.000 toneladas, siendo Sudáfrica el país que potencialmente presenta las mayores reservas de estos elementos (unas 63.000 toneladas) [2].

En nuestro país prácticamente no existen reportes de la existencia de paladio. Sólo existe información relativamente antigua del hallazgo de platino en arenas de la costa de Tierra del Fuego (El Páramo y cabo San Sebastián). El componente principal, Pt, aparece asociado en esas arenas con Ir, Rh, Pd, Au y Cu [10]. Muy recientemente se ha reportado también el hallazgo de un depósito de platino, asociado con paladio y cantidades menores de oro y cobre, en la sierra de Ancasti, en el sur catamarqueño [11].

1.4. Paladio metálico y sus compuestos inorgánicos simples

1.4.1. Paladio metálico

La obtención de paladio metálico, al igual que la del resto de los elementos de su grupo, es relativamente compleja dada su escasa abundancia en los minerales que lo contienen (unos pocos gramos por tonelada de mineral). Aparte del procesamiento directo de minerales, otras fuentes habituales para su

obtención son los barros anódicos que quedan luego del refinamiento electrolítico de níquel o cobre y los residuos no volátiles que quedan depositados luego de la volatilización de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ durante el proceso de Mond, de refinación de níquel.

Los procesos finales de extracción de paladio generalmente se inician con un ataque de la mezcla de metales nobles con agua regia (una mezcla fuertemente corrosiva, oxidante-complejante, constituida por tres partes de HCl y una parte de HNO_3), proceso en el que el Au , el Pt y el Pd se disuelven en forma de cloro-complejos, mientras que los restantes metales (Ru , Rh , Ir y Ag) quedan como cloruros insolubles. Los cloro-complejos generados en esta primera etapa son tratados con una solución de sulfato ferroso, que produce la precipitación del Au , mientras que el Pd y el Pt permanecen en la solución. Un posterior agregado de NH_4Cl genera la precipitación de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ mientras que el Pd permanece soluble y es finalmente precipitado como $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ por sucesivos agregados de amoníaco y ácido clorhídrico a la solución [7]. El calentamiento de este complejo, a temperaturas moderadas, produce su descomposición generando paladio metálico en forma esponjosa o de polvo [4,7].

Un aspecto interesante de su comportamiento químico es que el paladio, a diferencia de los otros metales de su grupo, se disuelve muy fácilmente en ácido nítrico, generando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ [7].

1.4.2. Óxidos, haluros y sulfuros de paladio

El único óxido conocido del elemento es el PdO , que se presenta como polvo negro y puede ser obtenido por calentamiento del metal en corriente de O_2 y es estable hasta alrededor de los $900\text{ }^\circ\text{C}$. Existe también un óxido hidratado, de composición $\text{PdO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ que se produce en forma de precipitado gelatinoso de color amarillo al tratar una solución de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ con álcali y que no puede ser deshidratado totalmente sin pérdida de oxígeno [4].

En cuanto a los haluros, se conocen los cuatro dihaluros de tipo PdX_2 de los cuales el más fácil de obtener es el PdCl_2 que puede ser preparado por reacción directa entre los elementos, calentando el metal en una corriente de cloro. Por su parte, el PdBr_2 puede obtenerse de manera similar, pero trabajando a temperaturas algo más elevadas. El tratamiento de PdCl_2 con una solución acuosa de yoduro permite la obtención de PdI_2 . El dihaluro más difícil de preparar es el PdF_2 que solo puede ser obtenido calentando el complejo $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ a reflujo en SeF_4 [4,7].

Además de estos cuatro dihaluros el paladio forma también PdF_4 , de color rojo-ladrillo, que se obtiene tratando PdCl_2 con BrF_3/F_2 a presión [7].

En cuanto a los sulfuros, el más fácil de preparar es el PdS que se obtiene haciendo burbujear SH_2 sobre una solución acuosa de alguna sal de $\text{Pd}(\text{II})$.

El calentamiento de este sulfuro con un exceso de azufre elemental permite la obtención de PdS_2 [4].

1.4.3. El sistema Pd/H₂

La absorción de hidrógeno molecular por el paladio metálico ha constituido siempre un tema de considerable interés teórico y práctico ya desde 1866, año en que Thomas Graham (1805-1869) reportó por primera vez este fenómeno [4,12,13]. El paladio puede absorber hasta 935 veces su propio volumen en H₂. El gas vuelve a ser liberado por calentamiento.

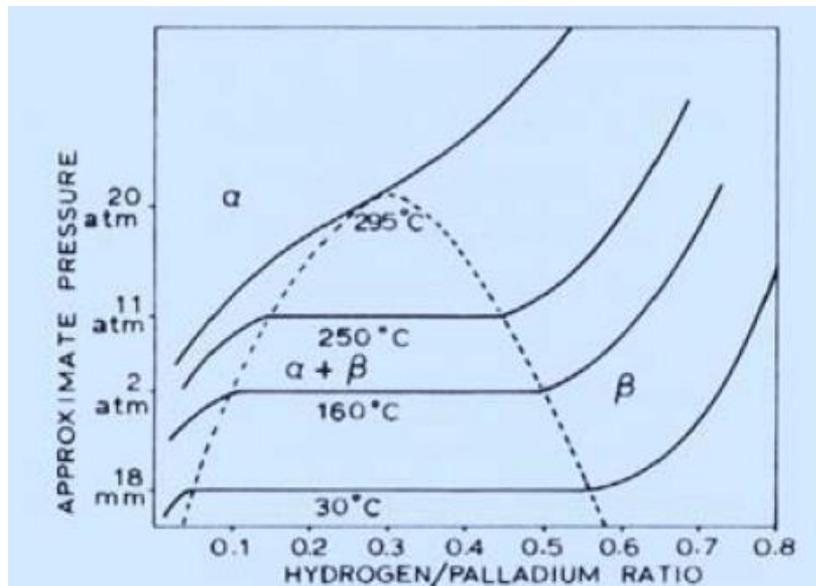


Fig.1. Isoterma presión/concentración del sistema Pd/H₂. La región bifásica (en la cual coexisten las fases α y β) está ubicada entre líneas de puntos (adaptada de [12]).

A medida que se absorbe hidrógeno decae la conductividad metálica, hasta que el material se torna semiconductor a una composición de alrededor de $\text{PdH}_{0.5}$. Por otra parte, el Pd no pierde su ductilidad hasta que haya absorbido un gran volumen de H₂. Inicialmente, el H₂ es quimioabsorbido sobre la superficie del metal, pero con el aumento de presión comienza a ocupar el interior de la red metálica, formándose los así llamados hidruro-α e hidruro-β (ver Fig. 1). La estructura básica de la red cristalina no es alterada pero, mientras la fase-α produce sólo una ligera expansión, la fase-β causa una expansión de hasta el 10% en volumen.

