

# Richard Allen Andersen: una vida dedicada a la investigación y la enseñanza de la Química Inorgánica y la Química Organometálica

Ernesto Carmona Guzmán

**Resumen:** Este artículo glosa la personalidad científica del profesor Richard A. Andersen (1942-2019) y describe algunas de sus contribuciones más relevantes a la química de coordinación y organometálica de los elementos lantánidos y actínidos. Se ilustran en él las colaboraciones científicas que mantuvo con afamados investigadores europeos, así como su relación con químicos organometálicos españoles, entre los que figura el autor de este trabajo.

**Palabras clave:** Lantánidos, Actínidos, Compuestos Organometálicos, Compuestos de Coordinación.

**Abstract:** This article glosses the scientific personality of Professor Richard A. Andersen (1942-2019) and describes some of his most relevant contributions to the inorganic and organometallic chemistry of the lanthanide and actinide elements. The paper also illustrates the scientific collaborations that Andersen developed with renowned European researchers, and in particular his personal and professional links with Spanish organometallic chemists, including the author.

**Keywords:** Lanthanides, Actinides, Coordination Compounds, Organometallic Compounds.

## INTRODUCCIÓN

Richard (“Dick” para sus colegas y amigos) Andersen (1942-2019) falleció con paz y sosiego el pasado 16 de junio de 2019. Sin incurrir en tópicos, su muerte, dolorosa pérdida personal para sus amigos y colegas, supone un serio quebranto para la química, en particular para sus áreas inorgánica y organometálica, cuyos miembros añoraremos su entusiasmo, creatividad y originalidad, así como su irrefrenable empeño por la búsqueda del conocimiento. Científico ejemplar, de excepcional visión crítica, dedicó la mayor parte de su vida a la Química, ciencia por la que sentía una pasión incontenible. Fue además un mentor modélico en el que encontraron inspiración numerosos jóvenes investigadores que hoy ocupan posiciones de responsabilidad en universidades y centros de investigación de todo el mundo, sobre todo de América y Europa.

Dick Andersen era natural de Oklahoma, aunque creció y se educó en Dakota del Sur, en cuya Universidad se graduó en Química en 1965. En 1973 alcanzó el grado de



Richard Allen Andersen

Doctor por la Universidad Wyoming, en la que había realizado su Tesis Doctoral (Figura 1) bajo la supervisión del profesor Geoffrey Coates, legendario químico organometálico. Además de reconocido investigador, Coates fue autor, junto con los entonces jóvenes investigadores Malcolm L. H. Green y Kenneth Wade, del primer libro de texto que aportó una visión moderna de esta disciplina. La tercera edición de *Organometallic Compounds* se publicó en 1967-68 en dos volúmenes, dedicado el primero a los elementos de los grupos principales (Coates y Wade), y el segundo a los metales de transición (Green). Andersen fue el último doctorando de Coates, y como han señalado en fechas recientes Arnold y Tilley en el artículo editorial<sup>[1]</sup> de un volumen virtual de *ChemComm* y *Dalton Transactions* conmemorativo del 75 cumpleaños de Andersen, su tiempo con Coates fue un período muy formativo que le proporcionó la base sobre la que edificó su carrera académica. Fue asimismo muy



E. Carmona

Instituto de Investigaciones Químicas (IQ) y Departamento de Química Inorgánica (CSIC - Universidad de Sevilla)  
Avenida Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla.  
C-e: [guzman@us.es](mailto:guzman@us.es)

Recibido: 13/09/2019. Aceptado: 16/09/2019.

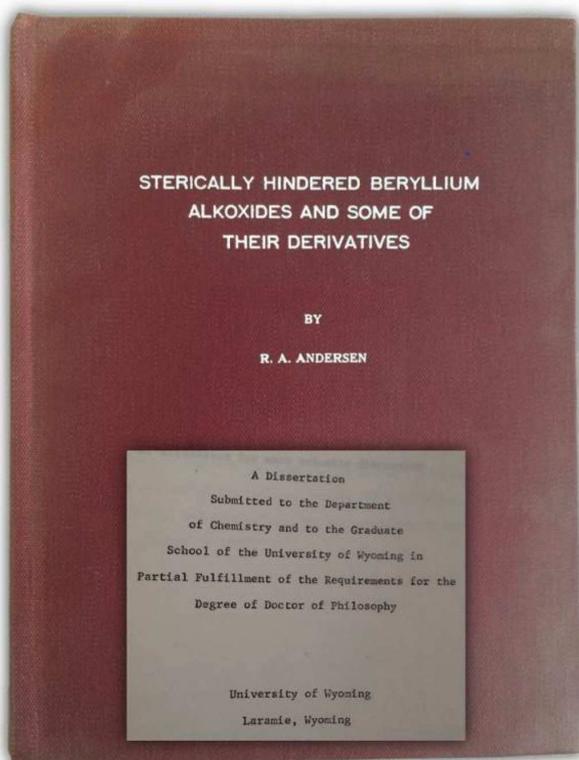


Figura 1. Tesis Doctoral de Dick Andersen, University of Wyoming, April 1973. Gentileza del professor Gerard Parkin, Columbia University

productivo, puesto que originó varias contribuciones fundamentales sobre alcóxidos, alquilos y otros compuestos de berilio, que se publicaron entre 1972 y 1975 en seis artículos en *Dalton Transactions*.

Tras un año como investigador posdoctoral en Oslo (*Centre for Industrial Research*), en 1974 Andersen se unió al grupo del profesor Sir Geoffrey Wilkinson en Londres (*Imperial College of Science and Technology*), solo unos meses después de la concesión del premio Nobel de Química de 1973, que como es bien sabido Wilkinson compartió con el profesor alemán Ernst O. Fischer en reconocimiento a sus respectivas contribuciones a la química de los compuestos organometálicos de tipo *sandwich*, es decir, los denominados *metallocenos*. Pocos meses después se produjo mi propia incorporación al grupo, y en los casi dos años que coincidimos, se inició una relación personal que con el paso de los años fraguó en la sólida amistad que ha perdurado hasta su muerte. Recuerdo con claridad mis dificultades al comienzo de la estancia posdoctoral, consecuencia de mi desconocimiento de la lengua inglesa y de mi inexperiencia en la nueva línea de trabajo -Química Organometálica- a la que me enfrentaba por vez primera. En esta situación, tanto la ayuda de Dick Andersen como la de nuestro común amigo Roberto Sánchez Delgado (Figura 2), por desgracia también desaparecido, facilitaron sobremanera mi asentamiento en los laboratorios de Wilkinson.



Figura 2. Dick Andersen en el centro, rodeado (en el sentido de las agujas del reloj) por imágenes de Roberto Sánchez Delgado (arriba a la derecha), Richard A. Jones, Peter G. Edwards y Ernesto Carmona (en el fondo de esta última imagen aparece un retrato del profesor Sir Geoffrey Wilkinson)

Aprendí mucho de Dick, no solo sobre la síntesis y manipulación de sustancias muy reactivas, sino también sobre la organización y la gestión del trabajo de investigación. Con su ayuda me atreví a preparar casi un mol de  $\text{PMe}_3$ , y poco a poco fui adquiriendo una destreza sintética que facilitó sobremanera el posterior desarrollo del grupo de organometálicos de Sevilla. Dick me introdujo también en la práctica del soplado del vidrio, en la que perseveré hasta alcanzar la experiencia necesaria para desenvolverme con soltura en operaciones no demasiado complejas. Nuestros más tempranos trabajos científicos con Wilkinson fueron conjuntos, y en ellos se describieron los primeros alquilos binarios de manganeso,  $\text{MnR}_2$ , para  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  y  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , así como algunos de sus aductos con bases nitrogenadas.<sup>[2]</sup> En muchas de las conversaciones que hemos mantenido con posterioridad, ambos hemos recordado con añoranza este tiempo con Wilkinson (1974-1976 en su caso y 1974-1977 en el mío), y coincidido en que fue una época trascendental en nuestras vidas, de influencia decisiva en nuestras carreras profesionales. Como recordaré más tarde, él ha dejado escrito<sup>[3]</sup> "...the dye for my career was set in room 635 at Imperial College."

