

Renovación de la Junta de Gobierno de la RSEQ

El pasado 31 de enero de 2012, durante la celebración de la Junta General Extraordinaria, tuvo lugar el escrutinio de votos para la renovación parcial de la Junta de Gobierno de la RSEQ. La única candidatura presentada contó con 588 votos, por lo que quedó aprobada la siguiente composición de la Junta de Gobierno, que integra a los miembros de la candidatura presentada junto con los miembros cuya dedicación continúa en vigor: Jesús Jiménez Barbero (Presidente), Pilar Goya Laza (Vicepresidenta), Agustí Lledós Falcó (Vicepresidente), Pedro J. Pérez Romero (Secretario General), Paloma Yáñez-Sedeño Orive (Tesorera), Bernardo Herradón García (Editor General), Valentín García Baonza (Vocal), Pilar Gómez Sal (Vocal), Miguel Ángel Miranda Alonso (Vocal), Emilia Iglesias Jiménez (Vocal), Sonsoles Martín Santamaría (Vocal) y Mariona Sodupe i Roure (Vocal). La Junta también incluye a los Presidentes de los Grupos Especializados y Secciones Territoriales, junto con los representantes de ANQUE, Carlos Negro Álvarez, y RSEF, Bianchi Méndez Martín.

Se agradeció expresamente la dedicación y los servicios prestados por los miembros salientes de la anterior Junta de Gobierno: Nazario Martín León (Presidente), Miquel Pericás Brondo (Vicepresidente), Jesús Jiménez Barbero (Secretario General), Manuel Yáñez Montero (Editor General), Ana Carmen Albéniz Jiménez (Vocal), Miguel Ángel Sierra Rodríguez (Vocal), Ángeles Monge Bravo (Vocal) y José Manuel Pingarrón Carrazón (Vocal).



El Presidente saliente, Nazario Martín León, recoge de manos del Presidente entrante, Jesús Jiménez Barbero, el obsequio con el que la RSEQ agradece su destacada labor al frente de la misma.

Durante la celebración de la Junta General Ordinaria, que tuvo lugar a continuación, el Presidente cedió la palabra al Presidente saliente, Dr. Nazario Martín León, que hizo una amena presentación, a modo de balance, de los últimos seis años de la RSEQ (periodo 2006-2011), en la que agradeció muy efusivamente a todos los miembros de la Junta saliente, así como al personal de la RSEQ, el excelente trabajo realizado durante esta etapa. Finalizada su intervención, el Presidente le hizo entrega de un obsequio en nombre de la RSEQ, reiterando el agradecimiento de todos por la labor desarrollada en estos seis años.

Comité Editorial *Anales* de Química

Acto de entrega de la primera Edición de los Premios GEPRONAT 2011 concedidos por el Grupo Especializado de Química de Productos Naturales de la RSEQ

Siguiendo las indicaciones de la Junta de Gobierno de 24 de septiembre de 2009, en abril de 2011 se convoca la Primera Edición de los Premios GEPRONAT 2011, concedidos por el Grupo Especializado de Química de Productos Naturales de la RSEQ. Estos premios nacen con el objetivo firme de apoyar y promover la investigación científica de calidad en el área de productos naturales, así como premiar la labor científica individual de sus investigadores que por su trayectoria científica de excelencia hayan destacado en la investigación en algunas de las facetas de la química y de la transferencia de tecnología al sector industrial en química de productos naturales. Asimismo se consideró la oportunidad de premiar a jóvenes investigadores que destacasen por su labor científica en España o en estancias en centros internacionales de investigación.

El pasado noviembre la comisión encargada de evaluar a los candidatos hacía pública la concesión de los premios, en sus tres categorías, y el día 3 de febrero de 2012, en Madrid, en el Instituto de Ciencias Agrarias

del CSIC, tuvo lugar el acto de entrega de premios a los galardonados.

El acto contó con la presencia del Excmo. Magfco. Sr. Rector de la Universidad de la Laguna, D. Eduardo Doménech Martínez; el director del Instituto Universitario de Bio-Orgánica "Antonio González" de Tenerife, D. Manuel Norte Martín; el director del departamento de química farmacéutica de la Universidad de Salamanca; D. Arturo San Feliciano Martín; la directora del Instituto de Ciencias Agrarias (ICA, CSIC, Madrid), Dña. M. Teresa García González y el secretario y presidente del grupo especializado D. Javier Fernández Castro y D. Isidro González Collado, respectivamente.

Tras la apertura del acto por parte del Sr. Presidente del grupo especializado, el secretario del grupo hizo una semblanza de los premios GEPRONAT 2011, resaltando que en esta primera edición, además de los galardonados en las respectivas áreas, se rendía homenaje a dos de los profesores e investigadores que pusieron las bases de la química de productos naturales en España, pasan-



Medalla del Premio de Investigación 2011 del Grupo Especializado de Química de Productos Naturales de la RSEQ.

do a continuación a dar lectura al acta de los premios y anunciar los galardonados en esta primera edición GEPRONAT 2011.

Los premios honoríficos en reconocimiento a sus aportaciones al desarrollo de la investigación científica en el área de productos naturales en España, a título póstumo, se entregaron a los familiares de los Profs. Drs. D. Antonio González González, Universidad de La Laguna y D. Joaquín de Pascual Teresa, Universidad de Salamanca, presentando sus respectivas ilustres trayectorias científicas y académicas los Profesores Gutiérrez Ravelo, Universidad de La Laguna y San Feliciano Martín de la Universidad de Salamanca.

La directora del Instituto de investigaciones Agrarias hizo la entrega del galardón al investigador novel que en esta primera edición recayó en el Dr. D. Jesús Fernández Arteaga de la Universidad de Huelva, siendo presentado por el Dr. José María Miguel del Corral de la Universidad de Salamanca.

El **Dr. D. Jesús Fernández Arteaga**, Profesor Contratado Doctor, en la Universidad de Huelva es licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Granada (1997-2002) y premio Extraordinario de Licenciatura con reconocimiento oficial al expediente número uno de su promoción. En julio de 2006 alcanzó el grado de Doctor, bajo la dirección del Profesor D. Alejandro Fernández Barrero en el Departamento de Química Orgánica, Universidad de Granada, con mención de doctorado europeo y la máxima calificación de sobresaliente cum laude por unanimidad. Ha realizado estancias predoctorales en la Universidad de Salamanca, y en el Instituto de Química de los Productos Naturales (ICSN, CNRS, Francia).

Durante su etapa postdoctoral fue contratado como ingeniero de investigación, desarrollando la síntesis total de diversos productos naturales con potente actividad biológica como derivados de ácido galbánico e iridal, en el Instituto de Química de los Productos Naturales (ICSN, CNRS, Francia). En marzo de 2008 realizó una segunda etapa postdoctoral en la Universidad de Huelva centrándose en el campo de la biotecnología de hongos y bacterias para la obtención de Productos Naturales de interés en la industria agroalimentaria y el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas basadas en el empleo de compuestos de Ti y otros metales de transición.

Como consecuencia de su carrera investigadora, desarrollada en los últimos 12 años, el Dr. Fernández ha participado en 7 Proyectos de Investigación, lo que se ha traducido en de más de 25 publicaciones en revistas internacionales de reconocido prestigio. Ha dirigido una Tesis Doctoral y ha publicado un total de 4 libros, tres de ellos de carácter docente, y 5 capítulos de libro.

A continuación el Dr. D. Andrés Parra de la Universidad de Granada hizo un resumen de los méritos y trayectoria científica del galardonado con el premio a la transferencia tecnológica al sector industrial, Prof. Dr. D. Andrés García Granados y López del Hierro de la Universidad de Granada.

El **Prof. Dr. D. Andrés García-Granados**, catedrático de la Universidad de Granada desde 1993, tiene una dilatada trayectoria académica y científica fruto de la cual son los más de 120 artículos en revistas científicas internacionales de gran prestigio, así como más de 18 patentes, la mitad de ellas licenciadas a empresas. La investigación del Dr. García Granados se ha centrado en los últimos 10 años en la investigación aplicada, orientada al aprovechamiento de productos de alto valor añadido contenidos en subproductos agrícolas e industriales del sector olivareo, y por otro, a diversas iniciativas técnico-empresariales en un sector emergente de edulcorantes naturales de alta intensidad y cero calorías. En el año 1994 se solicitaron dos patentes denominadas: “*Aprovechamiento de las ramas y hojas de olivo y pedúnculos y alpechín de aceituna para la obtención de manitol y productos derivados*” (P-9300490), y “*Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir del alpeorujo procedente del procesado de aceituna según el procedimiento en dos fases*” (P-9300945). Estas dos patentes fueron el origen de la creación de una empresa (MANINVEST S.L.) destinada a la explotación de las mismas. Dos años después, tras la extensión de otras patentes del grupo al ámbito mundial (PCT W09804331, US006037492A, HEI-10-508532 y otras), funda la Empresa de Base Tecnológica BIOMASLINIC S.L., que absorbió a la anteriormente mencionada MANINVEST S.L. En la actualidad BIOMASLINIC S.L. ha instalado una factoría capaz de producir un máximo de 15.000 kg/año de ácido maslínico y 2.500 kg/año de hidroxitirosol.