La naturaleza precisa de la interacción Pd-H₂ está todavía poco clara pero el hidrógeno tiene una elevada movilidad dentro de la red cristalina,

difundiendo rápidamente a través del metal. De todas formas, este proceso de absorción es altamente específico para H_2 y D_2 y no ocurre con otros gases, incluido el He [4]. Este hecho se puede aprovechar en la práctica para lograr la separación del H_2 presente en mezclas con otros gases. En estos procesos trata de evitarse la formación de la fase- β , para evitar distorsiones importantes que puedan dañar las membranas de paladio. Para ello, habitualmente se trabaja a temperaturas superiores a los 300 °C (ver Fig. 1) y también suele utilizarse una aleación de Pd/Ag, conteniendo hasta 20% de Ag que permite aumentar la permeabilidad del Pd al hidrógeno [4,12]. También algunas aleaciones de Pd con metales lantánidos han sido investigadas a esos mismos efectos [12].

Otro aspecto muy interesante y llamativo de este sistema es que en el mismo ha sido posible observar el fenómeno de superconductividad. Para la relación H/Pd de 0.8 se determinó un valor de $T_c = 1$ K, el que aumenta a $T_c = 4$ K para la relación H/Pd ≈ 0.9 . Estudiando el comportamiento de aleaciones de Pd/Cu y Pd/Au se encontraron valores aun más elevados del orden de $T_c = 17$ K. Por otro lado, estudios en el sistema Pd/D, mostraron algunos resultados inesperados (p. ej. efecto isotópico anómalo) que todavía no pudieron ser interpretados adecuadamente [14].

1.4.4. Compuestos de coordinación del paladio

Entre los compuestos de coordinación, seguramente los más conocidos y habitualmente utilizados son los de Pd(II). Estos son todos diamagnéticos (estructura electrónica $4d^8$) y habitualmente presentan la estructura cuadrado-planar. Los complejos PdX_4^{2-} con $X = Cl, Br, I, CN^-$ o SCN^- se preparan fácilmente y pueden ser cristalizados, por ejemplo, en forma de sus sales de amonio o de cationes alcalinos [4,7]. También se conoce el halocomplejo $[PdCl_4]^{2-}$ que suele ser el material de partida para la síntesis de otros complejos de Pd(II) por sustitución gradual de ligandos cloruro. Asimismo, complejos de Pd(II) con amoníaco y aminas, de tipo $[PdL_4]^{2+}$ o $[PdL_2X_2]$ son bastante comunes y abundantes [4]. Otro compuesto importante con este mismo estado de oxidación es el acetato, que se obtiene fácilmente tratando el metal con ácido acético, en presencia de HNO_3 concentrado. El mismo, es un reactivo frecuentemente utilizado en síntesis orgánica [15].

El halocomplejo $[PdCl_6]^{2-}$ es probablemente la especie mejor conocida entre los complejos de Pd(IV) y se forma cuando el metal es disuelto en agua regia. También se conocen los complejos análogos $[PdF_6]^{2-}$ y $[PdBr_6]^{2-}$ que son, empero, muchos más inestables y reactivos que el cloro-complejo [4].

El complejo $K_4[Pd(CN)_4]$, que contiene formalmente Pd(0) se obtiene por reducción del $K_2[Pd(CN)_4]$ con potasio en amoníaco líquido [7]. Otro complejo importante de Pd(0), y muy usado en el campo de la catálisis, es el tetraquis(tetrafenilfosfina)paladio(0), usualmente escrito como $[Pd(PPh_3)_4]$. Se

puede obtener tratando PdCl_2 con un exceso de la fosfina en presencia de un reductor (p. ej. hidracina).

1.5. Compuestos organometálicos de paladio

La química de los compuestos organometálicos del paladio muestra algunos aspectos interesantes en comparación con la de otros metales de transición, comenzando por hecho de que este elemento no forma carbonilos binarios estables, propiedad que también ha sido observada en el caso del platino, aunque se conocen complejos de CO y un segundo ligando, como por ejemplo $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ [4,15,16]. Por otra parte, mientras que el Pt forma una diversidad de aniones carbonilato polinucleares, el Pd no forma este tipo de compuestos [4].

El paladio forma complejos- π relativamente estables con olefinas. Entre ellos es interesante de mencionar, que se conoce el análogo con paladio, de la bien conocida “sal de Zeise” (Fig. 2), uno de los complejos clásicos de platino de este tipo [15]. Asimismo, se han preparado una gran variedad de complejos similares con otros alquenos [4].

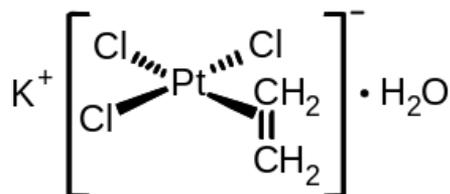


Fig.2. Estructura esquemática de la llamada “sal de Zeise”.

Por otra parte, ni el paladio ni el platino forman metallocenos con el ciclopentadienilo, generando únicamente complejos monociclopentadienilo [4] del tipo mostrado en la Figura 3.

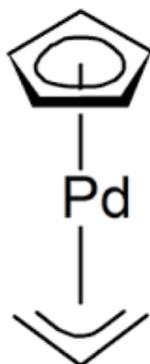


Fig.3. Ejemplo de un monociclopentadienilo de paladio.

Un aspecto particularmente interesante de la química organometálica del paladio es la facilidad con la que forma complejos- η^3 con radicales alilo. Complejos de este tipo, como el mostrado en la Fig. 4, del cual también se conocen los análogos con Br y I en lugar del Cl, son particularmente estables. Asimismo, el segundo ligando mostrado en la Fig. 3, representa también un residuo alílico de este tipo.

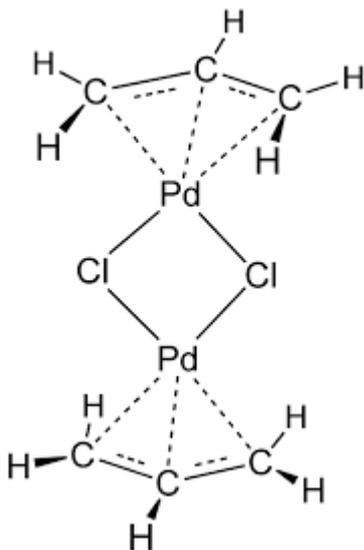


Fig. 4. Ejemplo de complejo- η^3 de paladio.

2. Aplicaciones y usos del paladio

Tanto el paladio metálico como muchos de sus compuestos han encontrado importantes y variadas aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología moderna y en las siguientes secciones de este artículo analizaremos brevemente las más importantes, enfatizando aquellas que hacen del paladio un elemento que está adquiriendo creciente importancia e impacto práctico.

2.1. Aleaciones de paladio y sus aplicaciones

Las aleaciones basadas en paladio o conteniendo paladio han encontrado múltiples usos y aplicaciones que van desde su utilización en la catálisis industrial o automotriz, hasta sus aplicaciones en odontología o medicina, o en el campo de la electrónica y la joyería.

La estructura cúbica compacta del paladio metálico facilita sus posibilidades de aleación con varios metales de interés que adoptan ese mismo

tipo de empaquetamiento (Cu, Ag, Au). Con estos tres metales el Pd forma soluciones sólidas de sustitución en todo el rango de concentraciones.