El citado artículo de Arnold y Tilley recoge con rigor los rasgos más notables de su personalidad y sus logros científicos.<sup>[1]</sup> En los apartados siguientes trataré de complementar dicha información, aunque sin pretensión de hacer una relación exhaustiva de sus contribuciones científicas. Por razones de espacio, apenas haré referencia a las destacadas contribuciones que Andersen hizo a la química de los elementos de transición, sino que focalizaré la discusión en sus trabajos sobre lantánidos y actínidos. No faltará una mención expresa a su notabilísima capacidad docente y a su compromiso irrenunciable con la enseñanza de la química inorgánica y organometálica, que mantuvo intacto hasta el final de su vida.

Antes de entrar en esta discusión, y para concluir la referencia a sus años en el Imperial College, querría señalar que Andersen impartió diversos cursos de química organometálica en el último año del Grado en Química. Sus amplios conocimientos de la materia, su gran capacidad docente y su entusiasmo por la química, signos caracterís-

ticos de su personalidad científica, causaron una profunda impresión en sus alumnos. Dos de ellos, Peter G. Edwards y Richard A. Jones (Figura 2), decidieron en 1975 realizar sus trabajos de fin de grado con Andersen y se unieron al grupo de Wilkinson, bajo cuya dirección comenzaron en 1976 sus Tesis Doctorales, y con ellas su andadura en el campo de la química organometálica, disciplina que siguieron en su trabajo en las Universidades de *Cardiff* (P. G. Edwards) y *Texas at Austin* (R. A. Jones). Como mencionaré más adelante, Peter Edwards hizo además una estancia posdoctoral con Andersen durante los primeros años de éste en Berkeley. Peter y Richard han mantenido en todo momento una estrecha relación personal con Dick, y tienen a orgullo su ascendencia científica y la gran influencia que Dick ejerció en sus trayectorias profesionales.

### LOS PRIMEROS AÑOS DE ANDERSEN EN BERKELEY

En 1976, Dick comenzó su carrera independiente como *tenure-track Assistant Professor* en el *College of Chemistry, the University of California at Berkeley*. Sus convicciones científicas y el consejo de Wilkinson que muchas veces me recordó: “don’t repeat your PhD Thesis”, le motivaron a estudiar la síntesis, estructura electrónica y molecular, y reactividad de complejos de muy diversos metales de la Tabla Periódica, desde los alcalinos hasta los actínidos. Dentro de tanta variedad, creo, no obstante, acertar al decir que el buque insignia de la investigación desarrollada por Andersen ha sido la química de coordinación y organometálica de los elementos lantánidos y actínidos. Por esta razón, y como ya he anticipado, el presente artículo se centrará principalmente en este importante campo de trabajo. No menos variada resultó la selección de los ligandos necesarios para la construcción de las nuevas estructuras moleculares. A este respecto, las *obsesiones químicas* de Andersen están claramente reflejadas en los ligandos representados en la Figura 3, donde además de los muy sencillos hidruro, metilo o monóxido de carbono, figuran otros como los alquilo estabilizados respecto a la eliminación de  $H_{\beta}$  (C), ciclopentadienilos voluminosos como el **E** (y naturalmente el  $C_5Me_5$ ), alcóxidos y arilóxidos (**F**), y ligandos amiduro voluminosos, preferentemente sililamiduros (**G**).

A sus sobresalientes dotes intelectuales, Dick unía una no menos notable destreza en el laboratorio, que hizo de él un excelente químico sintético capaz de afrontar con éxito los más exigentes retos experimentales. Conservó toda su vida esta capacidad que practicaba en un pequeño laboratorio contiguo a su despacho, en el que tenía una línea de Schlenk siempre en perfecto estado de revista. Además de dirigir el trabajo que asignó a sus colaboradores, preparó personalmente diversos complejos de U, Zr, Hf y Ta con ligandos alquilo, alcóxido y sililamiduro (en especial  $(Me_3Si)_2N^-$ ), de manera que en 1979 publicó cuatro artículos como **autor único** en *Inorganic Chemistry* y poco después otro más en *Journal of Organometallic Chemistry*. Uno de los primeros citados<sup>[4]</sup> tuvo un notable impacto al describir la

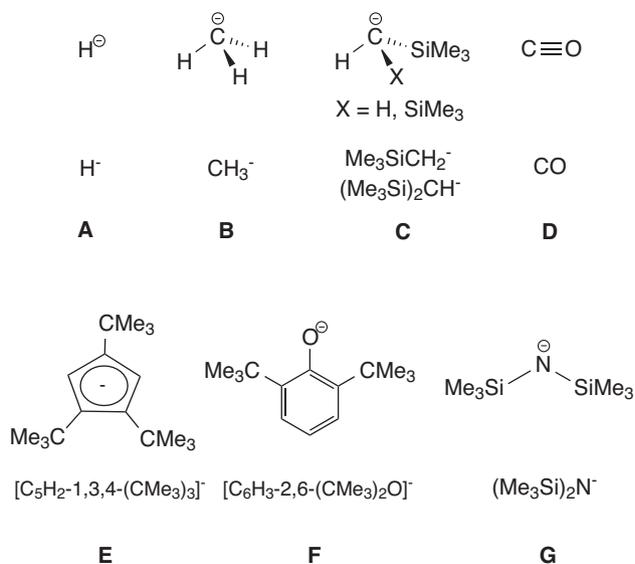


Figura 3. Ligandos frecuentemente utilizados por el grupo de Andersen

síntesis de  $U[N(SiMe_3)_2]_3$ , molécula que no solo abrió una muy sencilla vía de acceso a la química del U(III), sino que como más adelante demostró tiene una inusual estructura de pirámide triangular.

Durante estos primeros años, desarrolló asimismo una línea de trabajo sobre complejos de Mo y W con enlaces cuádruple metal-metal, en la que entre otros jóvenes investigadores participaron G. S. Girolami y V. V. Mainz. Estos trabajos reflejan el interés y preocupación de Dick por la estereoquímica de las moléculas inorgánicas y organometálicas, el conocimiento del mecanismo de las reacciones químicas, y el de otros aspectos cinéticos y termodinámicos tan relevantes como el **efecto** y la **influencia trans**, cuya manifestación en estos dímeros con enlace cuádruple M-M demostró inequívocamente por vez primera.<sup>[5]</sup> Aunque Dick mantuvo su interés por estos temas durante toda su vida, por diversas circunstancias dio por finalizada esta línea de trabajo tras los primeros años de la década de 1980.