En el año 2010 el profesor Andrés García-Granados ha sido también el promotor de otra Empresa de Base



Fotografía de algunos de los participantes en el Acto de entrega de la primera Edición de los Premios GEPRONAT del Grupo Especializado de Química de Productos Naturales de la RSEQ. En la primera fila, de izquierda a derecha los galardonados: Andrés García-Granados, Joan Bosch Cartes y Jesús Fernández Arteaga.

Tecnológica (EBT) denominada STEVIGRAN S.L., destinada a la explotación industrial integral de edulcorantes naturales de alta intensidad y cero calorías procedentes de la Stevia rebaudiana Bertoni. En esta EBT están también implicados grupos de investigación en el campo de la Fisiología Vegetal. El profesor Andrés García-Granados es el responsable del desarrollo de los procesos químicos industriales, y ha puesto a punto un procedimiento de extracción selectiva de steviósidos, patentado también por la Universidad de Granada, y todo un proceso de depuración industrial de extractos.

Por último, el premio a la excelencia en investigación recayó en Prof. Dr. D. Joan Bosch Cartes de la Universidad de Barcelona, haciendo la presentación de sus méritos científicos y académicos la Dra. Mercedes Amat.

El **Prof. Dr. D. Joan Bosch Cartes** inició su carrera académica en 1975, como Profesor Agregado de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona. En 1981 accedió a Catedrático y se trasladó a la Facultad de Farmacia de la Universidad de Valencia, volviendo un año más tarde a la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona, en la que ha permanecido hasta la actualidad. Ha sido Vicedecano de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona desde 1983 a 1986, Decano de la misma Facultad desde 1986 a 1992, director del Departamento de Farmacología y Química Terapéutica desde 1992 a 1998, y desde entonces es Coordinador de la Sección Departamental de Química Orgánica de este Departamento.

En reconocimiento a su trayectoria científica, en el año 2002 el Dr. Joan Bosch fue galardonado por la Generalitat de Catalunya con la prestigiosa “*Distinción*

para la Promoción de la Investigación Universitaria”. En el año 2007 la revista ARKIVOC le dedicó un número conmemorativo con motivo de su 60 cumpleaños en reconocimiento de su contribución a la ciencia a través de sus logros en síntesis orgánica.

La actividad investigadora de Joan Bosch se ha centrado en la síntesis orgánica, en particular en la síntesis de alcaloides y otros compuestos nitrogenados bioactivos. Su trayectoria científica se inició con estudios acerca de la síntesis de analgésicos relacionados con los benzomorfanos, prestando especial atención al desarrollo de síntesis biomiméticas, basadas en estrategias que reproducen las etapas clave de la biosíntesis de alcaloides. Recientemente ha explorado el potencial de las lactamas bicíclicas con estructura de oxazolopiperidona como sintones quirales para la síntesis enantioselectiva de alcaloides y compuestos bioactivos que contienen una unidad de piperidina. Estos estudios han permitido establecer una metodología general y extraordinariamente versátil para la síntesis de compuestos piperidínicos enantiopuros con prácticamente cualquier tipo de sustitución.

Su trayectoria científica se puede resumir en sus más de 280 artículos científicos, la mayoría de los cuales en las más prestigiosas revistas del campo de la química, con un índice *h* de 30. Joan Bosch ha dirigido 36 Tesis Doctorales y tiene en su haber más de 80 patentes, fruto de su extensa colaboración con empresas del ámbito químico-farmacéutico.

El acto se cerró con la intervención del Rector de la Universidad de La Laguna y del Presidente del grupo especializado.

Remitido por: **Isidro González Collado**
Presidente del Grupo Especializado Química de Productos Naturales

Acto de entrega de la II Edición de los Premios Julián Sanz del Río

El pasado 1 de diciembre tuvo lugar en la sede del Instituto Cervantes de Berlín la entrega de la “II Edición de los Premios Julián Sanz del Río para jóvenes investigadores españoles y alemanes”. Se trata de un premio convocado por la Fundación Universidad.es, conjuntamente con el Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD).

El premio Julián Sanz del Río tiene como objetivo principal incentivar la cooperación científica, humanística y cultural entre España y Alemania, y pretende reconocer la labor de jóvenes talentos que se hayan dedicado profesionalmente al otro país, contribuyendo de esta forma al entendimiento mutuo.

La primera convocatoria de este premio estuvo dedicada a las Ciencias Sociales y Jurídicas. En esta ocasión, ha estado dedicada a temas relacionados con el área de conocimiento de las Ciencias Naturales y los premiados han sido Israel Fernández, de la Universidad Complutense de Madrid, y André Eckardt, del Instituto Max Planck, en Dresde.

Israel Fernández López nació en Madrid en 1977. Realizó su tesis doctoral en la Universidad Complutense de Madrid bajo la supervisión del Profesor Miguel Ángel Sierra, obteniendo el título de Doctor en Ciencias Químicas con Premio Extraordinario en el año 2005, año en el que también recibió el Premio a la Mejor Tesis Doctoral en Química que otorga la Sección Territorial de la RSEQ de Madrid y el Premio de Investigación Básica Lilly para alumnos de doctorado, por su trabajo basado en el estudio de nuevos procesos térmicos y fotoquímicos de complejos metal-carbeno de tipo Fischer, tanto desde un punto de vista experimental como computacional. En abril de 2005 se incorporó al grupo del Profesor Gernot Frenking en la Philipps-Universität Marburg en Alemania, donde desarrolló nuevos métodos computacionales para el estudio de la conjugación y aromaticidad en sistemas orgánicos y organometálicos. Desde enero de 2008 trabaja como investigador Ramón y Cajal en la Universidad



El Dr. Israel Fernández López en el Acto de entrega de la II Edición de los Premios Julián Sanz del Río.

Complutense de Madrid. Sus líneas de investigación actuales se centran en el estudio computacional de la situación de enlace y mecanismos de reacción de compuestos orgánicos y organometálicos. El Dr. Fernández López recibió en 2009 el Premio a Investigadores Noveles de la RSEQ.

En la ceremonia de entrega del premio Julián Sanz del Río, que tiene una dotación de 5.000 euros y concede una beca de investigación para una estancia de un mes en España para el premiado alemán y la misma dotación y una estancia de investigación en Alemania para el premiado español, la Fundación Universidad.es estuvo representada por Juan José Moreno Navarro, Director General de Política Universitaria y miembro del patronato de la Fundación.

Fuente original: **Fundación Universidad.es**

Fallo del Premio Especial “Marie Curie” al mejor trabajo de investigación nacional en Química dentro del X Certamen Nacional Arquímedes de Introducción a la Investigación Científica

El Certamen Nacional Arquímedes se celebra todos los años y tiene como objetivo fomentar el espíritu investigador de los jóvenes estudiantes universitarios mediante la concesión de premios a sus trabajos de investigación. En la fase final de este certamen, que se ha celebrado este año en el campus de Palencia de la Universidad de Valladolid entre los días 21 y 24 de noviembre, se han entregado 25 premios con una dotación económica de 164.000 euros en total. La Universidad Complutense ha recibido el mayor número de premios Arquímedes de investigación científica joven: el Primer Premio en Ciencias Experimentales, Exactas y Ambientales concedido a Juan Margalef Bentabol por su tra-

bajo “*Problemas inversos de ciclos límite en sistemas polinómicos planos*”, otros 3 accésit de 2.000 euros y la propia universidad ha recibido el Premio Especial de 30.000 euros por ser la institución con mayor número de trabajos seleccionados para la fase final de este certamen.

Sergio Sánchez Muñoz, alumno de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC) que presentó el trabajo de investigación “*Aplicaciones antitumorales de nuevos materiales mesoestructurados funcionalizados con ácido betulínico*” tutelado por los doctores Santiago Gómez Ruiz y Damián Pérez Quintanilla del Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y



Sergio Sánchez con sus tutores, Santiago Gómez y Damián Pérez, e Isabel Sierra, Directora del Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos.

Tecnología, ha resultado ganador del Premio especial “*Marie Curie*” al mejor trabajo de investigación nacional realizado en la especialidad de Química o Tecnologías Químicas dentro

del X Certamen Universitario Arquímedes de Introducción a la Investigación Científica.

En la fase final de selección, Sergio Sánchez presentó su trabajo de investigación, realizado en el Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la URJC, que describe la preparación de nuevos materiales mesoestructurados funcionalizados con ácido betulínico, producto natural con propiedades anticancerosas que podrían ser útiles para el tratamiento in situ de tumores óseos tras la extirpación quirúrgica de los mismos.

Este trabajo fue valorado muy positivamente por el jurado del certamen concediéndole el Premio Especial “*Marie Curie*”, el cual tiene un alto valor simbólico al ser el 2011 el Año Internacional de la Química, además de una importante dotación económica de 6.000 euros para Sergio Sánchez y otros 3.000 euros para sus tutores.