En la práctica médica las aleaciones conteniendo paladio fueron utilizadas inicialmente en el campo de la odontología y más recientemente su uso se ha extendido también a otras áreas tales como el diseño de stents vasculares [17].

Los metales preciosos tienen una larga historia de aplicación en odontología y representan uno de los grupos mayoritarios en los tratamientos orales, junto a los materiales cerámicos y a los polímeros. Muchos de estos metales usualmente se emplean en forma de aleaciones y deben mostrar biocompatibilidad, conjuntamente con adecuadas propiedades físicas y mecánicas, para su utilización *in vivo* [18]. Aunque estas aleaciones tienen una gran variedad de aplicaciones odontológicas su uso más común es para la restauración indirecta de dientes o construcción de coronas o puentes [18]. Y con el correr del tiempo han sido muy variadas, en tipo y composición, las aleaciones utilizadas para esto fines, siendo los metales más utilizados Au, Pt, Pd y Ag. A estos se agregan muchas veces cantidades menores de otros metales (Zn, Ga, In, Sn) [17-19].

En el caso del paladio, y en la actualidad, se lo utiliza en dos formas en aleaciones dentales: como constituyente minoritario (aleaciones conteniendo Pd, usualmente entre un 5 y un 40%) o como constituyente mayoritario (aleaciones basadas en Pd) [17]. En la Tabla II, se muestran algunas de las composiciones más habitualmente empleadas y algunas de sus características salientes [17]. Hay que hacer notar que en esta Tabla el “tipo” de aleación representa una clase mayor, existiendo una gran cantidad de variaciones en cada clase. En muchos casos estas aleaciones también contienen componentes metálicos minoritarios (\leq 1% peso), los cuales no han sido incluidos en la Tabla.

Todas las investigaciones realizadas hasta ahora han mostrado algunos aspectos muy interesantes y positivos de las aleaciones conteniendo paladio para estas aplicaciones, entre otras:

- Como componente minoritario de una aleación el Pd genera resistencia mecánica, dureza y resistencia a la corrosión.
- También las aleaciones basadas en Pd han mostrado una excelente resistencia y dureza mecánicas y buenos módulos de elasticidad.
- Las velocidades de corrosión de aleaciones conteniendo Pd son mucho más bajas que las de otros metales y otras aleaciones.

Estos hechos y algunos otros, han ayudado a un rápido crecimiento y al continuado desarrollo de este tipo de aleaciones durante años recientes [17].

Tabla II. Composición y propiedades de algunas aleaciones dentales comunes conteniendo paladio [17].

Aleaciones conteniendo paladio				
Tipo	Composición	$\delta(\text{g/cm}^3)$	color	T-fus.(°C) *
Au-Cu-Ag-Pd	Au 71; Cu/Ag 9; Pd 2; Pt 2; Zn 1.5	15,1	amarillo	885-920
Au-Pt-Pd	Au 83; Pt; 9; Pd 5; In 3	18,3	amarillo	1100-1210
Au-Pd(Ag)	Au 52; Pd 31; In 9; Ag 5	14.6	blanco	1160-1260
Ag-Pd	Au 3; Pd 23; Ag 65; Cu 6.5; In 2	10,7	blanco	990-1045
Aleaciones basadas en paladio				
Pd-Cu-Ga	Pd 79; Cu 7; Ga 6; Sn 2; Au 2	11,4	blanco	1145-1270
Pd-Ag(Au)-Ga	Pd 75; Ag 6; Au 6; Ga 6; In 6	11,6	blanco	1150-1320
Pd-Ag	Pd 58; Ag 32; In 6; Ga 2	11,2	blanco	1140-1260
Pd-Ag-Sn	Pd 62; Ag 25; Sn 10; In 2; Zn 2	11,3	blanco	1185-1230

*) se refiere al rango de puntos de fusión observado para cada una de estas clases de aleación.

Aleaciones basadas en platino, esencialmente las de Pt/Ir se vienen utilizando desde hace más de 40 años en tratamientos invasivos mínimos de problemas coronarios, tales como angioplastias y stents, en los que la estabilidad físico-química de los materiales y su visibilidad bajo radiación X resulta crucial [17, 20]. A partir de los comienzos del siglo XXI se ha intensificado también la utilización de Pd y de aleaciones basadas en este metal, para algunas de estas mismas aplicaciones médicas. Además de su uso en la construcción de stents, estos materiales han comenzado a utilizarse también en marcapasos, y otros dispositivos para el control del ritmo cardíaco, en desfibriladores implantables, en dispositivos de neuromodulación, en implantes cocleares y en la fabricación de hilos guía para catéteres [20].

Numerosos estudios han demostrado una excelente biocompatibilidad del paladio, tanto en tejidos blandos como en huesos, presentando además una remarcable inercia química. Por otro lado, tiene prácticamente las mismas características físicas y mecánicas que el Pt pero presenta una densidad mucho menor que éste, por lo que en algunas aplicaciones se prefiere utilizar Pd en lugar de Pt [20].

Más recientemente el Pd y otros metales del grupo del platino han comenzado a utilizarse también en implantes óseos, especialmente de rodillas [20].

Otra aplicación ya bien establecida y ampliamente difundida del paladio y sus aleaciones es su utilización en joyería y relojería. En particular, el bien conocido “oro blanco”, cuya forma probablemente mejor conocida es el llamado Pd-950, es una aleación de Au/Pd muy utilizada a nivel mundial en esas aplicaciones. En años recientes se han ensayado numerosas variaciones en torno a estas aleaciones, algunas con resultados muy promisorios, tales como las obtenidas en el sistema Pd/Al/Ru [21].

Otra aplicación del paladio y sus aleaciones es en el área de la industria electrónica, esencialmente en la construcción de capacitores cerámicos multicapa, sistemas en los que se utilizan Pd o aleaciones de Pd/Ag como electrodos. La producción de estos capacitores ha ido creciendo constantemente, y en forma acelerada, durante la última década, debido a su utilización en computadoras y diversos otros sistemas electrónicos [22]. Asimismo, en este mismo campo el Pd sigue siendo utilizado intensivamente en el revestimiento (“plating”) de componentes electrónicos y aplicaciones similares [22].

2.2. Paladio en farmacología y medicina

El descubrimiento de la fuerte actividad antitumoral del *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂, el llamado *cis*-platino, generó rápidos y continuados estudios en busca de esa misma actividad por parte de otros complejos metálicos análogos [23, 24]. Uno de los candidatos obvios a ser investigados en este contexto fue, indudablemente el paladio, ya que es un metal análogo al platino y tiene, al igual que este, la posibilidad de generar una amplia gama de complejos cuadrado planares de configuración electrónica d⁸. Así, muchos complejos bien caracterizados de Pt(II) tienen también sus análogos de Pd(II) aunque se vio rápidamente que todos ellos presentan escasa o nula actividad biológica [23,25].