Por entonces, la investigación de los complejos de metales *4f* y *5f* estaba ya en plena efervescencia, como resultado del trabajo de jóvenes doctorandos e investigadores posdoctorales, entre ellos T. D. Tilley, H. W. Turner, S. J. Simpson y J. M. Boncella.<sup>[1]</sup> El escepticismo de Dick ante los dogmas científicos establecidos, se puso de manifiesto en la caracterización estructural de los primeros complejos de Th(IV), U(IV) e Yb(II) con fosfinas terciarias (Figura 4). Los derivados actínidos resultaron de la ya citada estancia posdoctoral de Peter Edwards<sup>[6]</sup> en las instalaciones del afamado *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL), al que Dick estuvo siempre asociado a través del programa dedicado a la investigación de los elementos actínidos, mientras que Don Tilley preparó el complejo  $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)$ ,<sup>[7]</sup> para el que los estudios de difracción de rayos X desvelaron la existencia de interacciones  $\gamma$ -agósticas. Muchos influyentes químicos inorgánicos de la época

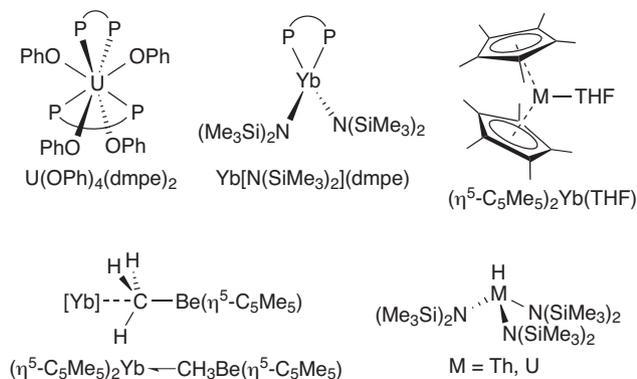


Figura 4. Algunos complejos de elementos lantánidos y actínidos preparados por el grupo de Andersen

defendían con vehemencia que el marcado carácter blando de las fosfinas como bases de Lewis se traduciría en la intrínseca inestabilidad termodinámica de sus aductos con los iones  $M^{n+}$  4f y 5f, prototipos de ácidos de Lewis duros. Andersen demostró lo infundado de tal hipótesis.

En los últimos años 1970, Don Tilley preparó diversos aductos del decametiliterbioceno,  $(C_5Me_5)_2Yb$ ,<sup>[8]</sup> molécula emblemática en el grupo de Andersen, como comentaré más adelante. Se trata de un metaloceno sándwich de geometría angular, con una acentuada acidez de Lewis (Figura 4) que se traduce en una reactividad química poco usual. Carol Burns preparó años después el complejo  $(C_5Me_5)_2Be(CH_3)$ , que puede imaginarse como modelo del metano. Andersen conjeturó que la sustitución de un átomo de H del metano por el fragmento isolobular  $Be(C_5Me_5)$  debe crear un momento dipolar en la dirección del átomo de carbono  $-CH_3$ , exaltando así la capacidad donadora de los enlaces C-H en comparación con los de  $CH_4$ . De acuerdo con esta hipótesis, la reacción entre  $(C_5Me_5)_2Yb$  y  $(C_5Me_5)_2Be(CH_3)$  originó el complejo cristalino  $(C_5Me_5)_2Yb-CH_3Be(C_5Me_5)$ , con coordinación prácticamente lineal  $Yb-CH_3-Be$  (Figura 4). Los parámetros estructurales deducidos para este compuesto permiten considerarlo como modelo de un complejo de iterbio y metano,  $(C_5Me_5)_2Yb-CH_4$ .<sup>[9]</sup>

En una línea de trabajo diferente por la que Dick mostró siempre predilección, asimismo desarrollada durante los primeros años en Berkeley, Turner, Simpson y Andersen caracterizaron los primeros hidruros moleculares de los elementos actínidos Th y U. Estos complejos, de composición  $MH[N(SiMe_3)_2]_3$  (Figura 4), se convierten en presencia de  $D_2$  en los isotopólogos perdeuterados  $MD\{N(Si(CD_3)_2)\}_3$ , pero a diferencia de las especies análogas de los metales de transición, no lo hacen a través de una secuencia de etapas sucesivas de adición oxidante y eliminación reductora, sino mediante un mecanismo entonces desconocido, en el que el complejo de hidruro se interconvierte de forma reversible en un complejo de metalaciclobutano, gracias a la eliminación y adición de dihidrógeno.<sup>[10,11]</sup>

Años después, Werkema y Andersen prepararon el primer hidruro molecular monómero de cerio,  $Cp'_2CeH$ , para  $Cp' = 1,2,4-(CMe_3)_3C_5H_2$ , (Figura 5), que muestra

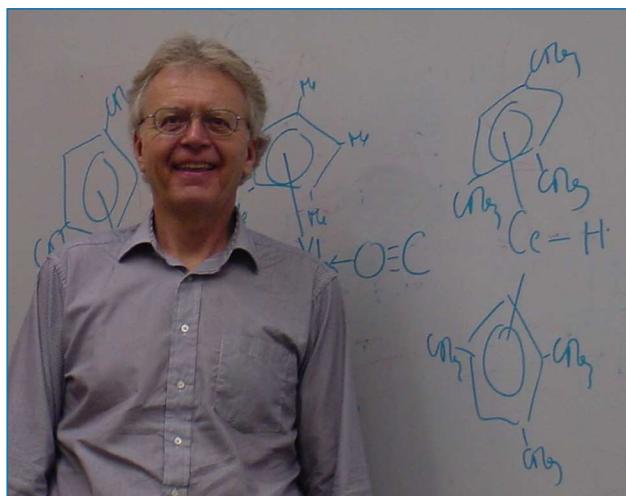


Figura 5. Dick Andersen y su propio dibujo de la estructura molecular del complejo  $[1,2,4-(CMe_3)_3C_5H_2]_2CeH$ . En el centro de la pizarra se adivina en parte la formulación del complejo carbonilo  $(C_5Me_5)_2Yb(OC)$  con coordinación  $Yb-OC$  (véase el texto)

también un comportamiento químico inusual.<sup>[12]</sup> Así, en presencia de CO experimenta una reacción de inserción migratoria que origina un complejo de oxometileno puente,  $Cp'_2Ce(OCH_2)CeCp'_2$ , el cual reacciona con  $H_2$  generando  $Cp'_2Ce(OCH_3)$  y  $Cp'_2CeH$ . El citado complejo con un grupo metoxo coordinado, se obtiene directamente cuando  $Cp'_2CeH$  se trata con una mezcla de CO y  $H_2$ . El estudio computacional de esta transformación fue realizado por Odile Eisenstein y Laurent Maron como parte de una larga y fructífera colaboración iniciada a comienzos de este siglo, que se discutirá con detalle en el apartado siguiente. Los cálculos basados en el complejo modelo  $Cp'_2CeH$ , sugirieron la participación de un intermedio de formilo,  $Cp'_2Ce(\eta^2-CHO)$ , cuyo átomo de carbono se comporta como donador y como aceptor, y se transforma en el producto final por adición de  $H_2$ .

## OTROS TRABAJOS DE ANDERSEN

### LA BÚSQUEDA DE COLABORACIONES CIENTÍFICAS ESPECIALIZADAS

Creo conveniente recordar que Dick Andersen pretendió en todo momento acceder a nuevas moléculas con propiedades no siempre explicables con los conocimientos existentes, cuya comprensión llevara a una diferente interpretación de los hechos químicos, creando y ampliando nuevos horizontes científicos. Con esta premisa, su interés por conocer la estructura electrónica íntima de las moléculas tenía como finalidad desvelar nuevos modos de reactividad y descubrir mediante ellos inéditas transformaciones. Como desvelar estos arcanos requiere un dominio de variadas, al tiempo que complejas, técnicas químicas y físicas, que solo poseen quienes las utilizan con profusión y el máximo rigor, buscó con éxito, y mantuvo con esmero, muy selectas colaboraciones científicas, que le permitieron adentrarse en el estudio de la estructura electrónica y molecular en fase gaseosa mediante difracción de electrones,

desarrollar estudios de espectroscopía de fotoelectrones complementados con avanzados cálculos computacionales, complejos y detallados análisis de las propiedades magnéticas, espectroscopía XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), estudios de RMN en estado sólido, y en este último campo, realizar un exhaustivo examen computacional de las componentes principales del tensor que define el desplazamiento químico, etc.

Probablemente, la colaboración científica de Andersen mejor conocida por la comunidad organometálica sea la que mantuvo a lo largo de muchos años con su colega de Berkeley, Robert A. Bergman. Fue una colaboración modélica, extraordinariamente enriquecedora, al confrontar las perspectivas químico-física inorgánica y orgánica de la Química Organometálica. Como señalaron Arnold y Tilley,<sup>[1]</sup> de ella surgieron las Tesis Doctorales de un puñado de jóvenes investigadores entusiastas y brillantes, que incluyen, entre otros, a J. F. Hartwig y P. L. Holland, y numerosos artículos científicos sobre diversos aspectos de la química de metales de transición como Ti, Zr, Ru, Os, Ir, Ni o Pt. Como ya se justificó, estos trabajos no podrán discutirse en este artículo.