Remitido por: **Santiago Gómez Ruiz**
Delegado español de la *European Young Chemists' Network*

XVIII Conferencia Félix Serratosa (Tarragona, 16-17 de enero de 2012)

Los pasados 16 y 17 de enero de 2012 tuvo lugar la XVIII conferencia Félix Serratosa. Este evento, una de las pocas series de conferencias que se celebran en España con periodicidad anual, honra la memoria del Profesor Félix Serratosa, introductor en España de los principios del diseño racional en síntesis orgánica y maestro de generaciones de químicos españoles entre las décadas de los sesenta y los noventa en el pasado siglo. Félix Serratosa desarrolló su actividad investigadora en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas e impartió docencia en las Universidades de Barcelona y Autónoma de Barcelona. Estas instituciones, a las que se ha sumado desde 2012 el Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ), vienen organizando de forma rotatoria la Conferencia Serratosa.

Este año, el evento central tuvo lugar en el ICIQ y el evento satélite en la Universidad de Barcelona. El conferenciante principal fue el Profesor Stephen L. Buchwald, del Massachusetts Institute of Technology, que impartió las conferencias “*Palladium-Catalyzed Carbon-Nitrogen Coupling Reactions*” y “*Palladium-Catalyzed Carbon-Halogen Bond Forming Reactions*”. El conferenciante invitado fue el Prof. Josep Bonjoch, de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona, que impartió una conferencia



El Profesor Bonjoch durante su conferencia en el ICIQ.

sobre “*Total Synthesis of Natural Products Using Target-Oriented Organocatalysis*”.

Ambos eventos contaron con la nutrida asistencia de un muy participativo público. La conferencia ha contado con el patrocinio de la RSEQ y la Sociedad Catalana de Química, y con el apoyo económico de Laboratorios Esteve, Laboratorios Almirall y el Institut d'Estudis Catalans.

Remitido por: **Miquel A. Pericàs**
Instituto Catalán de Investigación Química



<http://www.geqo.es/>

Webs de uso docente

La enseñanza de contenidos relacionados con la estructura química plantea algunas dificultades que todo profesor de Química habrá podido constatar.

Jmol es un visor de estructuras compatible con cualquier tipo de plataforma. Para su utilización no es preciso instalar ningún programa, tan solo descargar los Applets de Java disponibles en la red de forma gratuita. Jmol permite la representación, con gran fidelidad, de cualquier tipo de estructura partiendo de los datos estructurales de la misma disponibles en las bases de datos correspondientes.

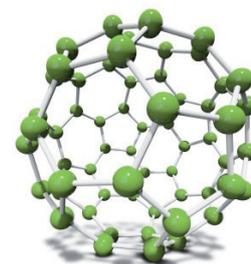
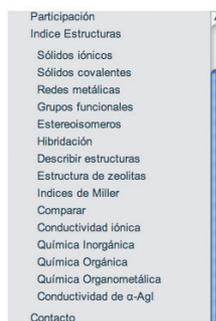
El proyecto Química en 3D iniciado en la Universidad de Valencia ha llevado a cabo la creación de una página web, www.uv.es/quimicajmol/quimica3D/index.html. En ella se incorporan estructuras de diversos tipos que se visualizan usando Jmol. Estos materiales están accesibles en la web y pueden utilizarse por los profesores en clases presenciales o como material de trabajo por los alumnos.

Los contenidos se han orientado fundamentalmente a las necesidades de los primeros cursos, en los que los alumnos tienen mayor dificultad para visualizar estructuras. Igualmente se han utilizado diferentes formas de presentación para explorar la efectividad de las mismas. Algunas de las estructuras se describen partiendo de los fragmentos más elementales de las mismas, celda unidad, cadenas, acoplamiento de las cadenas etc. Se pueden representar de forma simultánea dos o más estructuras, que podrán ser reorientadas de manera independiente. En el caso de estructuras complejas se ha ensayado una presentación detallada de las mismas partiendo de elementos sencillos.

La página pretende ser un germen para la incorporación de otros materiales de manera que cubran de forma más efectiva las necesidades docentes en esta materia. Como todo primer trabajo, esta web es claramente mejorable. Por ello



Visualización de estructuras en Jmol



Proyecto Química en 3D iniciado en la Universidad de Valencia con el visor de estructuras Jmol.

está abierta a la participación de otros docentes, participación que agradecemos de antemano, y que ayudará a completarla haciéndola de este modo más útil.

Queremos anunciar igualmente una nueva web, actualmente en desarrollo, realizada en colaboración con el Prof. Gabino Carriedo de la Universidad de Oviedo, y dedicada específicamente a Mecanismos de Reacción en Química Inorgánica.

<https://www.uv.es/quimicajmol/visualizaciones/index.html>

Para cualquier comentario sobre los contenidos de estas dos páginas web, contactar vía quimicajmol@uv.es.

Remitido por: **Pascual Lahuerta Peña**
Departamento de Química Inorgánica, Universitat de Valencia

MECANISMOS DE REACCIÓN EN QUÍMICA INORGÁNICA

	PRESENTACIÓN	REACCIONES	CONTACTO
Reacciones de adición		Mecanismo disociativo	Ejemplos
Reacciones de sustitución		Este mecanismo se caracteriza por la formación de un intermedio de reacción donde el centro E tiene un enlace menos (menor índice de coordinación). Ello supone que el paso que controla la velocidad del proceso es la rotura de un enlace. Por ello, la velocidad de reacción será de primer orden $v = k[E]X$ y la entropía de activación positiva. Es frecuente en centros octaédricos, poco frecuente en tetraédricos y apenas hay ejemplos en plano-cuadrados.	$E \cdot X + Y \leftrightarrow E \cdot Y + X$ $BF_3 \cdot PR_3 + NH_3 \leftrightarrow BF_3 \cdot NH_3 + PR_3$ $T-4-EXABC + Y \leftrightarrow EYABC + X$ $Oc-6-EXA_6 + Y \leftrightarrow EYXA_6 + X$
Mecanismo disociativo			
Mecanismo asociativo			
Mecanismo de intercambio			
Reacciones de doble sustitución o intercambio			
Reacciones de reagrupamiento o isomerización			
Reacciones de transferencia de protones			
Reacciones de transferencia de electrones			

Web dedicada a Mecanismos de Reacción en Química Inorgánica.

In Memoriam

Francisco Amat Guerri (1939-2011)



Francisco Amat Guerri.

El 18 de noviembre del 2011 falleció en Madrid, a los 72 años, el Dr. Amat Guerri, Profesor de Investigación “*ad Honorem*” del CSIC, dos meses después del diagnóstico de un implacable proceso tumoral. El Dr. Amat había nacido en Almería y se licenció en Ciencias Químicas con Premio Extraordinario en 1962, en la Universidad Complutense de Madrid. En 1965 obtuvo el título de doctor en dicha universidad, también con Premio Extraordinario, bajo la dirección del Prof. M. Lora Tamayo. Ese mismo año se incorporó al Instituto de Lipoquímica y Productos Lácteos del CSIC en Madrid, en el que realizó importantes estudios sobre reacciones de transesterificación. Pocos años más tarde se trasladó al Instituto de Química Orgánica General del CSIC, en el que ha discurrido su fructífera vida profesional. Su incorporación al IQOG marca el inicio de su investigación en Fotoquímica, en estrecha colaboración con el Dr. R. Martínez Utrilla, otro de los pioneros españoles de la especialidad. En esta primera etapa ambos inves-

tigadores estudiaron problemas típicamente fotoquímicos, como la fotooxidación de indoles y reacciones de fotiosomerización y fotosensibilización, en este último caso en colaboración con el Dr. R. Sastre. A partir de la prematura desaparición del Dr. Utrilla, el Dr. Amat orientó su investigación al diseño y síntesis de nuevos tipos de materiales luminiscentes, en estrecha colaboración con varios grupos de investigadores interesados en espectroscopía y fotofísica fundamental, desarrollo de láseres y materiales fotónicos, sondas moleculares, fármacos anticancerosos y antiparasitarios, etc. Además, mantuvo siempre su interés inicial por la fotoquímica mecanística, a través de una dilatada y productiva colaboración con el Prof. N. A. García, de la Universidad de Río Cuarto (Argentina), sobre la fotodegradación de contaminantes ambientales. Su extenso y profundo conocimiento de la fotoquímica se reflejó también en la formación de un numeroso grupo de doctorandos y en una fecunda actividad docente, asociado a las universidades Complutense de Madrid y de Alcalá de Henares. Los fines de semana el Dr. Amat se transmutaba en el montañero Paco y, con la misma generosidad y entrega que caracterizaban su trabajo en el laboratorio, guiaba infatigable a sus colaboradores y amigos por los más hermosos y recónditos parajes de la cercana sierra del Guadarrama. Incluso en los días más crudos del invierno estaba siempre dispuesto a la excursión ya que, como él decía, “La Pedriza nunca te defrauda”. El investigador nos ha dejado, pero sus contribuciones ya forman parte importante de numerosas áreas de la Química. El amigo, desgraciadamente, no podrá ser reemplazado.

