

ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

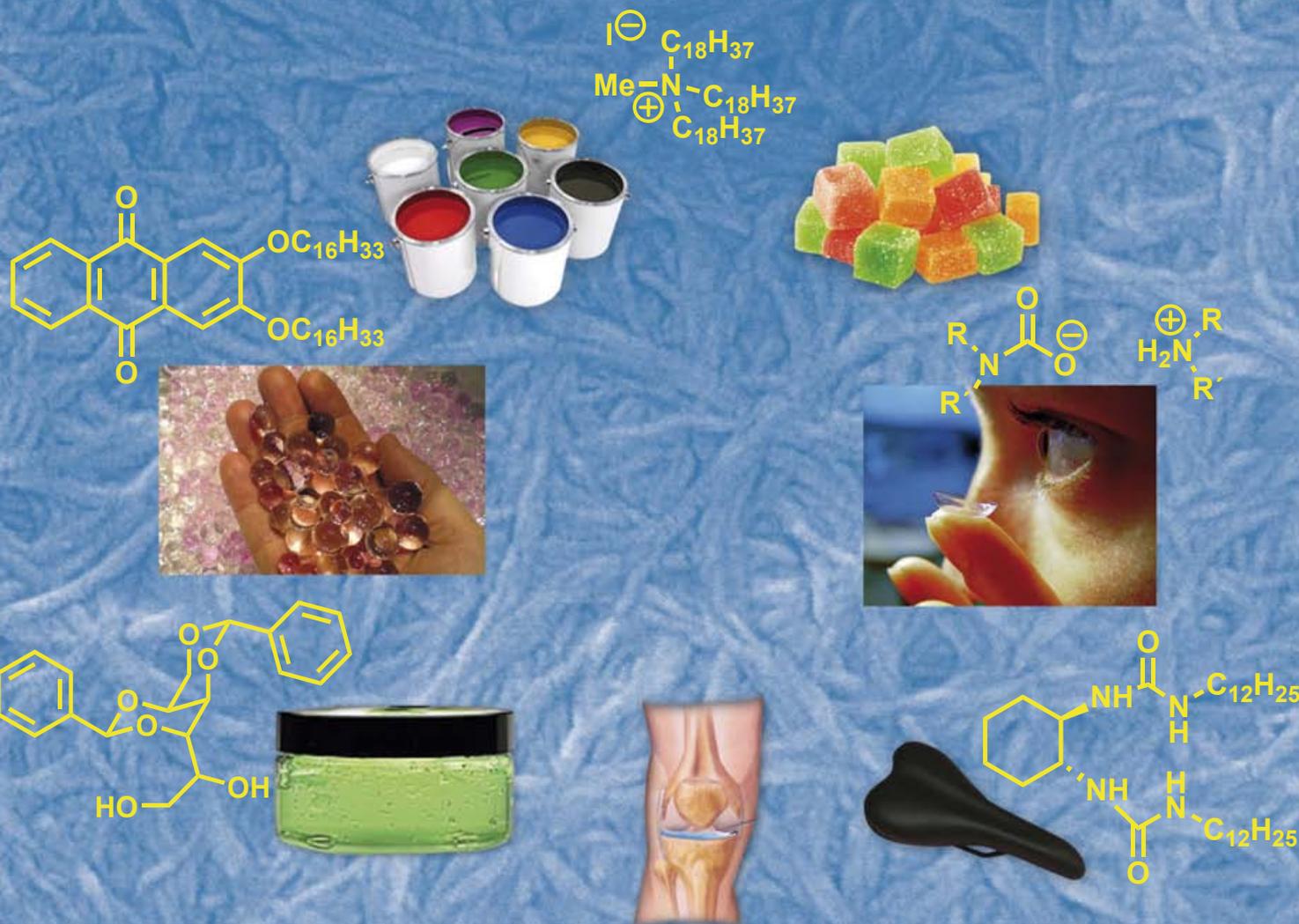
www.rseq.org/anales

Volumen 106

Número 4

Octubre-Diciembre 2010

Páginas 253-352



ISSN 1575-3417

INVESTIGACIÓN

José Berná
Síntesis de rotaxanos mediante
apantillado activo con metales:
catálisis para enhebrar anillos

AULA Y LABORATORIO

María Teresa Martín Sánchez
y Manuela Martín Sánchez
Corazón oscilante de mercurio

HISTORIA DE LA QUÍMICA

Martín Martínez-Ripoll
Cristalografía en España

Entidades colaboradoras



Socios Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- Cepsa
- Feique
- Janssen Cilag
- Lilly España
- Sugelabor

Real Sociedad Española de Química ♦ Junta de Gobierno

Presidente

Nazario Martín León

Vicepresidentes

Miquel A. Pericàs Brondo

Pilar Goya Laza

Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

Editor General

Manuel Yáñez Montero

Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Bernardo Herradón García

Miguel Ángel Miranda Alonso

M^a Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

Presidentes de Secciones

Territoriales

Alicante

Miguel Yus Astiz

Aragón

Concepción Gimeno Floría

Asturias

Marta Elena Díaz García

Cataluña

Juan Bertrán Rusca

Castilla-La Mancha

Félix Ángel Jalón Sotes

Extremadura

Vacante

Galicia

Carlos Saa Rodríguez

Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

Islas Baleares

Vacante

Islas Canarias

Fernando García Tellado

La Rioja

Pedro J. Campos García

Madrid

M^a del Carmen de la Torre Egido

Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

Navarra

Vacante

País Vasco

M^a Dolores Badía Urrestarazu

Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

Sevilla

Manuel Gómez Guillén

Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

Valladolid

Juan A. Casares González

Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia

Calorimetría M^a Victoria Roux Arrieta

Coloides e Interfases Luis M. Liz Marzán

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Fernando J. Lahoz

Didáctica e Historia Manuela Martín Sánchez

Electroquímica Manuel Blázquez Ruiz

Física Atómica y Molecular Luis Bañares Morcillo

Física del Estado Sólido Jesús María González Fernández

Fotoquímica José M^a Álvarez Pez

Hidratos de Carbono Francisco Santoyo González

Historia de la Ciencia Pascual Román Polo

Jóvenes Investigadores Químicos Juan L. Delgado de la Cruz

Nanociencia y Materiales Moleculares Fernando Langa de la Puente

Polímeros Julio San Román Del Barrio

Química Agrícola M^a Luisa González San José

Química del Estado Sólido Regino Sáez Puche

Química Inorgánica Jaime Casabó Gisbert

Química Orgánica Joan Bosch Cartes

Química Organometálica Pedro J. Pérez Romero

Química Productos Naturales Isidro González Collado

Reología Antonio Santa María Ibarburu

Resonancia Magnética Nuclear Marta Bruix Bayés

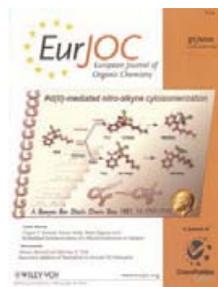
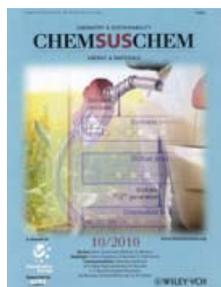
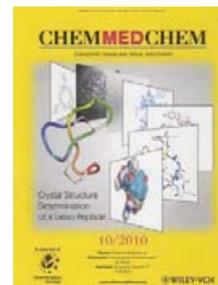
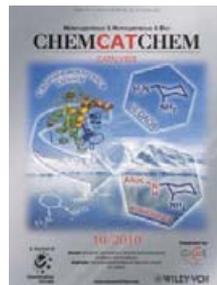
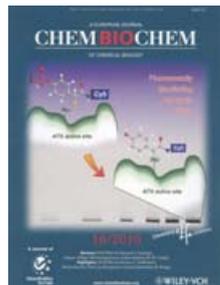
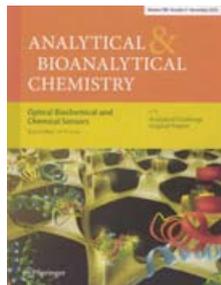
Termodinámica Jaime Amorós Arnau

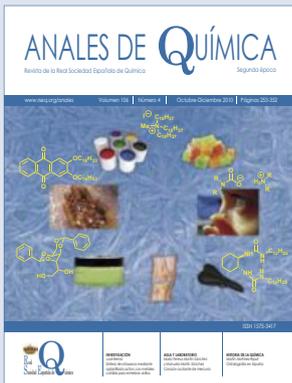
Representantes

ANQUE Carlos Negro Álvarez

RSEF M^a Victoria Fonseca González

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Los geles son ensamblajes supramoleculares altamente organizados mediante diferentes tipos de interacciones. Estos agregados permiten obtener materiales útiles, con aplicaciones en biomedicina y nanotecnología, entre otras áreas.

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Editor General
Manuel Yáñez

Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid
manuel.yanez@uam.es

Editora Adjunta
M^a Ángeles Herranz

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
maherran@quim.ucm.es

Comité Editorial

Luis Bañares
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

M^a Luisa Blázquez
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Pedro José Campos
Universidad de La Rioja, Logroño

José Antonio Casas
Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid

Inés Corral
Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid

Sonsoles Martín-Santamaría
Universidad San Pablo CEU,
Madrid

Gabriel Pinto
Universidad Politécnica de Madrid,
Madrid

Pascual Román
Universidad del País Vasco, Bilbao
Paloma Yáñez-Sedeño
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Secretaría Administrativa

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química,
Madrid

**Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense**

Ciudad Universitaria
28040 Madrid
Tel (+34) 913 944 356
Fax (+34) 915 433 879
www.rseq.org

Diseño, Realización y Publicidad



AULA DOCUMENTAL DE INVESTIGACIÓN
C/ Martín de los Heros, 66
28008 Madrid Tel 91 542 82 82 - Fax 91 559 30 60
http://www.audoc.com

Depósito Legal: M-232-1958
ISSN: 1575-3417

Anales de la Real Sociedad de Química
Volumen 106 ♦ Número 4 ♦ Segunda época
Octubre-Diciembre 2010

Sumario

Editorial 256
Manuel Yáñez

Investigación Química

Gelificadores multifuncionales de bajo peso molecular.
Propiedades y aplicaciones de arquitecturas inteligentes 257
Daniel García Velázquez

Redescubriendo la química de los alenos:
Aplicación en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular 268
Cristina Aragoncillo

Reacciones Dominó Aminocatalíticas: una cascada de posibilidades 277
Paolo Melchiorre, Silvia Vera

Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales:
catálisis para enhebrar anillos 285
José Berná

El Premio Nobel de Química 2010 a la Química Organometálica del Paladio 293
Antonio M. Echavarren

Química y Medio Ambiente

Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto
valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa 296
Rafael Luque

Aula y Laboratorio de Química

Utilización de las nuevas tecnologías de la información y literatura científica
en el estudio de la relación entre la química y las fuentes de energía 304
M^a Araceli Calvo Pascual

Corazón oscilante de mercurio 312
Manuela Martín Sánchez, M^a Teresa Martín Sánchez

Historia de la Química

Cristalografía en España 319
Martín Martínez Ripoll

Noticias de la RSEQ 330

Octava edición del Día de la Química (Murcia, 15/11/10) • Reconocimientos otorgados a la labor investigadora de socios de la RSEQ: Avelino Corma, Premio Rhodia Pierre-Gilles de Gennes 2010 de Ciencia e Industria • Carmen Nájera, Premio Franco-Español 2010 • Miguel Ángel Miranda, Premio Förster 2010 • Leticia González, Dirac Medal 2011 • Emilio M. Pérez, Premio Joven UCM 2010 en Ciencia y Tecnología • Gustavo Fernández, *Sofja Kovalevskaja Award* 2010 • Congresos, Escuelas, Grupos Especializados: XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE), XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química (GE-RSEQ) y Acto de entrega de los premios CIDETEC 2009 (Alcalá de Henares, Madrid, 27/06-02/07/2010) • III School on Organometallic Chemistry "Marcial Moreno Mañas" (Oviedo, 5-7/07/2010) • XXVIII Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica de la RSEQ (Punta Umbría, Huelva, 07-10/09/2010) • 35 Reunión Ibérica de Adsorción (Lisboa, Portugal, 8-10/09/10) • 7th Flash Conference on Bioinspired Chemistry (Santiago de Compostela, 24-27/10/2010) • VII Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma-Aldrich (Valencia, 10-12/11/2010) • Noticias de la European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS): 3^{er} Congreso de Química EuCheMS: Building on success (Nürnberg, Alemania, 29/08-02/09/2010) • Ulrich Schubert Presidente Electo de EuCheMs • Luis Serrano: *In memoriam* • Rafael Suau: *In memoriam*

Acciones del Año Internacional de la Química 340

Noticias Científicas Relevantes 344

Reseña de Libro 348

Índice de Autores 349

Editorial

Este número que cierra el año 2010 quiere recordar a todos nuestros lectores que estamos en la antesala de un año particularmente relevante para nuestra disciplina, ya que el año 2011 ha sido declarado por la UNESCO Año Internacional de la Química, fecha elegida por coincidir con el Centenario de la concesión del Premio Nobel de Química a Marie Curie. La Ceremonia Oficial de Apertura tendrá lugar el 27 de Enero en la Sede de la UNESCO en París. Obviamente la RSEQ va a estar activamente presente a lo largo del 2011 en un significativo número de diferentes actividades y su revista *Anales de Química* tomará parte activa en muchas de ellas. Comenzaré por anunciar que el Comité Editorial de la revista ha decidido crear, por esta razón, una nueva sección, que bajo el título *Actividades con motivo del Año Internacional de la Química 2011*, dará puntual información de las actividades programadas por distintas instituciones a nivel internacional, pero prestando particular atención a las que tengan lugar dentro de nuestro país. Cree también el Comité Editorial, que esta es una ocasión única para intentar transmitir a la sociedad en general una visión mucho más positiva, y por tanto más realista, de la Química. En este empeño, y a través de *Anales* se convoca un concurso de carteles, que bajo el lema *La Química mejora tu vida* lleve, de una forma visual y atractiva, este importante mensaje a la ciudadanía. Creemos que la eficacia de este esfuerzo será mucho mayor si empezamos esta labor de concienciación con las generaciones más jóvenes, que van a marcar nuestro devenir futuro y por ello el concurso está dirigido a los alumnos de Bachillerato. Nadie mejor que ellos para convencer a un amplio colectivo del trascendental papel jugado por la Química en mejorar nuestro día a día, en potenciar nuestro rendimiento, o en mejorar nuestra salud o las prestaciones de un gran número de materiales. La humanidad está empeñada en ambiciosas campañas de lucha contra el hambre o contra el cáncer, campañas que representan dos paradigmáticos ejemplos en los que la Química tiene un protagonismo absolutamente dominante. Ojalá que la próxima conferencia sobre el papel de la Química en la investigación sobre el cáncer (*Special Conference on Chemistry in Cancer Research*) que tendrá lugar en San Diego (California) del 30 de Enero al 3 de Febrero de 2011, traiga nuevas e importantes aportaciones en la titánica lucha contra este azote del mundo actual.

Pero este 2010 termina para el colectivo de químicos españoles con una mezcla de luces y sombras. Sombras, porque a lo largo del año nos han abandonado, muy prematuramente, competentísimos colegas y muy recientemente los profesores Rafael Suau y Luis Serrano Andrés, que unían a un altísimo nivel científico, una humanidad que ha dejado, en todos los que tuvieron la dicha de conocerlos, una huella indeleble. Afortunadamente, no son pocas las luces que iluminan también este último tramo del 2010,

en el que colegas que trabajan en diferentes campos de la Química, han recibido el reconocimiento de la comunidad científica a una labor investigadora innovadora y seria. Es un placer para el que escribe este editorial transmitir a Avelino Corma, a Carmen

Nájera, a Leticia González y a Miguel A. Miranda la sincera felicitación del Comité Editorial de *Anales* por haber sido acreedores de galardones internacionales, que como tales trascienden las fronteras de nuestro país y son el mejor reconocimiento del gran nivel de los investigadores que se forman en Química dentro de nuestra Piel de Toro, hecho que queda también reflejado en el número y la calidad de los Premios que, con motivo del Día de la Química, se entregaron a un buen número de colegas españoles. Pero el futuro es sin duda prometedor, baste para ello mencionar la concesión de diversos premios a jóvenes investigadores, como el Sofja Kovalenskaja a Gustavo Fernández, el Premio Joven UCM 2010 en Ciencia y Tecnología a Emilio M. Pérez o los Premios CIDETEC 2009 a los jóvenes investigadores. Carlos M. Sánchez Sánchez y Francisco José Vidal Iglesias de la Universidad de Alicante.

Pero la finalización del año nos deja siempre con la grata nueva de la concesión del Premio Nobel de Química, que en 2010 ha reconocido la labor de Richard Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki en el desarrollo de reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd. Una descripción más pormenorizada de sus importantes logros la encontrará el lector en la deliciosa reseña de Antonio Echavarren. Nada mejor que este marco para resaltar que este número de *Anales* es otro de nuestros números semi-monográficos, dedicado en esta ocasión precisamente a la síntesis orgánica, a través de tres excelentes ejemplos: las reacciones aminocatalíticas, la síntesis de rotaxanos y las reacciones de cicloadición [2+2] intramolecular. Pero como es habitual, nuestro menú incluye otros deliciosos platos, como el artículo sobre gelificadores multifuncionales, al que se unen la trayectoria de la Cristalografía en España, en nuestra sección de Historia, el diseño de catalizadores para la producción de biocombustibles en la sección de Medio Ambiente, la utilización de las nuevas tecnologías de la información, que junto con la preciosa experiencia del corazón de mercurio completan nuestra sección de Aula y Laboratorio. Que los disfrutéis. No os defraudarán.



Manuel Yáñez
Editor General

Gelificadores multifuncionales de bajo peso molecular. Propiedades y aplicaciones de arquitecturas inteligentes

Daniel García Velázquez

Resumen: Los compuestos gelificadores son materiales multifuncionales que presentan una elevada diversidad química y estructural. Los geles resultantes son producto de la formación de ensamblajes que originan arquitecturas supramoleculares altamente organizadas mediante diferentes tipos de interacciones. En este artículo se abordan diferentes sistemas gelificadores, destacando aquellos aspectos más relevantes en el fenómeno de la gelificación, así como en su síntesis y diseño. Las características y propiedades físico-químicas de estos extraordinarios sistemas permiten obtener materiales útiles con aplicaciones en biomedicina y nanotecnología.

Palabras clave: Gelificadores, auto-ensamblaje, arquitecturas multifuncionales, propiedades, interacciones.

Abstract: Gelator compounds are multifunctional materials which present a high chemical and structural diversity. Gels are the result of assemblies formation that originate supramolecular architectures highly organized by means of different interaction types. In this article, different gelator systems are described, emphasizing the most relevant features in the gelation process. Physico-chemical characteristics of gels have allowed the obtention of functional materials with applications in biomedicine and nanotechnology.

Keywords: Gelators, self-assembly, multifunctional architectures, properties, interactions.

“... *the gel, is easier to recognize than to define*”^[1]

La multifuncionalidad es una facultad valiosamente perseguida en la Ciencia de Materiales. En este aspecto, los materiales basados en supramoléculas proporcionan una mayor versatilidad en cuanto al diseño molecular y a las aplicaciones de interés tecnológico. Así, mediante la elección apropiada de los componentes moleculares de partida es posible construir arquitecturas supramoleculares nanoscópicas que combinen varias propiedades en un mismo material (Figura 1). Por consiguiente, el control de la estructura del material nos permitirá manipular y modificar las propiedades del mismo.

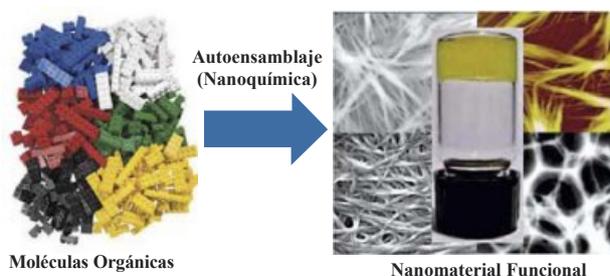


Figura 1. Autoensamblaje de geles nanoestructurados.

Introducción

Aunque los geles son conocidos desde hace bastante tiempo,^[2] las nuevas entidades moleculares que actúan como gelificadores no se descubren de una manera racional desde el punto de vista del diseño, sino más bien desde la *serendipia*.^[3] Se podría entender como el “*hacer ciencia en base a hechos fortuitos*” (Figura 2).



D. García Velázquez

Departamento de Química Orgánica. Universidad La Laguna.
Instituto Universitario de Bio-Orgánica “Antonio González”.
Avda. Astrofísico Fco. Sánchez, 2, 38206-La Laguna. España
C-e: dgvelazq@ull.es

Recibido: 06/05/2010. Aceptado 14/07/2010

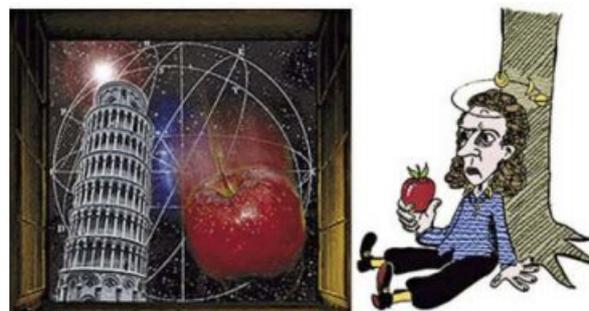


Figura 2. Newton inspirado por la caída de una manzana propuso la teoría de la gravitación.

Sin embargo, aunque la *serendipia* no está fuera del raciocinio humano, el término “*oportunidad*” es más admitido por la comunidad científica. En su día, Louis Pasteur francamente la reconoció en sus hallazgos, pero enunció que “*en el campo de la observación, la casualidad favorece a las mentes preparadas*”. Muchos más científicos han admitido abiertamente haberseles presentado en algún momento de su carrera investigadora resultados inesperados, que han sabido interpretar, y que han evolucionado en importantes descubrimientos. Como el propio M. K. Stoskopf^[4] reconoce, “*los descubrimientos por serendipia poseen un significativo valor en el avance de la*

ciencia, y frecuentemente establecen los orígenes o principios intelectuales en un área del saber; en otras palabras, marcan un antes y un después en el conocimiento humano”.

Si bien la literatura ha recogido un abundante número de trabajos que reflejan el fenómeno de la gelificación, el entendimiento detallado de los diferentes aspectos involucrados en el proceso de gelificación sigue siendo una tarea compleja, ya que solamente después de haber descubierto un gelificador, se le pueden realizar modificaciones estructurales para mejorar la capacidad de gelificación.

El objetivo de este artículo es hacer una somera revisión de algunos compuestos gelificadores que forman diferentes tipos de arquitecturas nano-estructuradas, relatar sus características y recoger algunos ejemplos de relevancia que muestran el estado actual del tema. Los ejemplos escogidos pretenden reunir por un lado aquellas familias de gelificadores más ampliamente desarrollados, y por otro, ejemplos significativos de las propiedades y aplicaciones^[5] de los autoensamblajes moleculares obtenidos a partir de estas moléculas en campos de investigación como el de la nanotecnología.

Geles moleculares

Los geles son una clase de materiales que están presentes en nuestra vida diaria,^[6] con aplicaciones muy amplias y variadas, que van desde la industria alimentaria, a la medicina, cosmética, biomateriales, etc.^[7] Ejemplos cotidianos de estos materiales se pueden encontrar en innumerables artículos de consumo de uso cotidiano (Figura 3). La Real Academia Española (RAE) de la Lengua define un gel (del latín *gelu*—frío o *gelatus*—congelado, inmóvil) como el estado que adopta una materia en dispersión coloidal cuando floclula o se coagula.

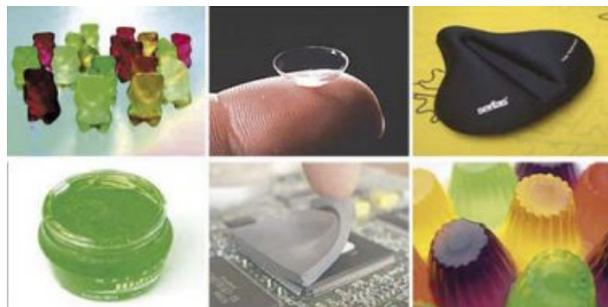


Figura 3. Ejemplos de geles de consumo diario en la vida cotidiana.

La definición de un gel seguramente no produciría ningún problema si tuviéramos que darla desde el punto de vista de nuestro uso diario de este material; sin embargo, desde una perspectiva científica, su definición es bastante más complicada debido, principalmente, a la diversidad química que se encuentra en estos sistemas. En 1861, Thomas Graham^[8] proporcionó la primera descripción de este estado coloidal, y posteriormente de una manera más precisa y explícita, la Dra. Lloyd postuló que “*tal condición coloidal era formada a partir de dos componentes, uno de los cuales era un líquido y, el otro con la propiedad de gelificar, un sólido*”.^[1a] Más tarde, intentando conectar las propiedades microscópicas y macroscópicas de los geles, Flory^[9] (Premio Nobel de Química 1974) proporcionaba la definición más completa

de la condición coloidal de gel. Una sustancia es un gel si cumple con dos requisitos:

1. Poseer una estructura microscópica continua, con dimensiones macroscópicas, que sea permanente en la escala de tiempo de un experimento analítico.
2. Presentar propiedades de sólido en su comportamiento reológico a pesar de ser un líquido el componente mayoritario.

De manera general, un gel es un estado de la materia condensada *metaestable*,^[10] debido a la existencia conjunta de la estructura sólida reticular dentro del líquido, se comporta como un sólido elástico a valores pequeños de una tensión mecánica, y se transforma en líquido viscoso por encima de un valor finito de ella. Este estado peculiar de la materia lo describió Tanaka^[11] a través de la condición simbiótica de las dos fases: *la estructura reticular del sólido evita el flujo del líquido, mientras el líquido evita el colapso del sólido* (Figura 4).