Con anterioridad, desde los primeros años 1980, Dick mantuvo fructíferos intercambios científicos con Jennifer C. Green (Oxford) y Arne Haaland (Oslo), sobre la aplicación de la espectroscopía de fotoelectrones (PES) al estudio del enlace químico, y de la difracción de electrones para la determinación de la estructura molecular. Para diversos complejos binarios del ligando  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$  con metales en diferentes estados de oxidación, M(I)-M(III), el trabajo cooperativo puso de manifiesto que el enlace M-N( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub> es primordialmente de tipo  $\sigma$ , puesto que el par de electrones no compartido del átomo de N se deslocaliza en los átomos de Si.<sup>[13]</sup> Adicionalmente, estos estudios permitieron la primera detección de la ionización de un electrón 4f en el complejo de Ce(III), y 5f en el de U(III). La extensión de estos trabajos a los metalocenos  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$  (M= Sm, Eu e Yb) produjo, entre otros resultados, la constatación de la estructura angular en fase gaseosa del ya citado iterbioceno,  $\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ .<sup>[11]</sup> Merecen asimismo destacarse los estudios de PES y difracción de electrones de los complejos  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  de Mn, Fe y Co, que revelaron, una vez más, la naturaleza estrictamente  $\sigma$  de la interacción electrónica<sup>[15]</sup> M-N( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>. En los últimos años, el complejo  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  se ha utilizado como material de partida para la síntesis de otros complejos de Fe(II) y también de nanopartículas de este metal. Ilustrando una vez más su perfeccionismo científico, la síntesis de Andersen es modélica en su sencillez,<sup>[15]</sup> transcurre con rendimiento muy elevado (90%) y se desarrolla en escala de 6g.

El imparable avance durante las últimas dos décadas de los métodos de cálculo basados en la metodología *Density Functional Theory*, DFT, junto con el irrenunciable deseo de Andersen de entender el enlace y la reactividad química característica de los complejos de los elementos lantánidos y actínidos, propiciaron una colaboración extraordinariamente fructífera con Odile Eisenstein (Montpellier), ampliada prácticamente desde su inicio a Laurent Maron



**Figura 6.** Dick Andersen, Laurent Maron y Odile Eisenstein en San Francisco en 2008. Por cortesía de la profesora Odile Eisenstein, CNRS y Université Montpellier

(Toulouse), que comenzó a finales de 2001 y se ha prolongado hasta nuestros días (Figura 6).

Cuenta Odile<sup>[16]</sup> que a principios de septiembre de dicho año, cuando de regreso de una gira científica en Australia quería descansar durante tres días en el área de Berkeley-San Francisco, se encontró casualmente con Dick, a quien poco antes había conocido en España en la reunión del GEQO celebrada en el año 2000 en Valladolid, en la entrada del Departamento de Química. Tras los saludos de rigor y el ofrecimiento por Dick de su ordenador para una rápida puesta al día de la correspondencia electrónica, él le planteó algunas cuestiones químicas que, aunque al principio simples, llegaron a extenderse a los tres días que pasó en Berkeley. Rememora Odile: “My three-day vacation had evaporated in thin air but a scientific venture, whose amplitude was still unknown to me, was starting”. Aunque Odile carecía entonces de experiencia en la química computacional de los complejos de los elementos 4f y 5f, Laurent Maron, recién incorporado a su grupo como investigador posdoctoral, poseía sobrada pericia en tales sistemas. Esta colaboración, y otras asimismo importantes, que Dick mantuvo durante el presente siglo se discutirán en los próximos apartados.

## HIDRUROS, CARBONILOS, OXO E IMIDUROS COMPLEJOS DE ELEMENTOS 4f Y 5f

El primer problema que estudiaron conjuntamente Dick, Odile y Laurent concernió al valor de  $\nu(\text{CO})$  característico de los carbonilos de diversos metalocenos. Conjuntamente con Brintzinger (Constanza) y Horváth (Exxon), Andersen había estudiado<sup>[17]</sup> la coordinación de CO a  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}$ , trabajo que amplió después a otros decametilmetalocenos,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$ , en los que además de Ca, M puede ser Mg, Sr, Ba, Sm, Eu o Yb.<sup>[18]</sup> En todos ellos, las frecuencias asociadas con la vibración de tensión del enlace CO,  $\nu(\text{CO})$ , eran superiores a la del CO libre ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ), con la excepción del

iterbioceno,  $(C_5Me_5)_2Yb$ , que presenta  $\nu(CO)$  a  $2114\text{ cm}^{-1}$ . Los cálculos de DFT realizados pusieron de manifiesto la inexistencia de retrodonación  $\pi$  desde los orbitales 4f llenos del ión Yb(II), y evidenciaron al mismo tiempo que la estructura computada  $(C_5Me_5)_2Yb(OC)$ , con coordinación del monóxido de carbono a través del oxígeno (Figura 5), Yb-OC, y no del carbono como es habitual, es la única capaz de reproducir el valor experimental antes citado.<sup>[19]</sup>

En este campo de los carbonilos de metallocenos de los elementos *f* se enmarca el estudio del primer carbonilo de uranio, el complejo  $(Me_3SiC_5H_4)_3U(CO)$ , iniciado en 1986<sup>[20]</sup> y culminado, en lo que a la comprensión del enlace entre los fragmentos  $Cp'_3U$  y CO se refiere, en 2009,<sup>[21]</sup> gracias también a la colaboración con Maron y Eisenstein. Como parte de una serie de artículos dedicados al estudio de la química de coordinación de diversos metallocenos de U(III),  $Cp'_3U$ , Brennan, Andersen y Robbins observaron que el compuesto  $(C_5H_4SiMe_3)_3U$  reacciona reversiblemente con CO, tanto en disolución como en estado sólido, permitiendo la formación del primer complejo molecular de uranio y monóxido de carbono, el aducto  $(Me_3SiC_5H_4)_3U(CO)$ , que, no obstante, no pudo aislarse.<sup>[20]</sup> La reacción es muy llamativa y lleva consigo un cambio de color desde verde a bermellón, así como la aparición en el espectro de IR de una banda a  $1969\text{ cm}^{-1}$ , debida a  $\nu(CO)$ .

En años posteriores se caracterizaron otros complejos  $Cp'_3U(CO)$  con diferentes ligandos  $Cp'$ , obteniéndose de este modo el valor de la vibración de tensión del enlace C-O para  $Cp' = C_5H_4(SiMe_3)$ ,  $C_5H_4(CMe_3)$ ,  $C_5H_3(SiMe_3)_2$ ,  $C_5Me_4H$  y  $C_5Me_5$ . En todos los casos  $\nu(CO)$  es menor que para el CO libre y por analogía con los carbonilos de los metales de transición se propuso la existencia de retrodonación  $\pi$  desde los orbitales atómicos  $5f_\pi$  del U(III) a los o.m.  $\pi^*$  del CO. A pesar de que se trata de una hipótesis muy razonable que encontraba apoyo teórico en cálculos de o.m.  $X_\alpha$ -SW realizados para la molécula modelo  $(C_5H_5)_3U(CO)$ , y fue aceptada durante muchos años, el espíritu crítico de Andersen y su conocimiento exhaustivo de la bibliografía, le llevaron a detectar algunas incongruencias, muy en particular la existencia en los complejos  $Cp'_3U(CO)$  de un importante efecto de los sustituyentes de  $Cp'$  en el valor de  $\nu(CO)$ , que no existe en los carbonilos análogos de los metales  $3d-5d$ . Los cálculos computacionales de Eisenstein y Maron desvelaron que en la retrodonación  $\pi$  desde el fragmento  $Cp'_3U$  al carbonilo coordinado, participan orbitales ocupados con simetría  $f_\pi$  y  $d_\pi$  que son enlazantes  $Cp'-U$  y tienen en consecuencia un importante carácter de los orbitales de  $Cp'$ . El nuevo modelo no solo explica el notable efecto de los sustituyentes en la magnitud de  $\nu(CO)$  en los complejos  $5f$  como  $Cp'_3U(CO)$ , en comparación con los semejantes de metales  $3d-5d$ , sino que justifica además que los complejos lantánidos similares,  $Cp'_3M$ , y los actínidos con ligandos cuyos orbitales ocupados de simetría  $\pi$ , M-L, tienen energía inferior a los M- $Cp'$ , no formen carbonilos estables.<sup>[21]</sup>