Remitido por: **A. Ulises Acuña**
Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC

**XXIV
REUNIÓN BIENAL
DE QUÍMICA ORGÁNICA**

San Sebastián, 11-13 de julio de 2012

<http://www.ehu.es/bienalQO/>

Francisco Colom Polo (1939-2011)



Francisco Colom Polo

Francisco Colom Polo, Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y Presidente del Grupo de Electroquímica de la RSEQ desde 1990 hasta 1995, murió inesperadamente el 29 de Diciembre de 2011, a los 84 años de edad. Era muy apreciado, tanto por su nivel científico como por su carácter entrañable, por todos los que lo conocimos. Obtuvo el grado de Licenciado en Ciencias Químicas en la Universidad de Valencia en 1951, y el grado de Doctor en la Universidad Complutense de Madrid en 1954. Realizó su trabajo de tesis en el Instituto de Química Física “Rocasolano” (Madrid), del CSIC, bajo la dirección de uno de los electroquímicos españoles más brillantes, el Prof. Juan Francisco Llopis Marí. Sus trabajos sobre los metales del grupo del platino alcanzaron un reconocimiento mundial. Prueba de ello es que los Profs. Llopis y Colom fueron los elegidos para escribir los capítulos de platino, iridio, osmio y paladio en la “*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*” (Dekker, 1976), editada por el Prof. Allen J. Bard. Más tarde, Colom escribió los capítulos de todos los metales del grupo del platino en el libro “*Standard potentials in aqueous solution*” (Dekker, 1985), editado por A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan.

De los trabajos de Colom con los metales nobles cabría destacar el del anión perclorato. Tradicionalmente se consideraba que este anión era el de elección para un electrolito soporte inerte, por dos razones: su estabilidad electroquímica, y su casi nula tendencia a adsorberse, debido a su gran tamaño. Sin embargo, Colom descubrió que sobre rutenio el perclorato se reducía a cloruro a potenciales en la zona de adsorción de hidrógeno, lo que es de crucial importancia en los estudios modernos en condiciones de limpieza extrema. El mecanismo de la reducción era singular, porque ésta tenía lugar durante el barrido positivo.

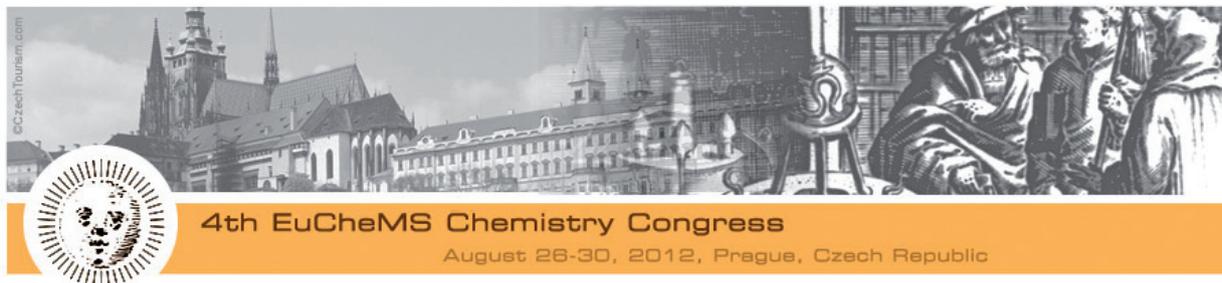
Colom estudió también la electrodeposición de antimonio, bismuto y germanio desde sales fundidas, y la corrosión del hierro y de aceros en sales fundidas.

Su proyección internacional fue considerable. Fue Presidente del Comité Organizador del 36 Congreso de la *International Society of Electrochemistry* (ISE), que tuvo lugar en Salamanca en 1985. Fue el representante español en la ISE de 1982 a 1988, y en el Panel “*Selective Activation of Molecules*” de la División de Asuntos Científicos de la NATO de 1985 a 1988.

Colom desarrolló toda su vida profesional en el Instituto “Rocasolano”, del que fue Director durante un largo período, desde 1979 a 1992, y del que era su historia viviente. Nunca dejó enfriar su relación con el Instituto: ya jubilado, se acercaba todos los días a hacernos una visita.

Era un “*uomo universale*”, un lector insaciable, siempre al corriente de las últimas novedades editoriales, aficionado tanto al arte como a la Historia, y en particular a la de la Ciencia. Su afición por las diferentes ramas artísticas, y en especial por la ópera, le proporcionaba el placer que sólo está al alcance de un buen conocedor. Su alegría de vivir era contagiosa, y hasta hace poco tenía la vitalidad necesaria para viajar con su familia hasta Petra y el Nilo. La muerte lo sorprendió lleno de proyectos para el futuro.

Remitido por: **Claudio Gutierrez**
Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC



<http://www.euchems-prague2012.cz/>

Balbino Mancheño Magán (1959-2012)



Balbino Mancheño Magán

En la madrugada del 20 de enero de 2012 fallecía repentinamente en su domicilio de San Vicente del Raspeig, muy cerca del campus de la Universidad de Alicante, el Profesor Balbino Mancheño Magán a la edad de 53 años. En el año 1975 se había incorporado a una Facultad de Ciencias dependiente de la Universidad de Valencia, como estudiante de Química, y a partir de ese instante, toda su vida profesional estuvo ligada a la evolución de dicha Facultad. El profesor Manuel Grande fue su director de Tesis Doctoral titulada “Diterpenos Tetracíclicos de las Raíces de *Elaeoselinim Teunifolium* y *Elaoeselinum asclepium*”, la cual leyó en 1986. En marzo de 1982 obtuvo una plaza de Profesor Ayudante. Durante esta época desarrolló una gran experiencia en la determinación estructural de compuestos orgánicos, siendo el responsable de la instalación y manejo de los primeros aparatos de RMN en la Universidad de Alicante. A partir de 1988, con la llegada a Alicante de los profesores Miguel Yus y Carmen Nájera, de la Universidad de Oviedo, participó en la organización de los nuevos laboratorios, siendo elegido en julio de 1990 Secretario del Departamento de Química Orgánica. En el ámbito de la investigación, se integró en el grupo de Síntesis con Compuestos Organometálicos, trabajando en la síntesis regioselectiva de ésteres y amidas α -metilénicas a partir de intermedios tosilados por reacción con reactivos carbaniónicos, y en la preparación de compuestos organolíticos usando litio metal y cantidades catalíticas de arenos. En marzo de 1991 obtuvo una plaza de Profesor Titular de Universidad y a partir de Julio de 1992 realizó una estancia de un año, como investigador invitado, en el grupo de investigación

del profesor Alan R. Katritzky, en el Departamento de Química de la Universidad de Florida, en Gainesville. Durante la estancia en Florida trabajó sobre la síntesis de derivados de benzotriazol y coordinó el Servicio de RMN del grupo. Tras su retorno de Estados Unidos, se reincorporó a su cargo de Secretario del Departamento de Química Orgánica, puesto que desempeñó hasta finales de 1997. Durante esta época fue también Secretario de la Sección Territorial de Alicante de la RSEQ. Entre los años 1997 y 1999 colaboró en el diseño y equipamiento de las áreas de Química Orgánica del Centro de Tecnología Química y de la Planta Piloto de la Universidad de Alicante. En 2003 tuvo lugar la creación, por la Generalitat Valenciana, del Instituto de Síntesis Orgánica de la Universidad de Alicante, del que fue miembro fundador y encargado de la elaboración de la memoria de creación. El mismo año se constituyó la empresa MEDALCHEMY, una compañía de transferencia de tecnología en el campo de la síntesis química y farmacéutica, de la que fue asesor científico, socio fundador y miembro del consejo de administración. Desde junio de 2010 era Catedrático de Universidad. Dentro de las múltiples tareas de gestión realizadas a lo largo de su vida habría que destacar que fue Decano de la Facultad de Ciencias entre los años 2002 y 2010. También fue miembro de la Redes Nacionales de Químicas y Biología de las Universidades Españolas, así como de la Conferencia Española de Decanos de Química y de la Comisión Permanente de la misma y de las Conferencias Españolas de Decanos de Biología, Ciencias del Mar y Matemáticas. También fue miembro del Consejo Valenciano de Universidades y Formación Superior, órgano asesor de la Administración Educativa de la Comunidad Autónoma Valenciana. En la actualidad era el director del Parque Científico de la Universidad de Alicante. Finalmente, indicar que Balbino fue siempre un hombre de acción, lleno de ideas y proyectos. De carácter impulsivo, pero siempre respetuoso, dispuesto al diálogo y la colaboración, a ayudar a todo el que acudía a él. Con su muerte, deja muchas cosas inacabadas, y a los que estuvimos a su lado, un gran vacío. Especialmente dolorosa es su pérdida para su mujer María Dolores y su hija Mónica. No lo olvidaremos.

Remitido por: **Francisco Foubelo**
Instituto Universitario de síntesis Orgánica
Universidad de Alicante



3rd International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Materials and Agricultural Sciences

<http://www.valenciafluorinedays.com/>

Sagrario Martínez Carrera (1925-2011)



Sagrario Martínez Carrera

La Dra. Sagrario Martínez Carrera nos dejó el pasado 18 de diciembre de 2011, y lo hizo tan silenciosa y reservadamente como callada y ejemplar fueron su vida y actividad científica. Nacida en Madrid (10 de mayo de 1925), se licenció y doctoró en Química, en 1948 y 1955, respectivamente, en la Universidad Complutense de Madrid. Durante su vida científica desempeñó los puestos de Colaborador Científico, Investigador Científico y Profesor de Investigación del CSIC, en el Departamento de Cristalografía del Instituto de Química-Física “Rocasolano”.