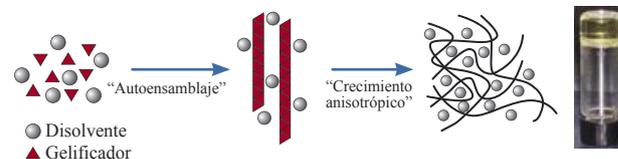


Figura 4. El proceso de formación de un gel es un delicado balance entre la solubilización y cristalización del agregado supramolecular.

Los sistemas gelificadores se han estudiado y caracterizado con detalle en los últimos 15-20 años. Sin embargo, debido a la gran diversidad estructural que exhiben estos sistemas, establecer las bases fisicoquímicas que rigen el comportamiento de un gelificador y la capacidad del mismo para formar geles estables ha llevado mucho tiempo, quedando todavía por desvelar muchas incógnitas en este fenómeno. Para estudiar las propiedades fisico-químicas de estos sistemas, necesariamente hay que recurrir a numerosas técnicas (Figura 5).



Figura 5. Ejemplos de técnicas usadas para caracterizar las propiedades físico-químicas y la morfología de los geles.

Una ventaja que presentan los gelificadores es que posibilitan la conexión entre estructuras simples a escala molecular con arquitecturas supramoleculares observadas a nanoescala. Así, se pueden correlacionar parámetros nanoscópicos con las propiedades macroscópicas de un gel.^[12]

Los geles son también denominados “*materiales blandos inteligentes*”.^[7a-b,13] Este atractivo calificativo es debido a que son sistemas que poseen las mismas propiedades de los geles poliméricos, resaltando la de que responden muy rápidamente frente a estímulos externos y que, generalmente, poseen una termorreversibilidad inherente debida fundamentalmente a la naturaleza no covalente del proceso de agregación. Estas

fuerzas atractivas en disolventes orgánicos son principalmente interacciones dipolares, y posiblemente, enlaces de hidrógeno intermoleculares específicos, interacciones por apilamientos π - π , uniones de coordinación organometálica y procesos de transferencia electrónica.

Clasificación de los geles

Los geles se clasifican, de manera general, en función de las interacciones intermoleculares involucradas en el proceso de gelificación.^[14] De este modo se distingue entre *geles químicos* y *geles físicos*; en los primeros, también denominados geles poliméricos, las interacciones son de naturaleza covalente, mientras que en los segundos, también llamados geles moleculares, las interacciones no covalentes son las responsables de los procesos de agregación que conducen a la micro-separación de fases (Figura 6).

Una característica relevante de los geles moleculares es que, a diferencia de los geles químicos, la naturaleza débil de las interacciones no covalentes proporcionan un importante valor añadido, convirtiéndolos en potenciales materiales funcionales^[15] capaces de responder, reversiblemente, a estímulos externos tales como temperatura, irradiación lumínica, cambios de pH, ultrasonido, etc. Por otro lado, la gran mayoría de los geles moleculares lo constituyen moléculas de bajo peso molecular (< 2000 Da), denominadas gelificadores de bajo peso molecular (GBPM, o en sus siglas inglesas LMWG). Esto permite el diseño y manipulación de la estructura con relativa facilidad, de manera que se puede abordar el estudio de los procesos de auto-organización y ensamblaje moleculares.

No hay que olvidar que las interacciones no covalentes incorporadas en las moléculas así como la disposición espacial relativa determinan la morfología final, pero el control sobre éstas continúa siendo un gran reto en el campo del auto-ensamblaje molecular.^[16] También, el control sobre la quiralidad^[17] y

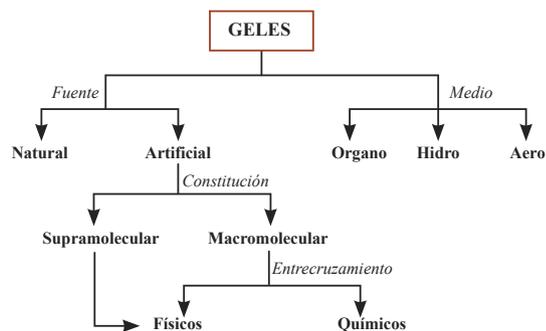


Figura 6. Clasificación de los geles. Esquema adaptado de ref. [14].

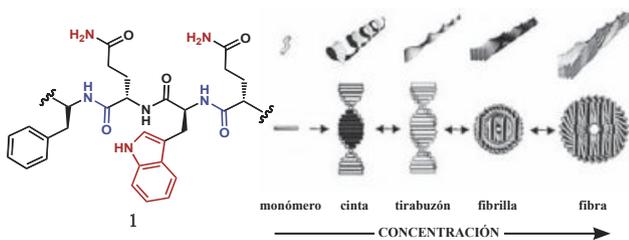


Figura 7. Dependencia de la morfología con la concentración del hidrogelificador 1.

la concentración del monómero es otra de las alternativas a la hora de abordar la morfología del sistema ensamblado. Boden y *col.* estudiaron el patrón morfológico del hidrogelificador 1 en función de la concentración (Figura 7).^[18]

Numerosas estructuras moleculares diferentes han sido empleadas como gelificadores hasta la fecha, destacando los sacáridos, amidas^[19,20] y péptidos,^[21] ureas,^[22] surfactantes,^[23] derivados de esteroides^[24] y antraquinonas,^[25] bases nitrogenadas,^[26] Compuestos organometálicos, ácidos grasos^[27] e incluso compuestos con una alta complejidad estructural^[28] tales como las ftalocianinas,^[29] porfirinas^[30] y dendrímeros.^[31]

Mecanismos de formación de un gel

Para comprender el mecanismo de formación de un gel puede tomarse el modelo jerárquico de agregación que presentan las proteínas,^[18] desarrollado por Boden, en el cual están involucradas la estructura primaria, secundaria y terciaria (máximo grado de funcionalidad). Basado en lo anterior, Hamilton^[32] (Figura 8) fue el primero en proponer un mecanismo de gelificación. Primero, la *estructura primaria* (a escala nanométrica o de angstrom) es determinada por los acontecimientos que ocurren a nivel de reconocimiento molecular que promueven la agregación o auto-ensamblaje (Figura 8). Segundo, la *estructura secundaria* en la que tiene lugar el crecimiento anisotrópico del agregado/os (a escala nanométrica hasta micrométrica), y es la que define la morfología de los agregados (micelas, vesículas, fibras, tirabuzones, discos, túbulos o láminas) (Figura 9), y tercero, la *estructura terciaria* que es dónde tiene lugar el entrecruzamiento de las macro-agregados generando los nodos necesarios para la estabilidad del gel. Es en esta etapa en la que se define si un gel se forma o tiene lugar la precipitación o cristalización del sistema.

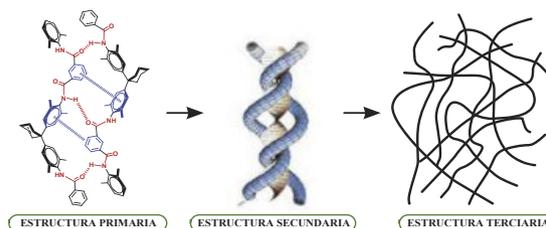


Figura 8. Estructuras primaria, secundaria y terciaria involucradas en el proceso de autoensamblaje de un gel físico, en una aproximación al modelo de autoensamblaje propuesto por Hamilton.

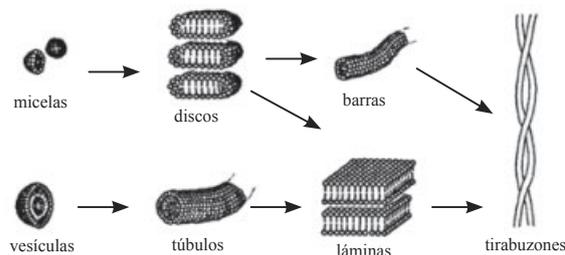


Figura 9. Representación esquemática de los posibles agregados de moléculas que pueden formarse en disolución mediante procesos de autoensamblaje. Las flechas representan las posibles rutas de interconversión entre las morfologías, dependiendo de la concentración, pH, fuerza iónica, etc.

Aplicaciones de los geles moleculares

En cuanto a las aplicaciones de este tipo de geles son muy variadas,^[14,33] incluyendo la gelificación de materiales líquidos cristalinos,^[34] electrolitos,^[35] también como vehículos en el transporte y distribución de fármacos,^[36] en la fabricación de sensores,^[37] en la ingeniería de tejidos nerviosos como nano-plataformas,^[38] como matrices conductoras eléctricas y electroforéticas,^[39] como moldes en la formación de materiales porosos nano-estructurados a través de procesos de transcripción^[40] (Figura 10), en la preparación de nanopartículas metálicas,^[41] como herramienta en la descontaminación de aguas contaminadas con hidrocarburos,^[42] etc.

Como ejemplos notables de gelificadores aplicados a electrónica molecular, tenemos el de Amabilino y Rovira, que consiguen formar finas películas de gel, con estructuras de tipo nanocable, que conducen la corriente eléctrica mediante dopaje con yodo^[39a,43] (Figura 11). Los compuestos **2** y **3** representan una sobresaliente combinación entre las propiedades organogelificantes de un derivado de TTF con nanopartículas de oro modificadas químicamente.^[44]

Otro ejemplo, esta vez en el campo de la medicina, es el compuesto **4** (Esquema 1). Dicho compuesto no es un gelificador, pero al hacerlo reaccionar con la enzima β -lactamasa

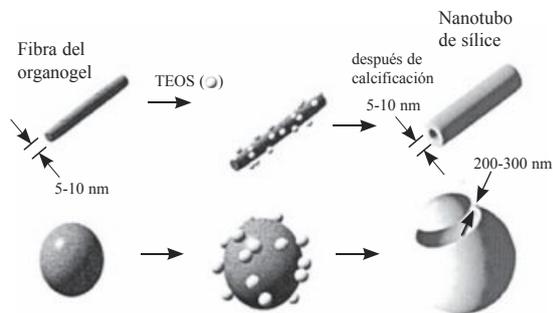
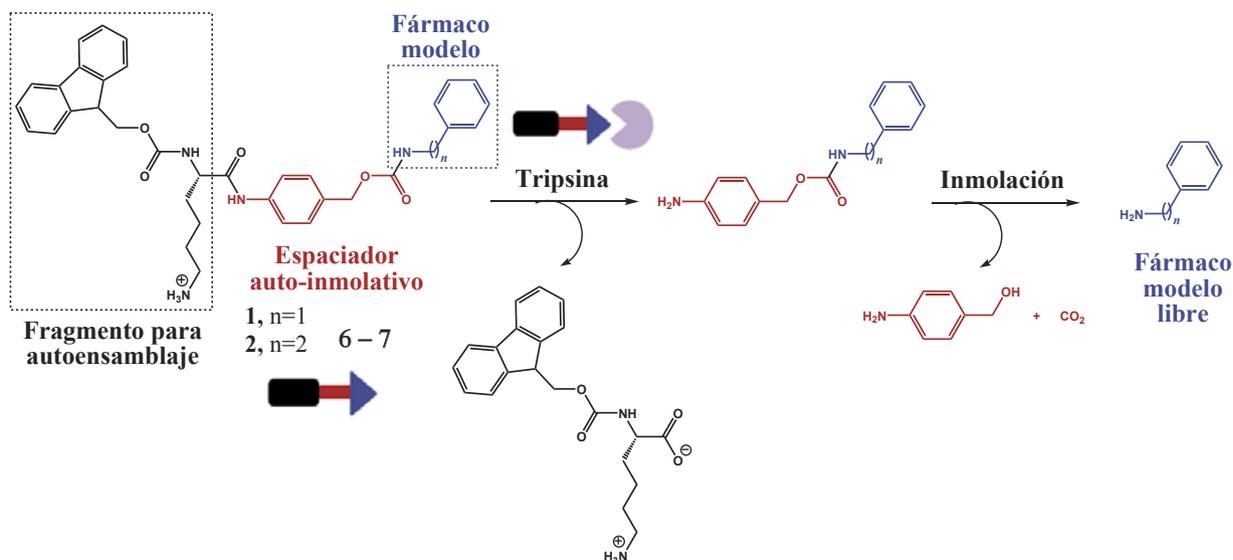


Figura 10. Empleo de TEOs (tetraetil-ortosilicatos) para construir superestructuras inorgánicas mediante polimerización y calcinación, tomando como *plantilla* organogeles. Adaptada de ref. [13a].



Esquema 2. Mecanismo de ruptura enzimática y degradación auto-inmolativa de los gelificadores **6** y **7**. Adaptado de ref. [36b].

se convierte en **5**, que es un excelente hidrogelificador.^[45] La hidrólisis de anillos β -lactámico catalizada por dicha enzima en fármacos tipo cefalosporina es la causa más importante de la resistencia a fármacos en bacterias. Por ello, la formación de un gel en esta reacción es una manera visual y explícita de detectar la presencia de bacterias resistentes a la cefalosporina. Cabe resaltar que el principal interés de este compuesto

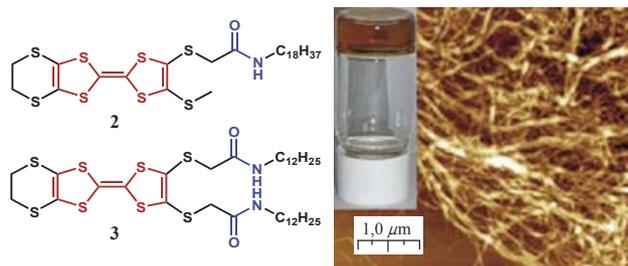
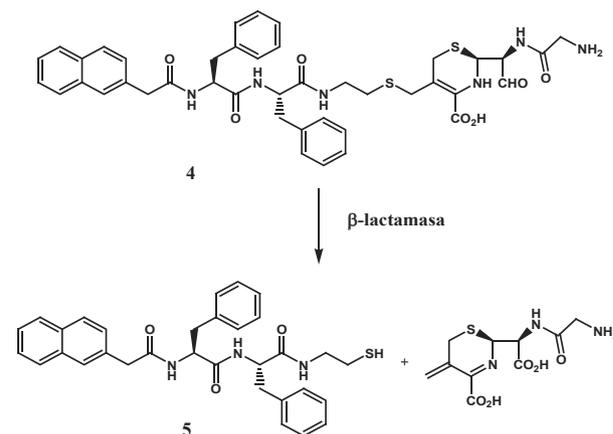


Figura 11. Organogelificadores electroactivos **2** y **3** basados en unidades de TTF (tetraatífulvaleno) y grupos amida unidos a largas cadenas alquílicas. Imagen AFM de un xerogel de **3** (gel preparado en (*S*)-limoneno). Imagen adaptada de ref. [43c].



Esquema 1. Reacción hidrolítica del compuesto **4** catalizada por la β -lactamasa, originando el hidrogelificador **5**.

radica en que se puede utilizar directamente sobre la piel y otros tejidos presentes en el organismo humano.

Recientemente, Miravet y Escuder han desarrollado hidrogeles supramoleculares (6-7) basados en L-lisina con espaciadores auto-inmolativos, los cuales poseen en su estructura un *modelo de fármaco*.^[36b] En presencia de la enzima tripsina, ocurre la hidrólisis de un enlace amida liberándose el hidrogelificador y seguidamente el compuesto pro-fármaco en el medio de acción. Ha significado un paso relevante en la aplicación directa de la liberación controlada de fármacos combinando el uso de compuestos hidrogelificadores con enzimas (Esquema 2).

Requisitos de un gelificador molecular

El diseño racional de un compuesto organogelificador^[15,46] sustentado en los principios del autoensamblaje molecular dirigido es una tarea difícil y ambiciosa, ya que la mayoría de los gelificadores han sido descubiertos fortuitamente, sobre todo a raíz de intentos de cristalización fallidos. Sin embargo, con toda la información que está recogida hoy en día en la literatura, se pueden extraer una serie de conclusiones^[46b] que ayudan a predecir si un compuesto se va a comportar como gelificador o no:

- El compuesto debe ser parcialmente insoluble en el disolvente de elección.
- El compuesto debe presentar múltiples motivos estructurales capaces de establecer interacciones no covalentes. Comúnmente suelen ser grupos aceptores o donantes de enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas para organogeles (en disolventes apolares), o interacciones hidrofóbicas para hidrogeles (en agua y disolventes capaces de formar enlaces de hidrógeno).
- Las interacciones no covalentes deben ser direccionales, es decir, deben promover el crecimiento anisotrópico del agregado a través de procesos de autoensamblaje nano-escalar.

Existen una serie de factores, del mismo modo que para los organogelificadores, que deben cumplirse para que un compuesto se comporte como hidrogelificador:

- Delicado control en la energía interfacial fibra-disolvente para variar la solubilidad y evitar la cristalización.
- La presencia de interacciones fibra-fibra para conseguir un efectivo entrecruzamiento y, por lo tanto, lograr la formación de la estructura reticular.
- La presencia de múltiples grupos auto-complementarios en la estructura del compuesto, así como numerosas interacciones unidireccionales para alcanzar un *autoensamblaje anisotrópico*.

Como ejemplo sobresaliente, el grupo de Feringa ha desarrollado el organogelificador ciclohexano-bis-urea^[22b,47] a partir del concepto del *autoensamblaje anisotrópico* (Figura 12). Dicha aproximación nos permite convertir el organogelificador basado en la estructura **A** en hidrogelificador simplemente modificando los sustituyentes terminales con funcionalidades hidrofílicas (X), como grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos o aminas.

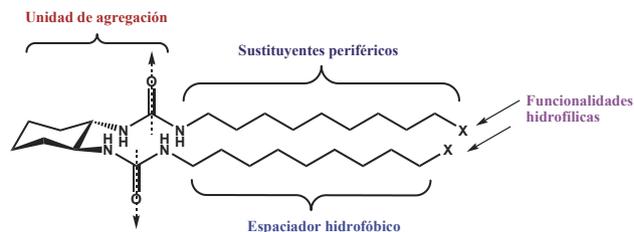


Figura 12. Estructura molecular **A** de organogelificadores basados en ciclohexano-bis-ureas, en la que se muestra la direccionalidad de los múltiples enlaces de hidrógeno de los grupos urea y un diseño guiado hacia la transformación de los compuestos hacia hidrogelificadores.

Otro hecho significativo es el que experimenta el compuesto **8**, el cual posee un espaciador *n*-hexilo y se comporta como organogelificador, ya que cuando se suprime un metileno de la cadena espaciadora, el compuesto se comporta como un hidrogelificador^[48] (Figura 13).

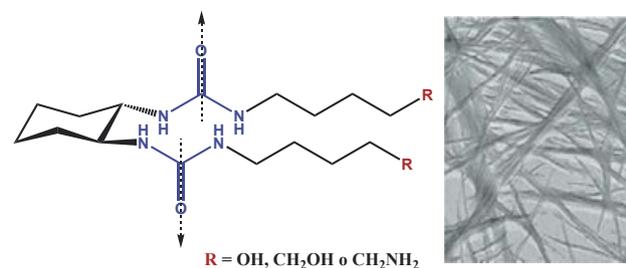
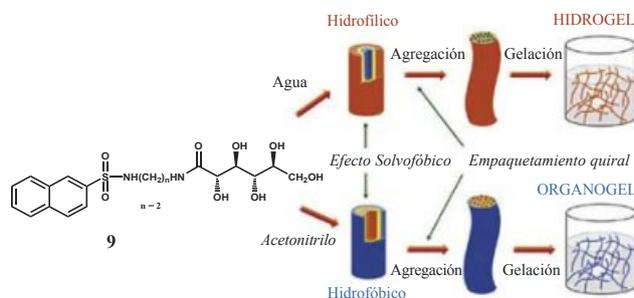


Figura 13. Hidrogelificadores basados en la estructura ciclohexano-bis-urea junto con una imagen TEM del hidrogel racémico **8**.

Propiedades de un gelificador

Existen también compuestos gelificadores que, sin necesidad de cambios en su estructura (adición, supresión o interconversión de grupos funcionales), se comportan como hidrogelificadores u organogelificadores dependiendo del medio en que se encuentren (*gelificadores ambidiestros*). Un ejemplo es el compuesto **9**, desarrollado por Fang,^[49] el cual posee una parte hidrofóbica (naftaleno) y una parte hidrofílica (glucósido) que forman diferentes agregados conducidos por las interacciones orientadas en agua o en disolvente orgánico (Esquema 3).



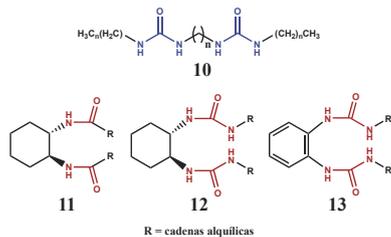
Esquema 3. Esquema de los mecanismos de formación de los agregados formados por **9** en agua y en acetoniitrilo. Imagen adaptada de ref. [49].

Como se ha dicho anteriormente, un concepto simple y racional de construir moléculas que sean capaces de gelificar disolventes es incorporar en ellas pequeños grupos polares y voluminosos

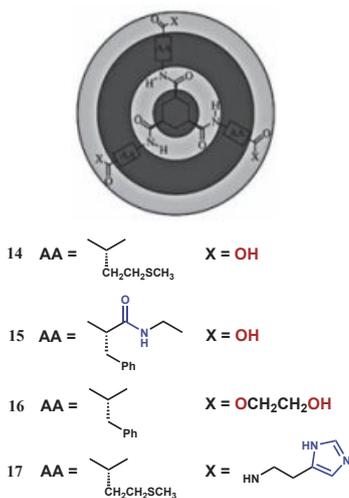
grupos apolares,^[50] ya que en medios poco polares, las moléculas se agregarán minimizando el contacto físico entre las regiones polares y apolares, originando autoensamblajes dirigidos hacia la formación de geles. En este sentido, Weiss y Shinkai entre otros, han afirmado que el prerequisite común en todos los compuestos gelificadores conocidos es que el crecimiento de las fibras debe ser anisotrópico y unidireccional.^[1b,7d] Basado en lo anterior, muchos investigadores han diseñado y desarrollado en el transcurso de los años numerosos sistemas moleculares que funcionan como agentes gelificantes (Esquema 4).

Por ejemplo, en el compuesto **10**^[51] los grupos urea y amida incorporados en las cadenas alquílicas lineales originan la formación de enlaces de hidrógeno, creando un autoensamblaje unidireccional que conduce a la formación de geles. Las ciclohexil-bisamida **11** y ciclohexil-bisurea **12**^[52] de Hanabusa son familias de compuestos que poseen una mayor rigidez conformacional que los anteriores. En estos gelificantes *universales*, los grupos que entran a formar parte de enlaces de hidrógeno, carbonilos y NH, están en disposición *trans* en el anillo de ciclohexano, adoptando una conformación antiparalela. La disposición *trans* de las funcionalidades es importante, ya que el isómero *cis* no presenta comportamiento como gelificador debido probablemente a que se establecen enlaces de hidrógeno intramoleculares. En el compuesto **13** se ha sustituido el anillo de ciclohexano por un benceno, aumentando la rigidez del sistema pero eliminando la capacidad gelificante del compuesto.

Otro interesante ejemplo en la manipulación de las propiedades gelificadoras lo constituye el trabajo de Feringa con la estructura molecular trisamida con simetría C_3 del *cis,cis*-1,3,5-



Esquema 4. Ejemplos de gelificantes que contienen incorporados en su estructura grupos amida y urea.



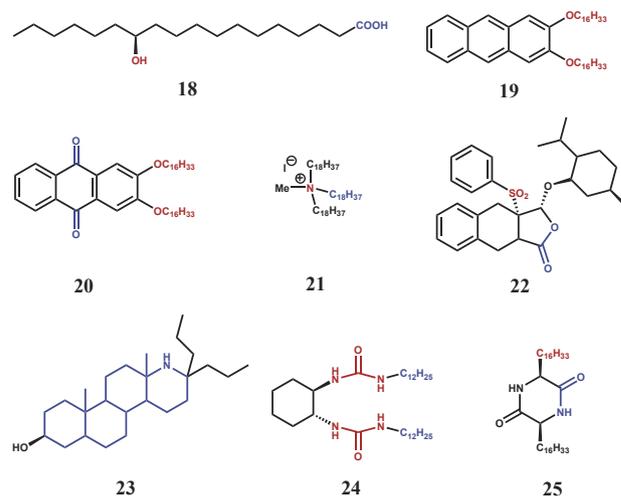
Esquema 5. Derivados estructurales de la trisamida con simetría C_3 del *cis,cis*-1,3,5-trisamidaciclohexano. Imagen adaptada de la ref. [54].

trisamidaciclohexano^[48] (Esquema 5), la propiedad gelificante puede ser manipulada por la adecuada introducción de grupos hidrofílicos y/o hidrofóbicos en la periferia. Los hidrogelificadores **14-17**, constituidos por aminoácidos hidrofóbicos (AA) y un resto hidrofílico (X) en la periferia, se transforman en organogelificador cuando se usan aminoácidos (AA) conjuntamente con restos hidrofóbicos (X) en la periferia.

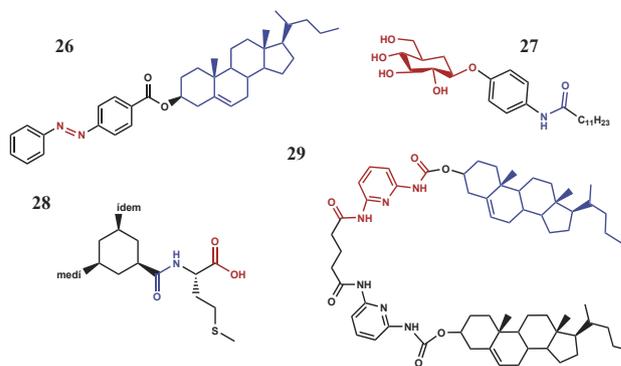
En el Esquema 6 se muestran otros compuestos gelificadores descritos en la literatura.^[1b,7f,55] En éstos, el proceso de gelificación está dirigido por interacciones por puentes de hidrógeno como en **18**, **24** y **25**, interacciones aromáticas π - π en **19**, **20** y **22**, interacciones coulombicas como en **21** y por fuerzas de van der Waals e hidrofóbicas en el caso de **23**. También la combinación entre interacciones de distinta naturaleza es favorable en el proceso de gelificación.