Probablemente, el área de mayor productividad científica de las estudiadas conjuntamente por Andersen, Eisen-

stein y Maron sea la dedicada a la comprensión de la reactividad de los metallocenos lantánidos frente a los enlaces C-X (X = H, F, Br, etc.) de moléculas pequeñas como  $CH_4$ ,  $C_6H_6$  y algunos de sus derivados. Para diversos metallocenos de cerio, entre ellos el ya mencionado  $Cp'_2CeH$  ( $Cp' = 1,2,4-(CMe_3)_3C_5H_2$ ), los estudios computacionales pusieron de manifiesto la eyección de un grupo metileno  $CH_2$  durante la activación de moléculas  $CH_{4-X}F_X$ ,<sup>[22]</sup> propuesta que encontró apoyo adicional en la caracterización de un carbenoide en la activación análoga de  $CH_3(OMe)$ .<sup>[23]</sup>

Merecen asimismo destacarse los estudios sobre la naturaleza del enlace químico entre el átomo de uranio de diversos uranocenos y grupos oxo e imido.<sup>[24]</sup> La esencial ayuda computacional reveló que el esperado enlace doble entre los átomos de U y O en  $Cp_2UO$  no es tal, sino simple, y hay tres pares de electrones no compartidos en el átomo de oxígeno, que en consecuencia originan un enlace U-O muy polarizado. Por el contrario, la agrupación U-NMe del complejo  $Cp_2UNMe$  comprende componentes  $\sigma$  y  $\pi$  y un par de electrones no compartido sobre el átomo de nitrógeno que, en conjunto, la hacen menos polar. Curiosamente, el enlace simple polar  $U^{(+)} - O^{(-)}$  resultó ser unas  $70\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más fuerte que el doble, aunque menos polarizado,  $U=NMe$ .<sup>[24]</sup>

## ITERBIOCENOS

### PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTUDIOS COMPUTACIONALES

Se ha indicado ya que el decametiliterbioceno es una molécula emblemática en el grupo de Andersen. A su estudio, que incluye el de los aductos que forma con diversas diiminas  $(C_5Me_5)_2Yb(N^{\wedge}N)$ , han contribuido investigadores pre y posdoctorales de varias generaciones, así como colaboradores científicos especialistas en magnetismo y cálculos computacionales, a lo largo de una treintena de años.

Como cabe esperar para un ión Yb(II) de configuración  $4f^{14}$ , los aductos  $(C_5Me_5)_2Yb(S)_2$  (S =  $Et_2O$ , THF, py) son diamagnéticos. En cambio, los complejos análogos  $(C_5Me_5)_2Yb(N^{\wedge}N)$  de 2,2'-bipiridina (bipy) y fenantroliina, son paramagnéticos, no obstante lo cual el valor de  $\mu_{\text{eff}}$  para el derivado de bipy es mayor del esperado para la estructura de Lewis  $(C_5Me_5)_2Yb^{II}(bipy^0)$  e inferior del correspondiente a  $(C_5Me_5)_2Yb^{III}(bipy^-)$ . El complejo fue preparado originalmente por Tilley en 1978,<sup>[1]</sup> pero la descripción de su síntesis y propiedades no se produjo hasta 2002, cuando se dilucidó su extraño comportamiento magnético y el de otros compuestos análogos con distintos ligandos ciclopentadienilo.<sup>[25]</sup> Poco después, C. Booth, colaborador de Andersen en el LBNL, propuso<sup>[26]</sup> que tanto el complejo  $(C_5Me_5)_2Yb(bipy)$  como el ceroceno  $(cot)_2Ce$  (cot = dianión ciclooctatetraeno) tienen un estado electrónico fundamental multiconfiguracional, en el que el elemento lantánido posee valencia intermedia, y que en ellos se manifiesta el denominado *efecto Kondo*, bien conocido en sistemas intermetálicos con electrones *f*. En las presentes moléculas de Yb y Ce resultaría de la correlación de los electrones *f* de valencia del ión lantá-

nido y los del sistema  $\pi$  deslocalizado de los anillos hidrocarbonados.<sup>[26]</sup>

En trabajos posteriores se analizó la influencia en las propiedades magnéticas de distintos sustituyentes en las diferentes posiciones del anillo de bipyridina,<sup>[27,28]</sup> postulándose a las especies químicas en equilibrio como tautómeros de valencia intermedia (entre II y III para el Yb). Las propuestas anteriores encuentran soporte experimental en estudios XANES, medidas de susceptibilidad magnética, datos de difracción de rayos X y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), y están además avaladas por cálculos computacionales de campo autoconsistente multiconfiguracional CASSCF-MP2. Además de los investigadores citados, debe destacarse la importante contribución de M. Walter, G. Nocton, L. Maron, O. Eisenstein, D. Berg, M. Schultz y otros. Para concluir este apartado, querría hacer referencia a un estudio reciente realizado en colaboración con M. Walter y L. Maron sobre los derivados de metilo del decametiliterbioceno  $[(C_5Me_5)_2Yb]_2(\mu-Me)$  y  $[(C_5Me_5)_2Yb]_2(\mu-Me)(Me)$ , así como otros complejos análogos  $Yb_2(II,III)$  e  $Yb_2(III,III)$ , entre ellos el hidruro  $[(C_5Me_5)_2Yb]_2(\mu-H)$ . La estructura electrónica calculada para este hidruro de valencia mixta implica la participación del orbital  $d_z^2$  de uno de los átomos de Yb que conduce a un estado electrónico fundamental doblete, con estructura  $Yb[f^{13}(\alpha)] \cdots H \cdots Yb[f^{13}(\alpha), d^1(\beta)]$ . El citado estudio ilustra, por una parte, la continua progresión de los modelos de enlace para los compuestos organometálicos de los elementos *f* a medida que se perfeccionan los métodos experimentales y computacionales, y por otra, la importante contribución de Andersen y sus colaboradores a estos avances.

## ESTUDIOS DE RMN DE SÓLIDOS TENSOR DEL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO

Una parte significativa de la actividad investigadora de Dick Andersen durante los últimos 20 años se ha desarrollado en colaboración con el grupo de Christophe Copéret en ETH Zurich. En 1999, Dick visitó los laboratorios de Jean-Marie Basset en Lyon con la intención de explorar la preparación de alquilos e hidruros de diversos elementos *d* y *f* implantados en superficies de sílice. De estos contactos preliminares surgió la intensa y provechosa colaboración mantenida con Copéret, que se ha extendido hasta casi el fin de su vida, puesto que los últimos días de trabajo de Andersen transcurrieron en los laboratorios del grupo de Copéret en ETH. Tras una estancia en Zurich de alrededor de una semana, Dick partió de regreso a Berkeley el miércoles 12 de junio. Horas después de su llegada necesitó cuidados médicos hospitalarios, que por desgracia nada pudieron hacer para mantenerlo con vida, falleciendo como se ha dicho, el siguiente domingo, día 16.