No es fácil escribir sobre Sagrario Martínez Carrera (tía Sarito para sus queridos sobrinos y hermanos), diferenciando entre su grandeza y valentía científica y el afecto que sembró entre sus compañeros de trabajo, y especialmente entre todos aquellos que aprendimos de ella. Inquieta, siempre joven de carácter, valiente hasta lo insospechado, llamativamente inteligente, inconformista, pero prudente, Sagrario Martínez Carrera fue una de las científicas que puede considerarse como uno de los exponentes extraordinarios de la ciencia española de mediados del siglo XX y heredera, en segunda generación, de aquella primigenia Sección de Rayos X que, en 1948, formó Julio Palacios en el Instituto Alonso de Santa Cruz, como continuación de la Junta de Ampliación de Estudios. Ingresó en el “Rockefeller” a principios de la década de 1950, implicándose en múltiples acciones, como preludio de la automatización de la cristalografía moderna. En aquella década, la intrépida Sagrario (con “mamá a cuestras”, tal como ella relataba, con todo el cariño y respeto hacia su madre), se incorporó a la Universidad de Ámsterdam, apuntando hacia lo que sería la meta de su vida científica, la incorporación de nuevas tecnologías cristalográficas al CSIC y al resto de la comunidad científica española. En 1962 hizo de nuevo las maletas, con destino a la Universidad de Pittsburg (USA), para introducirse en el incipiente “cálculo electrónico”. Y tras su regreso a Madrid, puso a punto una serie de programas de cálculo, imprescindibles para abordar la

resolución de la estructura de los cristales. En 1966 regresó a Holanda, y desde allí, como autora única, publicó lo que sería su artículo más querido, el que hasta hoy ha recibido 258 citas, la estructura tridimensional a baja temperatura de una molécula orgánica, el imidazol (*The crystal structure of imidazole at -150 °C*).

Sagrario formó parte activa de lo que hoy se denomina Grupo Español de Cristalografía y Crecimiento Cristalino, del Comité Español de Cristalografía, del Comité Científico Asesor del CSIC, y se involucró en tareas de la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr). En 1956 coorganizó en Madrid la primera reunión intercongresos de la IUCr, y en abril de 1974 se implicó directamente en otra conferencia internacional, de nuevo en Madrid, sobre el tema de dispersión anómala, acogiendo a personajes tan importantes como Dorothy Hodgkin (Nobel de Química, 1964), Johannes M. Bijvoet, Ralph W. G. Wyckoff, Paul P. Ewald, Rudolf L. Mössbauer, además de un nutrido número de científicos que pasaron, por la puerta grande, a la historia de la cristalografía. Por último, en 1987, organizó y desarrolló, por encargo de la Comisión de Aparatos de la IUCr, el proyecto denominado *Accuracy in Lattice Parameter Measurement*. Hasta su jubilación (1990), Sagrario dirigió decenas de Tesis Doctorales, aunque anónimamente formó a otros muchos. Publicó más de un centenar de artículos en revistas internacionales que recibieron muy por encima del millar de citas, cosechando lo que hoy denominamos un “índice *h*” próximo a 20, que hoy parece fácil de alcanzar, pero que en absoluto lo fue para nuestra heroína.

Sagrario, que pasará a la historia como persona honesta e investigadora ejemplar, introductora en España de la programación informática en cristalografía, perteneció a la generación de mujeres extraordinarias del CSIC, de la ciencia española y universal, que tuvieron que ganar a pulso su valía, sin estridencias, para no ser ignoradas en el marco de la dominancia del género masculino, típico de algunos de aquellos años. En el marco de su humildad, Sagrario nunca dio a conocer sus contribuciones a (o protagonismo en) varios libros publicados allende nuestras fronteras, tales como *Women of Science, Righting the Record*, editado por G. Kass-Simon y Patricia Farnes, y *Notable Women Scientists*, editado por Pamela Proffitt.

En 1990 Sagrario desapareció como los ojos del Guadiana, de un modo que sólo pocos han sabido hacer, dejando un sinfín de trabajo bien hecho y silencioso, de cariño hacia todos aquellos que pasaron por su lado, entre los que se cuenta el autor de estas palabras, y el que, arrojándose la representación de muchos, levanta una copa simbólica y le dedica, con todo el cariño y respeto, un ¡hasta siempre, querida Sagrario!

Remitido por: **Martín Martínez-Ripoll**,
en nombre de todos sus compañeros y amigos
Departamento de Cristalografía y Biología Estructural
Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC

4x4 molecular

Seleccionando la quiralidad de sus cuatro subunidades funcionales, científicos de los Países Bajos y Suiza consiguen controlar y seguir, mediante microscopía de efecto túnel, el movimiento de un rotor molecular sobre una superficie de Cu(111) a través de excitaciones electrónicas y vibracionales (*Nature* **2011**, 479, 208-211).

Para la consecución del movimiento traslacional unidireccional a través de la superficie metálica, los autores parten del isómero *meso*-(*R,S-R,S*) de la Figura 1a. Este movimiento combina procesos de isomerización de dobles enlaces y de inversión de hélice, inducidos mediante excitaciones electrónicas y vibracionales de los dobles enlaces C=C, Figura 1b. A pesar de no observar el movimiento marcha atrás, los autores destacan que la molécula no sigue una trayectoria completamente rectilínea debido a la dificultad que supone excitar los cuatro motores simultáneamente.

Estudios adicionales acerca del impacto de la quiralidad de los estereocentros en el movimiento del rotor revelan que la orientación relativa de las subunidades del isómero. *meso* sobre la superficie tiene un efecto crucial en el mismo. Así, una orientación incorrecta de estas subunidades cancela el movimiento de las mismas impidiendo el desplazamiento de la molécula. Por su parte, la excitación de los enantiómeros (*R,R-R,R*) y (*S,S-S,S*) conduce al giro del rotor o alternatively a un movimiento traslacional aleatorio.

Según los autores, este estudio supone el punto de partida para el diseño de otros sistemas moleculares más sofisticados capaces de convertir energía externa en movimiento unidireccional a través de una superficie.

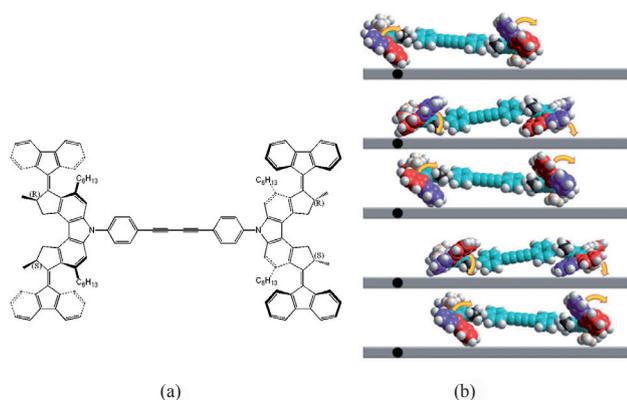


Figura 1. Intercalando diez excitaciones electrónicas y vibracionales sobre los enlaces dobles C=C de sus cuatro subunidades funcionales, un equipo internacional de científicos logra desplazar 6 nm un rotor a través de una superficie de Cu(111).

Rodopsina, un pigmento muy selectivo

A través de un estudio computacional, científicos de la Universidad de Emory (EE UU) y la Universidad de Kioto (Japón) arrojan luz a una de las cuestiones aún no resueltas en lo que respecta a la química de la visión: la selección natural del 11-*cis*-retinal como cromóforo en el pigmento visual de rodopsina (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19052-19055).

Mediante la utilización de métodos híbridos de mecánica cuántica y mecánica molecular (QM/MM), que combinan la modelización cuántica del fragmento donde tiene lugar la reacción fotoquímica y el tratamiento mecánico molecular del resto del sistema a través de campos de fuerza, los autores comparan la estructura y estabilidad relativa de los distintos isómeros del retinal (7-*cis*, 9-*cis*, 11-*cis* y 13-*cis*) en pigmentos de rodopsina de vertebrados e invertebrados, Figura 2. Los resultados de estos cálculos señalan la interacción electrostática entre el cromóforo y la opsina como responsable última de la mayor estabilidad de las rodopsinas con el isómero 11-*cis* del retinal en todos los casos examinados.

Por otra parte, los autores destacan que la pequeña diferencia energética de 0,8-2,1 kcal/mol que separa la 9-*cis*-rodopsina de la 11-*cis*-rodopsina no permite descartar la presencia de la primera en la naturaleza.