Los complejos de Pd(II) difieren de sus análogos de Pt(II) en diversos aspectos. En primer lugar, exhiben una mayor propensión al intercambio de ligandos, este es del orden de 10⁵ mayor que para el Pt(II). Este hecho produce una rápida hidrólisis de los complejos de Pd(II). Esta disociación genera especies muy activas que interaccionan fácilmente con especies donoras presentes en el flujo sanguíneo y en los entornos celulares, inhibiendo la posible llegada de la droga al sitio de ataque. Esto es, mientras los complejos de Pt(II) pueden ser terapéuticamente activos, los análogos de paladio no sólo son inactivos, sino pueden llegar a ser tóxicos debido a su fuerte reactividad [26].

No obstante, nunca se dejó de investigar la posibilidad de generar complejos de paladio con actividad antitumoral. Y, durante los últimos quince años, ya ha habido numerosos resultados muy relevantes y de notable interés.

Inicialmente, se determinó que una manera de generar complejos de mayor estabilidad era mediante la utilización de ligandos relativamente voluminosos que coordinaran fuertemente (p. ej. mediante donores nitrogenados), acoplados a la selección de grupos salientes algo lábiles, para asegurar que *in vivo* la integridad estructural del complejo se mantuviera por un tiempo suficientemente largo como para alcanzar algún tipo de actividad terapéutica [26].

Las drogas de Pd(II) con actividad antitumoral reconocida generalmente están dominadas por complejos derivados de ligandos sufurados como las tiosemicarbazonas y los tiocarbamatos, junto a bases nitrogenadas heterocíclicas (piridinas, dipiridilo, terpiridina, o-fenantrolina, quinolinas, sacarina y derivados, etc.). También existen ejemplos de complejos polinucleares de paladio, derivados de poliaminas [26]. Por otra parte, el Pd(II) suele formar más fácilmente complejos *trans*- que el platino, con ligandos análogos [26,27], sin embargo algunos de esos complejos *trans* han demostrado también poseer interesante actividad biológica [27].

Actualmente se conocen ya complejos de paladio que tienen potente actividad citotóxica frente a tumores de pulmón, de mama, de próstata, de ovario o colorectales. Y, en varios casos, estos complejos han mostrado poseer una mayor actividad que los análogos de platino [26, 27]. Todos estos resultados sugieren que la investigación de complejos de paladio con fines terapéuticos merece seguir siendo continuada en forma activa. De hecho, esta situación parece estarse dando, ya que el Pd es actualmente el quinto metal más explorado en busca de actividad antitumoral, luego del Pt, Cu, Au y Ru [27].

En lo que hace a la aplicación de radioisótopos de Pd en Medicina Nuclear, si bien hace ya más de un cuarto de siglo se había propuesto la posible utilización de ^{109}Pd en sinovoterapias [28], la misma parece no haber alcanzado mayor difusión y una revisión de los radionúclidos actualmente empleados con fines médicos muestra que en el caso del paladio el único núclido que ha alcanzado una cierta difusión es el ^{103}Pd .

El ^{103}Pd decae por captura K con un $t_{1/2}$ del orden de los 17 días [3, 29] y presenta tres grupos de radiaciones γ (0,040, 0,357 y 0,497 MeV) [29]. Se ha propuesto su utilización para generar implantes permanentes del mismo (las llamadas braquiterapias) en tejido mamario afectado de cáncer. De esta manera, se lograría concentrar la radiación en el o los puntos de interés y se evita la usual radioterapia de pecho completo y los resultados parecerían ser muy promisorios [30]. Un tratamiento similar había sido ensayado con éxito años antes en el tratamiento de cáncer de páncreas [31].

Estas braquiterapias han sido también muy exitosas en el tratamiento de cánceres de próstata [32] y la técnica ha comenzado a difundirse rápidamente a nivel mundial existiendo, incluso, empresas comerciales que ya ofrecen a la

venta soluciones de $^{103}\text{PdCl}_2$ a partir de las cuales se pueden preparar las llamadas “semillas” para el implante del ^{103}Pd [33]

2.3. Paladio en catálisis

El paladio metálico y varias de sus aleaciones y compuestos constituyen, indudablemente, ejemplos importantes de sistemas catalíticos de amplia utilización en muy variados procesos y aplicaciones. Estos incluyen algunos importantes procesos industriales, como reacciones de síntesis a escala de laboratorio, así como una creciente y continuada utilización por parte de la industria automotriz, responsable en parte, como se mencionara en la introducción, del creciente interés por este metal.

En algunos procesos industriales, tales como las reacciones de hidrogenación el paladio ocupa un rol central. En este caso, el metal generalmente se deposita desde solución en forma de un polvo muy fino sobre un soporte, usualmente un material granular y poroso (p. ej. carbón activado, alúmina, sílice, carbonato de calcio). En muchos casos, estos sistemas son modificados empíricamente, involucrando algún tipo de “veneno”, de manera de regular y llevar la reacción hasta un cierto estado de reducción o no afectar a un determinado grupo funcional.

Estos procesos de hidrogenación catalizados heterogéneamente por Pd permiten por ejemplo reducir alquinos a alquenos o ambos a alcanos, así como reducir un aldehído a alcohol primario o un grupo nitro a amina, etc. Un tipo peculiar de reacción de hidrogenación será discutido detalladamente en la Secc. 2.3.1.5. Por otra parte, el Pd puede participar también de reacciones de oxidación como la discutida en la Sección siguiente. Un grupo muy importante de reacciones de gran interés práctico, catalizadas por Pd son las llamadas reacciones de acoplamiento, que llevan a la formación de enlaces C-C-, C-O, C-N y C-S y serán analizadas con algún detalle en las Secciones 2.3.1.1. a 2.3.1.4.

2.3.1. Catalizadores de paladio en procesos industriales

2.3.1.1. El proceso Wacker

El proceso Wacker llamado a veces también Hoechst-Wacker, consiste en la oxidación de etileno a acetaldehído, en presencia de PdCl_2 como catalizador. Este proceso de catálisis homogénea, involucrando un compuesto de Pd como catalizador, fue una de las primeras reacciones de este tipo utilizadas en escala industrial [16]. Asimismo, estos trabajos fueron fuente de inspiración para diversos descubrimientos importantes en el campo de la Química Orgánica del siglo XX, que culminaron con el otorgamiento del Premio Nobel de Química de 2010 (ver secc. siguiente) [34].

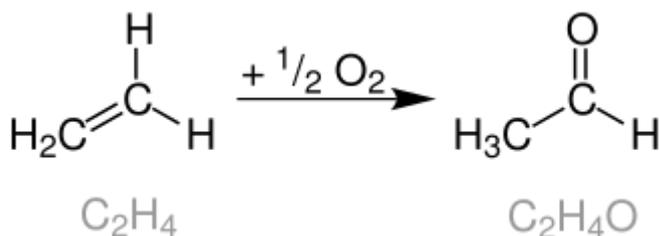
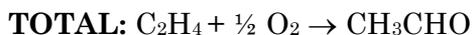
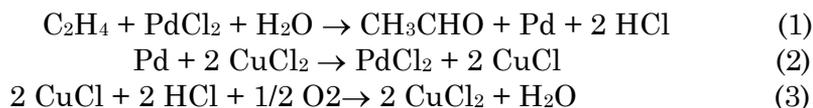


Fig.5. Esquema general del proceso Wacker.