A lo largo de los últimos 20 años, Andersen y Copéret mantuvieron frecuentes encuentros para la discusión de sus trabajos en curso sobre activación de los enlaces C-H, creación de centros activos e iniciación de reacciones de

polimerización sobre superficies sólidas, estudio de la estructura electrónica de las moléculas mediante RMN y RPE (Resonancia Paramagnética Electrónica), y otros temas. En fechas más recientes, e incluyendo en la colaboración a Odile Eisenstein, han estudiado el significado del desplazamiento químico en RMN en estado sólido y la información estructural que encierra, así como su importancia en la caracterización de las especies químicas adsorbidas sobre superficies. Los resultados de este estudio, aplicado, por ejemplo, a diversos metalaciclobutanos y a su reactividad, o falta de ella, en reacciones de metátesis de olefinas, son muy relevantes, y permiten relacionar las componentes principales del tensor del desplazamiento químico con los orbitales moleculares frontera, y por tanto con la reactividad química.<sup>[30-34]</sup> Aplicado a otros tipos de compuestos organometálicos, estas investigaciones explican por qué algunos dialquilos metálicos forman con facilidad alquilidenos, y justifican que la inserción de alquenos en alquilos M-R de metales *d<sup>n</sup>* sea isolobular con la metátesis de enlaces sigma, y también con la metátesis de olefinas, y se vea facilitada por el carácter de alquilideno del enlace M-R, haciendo que esta etapa elemental resulte intermedia entre las postuladas en los bien conocidos mecanismos de Cossee-Arlmann y Green-Rooney.

En un artículo con fines didácticos<sup>[35]</sup> se estudia el enlace M-olefina sobre la base del tensor del desplazamiento químico de  $^{13}C$ , y se analizan las componentes  $\sigma$  y  $\pi$  de dicho enlace, definidas por el bien conocido modelo de Dewar-Chatt-Duncanson. No obstante, el estudio pone además de manifiesto la posibilidad de una componente adicional de donación  $\pi$  desde el alqueno al metal, en la que participarían el o.m.  $\sigma$  del alqueno y un orbital *d* vacío de simetría apropiada. Tal interacción sería importante, por ejemplo, en  $(C_5Me_5)_2Ti(C_3H_4)$ , especie para la que puede postularse una estructura de metalaciclopropano que tendría parcial carácter  $\pi$  en los enlaces M-C, el cual explicaría el desapantallamiento de estos átomos de carbono y su capacidad para participar en reacciones de inserción de olefinas (expansión del anillo a metalaciclopentano).<sup>[35]</sup>

## DICK ANDERSEN Y LA ENSEÑANZA UNIVERSITARIA

Dick desarrolló su trabajo docente con la misma intensidad y rigor que el de investigación, consciente de la trascendencia que el buen profesor puede tener en sus alumnos. Aunque su carácter algo reservado, a riesgo de parecer hosco, pudiera despertar ciertos celos, fue siempre abordable para quienes se acercaban a él con el deseo de aprender y discutir sobre química.

Su conocimiento de la química inorgánica y organometálica, y de la bibliografía científica, así presente como histórica, era, como ya se ha dicho, monumental. Su antigua doctoranda Joanne Stewart, refiere que, con frecuencia, su respuesta a una cuestión química determinada era la cita textual del artículo científico correspondiente, incluyendo revista de publicación, año y autor principal.<sup>[36]</sup> Si la consulta se formulaba en su despacho, como alguna vez

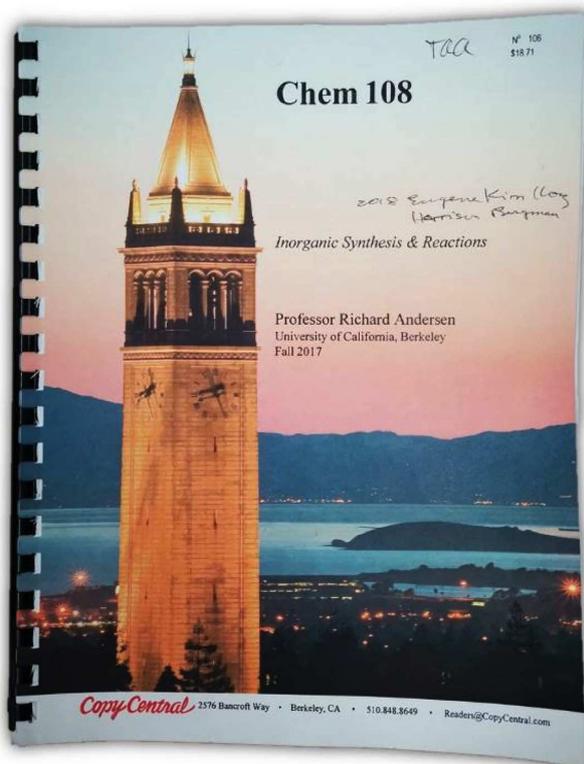


Figura 7. Frontispicio del curso práctico *Chem 108* del Berkeley College of Chemistry, con anotaciones manuscritas de Dick Andersen

hice yo mismo, completaba la respuesta buscando la ficha apropiada en un misterioso fichero que mantenía al día, en perfecto orden. Refiere asimismo Stewart que en sus cursos de posgrado esperaba a sus alumnos en el interior del aula con la pizarra repleta de reacciones, citas y diagramas de orbitales moleculares, y cuando terminaba su discusión, a menudo les espetaba: “You have to have been born knowing the molecular orbital diagram of ferrocene”.<sup>[36]</sup>

Durante los pasados cursos académicos Andersen tuvo a su cargo el curso práctico *Chem 108 Inorganic Synthesis and Reactions* (Figura 7). Diseñado por él mismo, ha sido siempre un curso muy apreciado y valorado por los alumnos, quienes debían completar la información que este manual proporciona consultando la bibliografía adecuada. Está por tanto concebido a modo de introducción a la investigación científica, motivando a los alumnos a organizar su tiempo en el laboratorio, a aprender a trabajar de modo independiente, y a presentar correctamente los resultados obtenidos. Andersen complementaba la parte práctica con dos clases de teoría centradas en las técnicas de caracterización utilizadas, principalmente espectroscopías Vis-UV, IR y RMN, así como propiedades magnéticas.

Dick Andersen fue además un conferenciante impecable, de muy alto nivel, pulcro y brillante, perfecto actor que solía conferenciar completamente ensimismado, absorto en la materia que discutía. La Figura 8B muestra el título de la conferencia científica que había preparado para la

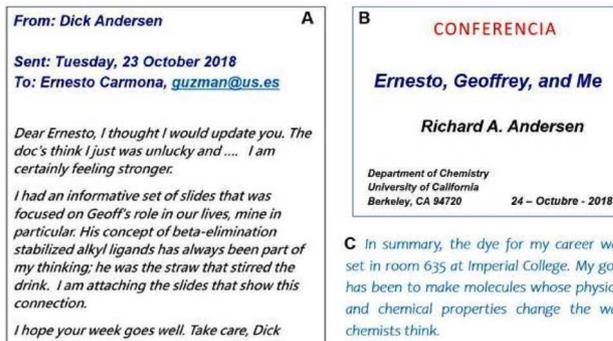


Figura 8. Algunos intercambios de información entre Dick Andersen y el autor de este artículo (A y B), junto con un enunciado definitorio extraído de un breve historial científico de Andersen (C)

reunión que se celebró en Sevilla en octubre de 2018 con motivo de mi 70 cumpleaños, a la que no pudo asistir por razones de salud. Incluye algunos fragmentos del correo electrónico que me envió poco después de su conclusión (A), que dejan ver el orgullo que sentía por su descendencia científica de Wilkinson, asimismo expresado en el efusivo colofón de un breve historial científico que preparó hace algunos años (C).<sup>[3]</sup>

#### LAZOS CIENTÍFICOS Y PERSONALES CON ESPAÑA

Andersen gustó siempre de aprovechar las colaboraciones científicas con investigadores extranjeros a las que le llevó su entusiasmo por la química, para conocer otros países, en especial europeos, y entre ellos principalmente España, Francia, Suiza, y también Alemania y Noruega. En diversas épocas fue *Profesor Visitante* en Sevilla, Lyon, Montpellier y Zurich, así como *Humboldt Professor* en Berlín y Constanza.