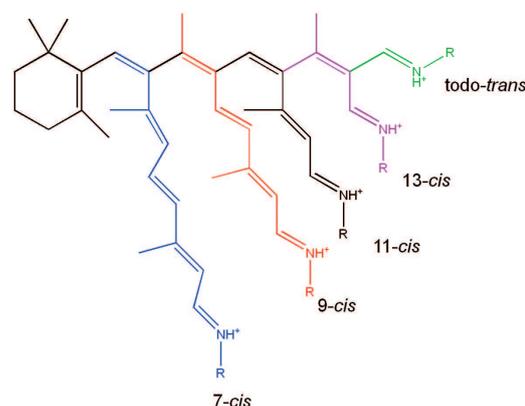


Figura 2. Un estudio computacional acerca de la estabilidad y estructura de los cromóforos 7-*cis*-, 9-*cis*-, 11-*cis*- y 13-*cis*-retinal, imbuidos en un entorno proteico de la apoproteína opsina, revela el complejo formado por el 11-*cis*-retinal como el más estable.

Catalizadores de wolframio para la síntesis estereoselectiva de macrociclos insaturados

La falta de estereoselectividad de las reacciones catalíticas de metátesis con cierre de anillo, (*ring-closing metathesis*, RCM) supone uno de los principales inconvenientes para la síntesis de productos naturales basados en ciclos insaturados de gran tamaño, al resultar crítica la identidad estereoquímica del alqueno para la actividad biológica de estas moléculas.

Tratando de salvar este inconveniente, un equipo internacional de científicos de la Universidad de Oxford, el Boston College y el Instituto de Tecnología de Massachusetts ha presentado un nuevo método altamente eficiente y estereoselectivo para la síntesis de alquenos macrocíclicos por RCM, utilizando como catalizadores alquilidenos de wolframio (*Nature* **2011**, 479, 88-93).

De esta manera, los autores registran un aumento en la estereoselectividad superior a un 70% para el isómero *Z* del macrociclo de lactona de 16 miembros, Figura 3, en la reacción RCM a partir del dieno **1**, al reemplazar el catalizador carbeno de rutenio **2a** por el dicloroimido alquilideno de W **2b** de la Figura 3.

Los autores demuestran la utilidad de su nuevo método en la preparación de los compuestos naturales Eptilona C

y Nakadomarin A, utilizados como fármacos antitumorales, para los que alcanzan estereoselectividades próximas al 97% para el isómero *Z* con el catalizador **2b**.

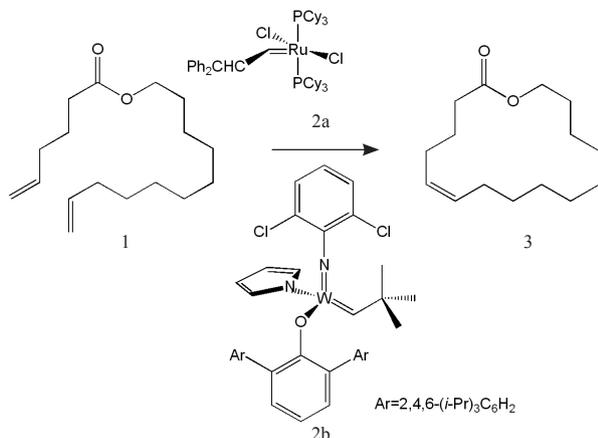


Figura 3. Un nuevo método basado en la utilización de alquilidenos de wolframio permite conseguir estereoselectividades excepcionales en la síntesis de macrociclos insaturados por metátesis con cierre de anillo.

Desentrañan los detalles de la enantioselectividad sobre superficies

Aprovechando la sinergia entre resultados experimentales, obtenidos mediante microscopía de efecto túnel, STM por sus siglas en inglés, y cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), científicos canadienses y daneses de las Universidades Laval y Aarhus aportan nuevos detalles acerca de la transferencia de quiralidad en reacciones enantioselectivas sobre superficies (*Science* **2011**, 334, 776-780).

En concreto, los autores estudian la hidrogenación del sustrato 2,2,2-trifluoroacetofenona sobre la superficie de Pd(111), utilizando como modificador (*R*)-(+)-1-(1-naftil)etilamina, Figura 4.

Del análisis de las imágenes de STM y de los resultados de los cálculos DFT, los autores distinguen sobre la superficie metálica los dos enantiómeros del modificador en una proporción 7:3, que se diferencian en la disposición del grupo amino, apuntando hacia el extremo o el centro del anillo aromático, respectivamente. Asimismo, de la comparación de los resultados

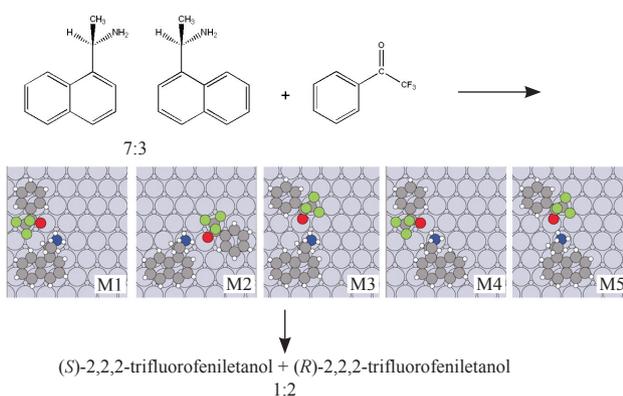


Figura 4. Resultados basados en cálculos DFT e imágenes STM permiten esclarecer los detalles acerca de la hidrogenación enantioselectiva de la 2,2,2-trifluoroacetofenona sobre Pd(111).

teóricos y experimentales, los autores determinan los 5 complejos sustrato-modificador (M1-M5, Figura 4) más estables y por tanto más abundantes en las imágenes STM, que inducen la transferencia de quiralidad del modificador al sustrato.

Estos nuevos resultados sugieren el bloqueo de la posición de ataque superior del sustrato o el favorecer la quimisorción de una de las dos conformaciones del modificador como posibles estrategias para conseguir un exceso enantiomérico superior al 34% a favor del alcohol (*R*).

Un bora-ciclofano muy afin a sustratos ricos en electrones

Investigadores de la Universidad estadounidense de Rutgers han presentado el primer ejemplo de macrociclo organoborado caracterizado por seis centros de boro deficientes en electrones y de propiedades electrónicas muy distintas a las de su análogo lineal (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20142-20145).

Para la síntesis del bora-ciclofano, Figura 5, los autores parten del oligómero conjugado de fluorenoborano, Me₃Si-[Fl-B(Tip)]₄-Fl-SiMe₃, donde Tip=(2,4,6-triisopropilfenil) y Fl= 9,9-dimetilfluoreno-2,7-diilo, recientemente sintetizado por el mismo grupo (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8802-8805), que convierten en Br₂B-[Fl-B(Tip)]₄-Fl-BBr₂ por reacción con BBr₃. A continuación, los autores reemplazan los sustituyentes Br de esta última especie por grupos voluminosos que estabilizan los centros de boro, al tratarla con 2,7-diestanil-9,9-dimetilfluoreno, seguido de una reacción con TipCu. El análisis espectrométrico MALDI-TOF de los productos obtenidos revela la presencia de varias especies lineales y cíclicas, entre las que se incluye el macrociclo MC₆ de la Figura 5 con un rendimiento superior al 80%.

Curiosamente, estos macrociclos absorben a longitudes de onda ligeramente inferiores a sus análogos lineales, efecto que los autores atribuyen a diferencias en la forma de los orbitales LUMO de las especies lineal y cíclica, así como a cambios en la fuerza osciladora de determinadas absorciones de baja energía al pasar del oligómero lineal al cíclico. De manera similar, los autores del trabajo observan un ligero desplazamiento hacia el rojo del máximo de emisión de la especie cíclica en comparación con la especie lineal.

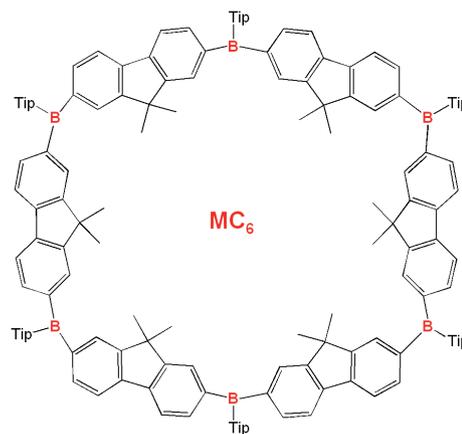


Figura 5. La deslocalización a través de la estructura cíclica conjugada confiere a la especie macrocíclica MC₆ propiedades electrónicas muy distintas a las de su análogo lineal.

Los autores destacan la gran afinidad de estos macrociclos por substratos ricos en electrones como posible estrategia para convertir fácilmente estos ciclofanos electrodeficientes en especies ricas en electrones, unión que también favorece la desactivación o *quenching* de la fluorescencia de estos compuestos.

Un complejo de hierro y potasio para producir amoníaco

Aún portando cargas formales positivas sobre sus átomos metálicos y tratarse de pobres agentes reductores de N_2 , los compuestos de coordinación de hierro han sido frecuentemente utilizados para el estudio de la interacción Fe- N_2 en el proceso de Haber-Bosch, para la producción de NH_3 a partir de la reducción e hidrogenación de N_2 .