Así, cabe destacar que otra estrategia para crear nuevos compuestos gelificadores es la de combinar dos estructuras que por separado han presentado comportamiento como gelificador y unificarlas en una misma molécula.^[56] Considerando esta metodología se han preparado los compuestos **26-29** (Esquema 7), en los cuales se combinaron múltiples interacciones no covalentes de sistemas gelificantes, consiguiendo reforzar las propiedades y características físicas como gelificador.

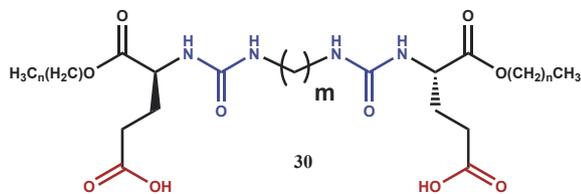
En una primera aproximación hacia el diseño racional de hidrogelificadores de bajo peso molecular, se puede señalar



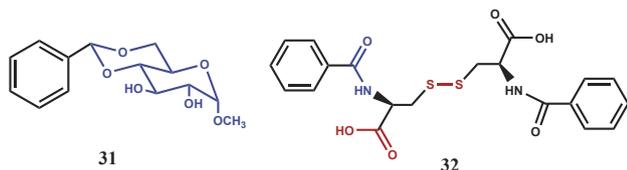
Esquema 6. Diferentes tipos de gelificadores de bajo peso molecular.



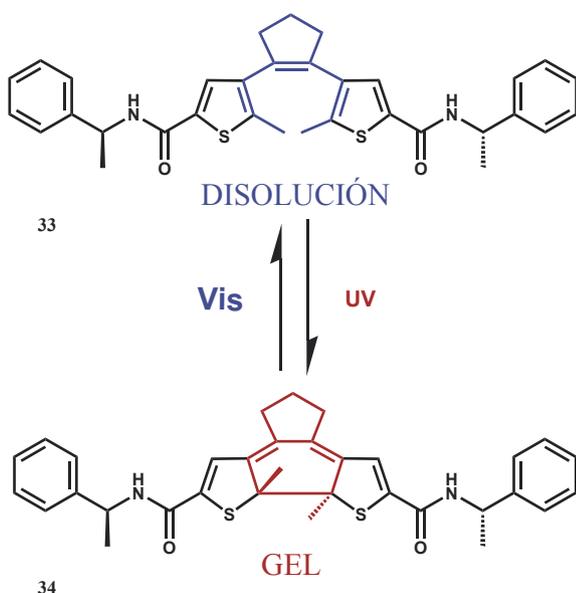
Esquema 7. Gelificadores diseñados a partir de la combinación de estructuras que previamente presentaban propiedades como agentes gelificantes.



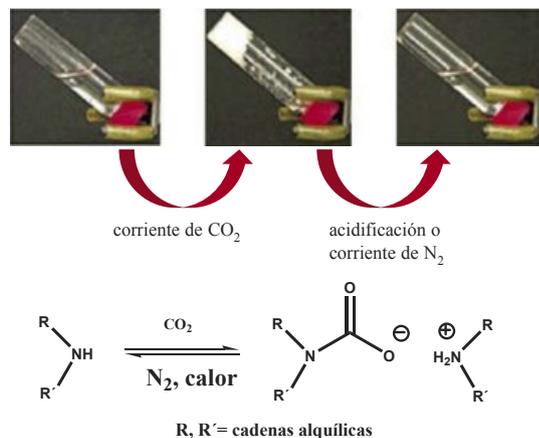
Esquema 8. Estructura del organogelificador 30.



Esquema 9. Estructura de tipo hidrogelificador derivadas de azúcares (31) y aminoácidos (32).



Esquema 10. Proceso de gelificación foto-inducido mediante irradiación UV del derivado de ditionil-ciclopentano (33).

Figura 14. Proceso de gelificación inducido por aminas primarias en disolvente orgánico y corriente de CO₂ (gas).

que muchos de ellos proceden de modificaciones estructurales realizadas en organogelificadores conocidos.^[57] Hamilton y col. fueron los primeros en demostrar que un organogelificador podía ser transformado en hidrogelificador mediante la simple incorporación en su estructura de grupos hidrofílicos. Así, un organogelificador^[58] bis-urea conocido se modificó introduciendo en su estructura ácidos carboxílicos hidrofílicos, obteniendo una clase de hidrogelificador^[59] bis-urea basado en aminoácidos (Esquema 8).

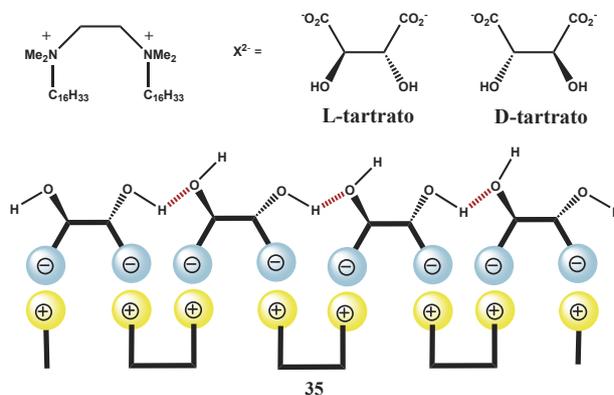
Los resultados de Hamilton y Hanabusa indican que para obtener un eficiente hidrogelificador de bajo peso molecular, es necesario establecer un delicado balance en las modificaciones estructurales entre la parte hidrofílica (*soluble*) y la parte hidrofóbica (*insoluble*) del compuesto. Así, los estudios realizados en diferentes tipos de hidro- y organogelificadores por Shinkai^[60] en derivados de sacáridos (31), y por Menger^[61] en derivados de aril-L-cistina (32) apoyan las conclusiones extraídas por los anteriores autores (Esquema 9).

Un organogelificador en el que la transición gel-líquido es inducida por estímulos físicos se muestra en el Esquema 10. En los compuestos del tipo ditionil-ciclopentano dicha transición es inducida por un "interruptor fotoquímico" que se activa con radiación UV dando lugar a una reacción de cicloadición. De esta manera la molécula pasa de un estado "abierto" (33) a otro "cerrado" (34).^[62]

Un ejemplo en el que el estímulo responsable de la transición gel-disolución consiste en la formación *in situ* de la especie organogelificante, por reacción de aminas primarias o secundarias disueltas en alcoholes con CO₂ burbujeado a través de la disolución, lo constituye los trabajos de Weiss,^[63] teniendo grandes aplicaciones en la conservación y limpieza de obras de arte, así como en la fabricación de sensores de CO₂ (Figura 14).

Otro interesante modelo son los surfactantes *gemini* 35 descritos por Huc y col. (Esquema 11)^[64] cuyas características principales son, primero ser capaces de comportarse como hidrogelificadores y organogelificadores eficientes y, segundo, ponen de manifiesto la influencia de la quiralidad en la capacidad gelificante del compuesto, de manera que sólo los enantiómeros puros son capaces de formar los geles más estables. La esteoquímica del anión tartrato determina la quiralidad del proceso de autoensamblaje y de aquí, la morfología final de la fibra.

Cabe resaltar que los trabajos pioneros en gelificadores de dos componentes^[65] fueron el de Dastidar, con los derivados

Esquema 11. Modo de agregación de los surfactantes *gemini* 35 compuestos por sales tartáricas de amonio.

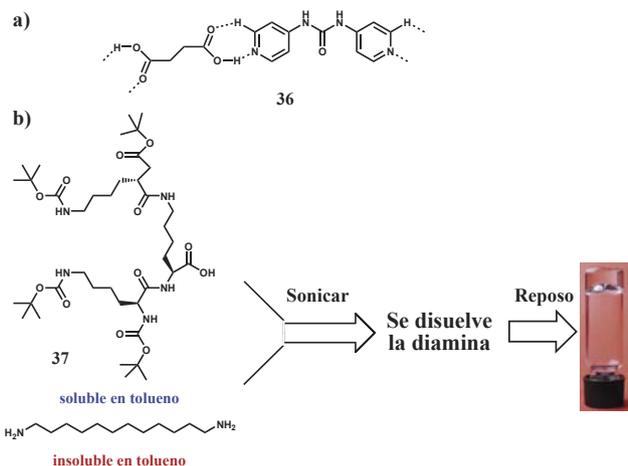


Figura 15. a) Representación de la interacción entre el ácido succínico y un derivado dipiridilurea (36). b) Dendróon (37) soluble y diamina insoluble en tolueno, que originan la formación de un organogel.

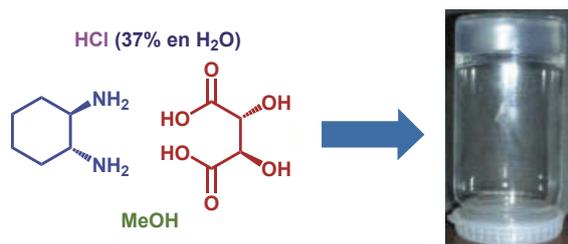


Figura 16. Representación de los cinco componentes en la mezcla organogelificante. Imagen de un gel en THF.

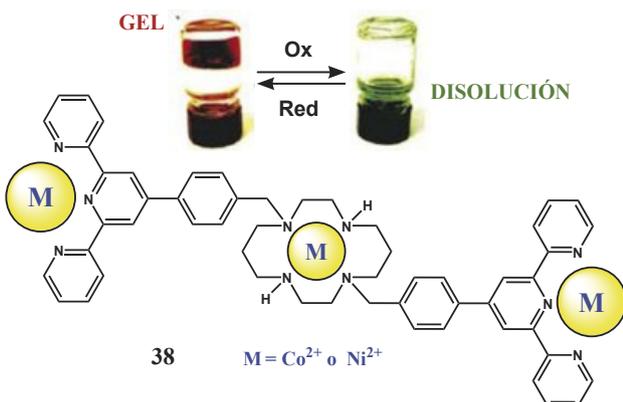


Figura 17. a) Hidrogel formado por el ácido aspártico y una sal de cobre. La quiralidad del sistema queda reflejada en un fuerte efecto Cotton a $\lambda=637$ nm. b) Metalogelificadores (níquel o cobalto) con comportamiento *interruptor* en la transición gel-líquido inducido por un proceso redox.

de ácido dicarboxílico-dipiridilurea^[66] (Figura 15a) y el de Smith, basado en dendrones unidos a aminas^[67] (Figura 15b). Cada vez se generan más trabajos basados en el concepto de la ortogonalidad química y funcional de los diferentes componentes en una “mezcla gelificante”.^[68]

Así, el primer sistema organogelificador líquido multi-componente a baja temperatura ha sido descrito por nuestro grupo de investigación (Figura 16),^[69] y está basado en sales de amonio y ácidos dicarboxílicos quirales disueltos en una disolución de metanol y ácido clorhídrico acuoso. La importancia de este ejemplo reside en el carácter sinérgico, ya que la presencia y cantidad específica de cada uno de los componentes de esta mezcla es esencial para que pueda actuar como disolución gelificante.

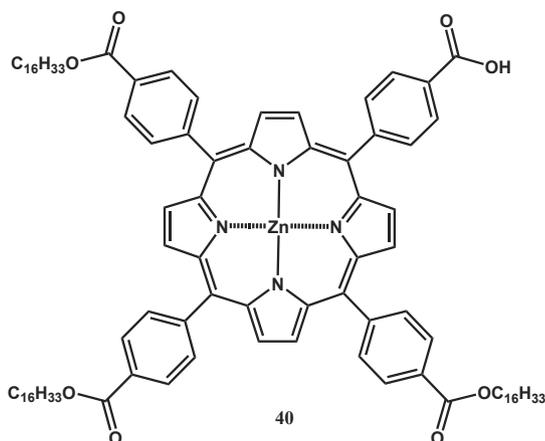
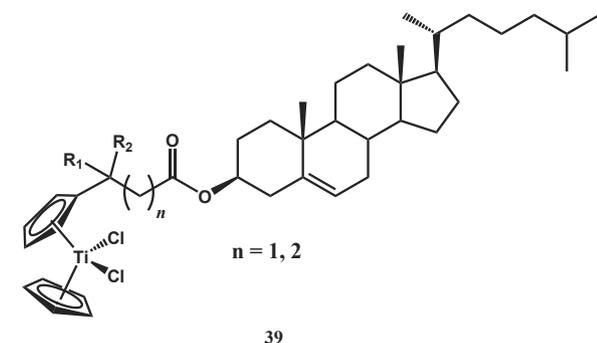
También el uso de iones metálicos es un factor importante en el diseño de gelificadores eficientes (*metalogel*),^[70] ya que confiere propiedades a los compuestos tales como magnetismo, actividad catalítica, diferentes geometrías de coordinación, nuevas interacciones coordinantes con los metales, fenómenos de absorción y emisión lumínica, etc.^[71] Forman materiales altamente sensibles a estímulos mecánicos y (electro)químicos.^[72] Recientemente, Maspoch y *col.* describieron un hidrogelificador derivado del ácido aspártico^[73] que daba lugar a la formación de nanofibras enantioméricas conducidas por átomos de cobre (Figura 17a), estudiando la quiralidad de las mismas por dicroísmo circular en estado sólido.^[74] En la Figura 17b se muestra un metalogelificador de cobalto(II) o níquel (II) en DMF, cuyo ligando complejante es una bis-terpiridina-cyclam, y que en cuyo mecanismo de gelificación está involucrado un proceso redox.^[75]

Otros dos compuestos metalogelificadores (Esquema 12), son 39 y 40, desarrollados por Gansauer y Terech, respectivamente. El derivado 39 es un titanoceno unido a un grupo colesterilo que tiene comportamiento como *supergelificador*^[76] en diferentes disolventes.^[77] Otro grupo ha descrito una estructura homóloga empleando ferroceno.^[78] En cambio, el compuesto 40 es una porfirina de zinc trisustituida con largas cadenas alquílicas y un ácido carboxílico libre, teniendo los geles formado comportamiento tixotrópico.^[30b,79]

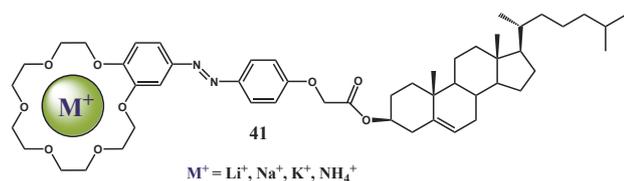
Cabe mencionar también gelificadores que contienen en su estructura éteres-corona, los cuales presentan la capacidad de coordinar diferentes cationes. Un ejemplo desarrollado por Shinkai es el compuesto 41 (Esquema 13). El comportamiento reológico y térmico de los geles formados varía en función del tamaño del catión.^[80]

Otro método que se ha descubierto como inductor físico en la formación reversible de geles es la irradiación por ultrasonidos,^[81] y así lo muestra el complejo de paladio del Esquema 14.

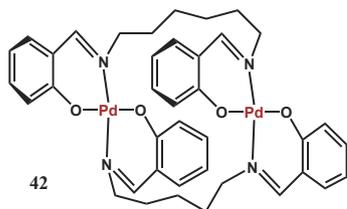
Finalmente, comentar debido a su gran interés, algunos ejemplos de aerogeles, ya que son materiales que poseen una baja densidad y alta porosidad, especialmente los basados en silicatos. Entre sus aplicaciones se encuentran la de biosensores, catalizadores, en procesos electroquímicos, como medios de soporte de materiales peligrosos (ácido nítrico fumante, combustible de cohetes),^[82] como recolectores de polvo cósmico^[83] en misiones de la NASA, etc. En el Esquema 15 se muestra un aerogelificador con restos fluorocarbonados (43) que han sido desarrollados para la preparación de espumas utilizando CO₂ supercrítico como disolvente.



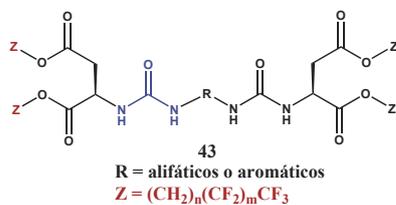
Esquema 12. Metalogelificadores 39 y 40.



Esquema 13. Gelificador 41 coordinante de cationes, en cuyo esqueleto se puede distinguir un éter-corona y un grupo azobenceno unido a un colestano.



Esquema 14. Complejo de paladio 42 que gelifica disolventes orgánicos por irradiación de ultrasonidos.

Esquema 15. Aerogelificador de CO₂ supercrítico con unidades ureas, ésteres y restos organofluorados.

Conclusiones

En este artículo se recogen algunos ejemplos que reflejan la evolución y alcance funcional de los sistemas gelificadores, logrados gracias a un esfuerzo multidisciplinar.

La nanoquímica se está desarrollando de manera exponencial, originando una generación de materiales funcionales e innovadores, los cuales están encontrando aplicación en nanoelectrónica, fotónica, almacenamiento de información en chips para ordenadores, entre otras. El diseño de nuevas moléculas nos proporciona un mayor conocimiento de las fuerzas no covalentes, y por lo tanto un mayor control en la modulación y dimensionalidad de la estructura molecular.

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a los Editores de Anales por su invitación a escribir este artículo. Al Dr. Ángel G. Ravelo le agradezco enormemente el apoyo, estímulo y confianza depositados en mí, así como las correcciones en este artículo. Al Dr. Fernando García-Tellado por las sugerencias en la escritura. A los evaluadores por sus generosas aportaciones. Gracias al Gobierno Autónomo de Canarias por la financiación recibida.

Referencias y Notas

- a) D. J. Lloyd. in *Colloid Chemistry* by J. Alexander Ed. **1926**, 1, 767–782, The Chemical Catalogue Co, New York.
- b) P. Terech, R. G. Weiss. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133–3159.
- A. Lipowitz. *Ann. Chem. Pharm.* **1841**, 38, 348.
- Diccionario de la R.A.E.: Descubrimiento científico afortunado e inesperado que se ha realizado accidentalmente.
- M. K. Stoskopf. *ILAR J.* **2005**, 46(4), 332–337.
- A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8002–8018.
- D. D. Díaz, “Los geles: Una maravilla de la Ciencia al servicio de la sociedad”, en “Un breve viaje por la Ciencia”, Univ. de la Rioja, Junio **2005**, pp. 19–23.
- a) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1237–1247. b) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133–3159. c) J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2263–2266. d) O. Gronwald, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4328–4334. e) K. Hanabusa, *Springer Ser. Mater. Sci.* **2004**, 78, 118–137. f) R. G. Weiss, P. Terech, *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*; Springer: New York, **2006**. g) M. George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 489–497, y referencias incluidas en el mismo. h) M. Goldberg, R. Langer, X. Jia, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **2007**, 18(3), 241–268.
- T. Graham. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1861**, 151, 183–224.
- J. P. Flory, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, 57, 7–18.
- Es un estado que se encuentra localizado en un mínimo local de energía, que no es estable bajo perturbaciones del sistema superando cierta magnitud.
- T. Tanaka et al, *Sci. Am.* **1981**, 244, 11.
- D. K. Smith, *Nature Chem.* **2010**, 2, 162–163.
- a) O. Gronwald, E. Snip, S. Shinkai, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 148–156. b) G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer, F. Vogtle, K. Heuze, J. L. Pozzo, M. Vallier, F. Fages, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3266–3267. c) C. Marmillon, F. Gauffre, T. Gulik-Krzywicki, C. Loup, A.M. Caminade, J. P. Majoral, J. P. Vors, E. Rump, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2696–2699.

14. N.M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821–836.
15. P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2699–2715.
16. a) Y. Wang, H. Fu, A. Peng, Y. Zhao, J. Ma, Y. Ma, J. Yao, *Chem. Commun.*, **2007**, 1623–1625 y referencias citadas allí. b) E.R. Zubarev, E.D. Sone, S.I. Stupp, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7313–7327. c) R. Iwaura, F.J. M. Hoeben, M. Masuda, A.P.H.J. Schenning, E.W. Meijer, T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13298–13304.
17. D. K. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 684–694.
18. A. Aggeli, I. A. Nyrkova, M. Bell, R. Harding, L. Carrick, T. C. B. McLeish, A. N. Semenov, N. Boden, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 11857–11862.
19. D. G. Velázquez, D. D. Díaz, A. G. Ravelo J. J. M. Tellado, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1841–1845.
20. D. D. Díaz, J. J. M. Tellado, D. G. Velázquez, A. G. Ravelo, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1340–1343.
21. K. Hanabusa, Y. Matsumoto, T. Miki, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1401–1402.
22. a) F.S. Schoonbeek, J.H. van Esch, R. Hulst, R.M. Kellogg, B.L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2633–2643. b) K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1996**, 885–886. c) F. Fages, F. Vögtle, M. Zinic, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 77–131.
23. a) L. Lu, R.G. Weiss, *Chem. Commun.* **1996**, 2029–2030. b) L. Lu, R.G. Weiss, *Langmuir* **1995**, *11*, 3630–3632.
24. a) P. Terech, F. J. Volino, R.G. Ramasseul, *J. Phys. France.* **1985**, *46*, 895–903. b) P. Terech, S. Friol, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7366–7374.
25. a) T. Brotin, R. Utermöhlen, F. Fages, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 416–418. b) M. Llusar, G. Monros, C. Roux, J. L. Pozzo, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2505–2514.
26. K. Araki, I. Yoshikawa, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 133–165.
27. a) T. Tachibana, T. Mori, K. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1714–1719. b) H. Basit, A. Pal, S. Sen, S. Bhattacharya, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6534–6545.
28. Y. L. Zhao, I. Aprahamian, A. Trabolsi, N. Erina, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6348–6350.
29. M. Kimura, T. Muto, H. Takimoto, K. Wada, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Langmuir* **2000**, *16*, 2078–2082.
30. a) P. Terech, G. Gebel, R. Ramasseul, *Langmuir* **1996**, *12*, 4321–4323 b) H. Engelkamp, S. Middelbek, R. J. M. Nolte, *Science*, **1999**, *284*, 785–788. c) T. Ishi-i, R. Iguchi, E. Snip, M. Ikeda, S. Shinkai, *Langmuir* **2001**, *17*, 5825–5833.
31. a) D. K. Smith, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2773–2778. b) D.K. Smith, *Chem. Commun.* **2006**, 34–44.
32. Lara A. Estroff, A.D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201–1217.
33. a) J. H. Jung, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 223–260.
34. T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 606–608.
35. W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Comm.* **2002**, 374–375.
36. a) J. D. D. de Jong, B. L. Feringa, In *Molecular Gels, Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*; R. G. Weiss, P. Terech, Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2006**; Chapter 26. b) J. A. Sáez, B. Escuder, J. F. Miravet, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2614–2618.
37. S. Li, V. T. John, S. H. Rachakonda, G. C. Irvin, S. H. Bachakonda, G. L. McPherson, C. J. O'Connor, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 5965–5972.
38. Z. Yang, K. Xu, L. Wang, H. Gu, H. Wei, M. Zhang, B. Xu, *Chem. Comm.* **2005**, 4414–4416.
39. a) J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, A. Pérez del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 238–241. b) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *4*, 644–656.
40. Y. Ono, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, M. Nango, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**, *6*, 475–476.
41. C. S. Love, V. Chechik, D. K. Smith, K. Wilson, I. Ashworth, C. Brennan, *Chem. Comm.* **2005**, 1971–19732.
42. S. Bhattacharya, Y. Krishnan-Ghosh, *Chem. Commun.*, **2001**, 185–186.
43. a) I. Danila, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, A. Pérez del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4495–4504. b) J. Puigmartí-Luis, A. Pérez del Pino, V. Laukhin, L. N. Feldborg, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 466–474.
44. J. Puigmartí-Luis, A. Pérez del Pino, E. Laukhina, J. Esquena, V. Laukhin, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, A. G. Karanas, R. J. Nichols, M. Brust, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1861–1865.
45. Z.M. Yang, P. L. Ho, G.L. Liang, K.H. Chow, Q.G. Wang, Y. Cao, Z.H. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 266–267.
46. a) J. van Esch, F. S. Schoonbeek, M. de Loos, E. M. Veen, R.M. Kellogg, B. L. Feringa, *NATO ASI Ser. C* **1999**, *527*, 233–259. b) J. van Esch, *Langmuir* **2009**, *25*, 3892–3894 (Perspective).
47. J. van Esch, F. Schoonbeek, M. de Loos, H. Kooijman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 937–950.
48. M. de Loos, A. Friggeri, J. H. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1631–1639.
49. N. Yan, G. He, H. Zhang, L. Ding, Y. Fang, *Langmuir* **2010**, *26*, 5909–5917.
50. U. Beginn, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1008–1015.
51. G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding* **1997**, Oxford University press, New York. ISBN 0-19-509549-9.
52. K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1949–1951.
53. K. J. C. van Bommel, J. H. van Esch, M. de Loos, A. Heeres, B. L. Feringa, *Pat. Appl.* WO 03/097587, **2002**.
54. K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1997**, 191–192.
55. M. de Loos, B. L. Feringa, J. H. van Esch, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3615–3631.
56. a) R. Mukkamala, R.G. Weiss, *Langmuir* **1996**, *12*, 1474–1482. b) J.H. Jung, Y. Ono, K. Sakurai, M. Sano, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8648–8653. c) K.J.C. van Bommel, C. van der Pol, I. Muizebelt, A. Friggeri, A. Heeres, A. Meetsma, B.L. Feringa, J. van Esch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1663–1667.
57. a) M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 348–354; b) M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2947–2950.
58. C. Shi, Z. Huang, S. Kilic, J. Xu, R. M. Enick, E. J. Beckman, A. J. Carr, R. E. Melendez, A. D. Hamilton, *Science* **1999**, *286*, 1540–1543.
59. a) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3447–3450. b) L. A. Estroff, L. Leiserowitz, L. Addadi, S. Weiner, A. D. Hamilton, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 38–42.
60. a) J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2684–2690. b) H. Kobayashi, A. Friggeri, K. Koumoto, M. Amaike, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1423–1426. c) O. Gronwald, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1933–1937.