Sevilla sirvió de puerta de entrada a España, sobre todo cuando fue en nuestra Universidad *Profesor Visitante Iberdrola de Ciencia y Tecnología* entre 1995 y 1998. Durante este trienio realizó en el Instituto de Investigaciones Químicas y en el Departamento de Química Inorgánica varias estancias de 4-6 semanas de duración, y tuvo una notable contribución a las Tesis Doctorales de M. Mar Conejo Argandoña y Rafael Fernández Laínez. La primera fue defendida en 1999 y contó con Dick Andersen como miembro de la Comisión Evaluadora, puesto que incluía un capítulo sobre metalocenos de U(III) y U(IV), mientras que la segunda, concluida un año después, tuvo como núcleo central el estudio de diversos berilocenos derivados de los ligandos  $C_5Me_4H$  y  $C_5Me_5$ . De este intercambio científico surgieron dos publicaciones, la primera sobre complejos de tipo  $Cp^*_3U(CO)$  y otros similares,<sup>[37]</sup> y la segunda sobre berilocenos y su reactividad frente al isonitrilo  $CNXyl$  ( $Xyl = 2,6-Me_2C_6H_3$ ).<sup>[38]</sup>

Mi amistad con Andersen y la confianza científica que desde la juventud existió entre nosotros, fue siempre de gran ayuda para nuestro grupo. En este artículo dejo constancia de ello y de mi inmensa gratitud a Dick. En este sentido, quiero hacer referencia a su valiosa contribución



**Figura 9.** Rosa Fandós, Dick Andersen, Pilar Terreros y Christophe Copéret en Berkeley en 2012 en una reunión científica conmemorativa del 70 cumpleaños de Andersen. Por cortesía de la profesora Odile Eisenstein, CNRS y Université Montpellier

a la caracterización del dizincoceno ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>, cuya estructura molecular basada en un enlace directo Zn-Zn sin ligandos puente, era inédita entre los centenares de metallocenos entonces conocidos. Aunque esta molécula se caracterizó en nuestro laboratorio con el mayor esmero, resultaba muy difícil descartar una formulación alternativa que incluyera dos ligandos hidruro puente, ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>( $\mu\text{-H}$ )<sub>2</sub>, y existía de hecho un precedente erróneo en un complejo de cobalto formulado inicialmente como ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>, en vez de como el trihidruro ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>( $\mu\text{-H}$ )<sub>3</sub>, que en realidad es. En nuestro caso, el espectro de masas de alta resolución que Andersen obtuvo en Berkeley fue decisivo, al estar de acuerdo con la formulación propuesta con enlace directo Zn-Zn, y no con la supuesta Zn( $\mu\text{-H}$ )<sub>2</sub>Zn.<sup>[39]</sup>

Las estancias de Andersen en Sevilla fueron académicamente muy fructíferas. Impartió varias conferencias en nuestro Centro, participó en un curso de posgrado sobre Química Organometálica en el que discutió la aplicación de la espectroscopía de RMN al análisis de compuestos paramagnéticos, y mantuvo innumerables discusiones científicas con Manuel López Poveda, Juan Cámpora, Pilar Palma y otros colegas, sobre temas de interés común. Realizó además visitas académicas a las Universidades de Castilla-La Mancha (UCLM) y Alcalá de Henares, en las que pronunció sendas conferencias, y también al Instituto de Catálisis del CSIC, en este caso invitado por nuestra compañera Pilar Terreros (Figura 9). En las citadas fechas surgió la relación científica con la UCLM, que se materializó inicialmente en la estancia que Carolina Hernández Labrado realizó en Berkeley entre septiembre y diciembre de 2000, y con posterioridad en la provechosa colaboración mantenida con Rosa Fandós desde entonces hasta nuestros días, a la que me referiré de inmediato. Antes, querría recordar que Andersen participó en dos Reuniones GEQO, primero en 2000 en Valladolid, donde presentó un póster



**Figura 10.** Pilar Palma, Juan Cámpora, Dick Andersen y Agustín Galindo en Valladolid en 2000. Gentileza del profesor Agustín Galindo, Universidad de Sevilla

(Figura 10), y en 2008 en Santiago de Compostela como conferenciante plenario.

Rosa Fandós trabajó con Andersen en Berkeley durante seis meses en 2003 y dos más en 2009, en un proyecto de investigación que se centró en el estudio de la capacidad de coordinación del ligando tetraazamacrocíclico 6,8,15,17-tetrametildibenzotetraaza[14]anuleno, abreviado tmtaaH<sub>2</sub>, y dio como resultado la publicación de tres artículos, dos de ellos casi simultáneos,<sup>[40,41]</sup> y el tercero divulgado en fechas recientes.<sup>[42]</sup> En el primero, de gran interés para Andersen, se investigaron varios complejos de cerio, entre los que destaca el de composición Ce(tmtaa)<sub>2</sub>, formulación que implicaría una estructura electrónica de Ce(IV) con configuración 4f<sub>0</sub>, y en consecuencia comportamiento diamagnético. No obstante, el citado complejo exhibe un paramagnetismo independiente de la temperatura similar al encontrado para el complejo ya mencionado Ce(cot)<sub>2</sub>, que contiene el anión cot<sup>2-</sup> derivado del ciclooctatetraeno y posee estructura electrónica multiconfiguracional. Los otros artículos describen la formación de complejos de Rh(I) e Ir(I) de tipo M(tmtaaH)(L<sub>2</sub>), con L<sub>2</sub>= 1,5-ciclooctadieno, o 2CO, para los que se estudia su reactividad frente a los electrófilos Me<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> y Li<sup>+</sup>. Estas investigaciones se completan con la síntesis selectiva de complejos bimetalicos, que incluyen especies homonucleares como M<sub>2</sub>(tmtaa)(CO)<sub>4</sub>, y heteronucleares como RhIr(tmtaa)(CO)<sub>4</sub>, entre otras.<sup>[41,42]</sup>

Nuestro país, sus gentes y hábitos, atrajeron siempre a Dick Andersen. En la comida, la tortilla de patatas, las verduras, y sobre todo el pan, el aceite de oliva, las salsas, los mariscos y el pescado. En la bebida, la cerveza y el vino tinto, y de nuestra cultura, Goya, Picasso, el Museo del Prado y el Reina Sofía, y también el arte flamenco. Durante los últimos 15-20 años, Andersen visitó Sevilla de forma regular, con frecuencia al menos bianual, y en muchos de estos viajes aprovechaba para pasar unos días en Madrid o en Toledo, en este último caso preparando con Rosa Fandós algún artículo científico. Como curiosidad, siempre programaba sus viajes en miércoles, que consideraba el