La mezcla de C_2H_4 y O_2 se hace pasar a través de una torre de reacción, trabajando a temperaturas ligeramente por encima de los $100\text{ }^\circ\text{C}$ y a presiones que pueden variar entre 400 y 1000 kPa, según el sistema operativo utilizado.

El catalizador consiste en una solución acuosa de PdCl_2 y CuCl_2 y el ciclo catalítico puede ser descrito en forma sencilla como sigue [16]:

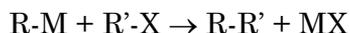


O sea, la reacción solo consume el alqueno y oxígeno.

2.3.1.2. Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio

En Química Orgánica, una reacción de acoplamiento es una reacción en la que dos fragmentos de hidrocarburo se unen para generar un nuevo enlace químico para formar una sola molécula, con participación de un catalizador. Constituyen un tipo de reacciones muy importantes en síntesis orgánica pues permiten crear enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo. Se llaman acoplamientos cruzados a las reacciones que ocurren entre dos compuestos diferentes y homo acoplamientos, cuando la reacción ocurre entre dos moléculas iguales.

Un ejemplo típico de este tipo de reacciones es un compuesto organometálico del tipo R-M , que reacciona con un haluro orgánico del tipo R'-X para generar un nuevo enlace C-C , dando el producto R-R' :



El Pd es el catalizador más utilizado en este tipo de reacciones de acoplamiento, muchas veces en forma de su complejo tetraquis(trifenilfosfina)-paladio(0), aunque a veces se utiliza también cobre o níquel. Precisamente, por sus trabajos en este campo y por la utilización de complejos de Pd como catalizadores, el Premio Nobel de Química del año 2010 fue otorgado conjuntamente a Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki. Estos tres investigadores ensayaron, en forma independiente, diferente tipo de reacciones de acoplamiento cruzado.

La reacción de Heck (a veces llamada también de Mizoroki-Heck) es la reacción entre un haluro insaturado (o un triflato) con un alqueno, en presencia de una base y un catalizador de Pd para producir un alqueno sustituido (ver Fig. 6). Inicialmente, Heck utilizó acetato de paladio como catalizador, aunque los posteriores estudios mecanísticos de la reacción mostraron que la especie activa es Pd⁰, que se genera *in situ* durante el proceso de síntesis [34].

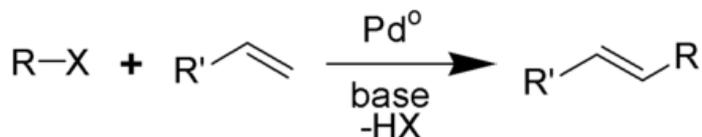


Fig. 6. Reacción de Heck.

En la reacción de acoplamiento de Negishi se hace reaccionar un haluro (o triflato) orgánico con un compuesto organometálico de zinc, para formar un nuevo enlace C-C. También en este caso se utiliza como catalizador paladio, aunque algunas veces también se han utilizado complejos de níquel. La reacción general es muy simple: $\text{R-X} + \text{R}'\text{-ZnX}' \rightarrow \text{R-R}' + \text{XZnX}'$. El grupo X usualmente es Cl, Br, I, triflato o un grupo acetiloxi; el residuo orgánico R suele ser un grupo alquenil, arilo, alquinilo o propargilo; mientras que el haluro unido al zinc (X') puede ser cloruro, bromuro o ioduro y el residuo orgánico R' puede ser del mismo tipo que R [34].

En la reacción de Suzuki uno de los reactivos es otra vez un haluro orgánico, pero esta vez el segundo reactivo es un ácido borónico. También en este caso se utiliza una base y un catalizador basado en paladio para efectuar la reacción [34]. En la Fig. 7 se muestra el esquema de la reacción junto a las características generales de los reactivos participantes.

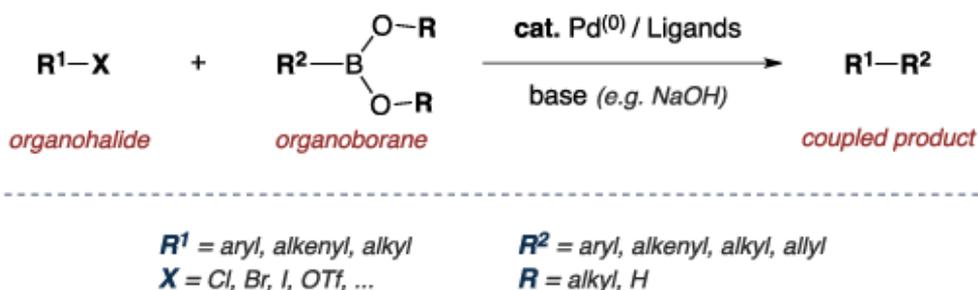


Fig. 7. Esquema general de la reacción de Suzuki.

Todas estas reacciones han encontrado ya importantes aplicaciones tecnológicas en diversas ramas de la industria moderna. En particular, la industria farmacéutica está haciendo un uso amplio y continuado de este tipo de procesos para la síntesis de numerosos productos importantes y de amplio consumo [34].

Una cuarta reacción que puede analizarse dentro de este mismo grupo de procesos es la llamada Reacción de Stille la que, desde el punto de vista estequiométrico guarda cierta relación con el acoplamiento de Negishi, nada más que en este caso, en vez de utilizar como uno de los reactivos a un organometálico de zinc, se utilizan organoestannanos [35], de la manera siguiente: $R-X + R'-Sn(\text{alquil})_3 \rightarrow R-R' + X-Sn(\text{alquil})_3$.

En el acoplamiento catalizado por paladio de electrofílicos orgánicos con reactivos organoestánicos, esencialmente sólo uno de los grupos ligados al estaño entra en reacción. Esto no constituye un problema si se debe transferir un grupo relativamente simple, como por ejemplo metilo, dado que en ese caso puede utilizarse tetrametilestaño. En la transferencia de grupos más complejos la utilización de sólo un resto de cuatro iguales, puede ser complicada. Afortunadamente, diferentes grupos orgánicos se transfieren con diferente selectividad desde el estaño, lo que permite un diseño racional del compuesto organometálico a utilizar y en esos casos suelen prepararse complejos del tipo $RSnR'_3$, para transferir el grupo R [35].

Como en el caso de las reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd y discutidas previamente, se supone que también en este caso, la especie catalíticamente activa es el Pd^0 , generado durante la reacción. Como reactivo suelen utilizarse complejos tales como $[Pd(PPh_3)_4]$, acetato de paladio (II), $[PdCl_2PPh_3)_2]$, etc.

Para mejorar las condiciones y la velocidad de la reacción se han introducido posteriormente diversos aditivos, tales como CsF, LiCl o CuI, y si bien aun no está totalmente clara la forma en que estos aditivos actúan, los mismos producen un notable incremento en la velocidad de reacción [36-38].

La reacción de Stille ha encontrado numerosas aplicaciones prácticas y sobre todo se la ha utilizado y sigue utilizando en forma intensiva en la síntesis de polímeros [39] y, ante todo, de productos naturales [40-43].