En esta línea se enmarca el trabajo de investigadores de la Universidad estadounidense de Rochester y el Instituto Max-Planck de química bioinorgánica, donde se presentan las características estructurales de un complejo formado por dos nitruros que enlazan a cationes hierro y potasio y para el cual registran rendimientos significativos de NH_3 al reaccionar con H_2 y ácidos (*Science* **2011**, 334, 780-783).

Para la síntesis de dicho complejo, los autores mezclan el complejo de Fe(II) **1** con dos equivalentes de KC_8 , compuesto de intercalación de grafito donde los átomos de potasio se sitúan entre las láminas de carbono, en tetrahidrofurano en atmósfera de N_2 , ver Figura 6. Un estudio de rayos X del complejo final **2** revela un distancia de 2,799 Å entre los átomos de N, indicando la disociación del enlace N-N, a partir de la reducción del N_2 y la formación por tanto de los nitruros.

Extrapolando estos resultados al catalizador de hierro de Mittasch utilizado en el proceso de Haber-Bosch, los autores no descartan para este último la posibilidad de que el potasio reduzca el Fe^{2+} en el complejo **1**, generando un intermedio de alto spin Fe^+ . Asimismo, destacan el papel de los iones potasio en la disociación del enlace N-N, así como el de los átomos de hierro tricoordinados en la ruptura del enlace H_2 y posterior formación de los enlaces N-H.

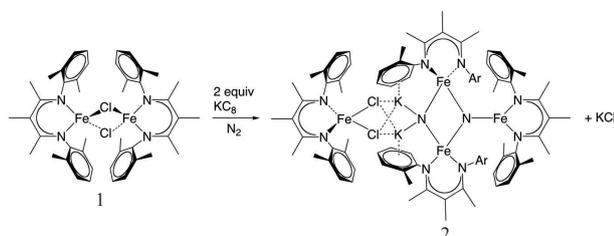


Figura 6. Un nuevo complejo de hierro y potasio revela nuevas pistas acerca del mecanismo de formación de NH_3 a partir de la reducción e hidrogenación de N_2 .

Una caja hidrofóbica para condensaciones por deshidratación

Inspirándose en enzimas naturales, capaces de llevar a cabo reacciones de condensación por deshidratación en agua bajo condiciones de reacción suaves (neutras y a temperatura ambiente), investigadores de la Universidad de Tokio han diseñado una caja de coordinación catiónica que acelera

enormemente la condensación de Knoevenagel de aldehídos aromáticos en agua (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 162-164).

El nuevo catalizador a base de Pd, Figura 7, proporciona un entorno hidrofóbico capaz de estabilizar, gracias a los centros de Pd^{2+} , el intermedio oxianiónico resultante de la adición nucleófila del carbanión procedente de un compuesto 1,3-dicarbonílico sobre un aldehído o una cetona. Además, en el caso de aldehídos de gran tamaño, los productos son fácilmente liberados debido a que su volumen imposibilita su encapsulación en el interior de la caja. La combinación de las anteriores características supone la obtención de rendimientos superiores al 90% entre los reactivos 2-naftaldehído y el ácido de Meldrum, Figura 7, cuando en ausencia del catalizador el rendimiento correspondiente al producto de condensación sólo asciende al 2%.

En la actualidad, los autores estudian el desarrollo de nuevas reacciones catalíticas donde el catalizador de Pd es utilizado como sustituto de enzimas naturales.

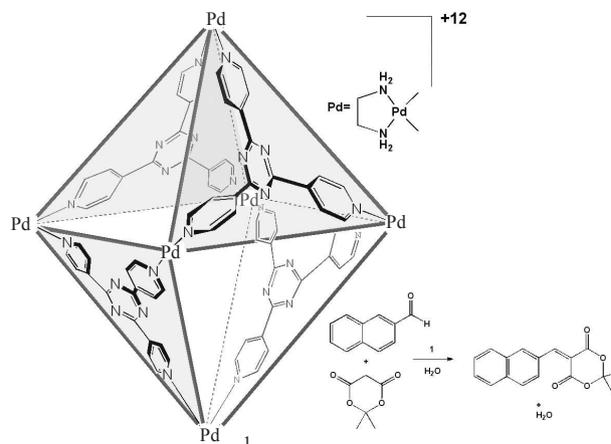


Figura 7. Un nueva caja de coordinación catiónica a base de paladio facilita la condensación de aldehídos aromáticos en agua.

El color de los nanotubos

Factores como la frecuencia colectiva con la que oscilan los electrones libres, también conocida como *frecuencia de resonancia de plasma*, o el gap de energía comprendido entre los orbitales HOMO y LUMO controlan el mecanismo de coloración de nanopartículas coloidales suspendidas de carácter metálico y semiconductor, respectivamente.

Los nanotubos de pared simple tipo *armchair* despuntan como claras excepciones a este comportamiento según revela el trabajo conjunto de científicos de la Universidades de Rice en EE UU y Sungkyunkwan en Corea, (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, DOI:10.1021/ja209333m), ya que a pesar de su carácter metálico su coloración depende de la forma en la que los excitones, o pares hueco-electrón ligados mediante una interacción coulombiana, absorben la luz.

Para estudiar las propiedades ópticas de estas nanopartículas, los autores parten de suspensiones enriquecidas en nanotubos de diámetros específicos, obtenidas por ultracentrifugación por gradiente de densidad de materiales sintetizados a partir de distintos procedimientos, entre los que destacan HiPCo, CoMoCAT, la ablación láser o la descarga de arco.

A continuación, ajustando el espectro de absorción de estas muestras a una función suma de lorentzianas, establecen el origen del color en la serie de nanotubos *armchair*. De esta manera, los nanotubos (5,5) y (6,6) absorben fuertemente en el azul, dando lugar a suspensiones amarillas. Por su parte, los nanotubos (9,9) y (10,10) absorben en el rojo generando suspensiones color cian. Por último, las suspensiones verdosas ricas en nanotubos (10,10), (11,11) y (12,12) tienen su origen en la absorción en el rojo de los nanotubos (10,10) y (11,11) y en la región del azul por parte de los nanotubos (11,11) y (12,12), Figura 8.

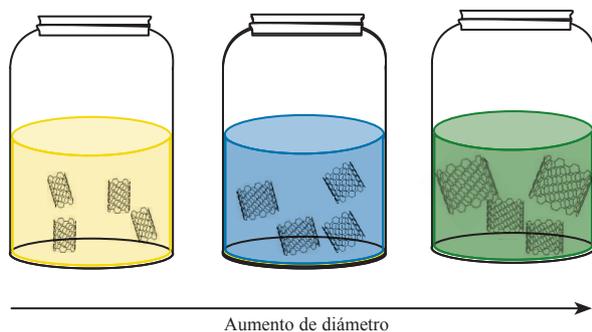


Figura 8. A partir de muestras enriquecidas en nanotubos tipo *armchair* de diámetros específicos, científicos estadounidenses y coreanos han determinado las propiedades ópticas de estas nanoestructuras.

Un nuevo nanografeno con forma de trébol

La síntesis de nanografenos mediante técnicas ascendentes o *bottom-up* supone una interesante alternativa a las técnicas actuales para la preparación de grafenos, al eliminar la falta de homogeneidad implícita a estas últimas, permitiendo al mismo tiempo acceder a nanografenos de distintas topologías.

Siguiendo esta aproximación, científicos españoles del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Santiago de Compostela presentan la síntesis del poliareno de mayor tamaño hasta la fecha sintetizado, caracterizado por una simetría C_{3v} y formado por 16 anillos de benceno cata-condensados, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173-177). Se trata del derivado hexafenilsubstituido del compuesto que han bautizado con el nombre de [16]*trebolfeno*(5.5.5) por la similitud de la estructura central a la planta herbácea.

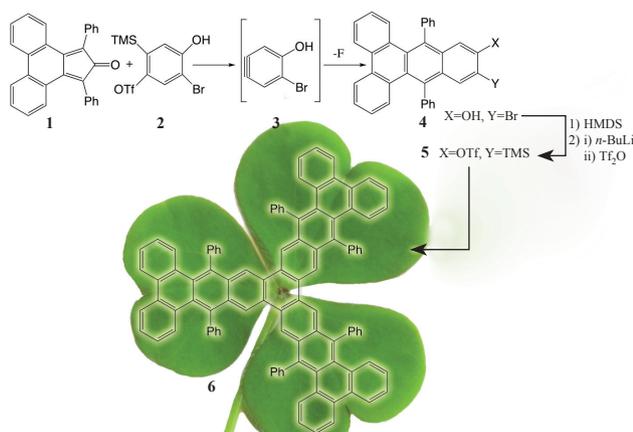


Figura 9. A partir de dos cicloadiciones consecutivas de arinos, científicos españoles sintetizan un nuevo nanografeno en forma de trébol.

Para la síntesis del *trebolfeno*, Figura 9, los autores parten del triflato **2** que hacen reaccionar en presencia de fluoruro de tetrabutilamonio para generar el intermedio de tipo bencino **3**. A continuación, la reacción Diels-Alder entre el intermedio **3** y la ciclopentadienona **1**, presente en el medio de reacción desde el principio, resulta en la formación del compuesto **4**, al que adicionan hexametildisilazano y más tarde *n*BuLi y Tf₂O (Tf=trifluorometanosulfonilo), para generar el compuesto **5**. Finalmente, el tratamiento de **5** con CsF en presencia de [PdPPh₃]₄ genera el *trebolfeno* **6** con un rendimiento del 22%.