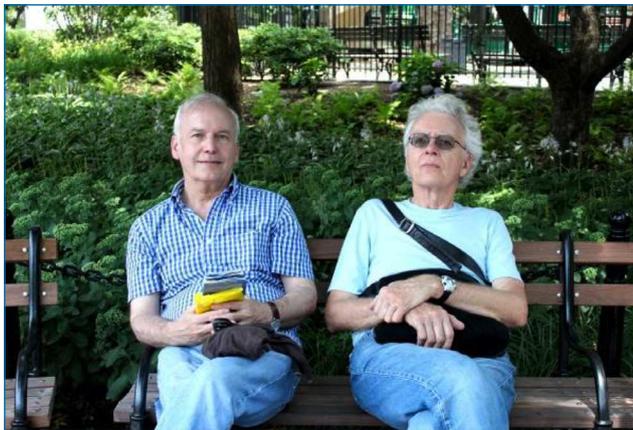


Figura 11. Fotografía tomada en Central Park, Nueva York, en 2011 (propiedad del autor de este artículo)

día más tranquilo de la semana por la casi equidistancia con los fines de semana anterior y posterior. Le entusiasmaba el flamenco, sobre todo el baile y la guitarra. Leía *The New York Times* de modo habitual y se interesaba por las noticias sobre Europa, y entre ellas las de España, y analizaba además con predilección las críticas de los espectáculos flamencos que acontecían en Nueva York, para asistir a ellos posteriormente si llegaban a repetirse en San Francisco. Los años de Bienal de Flamenco en Sevilla, al hacerse público el programa oficial yo lo convertía en documento pdf y se lo enviaba, junto con una selección previa propia. Ésta incluía dos o tres largos fines de semana (jueves a martes) que ofrecían al menos otros tantos espectáculos descolantes, y Dick hacía la selección final, condicionándola a sus enseñanzas del curso *Chem 108* antes aludido. En Sevilla hemos disfrutado juntos del baile de Antonio Canales y, sobre todo, del de Farruquito, su gran ídolo flamenco, así como de la guitarra de Tomatito y de las actuaciones de otros muchos artistas. También hemos hecho alguna excursión a Sanlúcar de Barrameda para comer en Bajo Guía y deleitarnos con sus pescados e insuperables langostinos.

A título anecdótico, recuerdo con nitidez esperar en no pocas ocasiones la llegada en AVE de Dick en la plataforma elevada de Santa Justa, en la que desembocan las escaleras mecánicas procedentes de los andenes, hasta distinguir en la distancia su inconfundible silueta, portando una sencilla bolsa de viaje de reducidas dimensiones, con su escaso, siempre reducido, equipaje, y otra de tela, colgada en bandolera, aún más sencilla, si cabe, que la anterior, con lectura, documentos de viaje y de trabajo. Ni por asomo un dispositivo electrónico, algo que sería herético para Dick, no ya un teléfono móvil (Dick y yo debíamos ser los dos únicos químicos organometálicos del mundo carentes de este artilugio), sino ni siquiera un sencillo reproductor de música. En este sentido, cuando en 2011 fuimos a *New York* a visitar a nuestro común amigo Roberto Sánchez Delgado (Figura 11) aproveché para comprar un *iPod*. No solo no quiso acompañarme a

la tienda de *Apple* sino que reprochó mi libertinaje electrónico y me amenazó con la pérdida de su estima.

## EPÍLOGO

Es un hecho evidente que las contribuciones científicas de Dick Andersen han tenido un impacto considerable en la química inorgánica y organometálica de los metales de transición y de los elementos lantánidos y actínidos. Son testigo de ello las numerosas y relevantes aportaciones que hizo sobre las características de una amplia variedad de compuestos, entre los que se incluyen hidruros, alquilos, amiduros, carbonilos, metalocenos, etc., la ilustre escuela que creó, de la que son parte destacados investigadores estadounidenses y de otros países, y la excelencia de las colaboraciones que mantuvo con prestigiosos científicos de todo el mundo.

Junto con su rectitud y honradez, el rasgo más distintivo de su personalidad fue su incontenible pasión por la química, ciencia a la que se entregó en cuerpo y alma, y a la que dedicó gran parte de su vida con tanto entusiasmo como generosidad. A estos atributos Dick acompañaba un profundo juicio crítico, muy altas cotas de creatividad y originalidad, y una superlativa memoria. Con él se va una parte importante de la química inorgánica moderna, y muchos de nosotros perdemos además a un querido y leal amigo, de quien guardaremos un entrañable e imperecedero recuerdo.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los profesores Jennifer C. Green, Malcolm L. H. Green, Odile Eisenstein, Peter G. Edwards, Christophe Copéret, Marc Walter y Rosa Fandós, la valiosa información proporcionada para la elaboración de este artículo. Deseo, asimismo, mostrar mi gratitud a los profesores Gerard Parkin, Odile Eisenstein y Agustín Galindo, por la autorización para incluir fotografías de su propiedad (para mayor detalle véase el pie de las figuras).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Arnold, T. D. Tilley, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 12131-12132 (editorial).
- [2] R. A. Andersen, E. Carmona-Guzmán, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2204-2211.
- [3] M. L. H. Green, comunicación personal.
- [4] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1507-1509.
- [5] G. S. Girolami, V. V. Mainz, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2041-2042.
- [6] P. G. Edwards, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7792-7794.
- [7] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3725-3727.

- [8] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999-3003.
- [9] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5855-5856.
- [10] H. W. Turner, S. J. Simpson, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2782.
- [11] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7728-7729.
- [12] E. L. Werkema, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2529-2541.
- [13] J. C. Green, M. Payne, E. A. Seddon, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 887-892.
- [14] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, J. C. Green, D. Hohl, N. Rösch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 405-407.
- [15] R. A. Andersen, K. Faegri Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782-1786.
- [16] O. Eisenstein, comunicación personal.
- [17] P. Selg, H. H. Brintzinger, R. A. Andersen, I. T. Horváth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 791-793.
- [18] P. Selg, H. H. Brintzinger, M. Schultz, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3100-3107.
- [19] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5614-5615.
- [20] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335-336.
- [21] L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3629-3635.
- [22] E. L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7781-7795.
- [23] E. L. Werkema, R. A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3173-3185.
- [24] N. Barros, D. Maynau, L. Maron, O. Eisenstein, G. Zi, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5059-5065.
- [25] M. Schultz, J. M. Boncella, D. J. Berg, T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2002**, *21*, 460-472.
- [26] C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 267202.
- [27] C. H. Booth, D. Kazhdan, E. L. Werkema, M. D. Walter, W. W. Lukens, E. D. Bauer, Y.-J. Hu, L. Maron, O. Eisenstein, M. Head-Gordon, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17537-17549.
- [28] G. Nocton, C. H. Booth, L. Maron, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2013**, *32*, 5305-5312.
- [29] M. D. Walter, P. T. Matsunaga, C. J. Burns, L. Maron, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4564-4578.
- [30] C. P. Gordon, K. Yamamoto, W.-C. Liao, F. Allouche, R. A. Andersen, C. Copéret, C. Raynaud, O. Eisenstein, *ACS Central Science*, **2017**, *3*, 759-768.
- [31] C. P. Gordon, K. Yamamoto, K. Searles, S. Shirase, R. A. Andersen, O. Eisenstein, C. Copéret, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 1912-1918.
- [32] C. P. Gordon, S. Shirase, K. Yamamoto, R. A. Andersen, O. Eisenstein, C. Copéret, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2018**, *115*, E5867-E5876.
- [33] C. P. Gordon, D. B. Culver, M. P. Conley, O. Eisenstein, R. A. Andersen, C. Copéret, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 648-656.
- [34] C. P. Gordon, C. Raynaud, R. A. Andersen, C. Copéret, O. Eisenstein, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2278-2289.
- [35] C. P. Gordon, R. A. Andersen, C. Copéret, *Helv. Chim. Acta*, **2019**, *102*, e1900151.
- [36] J. L. Stewart, A. K. Bentley, A. R. Johnson, C. Nataro, B. A. Reisner, L. A. Watson, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 13755-13760.
- [37] M. M. Conejo, J. S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J. G. Brennan, S. M. Beshouri, R. A. Andersen, R. D. Rogers, S. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000-3009.
- [38] M. M. Conejo, R. Fernández, E. Carmona, R. A. Andersen, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4462-4471.
- [39] A. Gírrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693-703.
- [40] M. D. Walter, R. Fandos, R. A. Andersen, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1065-1070.
- [41] R. Fandos, M. D. Walter, D. Kazhdan, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3678-3687.
- [42] R. Fandos, S. S. Rozenel, R. A. Andersen, *Polyhedron*, **2017**, *137*, 17-23.