61. a) F. M. Menger, K. S. Venkatasubban, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3413–3414; b) F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 585–586; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 616; c) F. M. Menger, K. L. Caran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11679–11691.
62. J.J.D. de Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. van Esch, B. L. Feringa, *Science* **2004**, *304*, 278–281.
63. a) E. Carretti, L. Dei, R.G. Weiss, *Soft Matter* **2005**, *1*, 17–22. b) M. George, R.G. Weiss, *Langmuir* **2003**, *19*, 1017–1025.
64. a) R. Oda, I. Huc, S.J. Candau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2689–2691. b) A. Brizard, R. Oda, I. Huc, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 167–218. Para otro ejemplo relacionado con el efecto de la quiralidad ver: Z. Dzolic, K. Wolspergerb, M. Zinic, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1411–1419.
65. A. R. Hirst, D. K. Smith, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5496.
66. N.N. Adarsh, D. K. Kumar, P. Dastidar, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7386–7396.
67. a) K. S. Partridge, D. K. Smith, G. M. Dykes, P. T. McGrail, *Chem. Commun.* **2001**, 319–320. b) A. R. Hirst, D. K. Smith, *Langmuir* **2004**, *20*, 10851–10857.
68. L. M. Tang, Y. J. Wang, *Chinese Chem. Lett.* **2009**, *20*, 1259–1262.
69. D. G. Velázquez, D. D. Díaz, A. G. Ravelo, J. J. M. Tellado, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7967–7973 (artículo al que se ha dedicado una mención en el *Concentrate* de la revista *C&EN* **2008**, *86*(25), p. 29).
70. F. Fages, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1680–1682.
71. M. O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1960–2004 y referencias citadas allí.
72. Ver volumen especial *Molecular and Polymer Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. *Langmuir* **2009**, *25*, 8369–8840.
73. I. Imaz, M. Rubio-Martínez, W. J. Saletta, D. B. Amabilino, D. Maspoch, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18222–18223.
74. M. Minguet, D. B. Veciana, K. Wurst, J. Veciana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2001**, 670–676.
75. A. Gasnier, G. Royal, P. Terech, *Langmuir* **2009**, *25*, 8762.
76. La mínima concentración de gelificador necesaria para gelificar un disolvente es menor al 1 % peso.
77. T. Klawonn, A. Gansauer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Borner, J. Hentschel, K. H. Dotz, *Chem. Commun.* **2007**, 1894–1902.
78. J. Liu, P. L. He, J. L. Yan, X. H. Fang, J. X. Peng, K. Q. Liu, Y. Fang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2508–2511.
79. Para ejemplos más actuales de geles basados en porfirinas ver: T. Ishi-i, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 119–160.
80. K. Murata, M. Aoki, T. Nishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1715. Para otro ejemplo de gelificador basado en éter-corona ver: S. V. Brignell, D. K. Smith, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1243–1249.
81. a) T. Naota, H. Koori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9324–9325. b) K. Isozaki, H. Takaya, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2855–2857.
82. G. M. Pajonk, *Colloid. Polym. Sci.*, **2003**, *281*, 637–651.
83. a) S. M. Jones, *J. Sol-Gel. Sci. Techn.* **2006**, *40*, 351–357. b) M. J. Burchell, G. Graham, A. Kearsley, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2006**, *34*, 385–418.

International Union of Crystallography

XXII Congress and General Assembly

Madrid
22-29
August
2011

Madrid 2011 IUCr

<http://www.iucr2011madrid.es>

Redescubriendo la química de los alenos: Aplicación en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular

Cristina Aragoncillo

* Este artículo está basado en una revisión publicada recientemente en la revista *Chemical Society Reviews*.^[1]

Resumen: En las últimas décadas la agrupación alénica se ha convertido en una funcionalidad sintética muy versátil en Química Orgánica. Esto es debido al gran número de transformaciones que puede experimentar, pudiendo comportarse como una especie nucleófila, electrófila, así como un excelente sustrato en reacciones de cicloadición. De hecho existen numerosos ejemplos en la literatura que demuestran su interesante reactividad y selectividad permitiendo obtener estructuras complejas en pocos pasos de reacción. La revisión que se presenta está enfocada en los avances más recientes de la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en alenos.

Palabras clave: alenos, cicloadición [2+2], ciclobutano, ciclobuteno, regioselectividad.

Abstract: In the last few decades, the allene moiety became a very useful synthetic functionality in Organic Chemistry due to the high number of transformations it can suffer. The allene moiety can react as a nucleophile, electrophile as well as an excellent partner in cycloaddition reactions. In fact, there are a lot of examples in the literature showing its interesting reactivity and selectivity affording complex structures in a few number of steps. This review is focused in the most recent advances of the intramolecular [2+2] cycloaddition reaction in allenes.

Keywords: allenes, [2+2] cycloaddition, cyclobutane, cyclobutene, regioselectivity.

Introducción

Los alenos han sido considerados durante mucho tiempo como compuestos muy inestables o simples curiosidades. La primera síntesis data del año 1887, a cargo de Burton y von Pechmann,^[2] aunque las técnicas analíticas disponibles en aquella época no permitían distinguir entre alenos y alquinos. Fue posteriormente, con la introducción de técnicas espectroscópicas como IR y Raman, cuando se pudo confirmar su estructura al identificar una banda de absorción característica alrededor de los 1950 cm⁻¹.^[3] Afortunadamente, gracias al desarrollo de las técnicas espectroscópicas, ha sido posible llevar a cabo la asignación estructural de muchos compuestos alénicos aislados de fuentes naturales. Actualmente se han identificado alrededor de 150 productos naturales que poseen el esqueleto de aleno o cumuleno en su estructura.^[4] Entre ellos, la familia de los carotenoides y los terpenoides alénicos destaca por ser la más

numerosa,^[4a,5] caracterizándose por la presencia del anillo de ciclohexilideno en su estructura (Figura 1).

El producto natural más conocido de la familia de los carotenoides y terpenoides alénicos es la cetona **1**,^[6] compuesto aislado de la secreción del saltamontes *Romalea microptera*, original del sur de Estados Unidos. A esta familia también pertenece el terpenoide icariside B₁ **2**, aislado de una gran variedad de plantas^[7] y que además de poseer el anillo de ciclohexilideno característico también presenta un anillo de piranosa en su estructura. Por otro lado, se ha descubierto recientemente la familia de los bromoalenos, productos naturales que presentan un esqueleto dioxabicclico fusionado de 15 átomos de carbono con la funcionalidad de bromoaleno en posición exocíclica.^[4] En la Figura 1 se encuentran recogidos el obtusaleno II **3**^[8] y el isolauraleno **4**,^[9] a modo de ejemplo de este grupo de compuestos.



C. Aragoncillo

Grupo de Lactamas y Heterociclos Bioactivos,
Departamento de Química Orgánica I,
Unidad Asociada al CSIC, Facultad de Química,
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.
C-e: caragoncillo@quim.ucm.es

Recibido: 20/04/2010. Aceptado: 09/06/2010

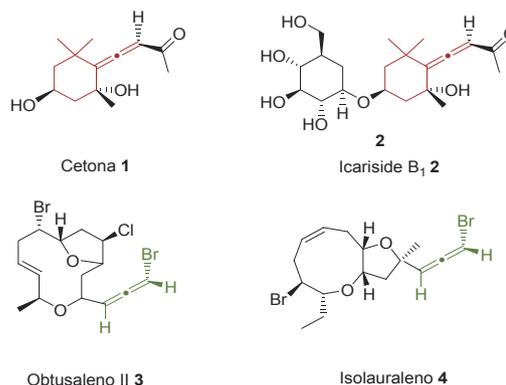


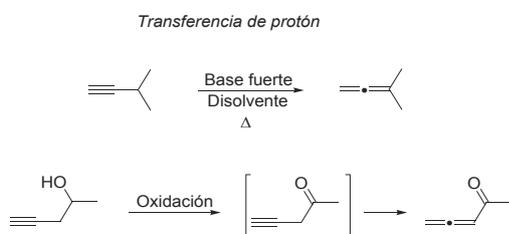
Figura 1. Ejemplos de compuestos alénicos aislados de fuentes naturales. En color rojo se observa el anillo de ciclohexilideno característico de la familia de los carotenoides y terpenoides alénicos y en color verde se observa el esqueleto de la familia de los bromoalenos.

Síntesis de alenos

Durante los últimos años la química de los alenos ha suscitado un creciente interés en Síntesis Orgánica. Esto es debido a su alta reactividad y selectividad, permitiendo obtener un gran número de estructuras en un número limitado de pasos sintéticos. La reactividad de los alenos engloba todo tipo de reacciones de Síntesis Orgánica, como reacciones de cicloadición, sustitución o reacciones de adición de tipo radicalario.^[5b,10] Por esta razón, se han desarrollado diversos métodos de síntesis, describiéndose a continuación los más generales:

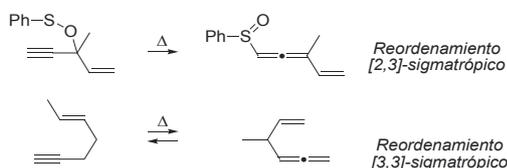
a) Reacciones de isomerización de alquinos

- Reordenamiento por transferencia de protón. Se trata del método de isomerización de alquinos más importante, en el que se establece un equilibrio entre la especie alquínica y la especie alénica. Generalmente, esta reacción se lleva a cabo en condiciones térmicas utilizando una base fuerte, dependiendo su rendimiento de la naturaleza del sustituyente presente en el alquino (Esquema 1).^[11] Un caso particular se presenta cuando el alquino está sustituido en la posición β por un grupo hidroxilo. En este caso, la formación de la correspondiente alenona está muy favorecida, siendo innecesaria la utilización de bases fuertes.^[12]



Esquema 1. Reacciones de isomerización de alquinos. Esquema general de un proceso de reordenamiento de alquinos que implica la transferencia de protón.

- Reordenamiento sigmatrópico. Incluye los reordenamientos [2,3]-sigmatrópicos utilizando derivados de azufre,^[13] de fósforo^[14] y los reordenamientos [3,3]-sigmatrópicos (de tipo Cope^[15] y Claisen^[16]) (Esquema 2). Este tipo de reordenamiento permite obtener alenos con buenas selectividades.

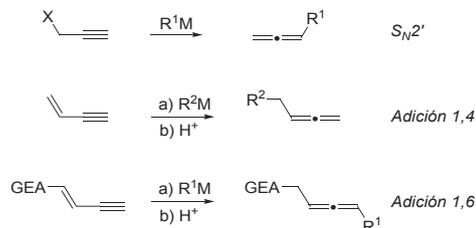


Esquema 2. Reacciones de isomerización de alquinos. Esquema general de los procesos de reordenamiento [2,3] y [3,3]-sigmatrópicos.

b) Utilización estequiométrica de organometálicos

Este método de síntesis utiliza cantidades estequiométricas de reactivos organometálicos no alénicos. Los mecanismos fundamentales por los que tiene lugar este tipo de reacción se pueden englobar en: b.1) reacciones de sustitución nucleófila S_N2' de organocupratos a electrófilos propargílicos (que estén

sustituidos por buenos grupos salientes);^[17] b.2) adiciones 1,4 de especies organolíticas a eninos no funcionalizados;^[18] b.3) adiciones 1,6 de organocupratos a eninos con sustituyentes electroaceptores^[19] (Esquema 3). Por lo general, este tipo de transformaciones se caracteriza por la elevada regioselectividad con la que se obtienen los productos alénicos.

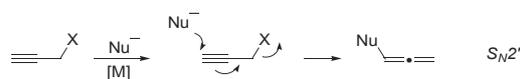


Esquema 3. Síntesis de alenos utilizando reactivos organometálicos no alénicos. R^1M = organocuprato; R^2M = derivado organolítico; X = grupo saliente; GEA = grupo electrotractor.

c) Catálisis por metales de transición

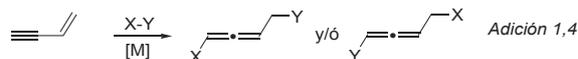
Existen diferentes estrategias para la síntesis de alenos en presencia de cantidades catalíticas de metales de transición, entre las que destacan las siguientes:

- Reacciones de sustitución nucleófila S_N2' en compuestos propargílicos.^[20] Este proceso implica la salida de un buen grupo saliente en la posición propargílica, seguido de la entrada de un nucleófilo que genera la correspondiente especie alénica (Esquema 4). Generalmente, los ejemplos descritos en la literatura utilizan catalizadores de paladio o de cobre.



Esquema 4. Síntesis de alenos utilizando cantidades catalíticas de metales de transición. X = grupo saliente; Nu = nucleófilo; GEA = grupo electrotractor; [M] = catalizador metálico.

- Reacciones de adición 1,4 de hidrosilanos^[21] o hidroboranos^[22] a eninos conjugados, utilizando catalizadores de platino, rutenio o paladio (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de alenos mediante adición 1,4 a eninos conjugados. X-Y = hidrosilano o hidroborano.

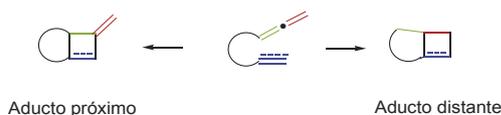
La reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en alenos

La reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en alenos es una estrategia sintética muy útil para acceder a compuestos policíclicos que incorporan el anillo de ciclobutano o de ciclobuteno. El proceso tiene lugar en un único paso de reacción, exhibiendo una alta economía atómica y una gran selectividad.^[1] La importancia del esqueleto de ciclobutano en moléculas complejas está bien documentada,^[23] y la

tensión anular inherente permite observar tanto reacciones de fragmentación como de reordenamiento para obtener estructuras acíclicas.^[24]

Aunque la reacción de cicloadición [2+2] en condiciones térmicas es un proceso que no está permitido según las reglas de Woodward-Hoffmann^[25] y la teoría de los orbitales frontera de Fukui,^[26] su variante en alenos se ha descrito en condiciones tanto térmicas como fotoquímicas y en los últimos años se han descrito ejemplos de reacciones catalizadas por metales de transición.

Una de las mayores preocupaciones que ha suscitado el estudio de la reacción de cicloadición [2+2] en alenos ha sido el control de la regioselectividad. En concreto, en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de alenos y aleninos, se pueden obtener dos posibles regioisómeros. Por un lado, el aducto próximo se obtendría por reacción del doble enlace interno 2π de la agrupación alénica con el alqueno o alquino. Por otro lado, el aducto distante se formaría por reacción del doble enlace externo 2π de la agrupación alénica con el alqueno o alquino. Por lo general, la regioselectividad de la reacción está condicionada por la posición y la naturaleza de los sustituyentes unidos a la agrupación alénica y/o al alqueno o alquino (Esquema 6).



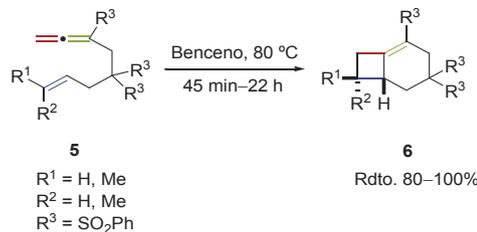
Esquema 6. Posibles regioisómeros que se pueden formar en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de alenos y aleninos.

Esta revisión pretende dar una visión general de la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular, enfocándola por un lado en los trabajos que a juicio personal se han considerado más destacados, y por otro en los resultados más recientes, mostrando así las perspectivas de futuro que nos ofrece esta utilidad sintética.

La reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en condiciones térmicas

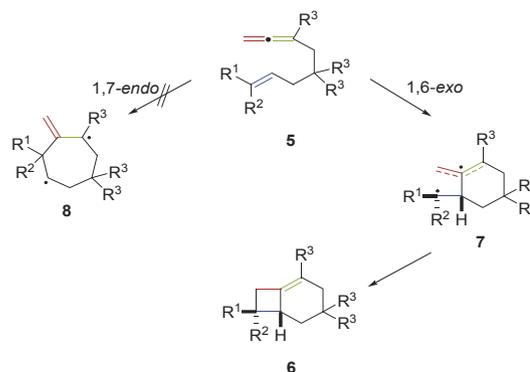
Como se ha comentado anteriormente, la reacción de cicloadición [2+2] en condiciones térmicas es un proceso que no está permitido según las reglas de Woodward-Hoffmann,^[25] ni por la teoría de los orbitales frontera de Fukui.^[26] Por esta razón, se han realizado numerosos estudios enfocados hacia el análisis del mecanismo de la reacción. Por un lado, algunos autores han apostado por explicar la reacción de cicloadición [2+2] mediante un proceso de tipo concertado $[(\pi_{2s} + \pi_{2s})_{aleno} + \pi_{2s} alqueno]$,^[27] sin embargo la mayor parte de los ejemplos apunta hacia un mecanismo por pasos involucrando la formación de especies de tipo diradicalario.

El grupo de Padwa ha sido pionero en el estudio de la versión intramolecular de la reacción de cicloadición [2+2] en alenos. En concreto, ha estudiado la regioselectividad de la reacción dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes presentes en el sustrato alénico de partida.^[28] Este autor ha observado que el tratamiento térmico de las alenilsulfonas **5**, sustituidas en la posición terminal del alqueno, ha proporcionado los correspondientes cicloaductos distantes **6** con rendimientos de buenos a excelentes y con completa estereoespecificidad (Esquema 7).



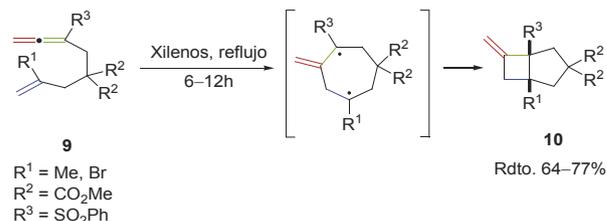
Esquema 7. Reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de las alenilsulfonas **5**.

En el Esquema 8 se propone el curso de reacción que explica la formación de los aductos **6**. Según este mecanismo, el paso limitante de la reacción sería la formación del enlace C-C entre el carbono central de la agrupación alénica y el carbono próximo del alqueno. Debido a que la ciclación 1,6-*exo* (a través del biradical **7**) está más favorecida que la ciclación 1,7-*endo* (a través del biradical **8**), los aductos **6** se obtienen como únicos regioisómeros (Esquema 8).



Esquema 8. Estereoespecificidad de la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de las alenilsulfonas **5**.

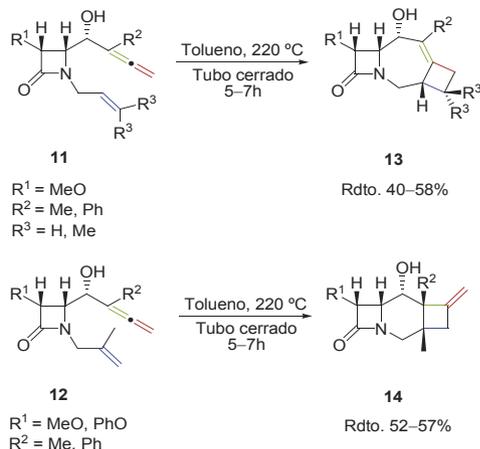
Por otro lado, cuando los mismos autores llevaron a cabo la reacción de cicloadición [2+2] en los alenos **9**, sustituidos en la posición interna del alqueno, se obtuvieron los regioisómeros próximos **10** con buenos rendimientos (Esquema 9).



Esquema 9. Cambio de la regioselectividad en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de las alenilsulfonas **13** con alquenos sustituidos en la posición interna.

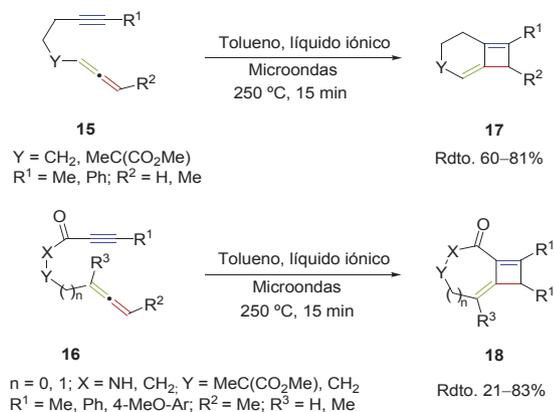
Un comportamiento regioquímico similar se ha observado en los sistemas β -lactámicos **11** y **12**.^[29] Así, el tratamiento de los alcoholes α -alénicos β -lactámicos **11** en condiciones térmicas proporcionó los regioisómeros distantes **13**. Los aductos **13** se deben formar por reacción del doble enlace

externo de la agrupación alénica con el alqueno. Sin embargo, la sustitución por un grupo metilo en la posición interna del alqueno en los alcoholes α -alenos β -lactámicos **12** proporcionó los regioisómeros próximos **14**, productos de la reacción de cicloadición [2+2] entre el componente 2π interno de la agrupación alénica y el alqueno (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis de las β -lactamas tricíclicas **13** y **14** via reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de los alcoholes α -alénicos β -lactámicos **11** y **12**.

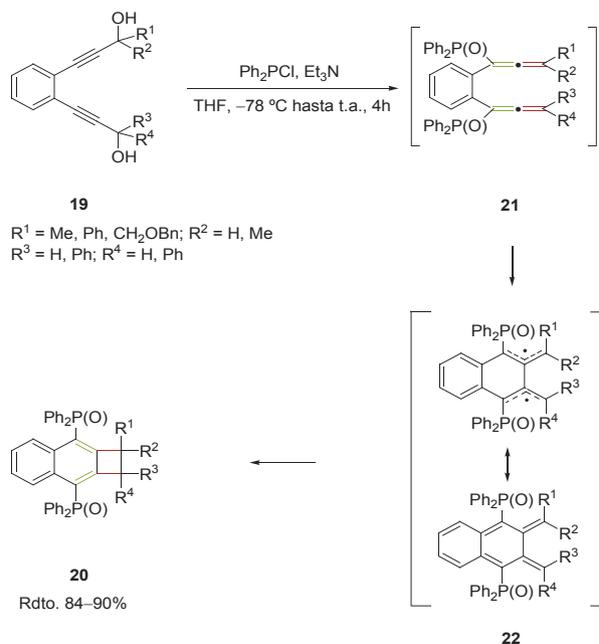
Por otro lado, se ha observado que la sustitución en la posición terminal del alquino en los aleninos de partida es un requisito fundamental para que la reacción de cicloadición [2+2] tenga lugar. Generalmente, en estos casos los aductos distantes se aíslan como únicos regioisómeros. En este contexto, Brummond y colaboradores han descrito que el tratamiento con microondas de los alquinilalenos **15** y **16** en el seno de un líquido iónico permite obtener los ciclobutenos bicíclicos **17** y **18**, respectivamente (Esquema 11).^[30] Los autores han observado que la reacción tiene lugar con completa regioselectividad involucrando el doble enlace externo del aleno.



Esquema 11. Reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en los aleninos **15** y **16** promovida por microondas.

Como ya se ha comentado anteriormente, los alcoholes propargílicos son excelentes precursores de las correspondientes especies alénicas. A modo de ejemplo, Kitagaki y Mukai han

descrito que el tratamiento de los alcoholes bis-propargílicos **19** con cloroalquilfosfinas permite obtener de manera exclusiva los ciclobutanos **20**, con buenos rendimientos en la mayor parte de los casos estudiados.^[31] Los autores explicaron los resultados obtenidos a través de un reordenamiento [2,3]-sigmatrópico de los compuestos **19**, los cuales evolucionarían a los bisalenos **21**. A continuación, los intermedios **21** experimentarían espontáneamente la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular involucrando la formación de especies intermedias de tipo biradicalario **22** (Esquema 12).



Esquema 12. Reacción de cicloadición [2+2] de los alcoholes bis-propargílicos **19** a través de los bis-alenos **21**.

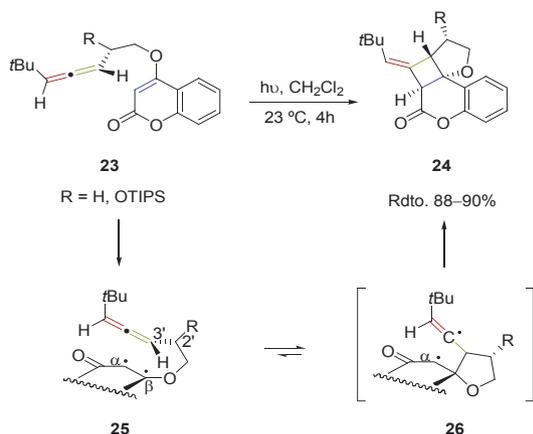
La reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en condiciones fotoquímicas

La reacción de fotocicloadición [2+2] destaca por ser una de las transformaciones fotoquímicas más utilizadas.^[32] En particular, esta metodología se ha utilizado con éxito en la preparación de productos naturales.^[33] De hecho, la reacción fotoquímica de cicloadición [2+2] de alenos monosustituídos con enonas quirales es una estrategia sintética muy útil para la preparación de estructuras policíclicas.^[34] En este contexto, es importante destacar las aportaciones de Weisner en la preparación de productos naturales.^[35]

El mecanismo y la regioselectividad de la reacción de fotocicloadición de alenos con enonas cíclicas se ha debatido intensamente.^[36] En concreto, Kice y colaboradores han contribuido al estudio de la regioselectividad de la reacción de cicloadición [2+2] de enonas conjugadas a alenos mediante la adición de radicales a alenos.^[37]

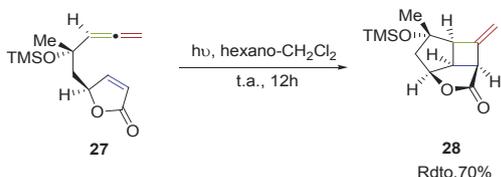
El grupo de Carreira ha descrito la reacción de fotocicloadición [2+2] intramolecular de los alenos **23** para obtener los aductos **24** con rendimientos buenos o muy buenos en muchos casos (Esquema 13).^[38] Para explicar la inducción asimétrica observada los autores se basaron en el modelo propuesto por Becker.^[39] De acuerdo con este modelo, el carbono en posición

β del estado triplete de la enona **25** ataca al carbono menos impedido del aleno C3' para dar un intermedio biradicalario 1,4 **26**. Dicho intermedio sufriría inversión de espín y evolucionaría para dar los metilenciclobutenos **24** (Esquema 13). La formación del enlace C β -C3' en los biradicales **26** está cinéticamente favorecida y explicaría la elevada inducción asimétrica observada en los fotocicloadductos **24** obtenidos.