Un comentario interesante, es el de mencionar que, seguramente, Stille también hubiera compartido el Premio Nobel de Química de 2010 con Heck, Negishi y Suzuki, pero lamentablemente había fallecido el 19 de julio de 1989 en un trágico y conocido accidente aéreo (*United Airlines Flight 232*) que tuvo más de 100 víctimas fatales.

2.3.1.3. Acoplamiento de Sonogashira, catalizado por paladio y cobre

La reacción de Sonogashira es otra reacción de acoplamiento, utilizada en síntesis orgánica para la formación de nuevos enlaces C-C. Emplea un catalizador de paladio conjuntamente con un co-catalizador de cobre, para formar el nuevo enlace C-C entre un alquino terminal y un haluro de vinilo o arilo (ver Fig. 8) [44].

La reacción ha sido utilizada en una variedad de procesos sintéticos y puede realizarse en condiciones de reacción muy suaves, tales como temperatura ambiente, y trabajando en solución acuosa.

También este caso, la especie activa parece ser el Pd⁰, generado durante el proceso, y que es utilizado en la reacción en varias formas, tales como [Pd(PPh₃)₄] o [PdCl₂(PPh₃)₂]. También se han empleado complejos de paladio con fosfinas bidentadas tales como [Pd(dppe)₂Cl₂] (dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano o [Pd(dppp)₂Cl₂] (dppp = 1,3-bis(difenilfosfina)propano [45].

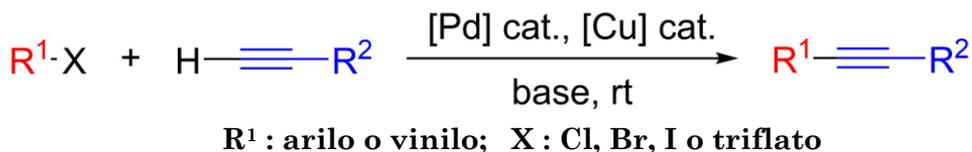


Fig. 8. Esquema de la reacción de Sonogashira.

El co-catalizador habitualmente es CuI, y a veces ha sido CuBr [46]. En algunos casos, se ha utilizado óxido de plata como co-catalizador en lugar del haluro cuproso [45]. Más recientemente, se ha demostrado que el co-catalizador de cobre puede ser reemplazado por oro, demostrando el excelente funcionamiento del par catalítico [PdCl₂(PPh₃)₂]/[AuCl(PPh₃)₂] [47]. Además, se trabaja en medio básico, utilizando alguna amina (p.ej. dietilamina), y la base puede funcionar directamente como solvente [44-46].

La reacción ha sido muy utilizada con fines prácticos y en años recientes se ha aplicado con notable éxito a la síntesis total de productos naturales [48-50] y a la de variados productos farmacéuticos [51-52].

2.3.1.4. Reacción de Tsuji-Trost

La reacción de Tsuji-Trost es una reacción de sustitución catalizada por paladio, involucrando un sustrato que contiene un grupo saliente en posición alílica [53-55]. Es un proceso que hace uso de la comentada facilidad del Pd para formar complejos-η³ con residuos alílicos (ver Secc. 1.5). Durante la reacción el paladio se coordina precisamente al grupo alilo y este complejo es luego atacado por un nucleófilo, generando el producto de sustitución (ver Fig. 9).

La especie catalíticamente activa es, nuevamente, Pd⁰ generado *in situ* durante la reacción, partiéndose habitualmente, como en otros casos tratados anteriormente de [Pd(PPh₃)₄] o complejos de paladio con otras fosfinas así como de acetato de paladio [56]. La reacción también puede catalizarse con complejos de otros metales, p. ej. Fe, Mo, W, Rh, Ru o Pt, pero el paladio resulta ser el elemento más activo para efectuar la misma [55,57,58].

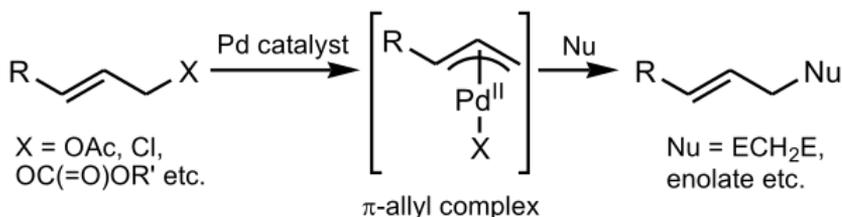


Fig.9. Esquema de la reacción de Tsuji-Trost.

Se pueden utilizar una enorme variedad de grupos salientes y de nucleófilos (identificados como Nu en la Fig. 9) y la reacción permite la formación de enlaces C-C, C-N, C-O y C-S lo que le da enormes posibilidades como ruta de síntesis, y en condiciones muy benignas para el medio ambiente [55, 56, 58]. Por otro lado, la posibilidad de generar todas estas uniones en condiciones de reacción relativamente suaves ha hecho útil también a esta metodología en la síntesis total de productos naturales y de fármacos [56-58].

2.3.1.5. Proceso Lindlar

En este proceso se utiliza el llamado catalizador de Lindlar, que es un catalizador heterogéneo consistente en paladio depositado sobre carbonato de calcio y luego impurificado o parcialmente “envenenado” con plomo [59]. Es utilizado para la hidrogenación de alquinos a alquenos, sin posterior reducción de éstos a alcanos (ver Fig. 10). El nombre del proceso es el de su inventor, el químico británico-suizo Herbert Lindlar (1909-2009).

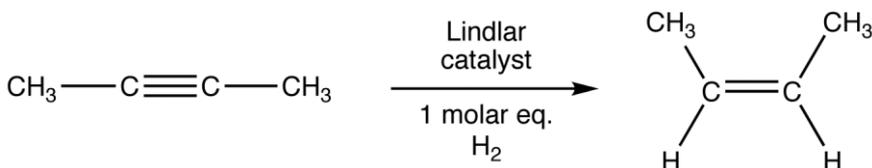


Fig. 10. Ejemplo de una reacción catalizada por el catalizador de Lindlar.

El catalizador se prepara fácilmente agregando una solución de PdCl_2 a una suspensión de CaCO_3 en agua y luego reduciendo el Pd(II), por pasaje de H_2 a través de la solución. Al producto resultante se lo trata de con una solución de acetato de plomo en caliente, con lo que se produce un depósito de plomo sobre el paladio. Finalmente el precipitado generado se filtra y seca [59]. La desactivación del Pd también puede lograrse agregando sales de bismuto o cobre en lugar del acetato de plomo [59].

La reacción de hidrogenación suele llevarse a cabo trabajando en éter de petróleo como solvente y utilizando una ligera sobrepresión de H_2 . También pueden emplearse como solventes, benceno, tolueno o acetona [60]. En algunos casos, se observó que el agregado de quinolina al medio de reacción, favorece el desarrollo de la misma [59].

La aplicación más importante del catalizador es, probablemente, su empleo en la síntesis de las vitaminas A [61] y K_1 [62,63], patentadas por Hoffmann-La Roche en Basilea, Suiza.