Los esfuerzos de los autores del trabajo se centran en estos momentos en la exploración de las posibilidades de esta técnica para la síntesis de nuevos nanografenos, así como en las aplicaciones de estos nuevos hidrocarburos aromáticos policíclicos.

La velocidad de inyección: factor clave para el crecimiento de nanocristales bimetalicos

Investigadores de la Academia de las ciencias chinas, la Universidad de Washington y el Laboratorio nacional de Brookhaven han demostrado cómo la velocidad con la que se generan, a partir de un precursor, los átomos que van a ser depositados determina el tipo de crecimiento en nanocristales bimetalicos (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2354-2358).

Así, los autores observan la formación de tres estructuras distintas para nanocristales Pd-Ag en función de la velocidad con la que añaden AgNO₃ sobre semillas de Pd, que sintetizan a partir de la reducción de Na₂PdCl₄ con ácido L-ascórbico: (i) dímeros en los que la plata sólo crece en una de las seis caras de la semilla de paladio, (ii) barras híbridas excéntricas generadas a partir del crecimiento de plata sobre tres caras adyacentes de la estructura de partida de paladio y (iii) nanocristales en los que la plata se deposita sobre las seis caras de la estructura de Pd, Figura 10.

En contacto con la disolución de ácido ascórbico, los iones plata se reducen inmediatamente hasta formar Ag atómica. Si la velocidad de inyección de Ag es lenta, la concentración de Ag alrededor de la semilla de paladio será baja y por tanto el número de sitios de nucleación será reducido, ocurriendo ésta únicamente sobre una de las seis caras de Pd. Por el contrario,

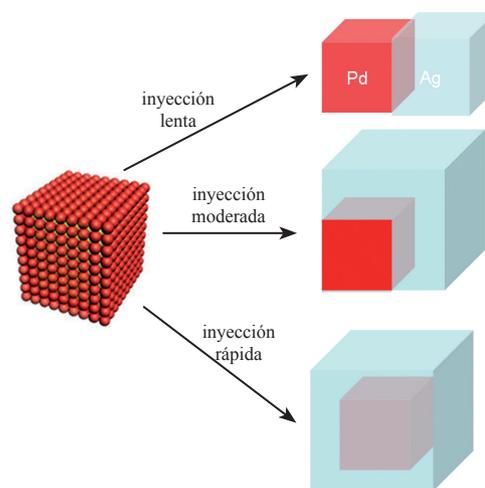


Figura 10. La velocidad con la que se generan los átomos que van a ser depositados determina el tipo de crecimiento en nanocristales bimetalicos.

cuando la velocidad de inyección es moderada o muy rápida, la concentración de átomos de Ag alrededor de la semilla de paladio será suficiente como para que se puedan generar sitios de nucleación sobre más de una cara de la estructura inicial de paladio.

La distinta composición, así como la peculiar estructura de los nanocristales bimetalicos confiere a estos compuestos nuevas propiedades respecto a sus metales constituyentes, de especial relevancia en el campo de la fotónica.

Sintetizado el primer nudo molecular con cinco puntos de cruce

A partir de la combinación de helcatos metálicos para crear puntos de cruce, aniones para ensamblar los ligandos orgánicos de manera cíclica, y enlaces imino que permiten la unión de distintos complejos metálicos, científicos de las Universidades de Edinburgo y Finlandia han sintetizado el primer nudo molecular más complejo hasta la fecha, basado en unidades estructurales distintas a las del ADN (*Nature Chem.* **2012**, *4*, 15-20). Estas peculiares estructuras, muy frecuentes en macromoléculas naturales como proteínas y ADN y sintéticas como polímeros, han supuesto desde el punto de vista sintético objetivos topológicos fundamentales en los últimos años.

Para la síntesis del nudo, los autores hacen reaccionar el bisaldehído **1** y la bisamina **2** en presencia de FeCl_2 en $\text{DMSO}-d_6$. A continuación, añaden a la mezcla una solución acuosa saturada de KPF_6 , lo que produce el intercambio aniónico y genera el nudo molecular con un rendimiento del 44%, Figura 11.

Un análisis de rayos X revela los detalles de la estructura de este nudo molecular donde los ligandos orgánicos rodean los 5 átomos metálicos de hierro, que comparten un mismo plano. El átomo central de cloro, desplazado 1,30 Å del plano definido por los centros metálicos, se encuentra estabilizado por 10 enlaces de hidrógeno $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ lo que explicaría que no se produzca su intercambio tras el tratamiento con KPF_6 .

De acuerdo con los autores, la síntesis de sistemas complejos como el anterior supone el punto de partida para la elucidación y explotación del papel de estas estructuras en materiales moleculares.

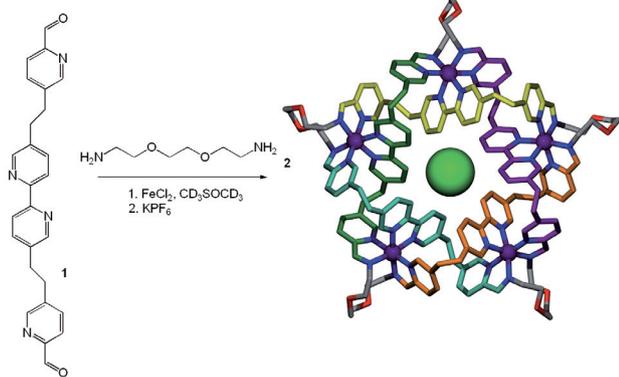


Figura 11. Científicos escoceses y finlandeses diseñan una síntesis de un solo paso del nudo molecular complejo formado por 5 unidades de bisaldehído y bisamina y un átomo central de cloro.

El espaciador responsable de las lesiones Dewar en el ADN

A través de un estudio espectroscópico conjunto, que combina técnicas experimentales como la espectroscopía de bombeo(UV)-sonda(IR) con resolución temporal y cálculos *ab initio* híbridos QM/MM, químicos y físicos de la Universidad Ludwig Maximilians en Munich han clarificado el mecanismo responsable de la formación de lesiones tipo Dewar, inducidas por la absorción de luz UV por parte de las bases de ADN (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 408-411).

Para ello, los autores sintetizan los dinucleótidos de timina **1** y **2** de la Figura 12, donde la unión entre nucleósidos se produce a través de formacetales o espaciadores de sililo. A continuación, irradian estas especies con una longitud de onda de 254 nm bajo condiciones anaerobias para producir las lesiones T(6-4)T **3** y **4**. Una vez purificados estos compuestos, los autores tratan la especie **4** con NH_4OH rompiendo el enlace silil y generando la especie **5** que carece de espaciador. Tras la posterior irradiación de los compuestos **3** y **5**, sólo se observa la formación del isómero Dewar **6** para el primer nucleótido. A partir de experimentos con resolución temporal, los autores registran un tiempo de vida de 130 ps para el estado excitado de las lesiones T(6-4) T y estiman una elevada eficiencia del 8% para la formación de isómero Dewar.

Los resultados teóricos revelan la existencia de dos intersecciones cónicas que permiten explicar el mecanismo de relajación al estado fundamental de las especies **3** y **5**. La primera de ellas, ConIn1, accesible desde el dinucleótido **5**, permite volver al estado fundamental, Figura 12, evitando la formación del isómero Dewar. El acceso a esta intersección cónica, sin embargo, se encuentra bloqueado en el caso de la lesión T(6-4)T **3**, de manera que la molécula permanece sobre la superficie excitada hasta llegar a la intersección cónica ConIn2 a través de la cual decae al estado fundamental formando el isómero Dewar.

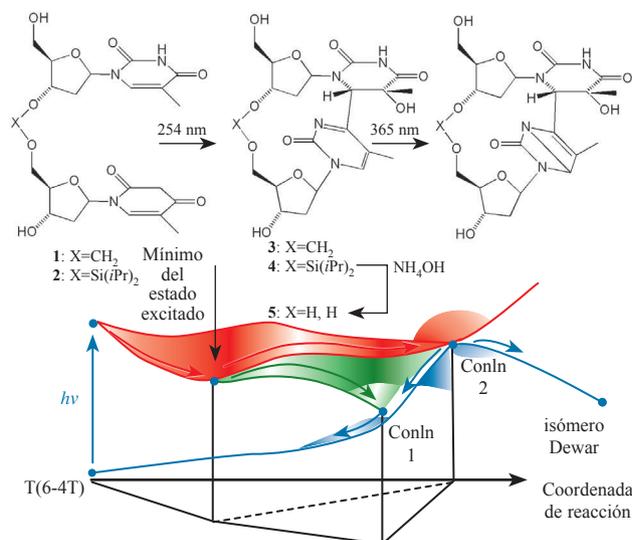


Figura 12. Cálculos *ab initio* de alto nivel permiten profundizar en el mecanismo molecular de la formación de lesiones tipo Dewar en el ADN.