Esquema 13. Fotocicloaddición [2+2] intramolecular de los alenos **23**.

Recientemente, se ha descrito una aplicación sintética de la fotocicloaddición [2+2] para preparar el esqueleto del producto natural bielschowskyisin. Los autores han descrito el tratamiento fotoquímico de la butenolida **27** para dar el triciclo[3.3.0]oxaheptano **28** como un único diastereoisómero y con buen rendimiento (Esquema 14).^[40]



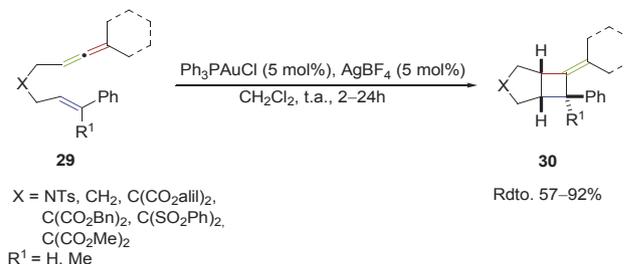
Esquema 14. Síntesis del triciclo [3.3.0]oxaheptano **28**, esqueleto del producto natural bielschowskyisin, vía reacción de fotocicloaddición [2+2] de la butenolida **27**.

La reacción de cicloaddición [2+2] intramolecular catalizada por metales

Las reacciones catalizadas por metales son una herramienta sintética muy útil en Síntesis Orgánica. En concreto, la reacción de cicloaddición [2+2] catalizada por metales es una reacción altamente selectiva, debido a que la complejación del metal al aleno modifica su reactividad.^[41] En general, el paso clave en esta aproximación sintética implica una reacción de eliminación reductora de los metalaciclopentanos o metalaciclopentenos intermedios que evolucionan para dar el anillo de cuatro miembros. Un aspecto interesante que nos ofrece esta aproximación es la oportunidad de llevar a cabo síntesis enantioselectivas utilizando ligandos quirales.

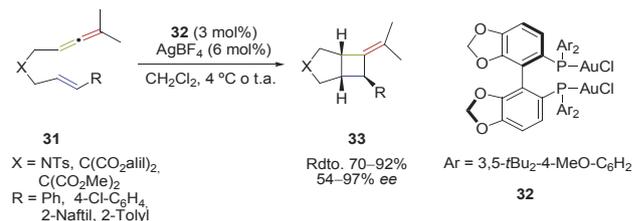
Uno de los catalizadores más eficaces tanto en catálisis heterogénea como homogénea es el oro, mostrando una extensa química de coordinación y una química organometálica muy

rica.^[42] En este contexto, Toste y colaboradores han descrito la reacción de cicloisomerización de los alenos **29** en presencia de cantidades catalíticas de Ph₃PAuCl/AgBF₄ para obtener los correspondientes aductos próximos **30** con buenos o muy buenos rendimientos en muchos casos (Esquema 15).^[43]



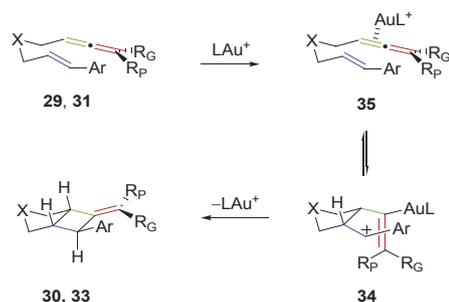
Esquema 15. Reacción de cicloaddición [2+2] intramolecular en los alenos **29** catalizada por oro (I).

Los autores han aplicado con éxito esta metodología a la síntesis enantioselectiva de ciclobutanos fusionados, utilizando cantidades catalíticas de un complejo quiral de oro (I). La reacción de los alenos **31** en presencia del catalizador generado in situ a partir de (*R*)-DTBM-SEGPHOS(AuCl)₂ **32** (3 mol%) y AgBF₄ (6 mol%) dio lugar a los correspondientes ciclobutanos **33** con rendimientos y enantioselectividades buenas o muy buenas en muchos casos (Esquema 16).



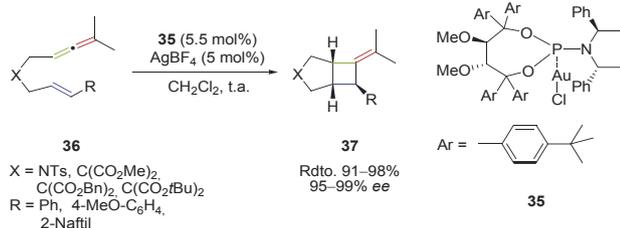
Esquema 16. Reacción de cicloaddición [2+2] intramolecular enantioselectiva en los alenos **31** en presencia del catalizador quiral **32**.

La formación de los ciclobutenos **30** y **33** se podría explicar a través de un mecanismo por pasos e involucraría intermedios de tipo carbocatiónico (Esquema 17). La reacción de adición nucleófila del alqueno a la agrupación alénica activada por el oro (I) daría lugar al intermedio carbocatiónico **34** *cis*-disustituido, el cual evolucionaría hacia los correspondientes ciclobutenos **30** y **33**.



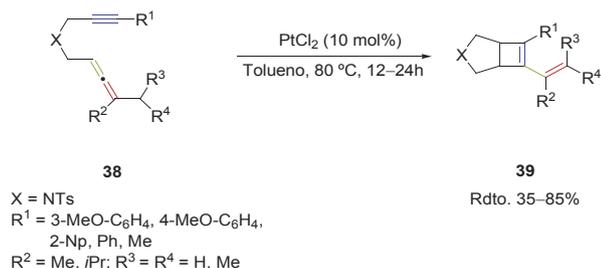
Esquema 17. Curso de reacción propuesto para explicar la reacción de cicloaddición [2+2] intramolecular de los alenos **29** y **31** catalizada por oro (I). R_G = sustituyente grande; R_P = sustituyente pequeño; L = ligando.

En un trabajo reciente, el grupo de Fürstner ha diseñado el catalizador de oro quiral **35** derivado del TADDOL, que supera los valores de selectividad descritos por Toste en sustratos relacionados.^[44] Así, la reacción de cicloadición [2+2] de los alenos **36** en presencia de dicho catalizador ha permitido obtener los ciclobutanos fusionados **37** con rendimientos y enantioselectividades excelentes (Esquema 18).



Esquema 18. Reacción de cicloadición [2+2] intramolecular enantioselectiva en los alenos **36** en presencia del catalizador quiral **35**.

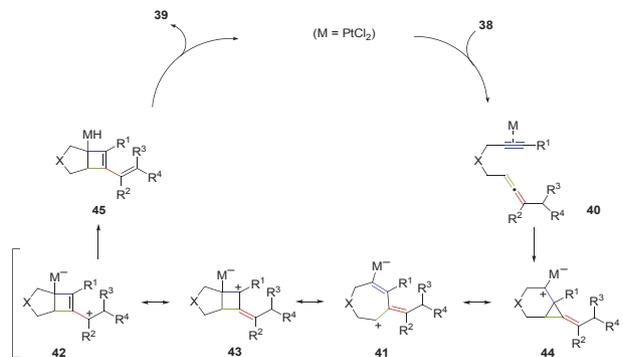
Por otro lado, se ha estudiado la utilización de complejos de platino en reacciones de cicloisomerización de eninos para obtener una gran variedad estructural de productos.^[45] En este contexto, Murakami y colaboradores han descrito que el tratamiento de los aleninos **38** en presencia de cantidades catalíticas de PtCl₂, permite obtener los correspondientes ciclobutenos bicíclicos **39** con rendimientos variables (Esquema 19).^[46]



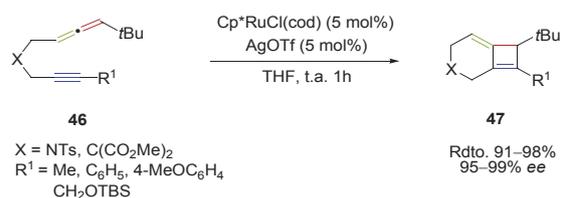
Esquema 19. Reacción de cicloisomerización de los aleninos **38** catalizada por PtCl₂.

El mecanismo que se propone para la formación de los ciclobutenos **39** se representa en el Esquema 20. Los autores han propuesto la coordinación del alquino al PtCl₂ para formar el complejo de platino (II) **40**, el cual sufriría una reacción de ciclación de tipo endo con el doble enlace interno de la agrupación alénica para dar el anillo de siete miembros. El carbocatión resultante **41** estaría en resonancia con los carbocationes **42**, **43** y **44**. Así, el carbocatión relativamente más estable **42** abstraería un protón del grupo metilo, y finalmente la especie **45** sufriría una reacción de eliminación reductora para dar los compuestos **39**.

En otra serie de estudios, se han descrito las reacciones de cicloisomerización catalizadas por complejos de rutenio como una herramienta sintética muy útil para la construcción de diferentes heterociclos carbonados.^[47] Saito y Sato estudiaron el comportamiento de los aleninos **46** en presencia de cantidades catalíticas de Cp^{*}RuCl(cod) a temperatura ambiente, obteniendo los cicloaductos **47** con rendimientos de buenos a excelentes en todos los casos (Esquema 21).^[48]

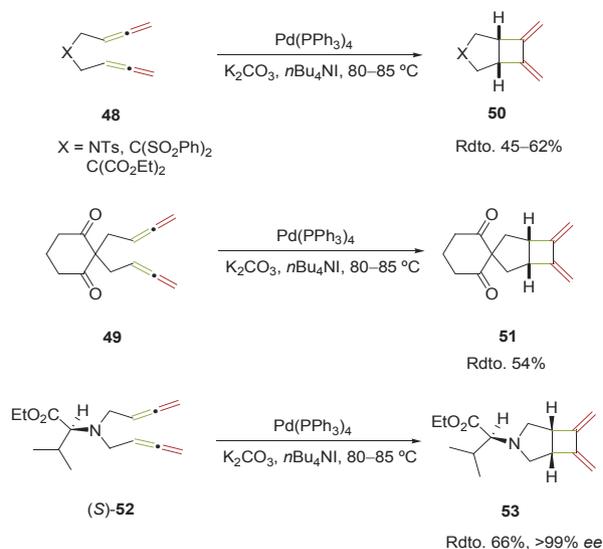


Esquema 20. Mecanismo propuesto para la reacción de cicloisomerización de los aleninos **38** catalizada por PtCl₂.



Esquema 21. Reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en los aleninos **46**.

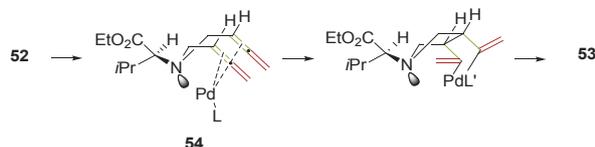
Finalmente, se recogen a continuación algunos ejemplos significativos de la química de bis-alenos. Se trata de un área hoy en día emergente donde se pueden encontrar varios ejemplos de reacciones catalizadas por metales.^[49] En este contexto, el grupo de Ma ha descrito la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en los bisalenos **48** y **49** utilizando Pd(0) como promotor metálico, en presencia de *n*Bu₄NI y K₂CO₃. Los productos finales, los biciclos [3.2.0] **50** y **51**, se obtuvieron como únicos regioisómeros con buenos rendimientos (54–66%) (Esquema 22).^[50] Adicionalmente, cuando la reacción se llevó a cabo utilizando el bisaleno **52**,



Esquema 22. Reacción de cicloadición [2+2] intramolecular de los bisalenos **48**, **49** y (*S*)-**52** catalizada por Pd(0).

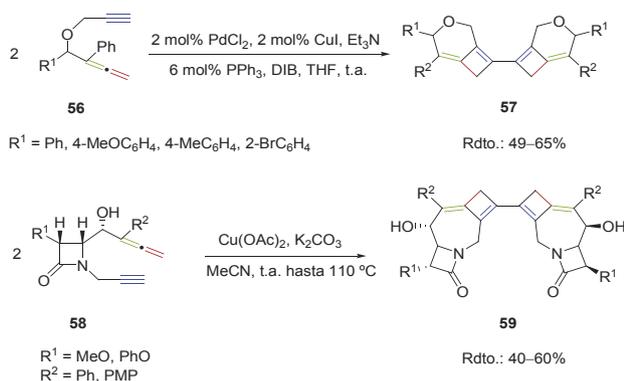
que contenía un resto de *L*-valina, se obtuvo el compuesto bicíclico **53** con un exceso enantiomérico superior al 99%, indicando que la reacción tenía lugar sin racemización del resto de α -aminoéster.

Los autores han justificado la elevada diastereoselectividad en la reacción de cicloadición [2+2] del 1,5-bisaleno (*S*)-**52** de acuerdo al mecanismo recogido en el Esquema 23. En primer lugar, se produciría la coordinación entre el átomo de paladio con el par de electrones libre del átomo de nitrógeno para dar el intermedio **54**. La formación exclusiva del aducto [2+2] **53** se podría justificar teniendo en cuenta que el átomo de paladio debe estar alejado del grupo ester.



Esquema 23. Modelo propuesto que explicaría la elevada diastereoselectividad de la reacción de cicloadición [2+2] del bisaleno **54**.

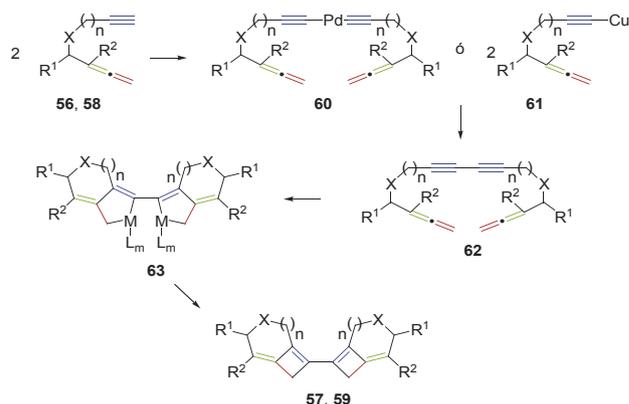
Recientemente, se ha descrito un nuevo proceso dominado en aleninos catalizado por paladio o promovido por cobre, que implica una reacción de homoacoplamiento de alquinos seguida de una doble reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en alenos.^[51] Así, el tratamiento de los aleninos **56** en presencia de cantidades catalíticas de PdCl₂ y CuI ha permitido obtener los dímeros [2+2] **57** (Esquema 24). Sin embargo, cuando el proceso se estudió en los aleninos β -lactámicos **58** utilizando el sistema catalítico Pd–Cu, no se observó la formación de los correspondientes aductos [2+2]. Los dímeros **59** se obtuvieron con rendimientos de moderados a buenos cuando los compuestos **58** se trataron con cantidades estequiométricas de acetato de cobre y carbonato potásico como base.



Esquema 24. Reacción tandem de homoacoplamiento de alquinos seguida de una doble reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en los alenos **56** y **58**.

El curso de reacción que se ha propuesto para la formación de los compuestos **57** y **59** se ha justificado mediante un proceso tandem de homoacoplamiento de alquinos seguido de una doble reacción de cicloadición [2+2] de los bisaleninos formados. El mecanismo involucra la formación de comple-

jos de dialquilpaladio del tipo **60** o de acetiluros de cobre del tipo **61**, los cuales evolucionarían hacia los correspondientes bisaleninos **62** (Esquema 25). La doble reacción de cicloadición [2+2] en los compuestos **62** tendría lugar mediante complejación regioselectiva de la especie metálica al alquino, para dar el complejo de tipo π **63**. A continuación, la reacción de acoplamiento seguida de eliminación reductora en los metalacíclopentenos intermedios **63** daría lugar a los dímeros [2+2] **57** y **59**.



Esquema 25. Curso de reacción propuesto para la formación de los compuestos **57** y **59**. M = Pd o Cu.

Conclusiones

En esta revisión se ha pretendido mostrar los ejemplos más recientes y destacados de la versión intramolecular de la reacción de cicloadición [2+2] en alenos. Así, ha quedado reflejado el potencial sintético de los alenos en esta transformación con el fin de obtener compuestos policíclicos, que poseen el anillo de ciclobutano o de ciclobuteno en su estructura, en diferentes condiciones de reacción. Por otro lado, se ha observado que la regioselectividad de los aductos [2+2] obtenidos depende principalmente de la naturaleza de los sustituyentes unidos a la agrupación alénica y/o al alqueno o alquino. Es previsible que la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular en alenos sea una herramienta muy útil para la preparación de estructuras complejas, o de productos naturales.

Agradecimientos

C. A. agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación (MCINN) su contrato como Investigador Ramón y Cajal (cofinanciado por el Fondo Social Europeo) así como al Profesor Dr Benito Alcaide y al Dr Pedro Almendros por su continuo apoyo.

Bibliografía

1. Para una revisión reciente de la reacción de cicloadición [2+2] en alenos, véase: B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 783–816.
2. B. S. Burton, H. Von. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 145–149.

3. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting *J. Chem. Soc.* **1954**, 3208–3212.
4. Para una revisión general de productos naturales y fármacos que contienen la unidad de aleno en su estructura, véase: a) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1196–1216; para trabajos recientes, véase: b) E. G. Lyakhova, A. I. Kalinovsky, A. S. Dmitrenok, S. A. Kolesnokova, S. N. Fedorov, V. E. Vaskovsky, V. A. Stonik, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6549–6552; c) S. Wang, W. Mao, Z. She, C. Li, D. Yang, Y. Lin, L. Fu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 2785–2788; d) G. Hu, K. Liu, L. J. Williams, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5493–5496.
5. a) “Biological Formation and Reactions”: C. H. Robinson, D. F. Covey en *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Ed.: S. Patai), Wiley, Chichester, 1980, pp. 451–485; b) *The Chemistry of the Allenes* Vol. 1 (Ed.: S. R. Landor), Academic Press, London, 1982.
6. Para su aislamiento y determinación estructural, véase: a) J. Meinwald, K. Erickson, M. Hartshorn, Y. C. Meinwald, T. Eisner, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 2959–2962; b) Para su estudio estereoquímico, véase: T. E. DeVille, M. B. Hursthouse, S. W. Russell, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 754–755.
7. a) T. Miyase, A. Ueno, N. Takizawa, H. Kobayashi, H. Karasawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 1109–1117; b) S. Shimiyu, T. Miyase, A. Ueno, K. Usmanhani, *Phytochemistry* **1989**, *28*, 3399–3402; c) T. Miyase, A. Ueno, N. Takizawa, H. Kobayashi, H. Oguchi, *Phytochemistry* **1989**, *28*, 3483–3485; d) F. Abe, T. Yamauchi, *Phytochemistry* **1993**, *33*, 1499–1501.
8. a) P. J. Cox, S. Imre, S. Islimyeli, R. H. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 579–580; b) G. Guella, G. Chiasera, I. Mancini, A. Vztunc, F. Pietra, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1223–1231.
9. K. Kurata, A. Furusaki, K. Suehiro, C. Katayama, T. Suzuki, *Chem. Lett.* **1982**, 1031–1034.
10. a) *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, 1980; b) H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis* Wiley, New York, 1984; c) C. J. Elsevier en *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl), Vol. E21a (Eds.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, 1995, pp. 537–566; d) *Modern Allene Chemistry* Vol. 1 y Vol. 2 (Eds.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, 2004; e) B. Alcaide, P. Almendros, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *16*, 3377–3383.
11. Para algunos ejemplos seleccionados, véanse: a) T. L. Jacobs, R. Akawie, R. G. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1273–1287; b) J. W. Wheeler, R. H. Chung, Y. N. Vaishnav, C. C. Shroff, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 545–549; c) M. G. Steinmetz, R. T. Mayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2111–2121; d) W. R. Roth, U. Kowalczyk, G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1285–1287.
12. Para algunos ejemplos seleccionados, véanse: a) R. Highet, D. F. Covey, C. H. Robinson, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3286–3289; b) A. S. K. Hashmi, J. W. Bats, J.-H. Choi, L. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7491–7496; c) N. Chinkov, N. Morlender-Vais, I. Marek, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6009–6010.
13. V. C. Christov, I. K. Ivanov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 2445–2454.
14. V. K. Brel, *Synthesis* **2001**, 1539–1545.
15. S. Dai, R. S. Pappas, G.-F. Chen, Q.-X. Guo, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8759–8761.
16. D. O. Spry, A. R. Bhala, *Heterocycles* **1986**, *24*, 1653–1661.
17. S. Thorand, F. Vögtle, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3721–3723.
18. a) D. Mesnard, J.-P. Charpentier, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 15–22; b) D. Mesnard, J.-P. Charpentier, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 23–29; c) M. Oestreich, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1881–1884.
19. a) N. Krause, G. Handke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7229–7232; b) G. Handke, N. Krause, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6037–6040.
20. Para algunos ejemplos seleccionados, véanse: a) P. Rona, P. Crabbé, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4733–4734; b) P. Rona, P. Crabbé, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3289–3292; c) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5237–5240.
21. a) Y. Maruyama, K. Yamamura, I. Nakayama, K. Yoshiuchi, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1421–1429; b) J. W. Han, N. Tokunaga, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12915–12916.
22. a) M. Satoh, Y. Nomoto, N. Miyaura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3789–3792; b) Y. Matsumoto, M. Naito, Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1468–1469.
23. a) J. E. Baldwin, en *Comprehensive Organic Synthesis* Vol. 5 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, 1991, pp. 63–84; b) M. T. Crimmins, en *Comprehensive Organic Synthesis* Vol. 5 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, 1991, pp. 123–150; c) *The Chemistry of Cyclobutanes* (Ed. Z. Rappoport), J. F. Liebman, Wiley, 2005; d) *Stereoselective Synthesis, Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl), Vol. 5 (Eds.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme: Stuttgart, Germany, 1996, pp. 3061–3125; e) E. Lee-Ruff, G. Mladenova, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1449–1483.
24. Para una revisión reciente, véase: a) J. C. Namyslo, D. Kaufmann, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1485–1538. Para algunos ejemplos seleccionados de fragmentación y expansión del anillo de ciclobutano, véanse: b) M. Murakami, S. Ashida, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6932–6933; c) P. A. Wender, N. M. Deschamps, R. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3957–3960; d) N. Maulide, I. E. Markó, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3757–3760; e) B. M. Trost, J. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6231–6242; f) J. M. Um, H. Xu, K. N. Houk, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6664–6665.
25. a) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2046–2048; b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853; c) *The Conservation of Orbital Symmetry* (Eds.: R. B. Woodward, R. Hoffmann), Academic Press, New York, 1970.
26. S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4693–4701.
27. D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 37–46.
28. a) A. Padwa, M. A. Filipkowski, M. Meske, S. H. Watterson, Z. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3776–3777; b) A. Padwa, M. Meske, S. S. Murphree, S. H. Watterson, Z. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7071–7080.
29. B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, M. C. Redondo, M. R. Torres, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1539–1546.
30. K. M. Brummond, D. Chen, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3473–3475.
31. S. Kitagaki, Y. Okumara, C. Mukai, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10311–10320.
32. Para revisiones generales de la reacción de fotocicloadición [2+2], véanse: a) S. A. Fleming en *Molecular and Supramolecular Photochemistry: Synthetic Organic Photochemistry* Vol. 12 (Eds.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Dekker, New York, 2005, pp. 141–160; b) P. Margaretha en *Molecular and Supramolecular Photochemistry: Synthetic Organic Photochemistry* Vol. 12 (Eds.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Dekker, New York, 2005, pp. 211–237.

33. a) S. W. Baldwin en *Organic Photochemistry* Vol. 5 (Ed. A. Padwa), Dekker, New York, 1981, pp. 123–225; b) W. Oppolzer *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 135; c) A. C. Weedon en *Synthetic Organic Photochemistry* (Ed. W. M. Hospool), Plenum, New York, 1984, pp. 61–144; d) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1453–1473; e) D. I. Schuster en *Chemistry of enones* (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, pp. 623–756; f) D. De Keukeleire, S. -L. He, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 359–380.
34. a) K. Wiesner, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1655–1658; b) S.L. Schreiber, *Science* **1985**, *227*, 857–863; c) M.T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1453–1473; d) C. M. Bowen, F. Liotta, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2003–2020.
35. K. Wiesner, V. Musil, K. J. Wiesner, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5643–5646.
36. a) K. Wiesner *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1655–1658; b) J.F. Blount, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4413–4416; c) D. Becker, M. Nagler, Z. Harel, A. Gillon, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2584–2590.
37. a) Y.-H. Kang, J. L. Kice, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5373–5374; b) J. L. Kice, Y.-H. Kang, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4739–4746.
38. E. M. Carreria, C. A. Hastings, M. S. Shepard, L. A. Yerkey, D. B. Millward *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6622–6630.
39. D. Becker, M. Nagler, Y. Sahali, N. Haddad, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4537–4543.
40. R. Miaou, S. G. Gramani, M. J. Lear, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1731–1733.
41. M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92.
42. Para algunos trabajos seleccionados, véanse: a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; b) R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382–5391; c) C.-W. Li, G.-Y. Lin, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5803–5811; d) Q. Zhang, M. Cheng, X. Hu, B.-G. Li, J.-X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7256–7257; e) C. Komer, P. Starkov, T. D. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5968–5969; f) D. Garayalde, E. Gomez-Bengoia, X. Huang, A. Goeke, C. Nevado, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4720–4730.
43. M. R. Luzung, P. Mauleón, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12402–12403.
44. H. Teller, S. Flügge, R. Goddard, A. Füstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949–1953.
45. a) C. Bruneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2328–2334; b) A. M. Echavarren, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 431–436.
46. T. Matsuda, S. Kadowaki, T. Goya, M. Murakami, *Synlett* **2006**, 575–578.
47. Para revisiones generales, véanse: a) B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067–2096; b) B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630–6666.
48. N. Saito, Y. Tanaka, Y. Sato, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4124–4126.
49. a) M. D. Clay, A. G. Fallis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4039–4042; b) S. M. Kim, J. H. Park, Y. K. Kang, Y. K. Chung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4532–4535.
50. X. Jiang, X. Cheng, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8009–8013.
51. B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9987–9989.