Un proceso similar al anterior, en el que se utiliza paladio parcialmente desactivado como catalizador es la llamada **Reacción de Rosenmund**, un proceso de hidrogenación en el que un cloruro de acilo es reducido selectivamente a un aldehído [64] (ver Fig. 11).

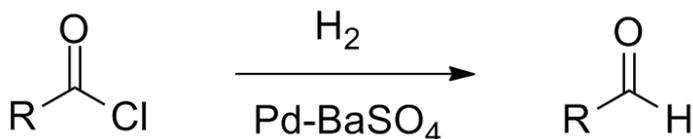


Fig. 11. Reacción de reducción de Rosenmund.

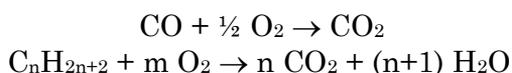
Como catalizador para esta reacción se emplea paladio reducido, suspendido sobre un precipitado de BaSO_4 . Para los detalles de la preparación de este catalizador ver [65]. Este sulfato posee una baja área superficial que reduce la actividad del Pd, previniendo una sobre-reducción, que podría llevar el producto final hasta alcohol primario (o, eventualmente, hasta un éster por reacción de ese alcohol con el haluro de acilo). En algunos casos, se agrega alguna impureza o “veneno” al catalizador para lograr disminuir en forma controlada su actividad y controlar el fin de la reacción. Para estos fines se ha utilizado, entre otros, p. ej. tioquinantreno o tiourea [65].

2.3.2. El paladio como catalizador en la industria automotriz

Como ya se mencionara, la utilización del paladio en este campo es la que más ha crecido en años recientes y es la que más atención ha centrado sobre

este elemento en la actualidad. Aproximadamente un 80% de todo el paladio producido a nivel mundial es utilizado por estas industrias [66]. Las legislaciones vigentes dejan libertad a los fabricantes de automotores para decidir la forma de eliminar o reducir la polución atmosférica, pero se hizo rápidamente claro que la mejor solución era introducir un sistema catalítico entre la salida de los gases del cilindro y el silenciador del vehículo. La reacción catalítica requiere una temperatura mínima para iniciar el proceso (*“light off”*), y en la posición indicada el calor que arrastran los gases de combustión es utilizado para alcanzar esa temperatura [67].

Dos de los contaminantes siempre presentes, monóxido de carbono e hidrocarburos no combustionados pueden ser removidos fácilmente por oxidación:



Estas reacciones son relativamente fáciles de catalizar y pueden ser llevadas a cabo por una variedad de metales nobles u óxidos como catalizadores. El primer sistema catalítico utilizado por la industria automotriz fue llamado de “dos vías”, dado que catalizaba esas dos reacciones. Típicamente se utilizaban pequeñas pastillas de alúmina con alta superficie específica, en las que se soportaba partículas de Pt o Pd. También el Ru mostraba una excelente actividad catalítica para esas reacciones, pero su uso fue discontinuado debido a que el RuO₂ que podía generarse, es volátil y muy tóxico [67]. La utilización de diversos óxidos metálicos también aparece como muy efectiva para la catálisis de esas reacciones, pero usualmente requieren mayores temperaturas de *light off* para el inicio de la reacción [67].

Bien pronto se hizo también evidente que la polución por óxidos de nitrógeno también debía ser considerada. La remoción catalítica de los mismos (corrientemente referidos como NO_x) encierra un desafío mucho más complejo dado que la oxidación de NO₂/N₂O₄ en fase gaseosa es un proceso muy lento. El procedimiento más efectivo resultó ser la reacción entre NO_x y CO, que siempre está en exceso, en este sistema:



Esta reacción también puede ser catalizada por los metales nobles Pt, Pd o Rh, siendo este último el más eficiente [67]. Dado que en la actualidad los catalizadores de automóviles catalizan las tres reacciones mencionadas se habla ahora de catálisis de “tres vías” [67]. La utilización de estos sistemas catalíticos se inició en los EUU de NA a comienzos de la década de 1970, para motores nafteros, para los que se fueron perfeccionando sistemas basados en los tres metales nobles mencionados [68]. Gradualmente se fue demostrando el excelente comportamiento del paladio en estos sistemas y, en la actualidad, la mayoría de las empresas ya

emplean solamente este metal en sus sistemas catalíticos para motores nafteros [69, 70].

Volkswagen fue la primera empresa en utilizar catalizadores de oxidación basados en Pt para sus motores Diesel en 1989, similares a los usados en los sistemas de “dos vías” para motores nafteros. Y pocos años después todos los vehículos Diesel fabricados en la Unión Europea, empezaron a incorporar esos catalizadores.

La utilización de estos catalizadores en el caso de los motores Diesel es mucho más compleja. En primer lugar, porque la cantidad de catalizador requerida, debido a la composición peculiar de los gases emitidos en este caso, es bastante mayor que la utilizada en los motores nafteros [71] y el paladio resulta ser mucho menos activo en estas condiciones. El platino parece ser más eficiente debido a que el entorno gaseoso de un motor Diesel es altamente oxidante y en esas condiciones el paladio es fácilmente convertido en óxido. Por otra parte, el paladio es más susceptible a envenenamiento por gases sulfurados que son más abundantes en el gasoil. Todos estos factores han conducido a que en este tipo de motores, se prefiera actualmente la utilización de aleaciones Pt/Pd como catalizadores [72].

Luego del estallido del llamado “*Dieseltgate*” en 2015, cuando Volkswagen admitió que había manipulado los motores de 11 millones de vehículos Diésel, se produjo un cambio drástico y sustancial en el mercado automotor [66].

Varios países europeos anunciaron la prohibición progresiva de vehículos gasoleros y los consumidores se alejaron masivamente de ellos [66].

Esta situación aumentó rápidamente la demanda por paladio, para los catalizadores de vehículos nafteros, alimentada también por el crecimiento de la industria automotriz en China, acompañada simultáneamente por la adopción de normas más estrictas sobre la contaminación ambiental por parte de ese país [66].

Finalmente, es interesante de comentar, que según reportes recientes de varias Bolsas de Valores europeas, en los primeros meses de este año de 2019 el precio internacional del paladio ha sufrido un nuevo aumento del orden del 20% colocando por primera vez en la historia el valor de una onza troy del metal (aproximadamente 31,1 g) a un valor superior a los U\$ 1.500.