2011 International Year of Chemistry

An Invitation To

43rd World Chemistry Congress

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

"CHEMISTRY BRIDGING INNOVATION AMONG THE AMERICAS AND THE WORLD"

and

46th General Assembly International Union of Pure and Applied Chemistry

Jointly with

PRChem 2011
70th Annual Conference and Exhibition

Colegio de Químicos de Puerto Rico

July 30 - August 7, 2011
San Juan, Puerto Rico

For more information visit
www.iupac2011.org
or email to:
info@iupac2011.org

Sponsors:

Agilent Technologies Pfizer ACS Waters

Reacciones Dominó Aminocatalíticas: una cascada de posibilidades

Silvia Vera, Paolo Melchiorre

Resumen: Encontrar maneras rentables y altamente estereoselectivas de reproducir la rica diversidad y la complejidad estructural de las moléculas naturales siempre ha representado un enorme desafío para los químicos sintéticos. El campo emergente de las reacciones aminocatalíticas en cascada ha proporcionado recientemente una nueva estrategia para recrear esqueletos estructurales y la estereoquímica de los compuestos naturales con una alta fidelidad. En esta revisión documentamos cómo esta metodología sintética eficiente y sostenible se está convirtiendo en una herramienta fiable y versátil para la síntesis asimétrica moderna.

Palabras clave: catálisis asimétrica; catálisis en cascada; complejidad molecular; organocatálisis; estereoquímica.

Abstract: Finding cost-effective and highly stereoselective ways to reproduce the rich structural diversity and complexity of natural molecules has always represented a formidable synthetic challenge for chemists, especially in relation to the study of biologically active compounds. The emerging field of *aminocatalytic cascade reactions* has recently provided a new strategy to recreate the intricate structural scaffold and related complex stereochemistry of natural-like compounds with very high fidelity. In this review we document how this energy-saving and sustainable synthetic strategy is becoming a reliable and versatile tool for modern asymmetric synthesis.

Keywords: asymmetric catalysis; cascade catalysis; molecular complexity; organocatalysis; stereochemistry.

Introducción

“The ability to create complex molecules in only a few steps has long been the dream of chemists. Nature has been using cascade approaches for billions of years to efficiently construct compounds with different levels of structural complexity”.^[1]

La complejidad estructural y la bien definida arquitectura tridimensional de las moléculas naturales están estrechamente relacionadas con su acción específica y sus propiedades biológicas.^[2] Esto ha sido fuente de inspiración de generaciones de químicos sintéticos para el diseño de nuevas estrategias enantioselectivas capaces de reproducir la rica diversidad estructural y la complejidad estereoquímica inherente a las moléculas naturales. Esta relación simbiótica entre la síntesis de compuestos naturales y el descubrimiento de técnicas asimétricas eficaces es el fundamento de la innovación en la síntesis química.^[3]

La catálisis enantioselectiva constituye uno de los métodos químicos más eficaces para la obtención de compuestos quirales con alta pureza óptica y de manera económica y benigna para el medio ambiente.^[4] Recientemente, el potencial de la catálisis asimétrica se ha expandido con la introducción de moléculas orgánicas sencillas quirales que actúan como catalizadores extremadamente eficientes de muchas transformacio-

nes.^[5] El campo de la organocatálisis^[5] ha crecido a un ritmo tan extraordinario que ahora es ampliamente aceptado como una de las ramas principales de la síntesis enantioselectiva.

Las reacciones organocatalíticas en cascada constituyen una de las más poderosas estrategias organocatalíticas.^[6] Esta aproximación bio-inspirada representa un proceso óptimo acorde con el concepto de economía del átomo,^[7] ya que todos los átomos de los reactivos se encuentran en el producto deseado.^[8] Además, los procesos asimétricos en cascada permiten un rápido acceso a moléculas quirales complejas con múltiples estereocentros a partir de precursores simples y en una sola operación sintética, evitando la utilización de grupos protectores y el aislamiento de intermedios. En este contexto, las aminas secundarias quirales, probablemente los organocatalizadores más utilizados (aminocatálisis asimétrica), desempeñan un papel fundamental:^[9] activan tanto aldehídos, mediante la formación de la enamina, como aldehídos α,β -insaturados, mediante la formación del ión-iminio. La posibilidad de integrar estos




S. Vera¹ P. Melchiorre^{1,2}

¹ ICIQ - Institut Català d'Investigació Química
Av. Països Catalans 16 – 43007 Tarragona

² ICREA - Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats Pg.
Lluís Companys 23 - 08010 Barcelona
C-e: pmelchiorre@iciq.es

Recibido: 07/06/2010. Aceptado 14/07/2010

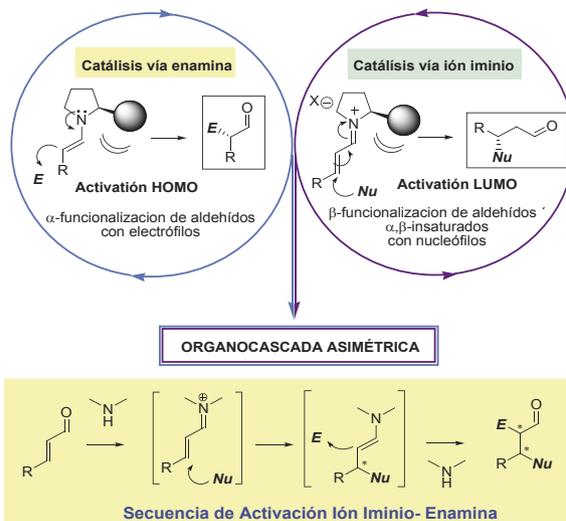
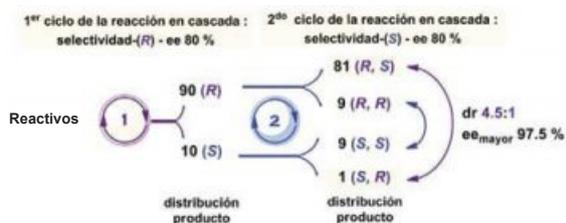


Figura 1. El concepto de la secuencia de activación ión iminio-enamina en procesos dominó; Nu = nucleófilo, E = electrófilo.

modos ortogonales de activación de compuestos carbonílicos (catálisis vía enamina e ión iminio) en secuencias de reacción más elaboradas, hace de las aminas secundarias quirales candidatos ideales para diseñar reacciones catalíticas en cascada (Figura 1).^[6c,10]

La combinación de múltiples transformaciones asimétricas en una secuencia en cascada permite la creación de múltiples estereocentros en un proceso de una sola etapa. Además, confiere un incremento del exceso enantiomérico del producto final en comparación con las correspondientes transformaciones individuales. El principio de *Horeau* proporciona la base matemática para la racionalización del enriquecimiento enantiomérico observado a lo largo de sucesivos ciclos.^[11] Como se muestra en el Esquema 1, cálculos sencillos revelan que las secuencias en cascada pueden proporcionar el diastereómero mayoritario con exquisitos niveles de enantiocontrol a pesar de la combinación de ciclos catalíticos que puedan ser sólo moderadamente selectivos (por ejemplo, 80% ee + 80% ee = 97.5% ee)



Esquema 1. Explicación esquemática del principio de *Horeau* y del enriquecimiento enantiomérico del producto mediante reacciones en cascada.

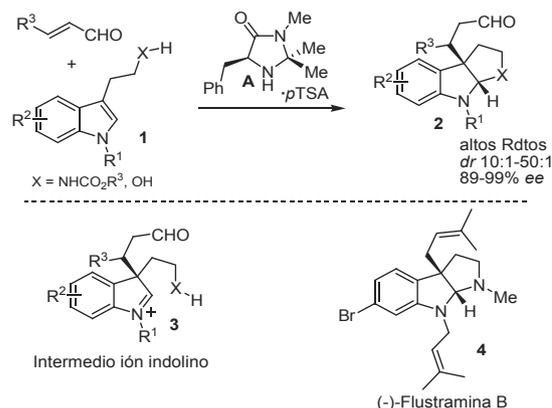
En esta revisión se discutirán los esfuerzos recientes en el descubrimiento de nuevas estrategias y principios para lograr una gran complejidad estereoquímica y estructural utilizando para ello reacciones aminocatalíticas en cascada.

Reacciones dominó con aldehídos catalizadas por aminas secundarias quirales

Un primer ejemplo del potencial de las reacciones dominó catalizadas por aminas secundarias quirales para acceder a importantes moléculas inspiradas en la naturaleza, fue descrito en el año 2004 por el grupo de MacMillan.^[12]

En primer lugar, el indol nucleofílico **1** ataca al ión iminio quiral formado mediante la condensación del catalizador de tipo imidazolidinona **A**^[13] con aldehídos α,β -insaturados (Esquema 2). A la formación altamente enantioselectiva de un estereocentro cuaternario le sigue la captura del ión indolinio intermedio **3** mediante el grupo vecinal (alcohol o carbamato aminoprotegido); es esencial para la aplicación de esta estrategia la imposibilidad del intermedio **3**, que contiene el carbono cuaternario, de someterse a rearomatización por medio de la pérdida de protones, en contraste con el clásico mecanismo de adición de tipo Friedel-Crafts de 3-H indol. Las pirroloindolininas **2** son sintetizadas con elevada pureza diastereomérica y enantiomérica en una sencilla y única operación. Esta aproximación puede abrir una vía rápida para la síntesis de análogos de compuestos naturales: por ejemplo, la (-)-Flustramina **4** ha sido sinteti-

zada a partir del producto de la reacción organocatalítica en tan sólo cinco etapas.



Esquema 2. Proceso dominó de adición conjugada-ciclación mediante catálisis vía ión iminio. Solamente la primera etapa de este proceso procede bajo activación aminocatalítica.

El siguiente y fundamental paso hacia el desarrollo de procesos dominó aminocatalíticos más elaborados se realizó integrando la activación ión iminio y enamina en una única secuencia de reacción.^[10] Esta estrategia generalmente es iniciada para la adición conjugada de un nucleófilo a aldehídos α,β -insaturados seguido de la α -funcionalización de los aldehídos saturados resultantes (Figura 2). En esta secuencia bien definida, el catalizador tiene un papel activo en ambas etapas, inicialmente formando la especie electrófila ión iminio y después el intermedio enamínico rico en electrones.

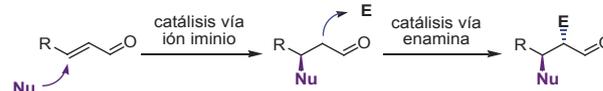
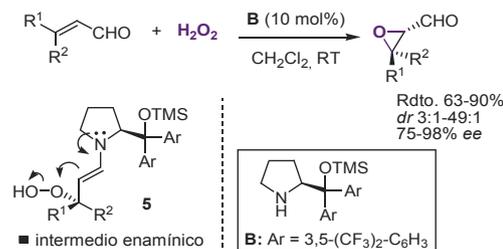


Figura 2. Reacción dominó ión iminio-enamina con aldehídos; Nu = nucleófilo, E = electrófilo.

En el año 2005, Jørgensen y colaboradores demostraron que el diarilprolinol silil éter **B** puede catalizar la epoxidación directa de aldehídos α,β -insaturados bajo condiciones suaves (Esquema 3).^[14] El catalizador de esta reacción tándem es uno de los más versátiles y utilizados en catálisis con aminas secundarias quirales, ya que permite una funcionalización altamente estereoselectiva de aldehídos mediante la utilización de diferentes modos de activación aminocatalíticos.^[15]

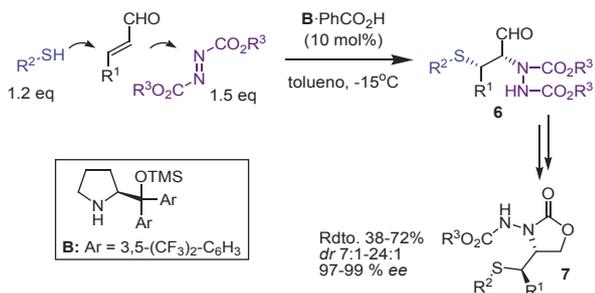


Esquema 3. Reacción de epoxidación organocatalítica. El segundo ciclo de la cascada es una reacción intramolecular.

La epoxidación utiliza como oxidante simplemente el peróxido de hidrógeno (35% en agua) generando los correpondientes epóxidos con muy buenos rendimientos y un excelente diastereo- y enantiocontrol. El mecanismo implica primero la activación vía ión iminio del aldehído insaturado y la adición nucleofílica del peróxido de hidrógeno. Seguidamente el intermedio enamínico formado **5** ataca al átomo electrofílico del peróxido en un proceso *intramolecular*, cerrando así el anillo de tres miembros. Este ejemplo demuestra claramente el potencial sintético de las reacciones en cascada, proporcionando un fácil acceso a unidades estructurales de gran valor.

El siguiente hito en el desarrollo de reacciones organocatalíticas en cascada fue una reacción tándem catalizada por una amina quiral y que combina dos etapas de formación de enlaces *intermoleculares* y estereoselectivas. Este descubrimiento se hizo en el año 2005 por dos grupos de investigación de vanguardia, los grupos de Jørgensen y de MacMillan. Éste es un aspecto común en aminocatalisis asimétrica, ya que un gran número de conceptos clave, que han abierto nuevas oportunidades de síntesis que se consideraban sólo unos años antes inaccesibles, se han desarrollado de forma independiente (y casi simultánea) por diferentes grupos de investigación. Esto explica la enorme competición científica que ha guiado a la aminocatálisis asimétrica hacia excelentes niveles de desarrollo e innovación.^[16]

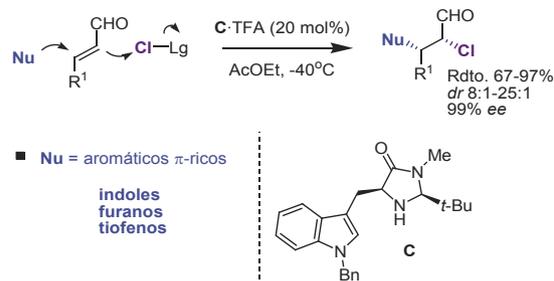
Jørgensen y colaboradores han combinado la adición organocatalítica de tioles a aldehídos α,β -insaturados con la reacción de α -aminación (Esquema 4).^[17] El catalizador de esta reacción tándem es nuevamente el versátil diarilprolinol silil éter **B**. Los productos **6** se reducen y ciclan en un proceso *one-pot* para formar los complejos aductos **7** (con dos estereocentros adyacentes) con buenos rendimientos y excelente estereoselectividad (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción dominó organocatalítica con enales: cascada sulfa-Michael/aminación. Ambas etapas aminocatalíticas son reacciones intermoleculares.

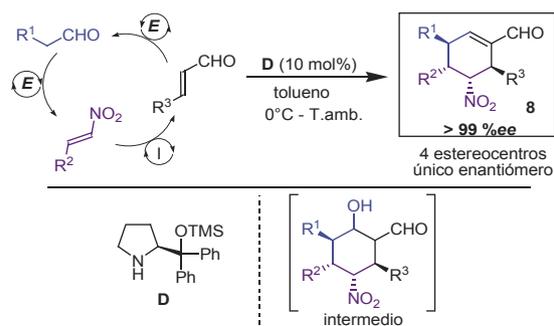
El grupo de MacMillan ha utilizado una variación de su imidazolidinona quiral **A** (catalizador **C**) para combinar las adiciones conjugadas enantioselectivas de diversos nucleófilos con la α -cloración (Esquema 5).^[18]

De acuerdo con el principio de *Horeau* previamente comentado,^[11] la interacción entre el catalizador quiral y los intermedios quirales resultantes de la primera adición conjugada induce un notable enriquecimiento enantiomérico en la etapa final vía enamina. Esto proporciona un acceso rápido a productos de dos estereocentros con excesos enantioméricos generalmente superiores al 99% para el diastereoisómero *syn* (ver esquemas 4 y 5).



Esquema 5. Reacción dominó organocatalítica con enales: estrategia de aril-cloración. Ambos pasos aminocatalíticos son reacciones intermoleculares.

Enders y colaboradores han encontrado el éxito en una tarea sintéticamente aún más ambiciosa controlando la formación de cuatro estereocentros mediante una reacción dominó triple basada en una activación secuencial enamina – ión iminio – enamina (Esquema 6).^[19] En la primera etapa el catalizador **D** controla la adición de Michael de aldehídos alifáticos a nitroestirenos. En la segunda etapa la amina quiral cataliza la adición conjugada del nitroalcano intermedio a aldehídos α,β -insaturados. El último paso es una reacción aldólica, en la que el aldehído menos impedido actúa como nucleófilo, seguido de la eliminación de agua. Los productos **8** altamente funcionalizados se obtienen de forma esencialmente enantiopura en una simple operación única.^[19a]



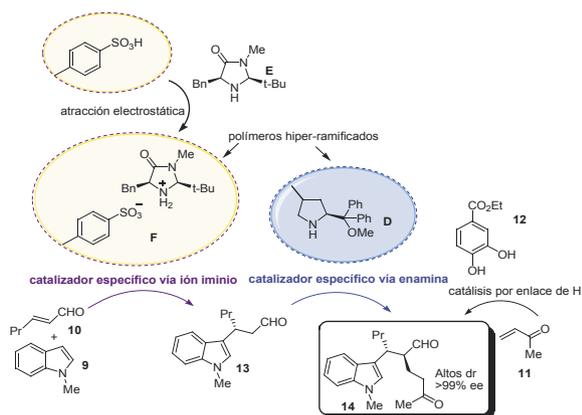
Esquema 6. Triple cascada aminocatalítica enamina – ión iminio – enamina; E = catálisis vía enamina, I = catálisis vía ión iminio.

La triple cascada de Enders y colaboradores representa el ejemplo más espectacular del potencial de las reacciones organocatalíticas en cascada en presencia de aminas secundarias para alcanzar la complejidad estereoquímica y molecular en síntesis química. Este trabajo ha proporcionado a la comunidad química un terreno para la invención de nuevas reacciones.^[20] Muchos grupos de investigación se han centrado en el diseño de reacciones asimétricas organocatalíticas en cascada para ensamblar estructuras cíclicas funcionalizadas que podrían representar un buen punto de partida para la síntesis de moléculas naturales o compuestos biológicamente activos.^[21] Por otra parte, las intensas investigaciones sobre las reacciones dominó catalizadas por aminas secundarias han impulsado el desarrollo de técnicas muy innovadoras para alcanzar objetivos aún más ambiciosos. Un ejemplo ilustrativo se discutirá en la próxima sección.

Control total de la estereoquímica en reacciones organocatalíticas en cascada

La corriente de innovación en aminocatálisis asimétrica ha sido impulsada por la mezcla productiva de conceptos provenientes de diferentes campos de investigación. En 2008, Fréchet y colaboradores extendieron el concepto de aislamiento de catalizadores –de otra manera incompatibles– utilizando polímeros solubles muy ramificados,^[22] en reacciones aminocatalíticas en cascada.^[23] La combinación del estudio extremadamente sofisticado de polímeros solubles con la aminocatálisis ha ofrecido una solución a un problema difícil en química orgánica: el acceso directo a todos los posibles estereoisómeros de un proceso en cascada de forma individual.

El logro de la matriz completa de todos los productos estereoisoméricos posibles de una reacción catalítica y asimétrica es extremadamente difícil, dado que la capacidad de un catalizador para modificar la preferencia diastereotópica intrínseca de una reacción que implica un sustrato quiral, sigue siendo un gran problema sin resolver en la química orgánica. En general, las reacciones aminocatalíticas en cascada se basan en el uso de un único catalizador (ver ejemplos en los Esquemas 4-6) que permite el acceso a un conjunto limitado de estereoisómeros (generalmente un único diastereoisómero). El punto clave de la investigación de Fréchet^[23] fue diferenciar la quimioselectividad entre dos aminas secundarias con el fin de diseñar un catalizador específico para la activación ión iminio (acelerando la condensación con aldehídos insaturados), mientras que el otro es el óptimo para la activación vía enamina (favoreciendo la condensación con aldehídos saturados). La ingeniosa solución fue encapsular análogos del ácido *p*-toluensulfónico (*p*TSA) y del catalizador **D** en el núcleo de polímeros no-interpenetrantes, creando así una compartimentación que impide la formación de una sal catalítica de **D** (Esquema 7). Ya que el catalizador óptimo para reacciones vía ión iminio requiere un co-catalizador ácido para formar la sal de amonio catalíticamente activa, el catalizador **D** está sólo disponible para la activación vía enamina. Por otro lado, un catalizador imidazolidinona adicional **E** puede libremente difundirse al núcleo de los polímeros: la atracción electrostática con el derivado del *p*TSA favorece la formación de la sal **F**, un catalizador específico para activación vía ión iminio.^[24]



Esquema 7. Reacciones en cascada con catalizadores ciclo-específicos: la primera adición de Michael tiene lugar en el núcleo de los polímeros tipo **F** (catalizador específico ión iminio), mientras que la reacción promovida vía enamina tiene lugar en el polímero **D**.

Este innovador sistema ha sido probado en la doble adición de Michael de *N*-Me indol **9** al 2-hexenal **10** y subsecuente adición del resultante aldehído **13** a la metil vinil cetona **11**. La presencia de un catalizador dador de enlaces de hidrógeno **12** (ácido más débil que el *p*TSA) activa eficientemente **11** hacia la segunda etapa de adición de Michael. Así, el primer proceso de Friedel-Crafts es promovido por el catalizador iminio específico en forma de sal **F**, mientras que el aldehído intermedio resultante **13** reacciona con **11** bajo la activación vía enamina de **D**.

Lo más significativo es que se ha demostrado que el acceso individual a los cuatro posibles estereoisómeros del producto **14** de la reacción en cascada puede lograrse con facilidad mediante la selección adecuada de los enantiómeros de las aminas **D** y **E** que participan en cada ciclo catalítico.

MacMillan y colaboradores han descrito recientemente otra aproximación para la optimización de catalizadores ciclo-específicos.^[25,26] Aunque Fréchet realiza el aislamiento apropiado de catalizadores, de otra manera incompatibles, con polímeros muy ramificados, MacMillan ha demostrado que es posible la coexistencia de organocatalizadores con diferentes actividades ión iminio/enamina, tales como la prolina **G** y la imidazolidinona **H**. Así, los catalizadores ciclo-específicos se han diseñado aprovechando los perfiles de reactividad ortogonales de las dos aminas secundarias quirales.

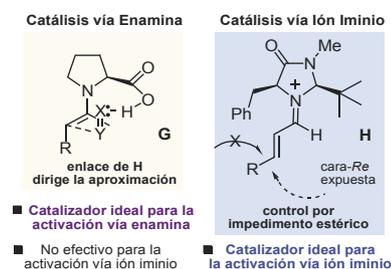
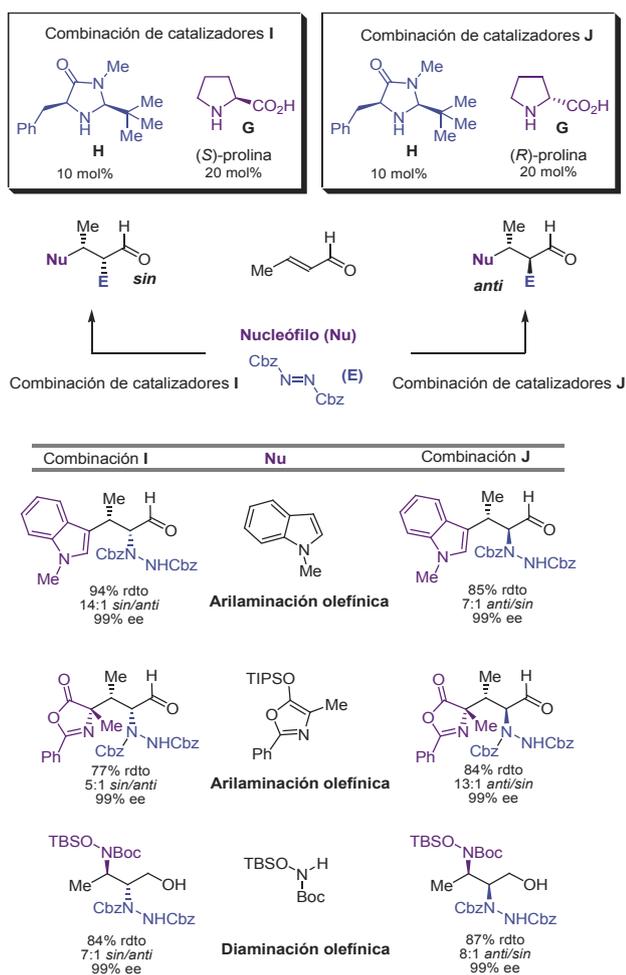


Figura 3. Perfiles de reactividad ortogonales de la imidazolidinona y la prolina: diseño de catalizadores ciclo-específicos.

En concreto, tal y como se describe en la Figura 3, la imidazolidinona **H** es un catalizador efectivo para la vía ión iminio y puede ser empleado en una gran variedad de adiciones conjugadas enantioselectivas con aldehídos α,β -insaturados.^[13,27] Aunque la imidazolidinona puede servir como catalizador para la vía enamina,^[28] no presenta las características estructurales necesarias para participar en catálisis vía enamina bifuncional, en la que la activación del sustrato electrofílico también es promovida por el aminocatalizador. En contraste, se ha demostrado en una gran variedad de transformaciones que la prolina **G** es un catalizador para la vía enamina cuyo modo de funcionamiento estándar es la activación bifuncional.^[29] la prolina puede activar eficazmente una serie de electrófilos que poseen un par electrónico sobre un heteroátomo mediante la interacción de enlaces de hidrógeno específicos. Cabe destacar que este aminoácido es generalmente ineficaz en activación vía ión iminio con enales, mientras que el peculiar modo de activación de la catálisis bifuncional de la prolina no puede ser reproducido por la imidazolidinona **H**. Teniendo en cuenta estas actitudes ortogonales en la reactividad, la combinación de la imidazolidinona y

la prolina proporciona un sistema catalítico dual que satisface completamente los requisitos de quimioselectividad para la catálisis ciclo-específica (es decir, **H** es el responsable exclusivo de la activación vía ión iminio, y la prolina **G** asume la exclusiva activación bifuncional vía enamina).

Esta estrategia ha sido explotada con éxito para diseñar novedosas transformaciones. En el Esquema 8 se muestran ejemplos ilustrativos. El crotonaldehído se ha utilizado como enal, en combinación con el dibencilazodicarboxilato, dos combinaciones independientes de la prolina **G** y la imidazolidinona **H** (combinaciones **I** y **J**), y una serie de nucleófilos que se sabe son reactivos frente a sustratos activados vía ión iminio. Las correspondientes secuencias de arilaminación, alquilaminación y diaminación de olefinas utilizando la combinación de catalizadores **I**, generan productos con dos centros estereogénicos adyacentes en una relación *sin*, con alto rendimiento y perfecto enantiocontrol. Utilizando el otro enantiómero de la prolina, y manteniendo el isómero de la imidazolidinona (tal como se realizó con la combinación **J**) se produce la reversión completa del diastereocontrol para generar los productos *anti* de la reacción en cascada.



Esquema 8. Catalizador ciclo-específico diseñado aprovechando los perfiles ortogonales de reactividad: acceso a la matriz completa de todos los posibles productos estereoisoméricos de la reacción organocatalítica en cascada.

Las investigaciones sobre la catálisis aminocatalítica en cascada han alcanzado tal nivel de sofisticación que el acceso directo a todos (o casi todos) los estereoisómeros posibles parecen factibles. Los estudios sobre la catálisis ciclo-específica revelan cómo la innovación y la invención son el principal motor para aumentar la eficiencia de la síntesis química.

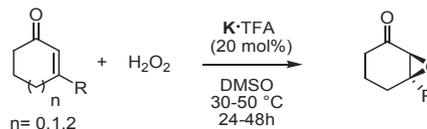
Reacciones dominó con cetonas catalizadas por aminas quirales primarias

Los recientes avances logrados en el campo de la catálisis promovida por aminas secundarias quirales han establecido las condiciones para el desarrollo de reacciones organocatalíticas en cascada basadas en la activación selectiva de aldehídos. En comparación, se ha logrado menor progreso en las correspondientes transformaciones de cetonas. Esto es debido a las dificultades inherentes para generar los congestionados intermedios catalíticos covalentes usando aminas secundarias. La utilización de derivados de aminas primarias quirales ofrece la única posibilidad de participar en procesos con compuestos estéricamente congestionados gracias a la reducción de los impedimentos estéricos.^[30]



Figura 4. Catalizadores privilegiados de tipo amina primaria quiral: alcaloides 9-amino(9-deoxi)epi cinchona.

En particular, nuestro laboratorio y otros, de manera independiente, han introducido recientemente los alcaloides 9-amino (9-desoxi)epi cinchona **K** y **L** (Figura 4), aminas primarias quirales fácilmente accesibles a partir de fuentes naturales, como catalizadores generales y eficaces para la α y β funcionalización asimétrica de cetonas.^[31] La primera demostración de la capacidad de este tipo de catalizadores para combinar los modos ortogonales aminocatalíticos (activaciones vía ión iminio y enamina) en un único mecanismo, fue descrito por List en una reacción en cascada utilizando cetonas α,β -insaturadas.^[32] El alcaloide 9-amino cinchona **K** y el ácido trifluoroacético (TFA) forman una sal de amonio capaz de catalizar la epoxidación asimétrica de diferentes ciclohexenonas siguiendo una secuencia de activación ión iminio-enamina. Los epóxidos quirales resultantes se obtienen con buen rendimiento y con una excelente enantioselectividad (Esquema 9).^[32]



Esquema 9. Epoxidación organocatalítica de enonas cíclicas siguiendo una secuencia ión iminio-enamina.

Recientemente, hemos establecido los alcaloides 9-amino (9-desoxi)epi cinchona como una alternativa válida para el diseño de nuevas reacciones organocatalíticas en cascada

con enonas. Un punto clave de nuestra estrategia ha sido la identificación de un compuesto apropiado **16**, capaz de actuar primeramente como un aceptor de Michael, interceptando el intermedio nucleofílico dienamina **17** generado in situ por la condensación del catalizador **L** con la cetona α,β -insaturada **15** (Figura 5).^[33] El nucleófilo resultante **18** debe a continuación tomar parte en una adición conjugada intramolecular vía ión iminio dando lugar al derivado **19**. En particular, esta reacción en cascada utiliza una secuencia opuesta respecto a la reacción de epoxidación comentada en el Esquema 9, ya que las cetonas α,β -insaturadas son activadas hacia la secuencia tándem bien definida de tipo enamina - ión iminio.

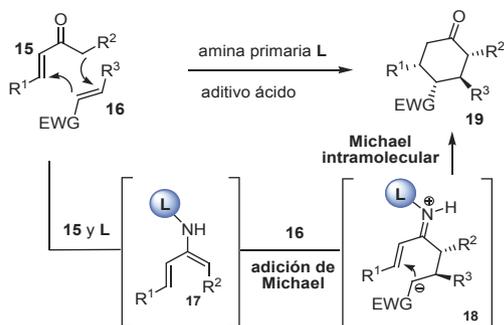
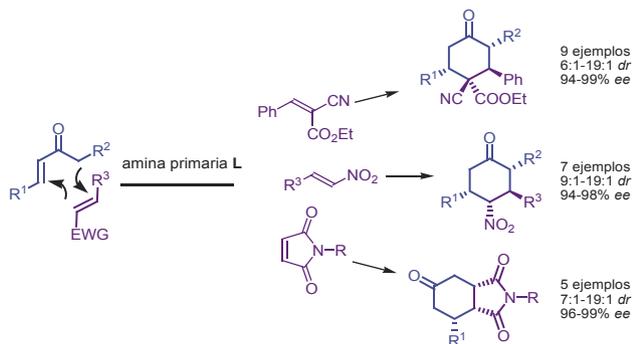


Figura 5. Reacciones en organocascada con enonas promovidas por la amina primaria **L**: activación enamina-ión iminio para una secuencia doble de Michael.

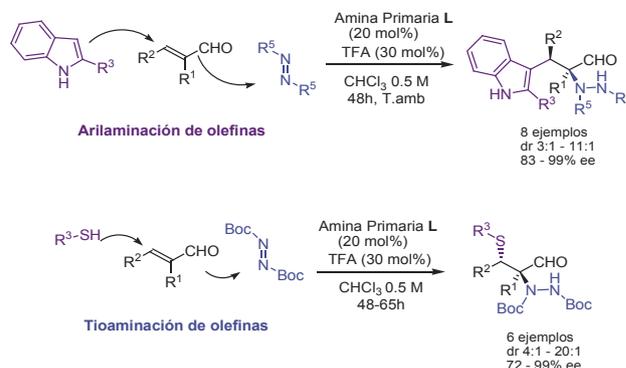
Esta secuencia de doble adición Michael^[33] puede ser aplicada a una serie de compuestos electrofílicos de tipo **16**. Además, proporciona una aproximación complementaria a la venerable reacción de Diels-Alder para la síntesis en un solo paso de estructuras complejas de tipo ciclohexano de tres o cuatro centros estereogénicos, con excelente pureza óptica (Esquema 10).^[34]



Esquema 10. Reacción en organocascada con enonas promovidas por aminas quirales primarias **L**: combinaciones con cianocinamatos, nitroalquenos, y maleimidas.

La versatilidad de los alcaloides 9-amino (9-desoxi)*epi cinchona* ha sido también esencial para resolver la problemática asociada con la activación aminocatalítica de los enales α,β -disustituidos.^[35] En particular, la funcionalización de esta clase de compuestos representa un difícil objetivo para la aminocatalisis asimétrica,^[36] dado que no está disponible una estrategia alternativa catalizada por metales.^[37]

El catalizador quiral de tipo amina **L** proporciona una solución eficaz a esta cuestión, activando enales α,β -disustituidos hacia una secuencia tándem bien definida del tipo ión iminio-enamina. En concreto, hemos desarrollado reacciones organocatalíticas en cascada^[35] que combinan dos pasos intermoleculares y estereoselectivos, basados en una secuencia de adición de Michael-aminación. Las reacciones de arilaminación y tioaminación de olefinas permiten el acceso directo a valiosos precursores de α -aminoácidos que poseen dos centros estereogénicos adyacentes, uno de los cuales es cuaternario, con pureza óptica muy elevada (Esquema 11).



Esquema 11. Reacciones organocatalíticas en cascada con aldehídos α -ramificados α,β -insaturados: estrategia Friedel-Crafts/aminación y estrategia sulfa-Michael/aminación.

Alta complejidad en un simple paso

Un reto para las ciencias químicas es la identificación de nuevas estrategias sintéticas que permitan el acceso rápido y estereocontrolado a productos inspirados en compuestos naturales.^[38] A pesar de los beneficios inherentes a la organocatalisis en cascada, su aplicación en la síntesis de moléculas estereoquímicamente y estructuralmente complejas continúa siendo un área poco explotada.^[21,39]

Recientemente hemos desarrollado distintas reacciones en cascada^[40] para la construcción de estructuras espirocíclicas y la generación de centros cuaternarios, objetivo complicado en síntesis orgánica.^[41] Más concretamente, se utilizan dos aminocatalizadores quirales para la activación de diferentes compuestos carbonílicos: la amina secundaria quiral **D** para activar los aldehídos mientras el catalizador **L** se emplea para iniciar reacciones dominó con enonas (Figura 6).

Ambos procesos (que se asemejan a las estrategias representadas en el Esquema 6 y Figura 5) llevan a la síntesis en un sólo paso de los espirooxindoles **20** y **21** con tres o cuatro átomos de carbono estereogénicos y con extraordinario nivel de estereocontrol (Figura 6).^[40] Los núcleos de tipo oxindol están presentes en una serie de productos naturales, así como en compuestos medicinales.^[42] Sin embargo, su síntesis estereocontrolada, en particular la creación de un estereocentro espiro-cuaternario, plantea un gran problema sintético. Sólo unas pocas transformaciones asimétricas, como los procesos de cicloadición^[43] o la reacción de Heck intramolecular,^[44] son adecuadas para lograr este difícil objetivo. Los enfoques complementarios descritos muestran el potencial de la organocatalisis en cascada para hacer frente a importantes problemas sintéticos utilizando diferentes tácticas.

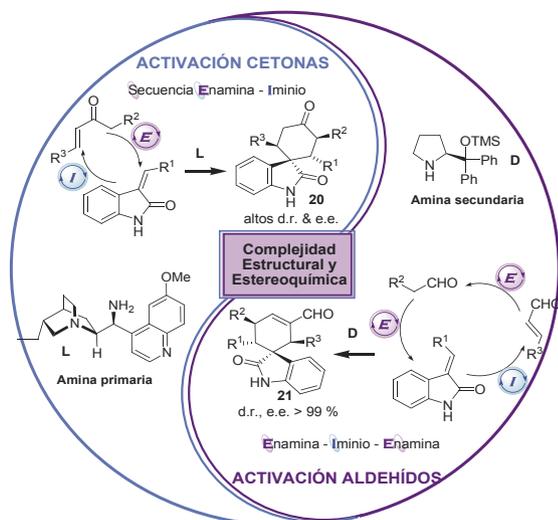


Figura 6. Estrategias complementarias de organocatálisis en cascada en la obtención de estructuras moleculares complejas. La amina quiral primaria **L** activa selectivamente las cetonas hacia una reacción tándem que sigue la secuencia de activación enamina-ión iminio. La amina secundaria **D** promueve la reacción en cascada mediante la activación enamina – íon iminio – enamina de los aldehídos.

Conclusiones

Las intensas investigaciones sobre las reacciones aminocatalíticas en cascada han impulsado el desarrollo de técnicas innovadoras que pueden ser ya consideradas como uno de los instrumentos más fiables y versátiles de la síntesis asimétrica moderna. Creemos que el potencial de la organocatálisis en cascada puede ser extendido a los objetivos más difíciles en síntesis, proporcionando una estrategia acorde al concepto de economía del átomo y benigna para el medio ambiente en la preparación de moléculas quirales complejas.

A más largo plazo, la organocatálisis en cascada podría convertirse en el punto de partida sintético ideal para la creación de una base de datos que incluya moléculas enantiopuras, complejas y quirales con características de productos naturales que aumentan la probabilidad de éxito en la identificación de estructuras farmacológicas viables. Esto puede permitir a la (organo)catálisis asimétrica impactar en la ciencia y en la sociedad tal y como muchos químicos creen posible.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Fundación Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) y por el Ministerio de Educación y Ciencia (Consolider Ingenio 2010 - CSD2006-0003). Un especial agradecimiento al Dr. Rubén Martín y Dra. Antonia Mielgo por las útiles sugerencias.

Referencias

1. L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis* Wiley-VCH, Weinheim, (2006).

- a) M. Eichelbaum, B. Testa, A. Somogyi, Eds. *Stereochemical aspects of drug action and disposition*, Springer, (2003). Muchos fármacos utilizados actualmente son productos naturales o derivados de productos naturales, ver: b) D. J. Newman, G. M. Cragg, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 461–477.
- a) J. T. Mohr, M. R. Krout, B. M. Stoltz, *Nature* **2008**, *455*, 323–332. b) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 11929–11936.
- R. Noyori, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 5–6.
- La organocatálisis es la utilización de moléculas quirales orgánicas de bajo peso molecular como catalizadores de reacciones asimétricas. Para revisiones recientes, véase: a) E. Marqués-López, R. P. Herrera, *An. Quím.* **2009**, *105*, 5–12. b) J. Alemán, S. Cabrera, *An. Quím.* **2009**, *105*, 189–197. c) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308. Para libros, véase: d) A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*; VCH: Weinheim, Germany, **2004**; e) P. I. Dalko, *Enantioselective Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- a) E. J. Sorensen, H. M. L. Davies (Eds), Edición especial sobre: Formación Rápida de la Complejidad Molecular en Síntesis Orgánica. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2969–3276. b) D. Enders, C. Grondal, M. R. M. Hüttl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1570–1581. c) A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Synlett* **2007**, 1477–1489. d) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7134–7186.
- B. M. Trost, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- I. S. Young, P. S. Baran, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 193–205.
- Para revisiones recientes sobre aminocatálisis, ver: a) B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1730–1734. b) P. Melchiorre, M. Marigo, A. Carlone, G. Bartoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6138–6171. c) C. F. Barbas III, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 42–47. d) X. Yu, W. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2037–2046.
- B. List, *Chem. Commun.* **2006**, 819–824.
- J. P. Vigneron, M. Dhaenens, A. Horeau, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1055–1059.
- J. F. Austin, S. G. Kim, C. J. Sinz, W. J. Xiao, D. W. C. MacMillan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5482–5487.
- a) W. S. Jen, J. J. M. Wiener, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9874–9875. b) N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370–4371.
- M. Marigo, J. Franzen, T. B. Poulsen, W. Zhuang, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6964–6965.
- Para la primera aplicación de este tipo de catalizador, ver: a) M. Marigo, T. C. Wabnitz, D. Fielenbach, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 794–797. b) Y. Hayashi, H. Gotoh, T. Hayashi, M. Shoji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4212. Para revisiones recientes en la aplicabilidad y eficiencia de los catalizadores derivados del TMS-diarilprolinol, ver: c) C. Palomo, A. Mielgo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7876–7880; d) A. Mielgo, C. Palomo, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 922–948 y sus referencias.
- a) P. Melchiorre *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1360–1363. b) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308.
- M. Marigo, T. Schulte, J. Franzen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15710–15711.
- Y. Huang, A. M. Walji, C. H. Larsen, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15051–15053.
- a) D. Enders, M. R. M. Hüttl, C. Grondal, G. Raabe, *Nature* **2006**, *441*, 861–863. Ver también: b) D. Enders, M. R. M. Hüttl, J. Runsink, G. Raabe, B. Wendt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 467–469.
- Para una reacción dominó triple íon iminio – íon iminio – enamina, ver: A. Carlone, S. Cabrera, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1101–1104.

21. C. Grondal, M. Jeanty, D. Enders, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 167–178.
22. a) B. Helms, S. J. Guillaudeu, Y. Xie, M. McMurdo, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *44*, 6384–6387. Para una referencia líder sobre el medio de aislamiento: b) B. J. Cohen, M. A. Kraus, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7620–7629.
23. Y. Chi, S. T. Scroggins, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6322–6323.
24. La selectividad inducida con el aislamiento combina perfectamente con los comportamientos intrínsecos de los catalizadores: la amina **E** es adecuada para la reacción de Friedel-Crafts bajo la activación ión iminio, mientras el catalizador **D** es activo para la catálisis vía enamina, ver: a) J. F. Austin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172–1173. b) T. J. Peelen, Y. Chi, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11598–11599.
25. B. Simmons, A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4349–4353.
26. Los estudios iniciales del grupo de MacMillan en catálisis ciclo-específica se han recogido en la Ref. 18. Se emplea una combinación de dos catalizadores quirales de tipo imidazolidinona, un sistema eficaz para hidrohlogenaciones de olefinas y que requiere la adición del segundo catalizador junto con el reactivo electrofílico, después del final de la primera etapa catalítica. En otras palabras, los dos catalizadores ciclo-específicos eran incompatibles.
27. Para revisiones de catálisis vía ión iminio con catalizadores de tipo imidazolidinona: G. Lelais, D. W. C. MacMillan, *Aldrichimica Acta* **2006**, *39*, 79–87.
28. a) I. K. Mangion, A. B. Northrup, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6722–6724. b) M. P. Brochu, S. P. Brown, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4108–4109.
29. a) B. List, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573–5590. b) H. Gröger, J. Wilken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 529–532. c) M. Movassaghi, E. N. Jacobsen, *Science* **2002**, *298*, 1904–1905.
30. Para revisiones recientes sobre catálisis con aminas quirales primarias, ver: L.-W. Xu, J. Luo, Y. Lu, *Chem. Commun.*, **2009**, 1807–1821.
31. Para revisiones recientes, ver: a) G. Bartoli, P. Melchiorre, *Synlett* **2008**, 1759–1771; b) Y.-C. Chen, *Synlett* **2008**, 1919–1930. Para ejemplos significativos: c) J.-W. Xie, W. Chen, R. Li, M. Zeng, W. Du, L. Yue, Y.-C. Chen, Y. Wu, J. Zhu, J.-G. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 389–392; d) G. Bartoli, M. Bosco, A. Carlone, F. Pesciaoli, L. Sambri, P. Melchiorre, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1403–1405.
32. X. Wang, C. M. Reisinger, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6070–6071.
33. L.-Y. Wu, G. Bencivenni, M. Mancinelli, A. Mazzanti, G. Bartoli, P. Melchiorre *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7196–7199.
34. En 2002, Barbas y colaboradores usaron una transformación similar para demostrar la capacidad de los aminocatalizadores secundarios quirales para activar enonas lineales en un proceso de Diels-Alder: a) R. Thayumanavan, B. Dhevalapally, K. Sakthivel, F. Tanaka, C. F. Barbas III, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3817–3820. b) D. B. Ramachary, N. S. Chowdari, C. F. Barbas III, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4233–4237.
35. P. Galzerano, F. Pesciaoli, A. Mazzanti, G. Bartoli, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7892–7894.
36. Para aminas secundarias quirales que producen estereoselectividades moderadas en la activación de 1-cicloalqueno-1-carboxaldehidos, ver: D. H. King, Z. Meng, D. Denhart, R. Mattson, R. Kimura, D. Wu, Q. Gao, J. E. Macor, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3437–3440.
37. La activación mediante ácidos de Lewis quirales de compuestos α -ramificados insaturados se basa generalmente en el uso de compuestos carbonílicos quelantes bidentados. Ver por ejemplo: M. P. Sibi, J. Coulomb, L. M. Stanley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9913–9915.
38. K. Kumar, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3224–3242.
39. Para revisiones recientes, ver: R. M. de Figueiredo, M. Christmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2575–2600. Para un excelente ejemplo de aminocatálisis en cascada aplicada en la síntesis de una molécula natural, ver Ref [25].
40. G. Bencivenni, L.-Y. Wu, A. Mazzanti, B. Giannichi, F. Pesciaoli, M.-P. Song, G. Bartoli, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7200–7203.
41. J. Christoffers, A. Baro, Eds. *Quaternary stereocenters. Challenges and solutions in organic synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
42. a) S. Kotha, A. C. Deb, K. Lahiri, E. Manivannan, *Synthesis* **2009**, *2*, 165–193, y sus referencias. b) C. V. Galliford, K. A. Scheidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8748–8758.
43. a) E. J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667. Para la aplicación en la síntesis de (+) y (-) espirotriptostatina B, ver: b) P. R. Sebahar, R. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5666–5667. Ver también: c) B. M. Trost, N. Cramer, H. Bernsmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3086–3087.
44. a) A. B. Dounay, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945–2963. b) A. Madin, C. J. O'Donnell, T. Oh, D. W. Old, L. E. Overman, M. J. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18054–18065.



Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales: catálisis para enhebrar anillos

José Berná

Resumen: La preparación de moléculas enlazadas mecánicamente mediante aplantillado activo con metales es una estrategia muy eficaz. La principal característica de este nuevo procedimiento reside en el doble papel que juega el metal durante la formación de la molécula entrelazada, por un lado como una plantilla enhebrando los componentes submoleculares, y por otro como catalizador capturando el producto final entrelazado mediante la formación de un enlace covalente. En este artículo se revisa la síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales.

Palabras clave: Rotaxanos, síntesis con plantillas, catálisis, metales, química click.

Abstract: Active metal template synthesis is an efficient strategy for the preparation of mechanically interlocked molecules. The main feature of this new procedure is that the metal plays a dual role during the formation of the interlocked molecule, acting as both a template for threading the submolecular components and as a catalyst for capturing the interlocked product by covalent bond formation. In this paper, active metal template synthesis of rotaxanes is reviewed.

Keywords: Rotaxanes, templated synthesis, catalysis, metals, click chemistry.

Introducción

Hace ya más de cuarenta años que Ian Harrison y Shuyen Harrison publicaron la primera síntesis de un [2] rotaxano, **1** (Figura 1).^[1] Los rotaxanos están constituidos por dos componentes submoleculares: uno cíclico y otro lineal que enhebra al anterior y que, además, posee grupos voluminosos en sus extremos con el fin de mantener ambos componentes entrelazados.^[2,3] La preparación de esta exótica molécula se llevó a cabo, en un 6% de rendimiento, mediante una síntesis estadística,^[4] en la que ambos componentes no establecían ningún tipo de interacción que pudiera favorecer su enhebrado. Por aquel entonces, el Prof. Schill en la Universidad de Friburgo aplicó una metodología de síntesis dirigida^[5] mediante enlaces covalentes que él y su equipo habían desarrollado para preparar catenanos^[6,7] a la síntesis del rotaxano **2** (Figura 1).^[8] Este tipo de aproximación, aun siendo muy ingeniosa, requería de un buen número de etapas, algunas de ellas complicadas, lo que limitaba la posibilidad de estudiar estos compuestos en profundidad.

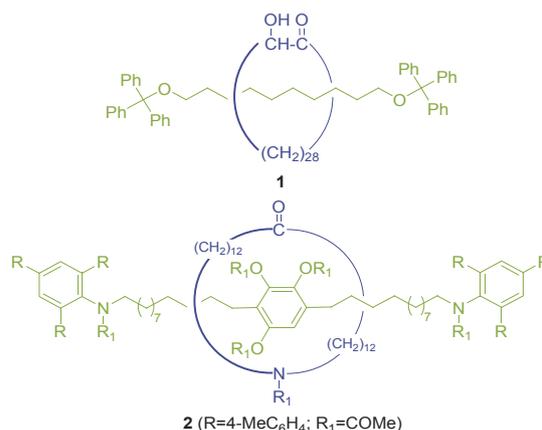


Figura 1. Los primeros ejemplos sintetizados. El [2]rotaxano **1** se obtuvo por *síntesis estadística* y **2** se preparó a través de una *síntesis dirigida* mediante enlaces covalentes.