Referencias

- [1] diario “*Clarín*”, Buenos Aires, 08.12.2018 y 01.03.2019.
- [2] U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey. Platinum-Group Metals, *Mineral Commodity Summaries*, 2018.
- [3] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed.,

- Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [4] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford. 1984.
- [5] H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, F. Enke, Stuttgart, 1968.
- [6] M.E. Weeks, *The Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Eaton, PA, 1960.
- [7] R.B. Heslop & H. Jones, *Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [8] H. Strunz & E.H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables*, 9th. Edit. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2001.
- [9] H.V. Weiss & J. Fresco, *Canad. J. Chem.* **61**, 734 (1983).
- [10] M.K. de Brodtkorb, *Las Especies Minerales de la República Argentina*, Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2015.
- [11] periódico "El Inversor Energético y Minero", 10.12.2018.
- [12] A.G. Knapton, *Plat. Met. Rev.* **21**, 44 (1977).
- [13] J. Wisniak, *Educ. Quím.* **24**, 316 (2013).
- [14] W. Buckel, *Supraleitung. Grundlagen und Anwendungen*, Physik-Verlag, Weinheim, 1984.
- [15] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Inorganic Chemistry*. 6th. Edit., J. Wiley, New York, 1999.
- [16] C. Elschenbroich & A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, 2nd. Edit., Verlag Chemie, Weinheim, 1992.
- [17] J.C. Wataha & K. Shor, *Expert. Rev. Med. Devices* **7**, 489 (2010).
- [18] D.A. Givan, Precious metal alloys for dental applications, en: *Precious Metals for Biomedical Applications*, N. Baltzer & Th. Copponnex (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 109-129.
- [19] S.E.P. Gonçalves & e. Bresciani, Reconstructions using alloys and ceramics, en: *Material-Tissue Interfacial Phenomena*, P. Spencer & E. Misra (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2017, pp. 23-66.
- [20] P.K. Woodward, Platinum group metals (PGMs) for permanent implantable electronic devices, en: *Precious Metals for Biomedical Applications*, N. Baltzer & Th. Copponnex (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 130-147.
- [21] J. Brelle, A. Blatter & R. Ziegenhagen, *Plat. Met. Rev.* **53**, 189 (2009).
- [22] D. Jollie, *Platinum*, Johnson Matthey (2007).
- [23] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **63**, 77 (2011).
- [24] P.J. Sadler, *Chem. Brit.* **18**, 182 (1982).
- [25] E.J. Baran, *Acta Farm. Bonaerense* **5**, 175 (1986).
- [26] S. Medici, M. Peana, V. M. Nurchi, J. I. Lachowicz, G. Crisponi & M.A. Zoroddu, *Coord. Chem. Rev.* **284**, 329 (2015).
- [27] M.D. Alam & F. Huq, *Coord. Chem. Rev.* **316**, 36 (2016).
- [28] M. Neves, F. Waerenborgh & L. Patricio, *Appl. Radiat. Isotopes A* **38**, 145 (1987).
- [29] *Radionuclide Data Sheet - Palladium-* University of California, San Diego.

- [30] J.P. Pignol, E. Rakovitch, B.M. Keller, R. Sankrecha & C. Chartier, *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* **73**, 1482 (2009).
- [31] D. Nori, O. Merimsky, A.D. Osian, M. Heffernan, E. Cortes & J.W. Turner, *J. Surg. Oncol.* **61**, 300 (1996).
- [32] J.C. Blasko, P.D. Grimm, J.E. Sylvester, K.R. Badiozamani, D. Hoak & W. Cavanagh, *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* **46**, 839 (2000).
- [33] folleto comercial: NORDION-Science Advancing Health, Ottawa, Canada.
- [34] C.C.C. Johansson Seechurn, M.O. Kitching, T.J. Colacot & V. Snieckus, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **51**, 5062 (2012).
- [35] J.K. Stille, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **25**, 508 (1986).
- [36] V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **68**, 73 (1996).
- [37] L.S. Liebeskind & R.W. Fengl, *J. Org. Chem.* **55**, 5359 (1990).
- [38] S.P.H. Mee, V. Lee & J.E. Baldwin, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **43**, 1132 (2004).
- [39] Z. Bao, W.K. Chan & L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12426 (1995).
- [40] C.F. Masse, M. Yang, J. Solomon & J.S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4123 (1998).
- [41] S.F. Martin, J.M. Humphrey, A. Ali & M.C. Hillier, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 866 (1999).
- [42] R.S. Coleman, M.C. Walczak & E.L. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16038 (2005).
- [43] W. Tang & E.V. Prusov, *Org. Lett.* **14**, 4690 (2012).
- [44] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **653**, 46 (2002).
- [45] R. Chinchilla & C. Nájera, *Chem. Rev.* **107**, 874 (2007).
- [46] R. Chinchilla & C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5084 (2011).
- [47] B. Panda & T.S. Sarkar, *Synthesis* **45**, 817 (2013).
- [48] B.C. Hong & R.Y. Nimje, *Curr. Org. Chem.* **10**, 2191 (2006).
- [49] D. Mujahidin & S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2689.
- [50] J.M. Pedersen, W.R. Bowman, M.R. Elsegood, A.J. Fletcher & P.J. Lovell, *J. Org. Chem.* **70**, 10615 (2005).
- [51] L.S. Bleicher, N.D.P. Cosford, A. Heerbaut, J.S. McCallum, & I.A. McDonald, *J. Org. Chem.* **63**, 1109 (1998).
- [52] D.X. Wang, H. Booth, N. Lerner-Marmarosh, T.S. Osdene & L.G. Abood, *Drug Developm. Res.* **45**, 10 (1998).
- [53] J. Tsuji, H. Takahashi & M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **6**, 4387 (1965).
- [54] B.M. Trost & T.J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 292 (1973).
- [55] B.M. Trost & V.L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **96**, 395 (1996).
- [56] N.A. Butt & W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **22**, 7929 (2015).
- [57] I. Guerrero Rios, A. Rosas-Hernández & E. Martin, *Molecules* **16**, 970 (2011).
- [58] B.M. Trost & M.L. Crawley, *Chem. Rev.* **103**, 2921 (2003).
- [59] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **35**, 446 (1952).
- [60] H. Lindlar & R. Dubois, *Organic Synthesis*, Collective Vol. **5**, p. 880 (1966).
- [61] G.L. Parker, L.K. Smith & J.R. Baxendale, *Tetrahedron* **72**, 1645 (2016).
- [62] O. Isler & K. Doebel, *Helv. Chim. Acta* **37**, 225 (1954).
- [63] F. Weber & A. Rüttimann, *Vitamins 5. Vitamin K*, en *Ullmann's*

Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 2012.

- [64] K.W Rosenmund, *Chem. Ber.* **51**, 585 (2018).
- [65] E. Mossettig & R. Mozingo, *Organic Reactions* **4**, 362 (1948).
- [66] diario "Clarín", Buenos Aires, 01.03.2019.
- [67] M. Bowker & R.W. Joyner, Automobile catalysts, en: *Insights Into Speciality Inorganic Chemicals*, D. Thompson (Ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995, pp. 145-167.
- [68] H. Abe, *Quart. Rev.* **39**, 21 (2011).
- [69] A. Thayer, *Chem. Eng. News* **71**, 6 (1993).
- [70] R.M. Heck & R.J. Farrauto, *Appl. Catal. A* **221**, 443 (2001).
- [71] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg & W. Li, *Science* **237**, 1624 (2010).
- [72] C. Work, *Platinum-Matthey* **2009**, 39.
- [73] diario "Die Zeit", Hamburgo, 20.02.2019.

Manuscrito recibido el 10 de mayo de 2019.

Aceptado el 31 de julio de 2019.