Con posterioridad, el advenimiento de la Química Supramolecular^[9] y el aumento de nuestros conocimientos dentro del campo del reconocimiento molecular^[10] propiciaron el empleo de plantillas^[11] basadas en interacciones no covalentes en la síntesis de este tipo de compuestos, permitiendo incrementar los rendimientos hasta niveles casi cuantitativos en algunos casos. En este contexto, el Prof. Leigh y colaboradores publicaron^[12] en 2006 la primera síntesis de [2]rotaxanos empleando metales como plantillas “activas” inspirada en la cicloadición catalizada por cobre(I) de azidas y alquinos terminales (reacción “click”).^[13] Desde entonces el concepto ya se ha extendido a varias reacciones catalizadas por diversos metales de transición y se ha aplicado a la síntesis de lanzaderas moleculares^[14,15] y catenanos.^[7,15] En este trabajo se revisan algunas de estas nuevas aproximaciones sintéticas centrándose en la preparación de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales. Sin lugar a dudas, los avances en la preparación de este tipo de moléculas han permitido que se las considere candidatas excelentes



J. Berná

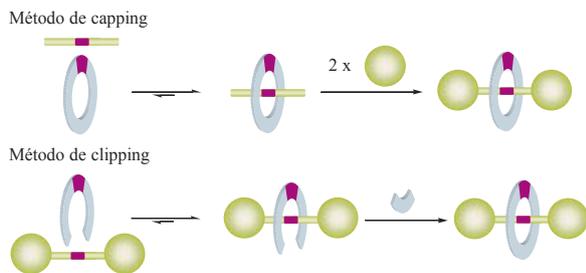
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química, Universidad de Murcia
Campus de Espinardo, 30100 Murcia
C-e: ppberna@um.es

Recibido: 09/07/2010. Aceptado 16/09/2010

a presentar un amplio número de aplicaciones que van desde la modificación de propiedades físico-químicas,^[2] encapsulación reversible^[16] y fabricación de materiales inteligentes^[17] hasta la elaboración de máquinas moleculares.^[18] Entre los ejemplos que han marcado un avance significativo en este campo se encuentran aquellos rotaxanos que integrados o depositados en distintos soportes sólidos son capaces de expresar, de manera reversible, una determinada propiedad física merced a un cambio controlado de la posición relativa de sus componentes submoleculares. De entre estos ejemplos^[17c] cabe destacar, por su gran repercusión dentro y fuera de la comunidad científica, los músculos artificiales diseñados por Stoddart,^[17c] capaces de contraerse reversiblemente mediante un estímulo electroquímico y las lanzaderas moleculares ideadas por Leigh capaces de trasladar un líquido por irradiación con luz ultravioleta.^[17b]

Métodos generales de síntesis de rotaxanos mediante el uso de plantillas

Las metodologías generales para la preparación de rotaxanos suponen la formación previa de un complejo supramolecular mediante el establecimiento de interacciones no covalentes^[19] tales como puentes de hidrógeno, enlaces de coordinación con iones metálicos e interacciones π - π aromáticas, entre otras. Posteriormente, una modificación covalente impide, de forma permanente, que sus componentes se disocien. De manera general, los métodos sintéticos^[18b] utilizados con mayor frecuencia en la preparación de rotaxanos son los métodos de *capping* y de *clipping* (Esquema 1):



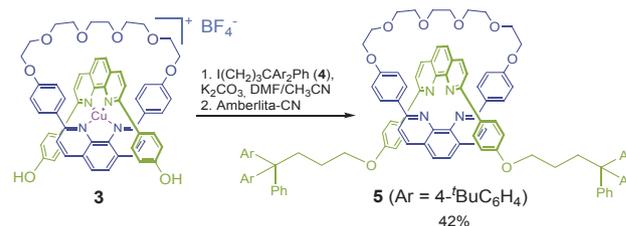
Esquema 1. Estrategias sintéticas de *capping* y *clipping* para la preparación de [2]rotaxanos mediante aplantillado.

- El método de *capping* (o de enhebrado y taponado) supone la captura covalente de un complejo supramolecular enhebrado o *pseudorotaxano* mediante la unión de dos grupos voluminosos a los extremos de la hebra lineal para dar el correspondiente rotaxano. Los grupos voluminosos, que actúan de tapones, evitan la disociación (o desenhebrado) del macrociclo. Esta disociación sólo es posible si ocurre la ruptura de un enlace covalente.
- El método de *clipping* supone la ciclación de un ligando situado alrededor de la plantilla de una hebra lineal que ya dispone de grupos voluminosos en sus extremos.

Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado con metales. Una perspectiva general

La coordinación con metales es una de las interacciones más fuertes que se han empleado en la preparación de moléculas enla-

zadas mecánicamente. Con frecuencia, el objeto de la coordinación es mantener unidos ciertos fragmentos estructurales en una orientación específica para que, tras una reacción de formación de enlace covalente, pueda generarse un enlace mecánico entre los ligandos. El grupo de investigación del Prof. Sauvage^[20] fue el primero en aplicar esta estrategia a la síntesis de un catenano tras observar que la disposición ortogonal de ligandos de fenantrolina 1,10-disustituidos en un complejo tetraédrico de Cu(I) podrían generar los puntos de cruce necesarios para su formación. Años más tarde, el Prof. Gibson^[21] adoptó la estrategia del grupo de Estrasburgo para preparar el [2]rotaxano **5** mediante una doble reacción de Williamson entre el complejo de cobre **3** y el yoduro de alquilo **4** seguido de una reacción de desmetalación para eliminar el metal (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de un [2]rotaxano empleando Cu(I) como plantilla.

Desde su aparición, esta estrategia se ha aplicado con éxito a la síntesis de [n]catenanos, [n]rotaxanos, nudos, lanzaderas moleculares y otros tipos de estructuras mecánicamente entrelazadas.^[18b,22] Estos métodos sintéticos involucran la asistencia de metales con diferentes geometrías de coordinación (octaédrica, bipiramidal trigonal, plano cuadrada y lineal, Figura 2).^[11e,23]

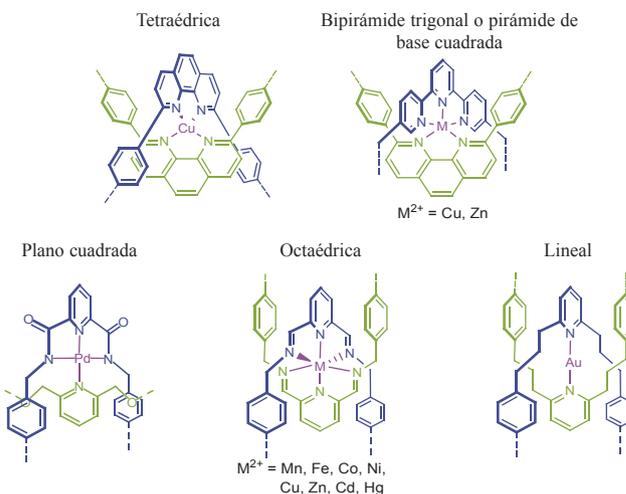
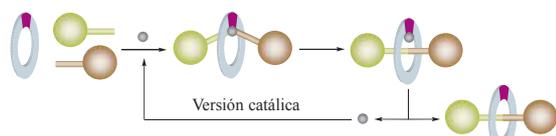


Figura 2. Diferentes geometrías de coordinación empleadas para la síntesis de rotaxanos y catenanos usando metales como plantillas.

Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales

Hasta no hace mucho, todos los sistemas de aplantillado con metales se caracterizaban por: a) precisar de una cantidad estequiométrica de metal y b) necesitar de una coordinación permanente sobre cada uno de los componentes para

ensamblar la estructura. Recientemente, el Prof. Leigh de la Universidad de Edimburgo, ha introducido una nueva síntesis de aplantillado en la que el metal juega un papel activo promoviendo la reacción final de formación de enlace covalente en la que se captura la estructura entrelazada.^[15] En esta estrategia, el metal tiene una doble función: actúa como plantilla para el enhebrado de los precursores y cataliza o facilita la formación de enlace covalente entre los reactantes. En el Esquema 3 se muestra de manera general esta nueva metodología sintética aplicada a la preparación de [2]rotaxanos. La formación de un enlace covalente entre las dos semi-hebras, verde y marrón, que genera la hebra del rotaxano es catalizada por un metal (de color gris) y orientada hacia el interior de la cavidad de un macrociclo (de color azul) por la geometría de coordinación del metal. Esta estrategia posee dos variantes, una estequiométrica, que precisa de un equivalente de metal y otra catalítica, en la que el metal se regenera durante la reacción.

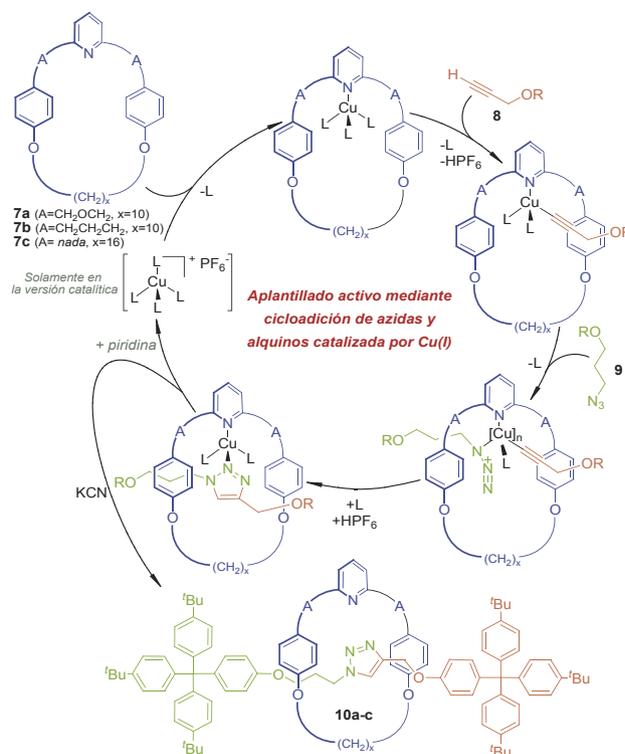


Esquema 3. Estrategia sintética para la preparación de [2]rotaxanos mediante aplantillado activo basado en reacciones catalizadas por metales.

Reacciones “click” para la síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales

La cicloadición catalizada por Cu(I) de azidas y alquinos terminales (reacción “click”) es capaz de transcurrir en unas condiciones de reacción extremadamente suaves proporcionando excelentes resultados.^[13] Por ello, no es de extrañar que fuese la primera candidata para demostrar el concepto de aplantillado activo.^[12] En este sentido, se pensó que la coordinación de un catión tetraédrico como Cu(I) a una posición endotópica de un macrociclo, como **7**, podría forzar que la coordinación del alquino terminal **8** y la azida **9** al cobre ocurriesen en caras opuestas del macrociclo (Esquema 4). A continuación, una reacción “click” capturaría covalentemente al [2]rotaxano **10**. Tras optimizar las condiciones de reacción y la estequiometría de los reactantes, el rendimiento del [2]rotaxano **10a** llegó hasta un 94% para la versión estequiométrica, empleando $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ como fuente de cobre(I). La incorporación en la reacción de piridina como ligando competidor permitió que el catalizador se reciclase para obtener **10a** en un 82% de rendimiento usando sólo un 4% de catalizador respecto a las semihebras **8** y **9**. Ambas variantes de la reacción precisan de una etapa posterior de desmetalación con KCN para liberar el rotaxano del metal empleado.

Una investigación exhaustiva de esta metodología de síntesis, incluyendo estudios cinéticos así como el empleo de más de una docena de macrociclos monodentados (como, por ejemplo, **7a-c**), bidentados y tridentados, la variación de la estequiometría de los reactantes y las condiciones de reacción, ha conducido al esclarecimiento de alguno de los detalles del mecanismo de esta reacción lo que supone un valor añadido excepcional para este tipo de metodología.^[24] Otra característica que hace especialmente interesante esta aproximación es la posibilidad



Esquema 4. Síntesis de un [2]rotaxano mediante un aplantillado activo basado en la cicloadición de alquinos y azidas catalizada por cobre. R = $(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_3\text{CC}_6\text{H}_4$ y L puede ser CH_3CN , H_2O , CH_2Cl_2 , alquino, azida, piridina (en la versión catalítica) o un átomo dador del macrociclo, la hebra o el rotaxano.

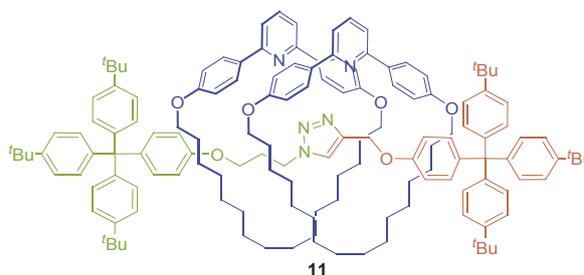


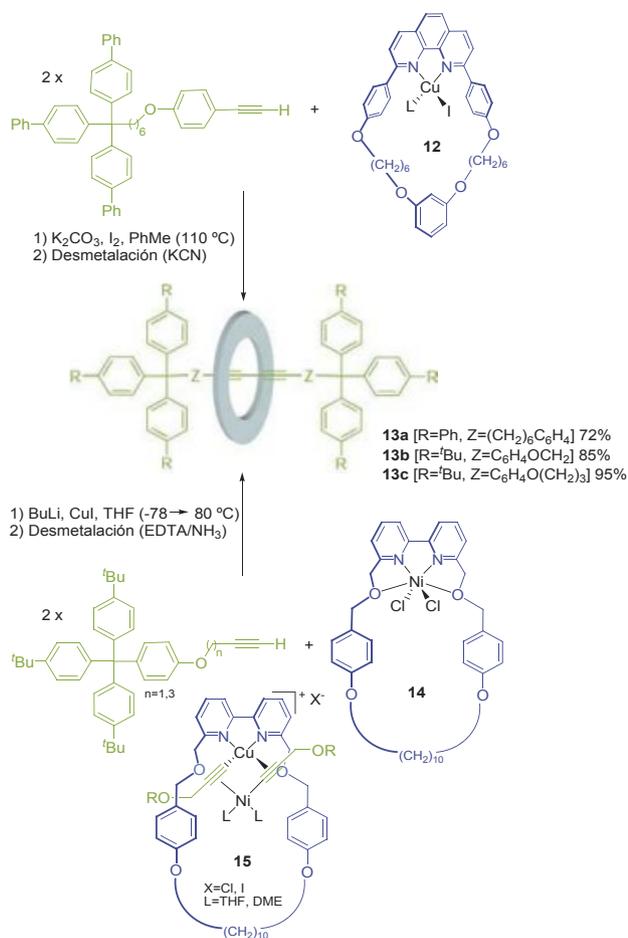
Figura 3. Ejemplo de [3]rotaxano con dos macrociclos y una hebra, obtenido mediante un aplantillado activo basado en reacción click de alquinos y azidas catalizada por cobre.

de obtener [3]rotaxanos, en rendimientos aceptables, cuando se aumenta el número de equivalentes del macrociclo **7c** respecto al de cobre (por ejemplo, **11** (Figura 3) se obtuvo en un 33%). Probablemente estos compuestos procedan de un complejo intermedio homobimetálico de cobre en el que cada macrociclo se uniría a un átomo de metal.

Otras síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con cobre, níquel y zinc

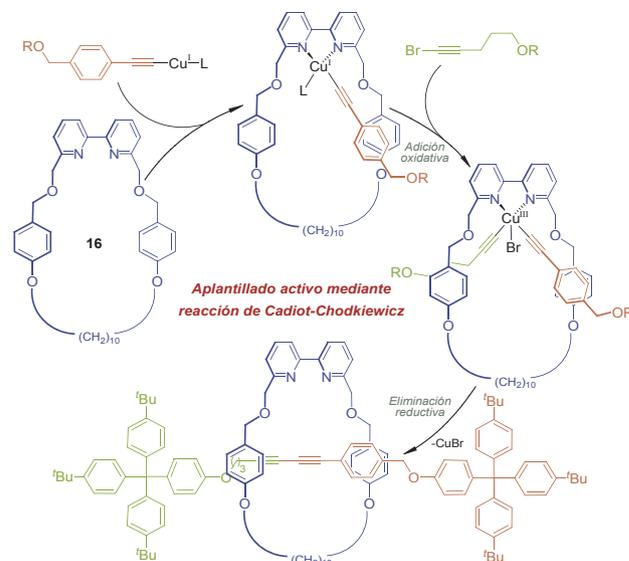
También se ha publicado la síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con diversos metales que promueven el acoplamiento de alquinos terminales. En este sentido, Saito^[25] y colaboradores describen el uso estequiométrico del complejo tetra-

drico de cobre(I) y un macrociclo de fenantrolina **12** para conseguir el homoacoplamiento Glaser de alquinos terminales a través de la cavidad macrocíclica. La formación del correspondiente rotaxano **13a** tiene lugar en un 72% de rendimiento (Esquema 5). En esta misma línea, recientemente se ha publicado^[26] otro caso excepcional en el que un sistema bimetalico de cobre y níquel promueve un acoplamiento de alquinos a través de la cavidad de un macrociclo de bipyridina permitiendo la formación de los [2]rotaxanos **13b,c** en rendimientos de hasta un 95% (Esquema 5). En este caso, esta reacción de aplantillado activo hace uso del complejo octaédrico de níquel(II) y un macrociclo bipyridínico, **14**, en cantidades estequiométricas. El estudio experimental llevado a cabo con este sistema ha permitido conocer detalles muy interesantes sobre el mecanismo con el que funcionan estas reacciones catalizadas por dos centros metálicos diferentes. Así, los autores del trabajo han postulado que el complejo intermedio de cobre y níquel **15** sufre una eliminación reductiva de níquel para atrapar la estructura entrelazada **13** por formación de un enlace $C_{sp}-C_{sp}$. En otro caso, Leigh^[27] y colaboradores han desarrollado un sistema de aplantillado activo basado en un heteroacoplamiento Cadiot-Chodkiewicz de alquinos promovido por cobre para dar rotaxanos con hebras no simétricas en rendimientos de hasta el 85% empleando una cantidad estequiométrica de metal y el macrociclo bipyridínico **16** (Esquema 6).

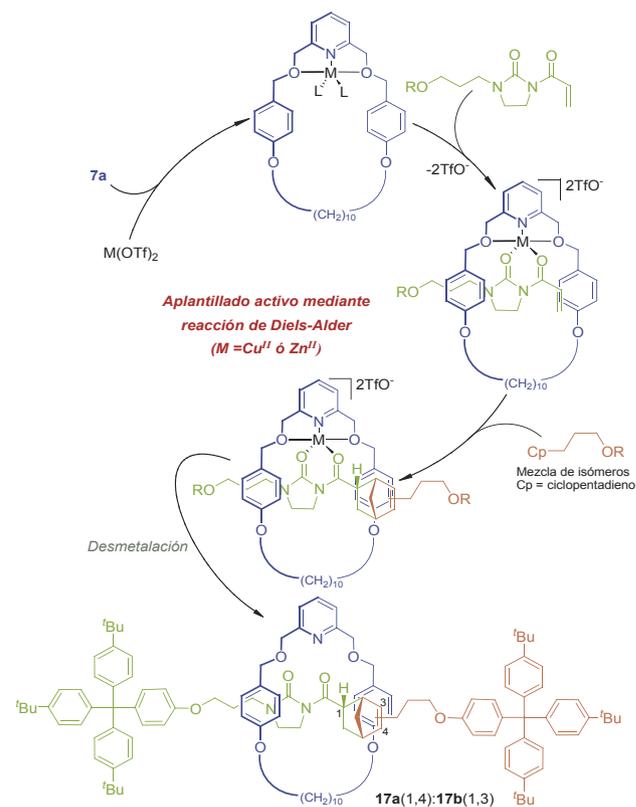


Esquema 5. Síntesis de [2]rotaxanos mediante acoplamiento de alquinos promovido por metales.

La excelente selectividad con la que transcurre esta reacción ha permitido que esta metodología se haya usado en la preparación de una lanzadera molecular capaz de operar con un *input* de energía mucho más pequeño del que se venía necesitando para controlar las lanzaderas sintetizadas por otros métodos.^[18]



Esquema 6. Síntesis de un [2]rotaxano mediante un aplantillado activo basado en un heteroacoplamiento Cadiot-Chodkiewicz de alquinos. R = (4-^tBuC₆H₄)₃CC₆H₄, L = I, THF.



Esquema 7. Síntesis de un [2]rotaxano mediante un aplantillado activo basado en una reacción de Diels-Alder catalizada por cobre y zinc^[29] R = (4-^tBuC₆H₄)₃CC₆H₄, L = OTf, M = Cu, Zn.

Mediante una aproximación diferente, se ha descrito^[28] la síntesis de [2]rotaxanos en la que triflatos de Cu(II) o Zn(II) catalizan una reacción de Diels-Alder para formar el subcomponente lineal al tiempo que actúan de plantilla para su ensamblaje a través de la cavidad de un macrociclo. La reacción transcurre con una excelente estereo- y regioselectividad obteniéndose el rotaxano **17** como una mezcla de isómeros **17a**(1,4):**17b**(1,3) en proporción 9:1 si se emplea el macrociclo **7a** (Esquema 7) que mejora hasta 99:1 si se emplea el macrociclo **16**. El rendimiento de la reacción varía según el ácido de Lewis que se emplee. Así, **17** se obtiene en un 42% si se usa Zn(OTf)₂ o en un 83% con Cu(OTf)₂. Estos rendimientos pueden mejorarse hasta un 91% si se utiliza un macrociclo bidentado, como el macrociclo bipyridínico **16**, y el triflato de cobre. A diferencia de otras síntesis de rotaxanos descritas mediante aplantillado activo,^[15] en esta aproximación el lugar de enlace con el metal sobrevive en el rotaxano producto de la síntesis lo que ha sido aprovechado por los autores para diseñar una lanzadera molecular en la que la posición del anillo se puede intercambiar por complejación con diferentes iones metálicos.^[28]

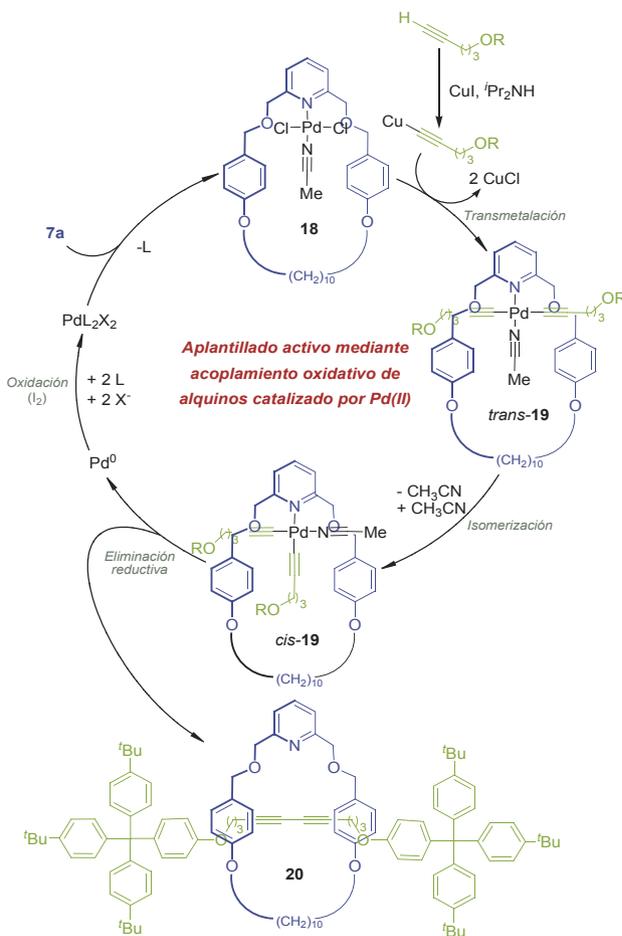
Recientemente, se ha publicado la síntesis de un [2]rotaxano con hebra alifática totalmente saturada mediante un aplantillado activo con níquel basado en el homoacoplamiento de bromuros de alquilo desactivados a través de un macrociclo derivado de 2,6-bis(oxazolin-2'-il)piridina.^[30]

Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con paladio

Las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio son herramientas de un gran valor en síntesis orgánica para llevar a cabo la formación de enlaces carbono-carbono.^[31] La incorporación de este tipo de reacciones a las estrategias de aplantillado activo ha dado lugar a protocolos de síntesis de indudable valor en el campo de las moléculas enlazadas mecánicamente permitiendo la preparación de rotaxanos funcionalizados, hasta ahora inaccesibles, y de sistemas biestables.

El primero de los métodos desarrollado en este contexto fue el aplantillado activo basado en un homoacoplamiento de alquinos terminal catalizada por paladio(II) para rendir [2]rotaxanos (Esquema 8).^[32] El proceso se inicia con la sustitución de los dos átomos de cloro en *trans* del complejo de Pd(II) y el macrociclo de piridina **18** por aniones acetiluro para formar el complejo *trans* **19** en el que los ligandos, que ya poseen los grupos voluminosos que actuarán de tapones en el rotaxano, se encuentran coordinados a un Pd(II), con geometría plano cuadrada, a través de la cavidad del ligando macrocíclico. Una isomerización *cis-trans* seguida de una eliminación reductiva conducen al correspondiente rotaxano y Pd(0). El empleo de una cantidad estequiométrica de Pd(II) proporcionó el rotaxano **20** en un 61% de rendimiento. En su versión catalítica, la reacción se lleva cabo en presencia de I₂, capaz de oxidar el Pd(0) a Pd(II) *in situ*, rindiendo el rotaxano en un 90% de rendimiento empleando únicamente un 5% de paladio.^[32,33]

Combinando este método con el de aplantillado activo basado en reacciones click se han logrado sintetizar [3]rotaxanos (Figura 4) empleando macrobicyclos con un único lugar de enlace, capaces de favorecer la formación de dos hebras a través de su cavidad.^[34,35]



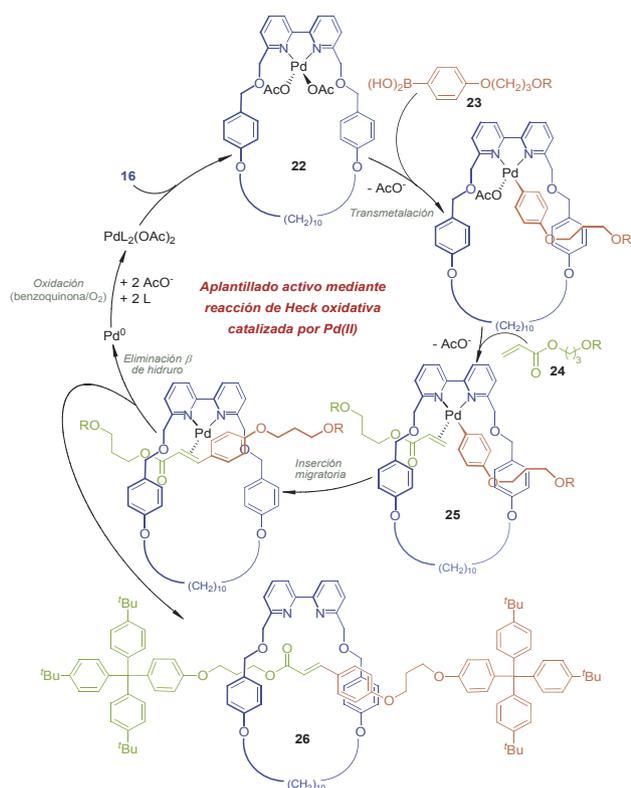
Esquema 8. Síntesis de un [2]rotaxano mediante un aplantillado activo basado en un homoacoplamiento de alquinos catalizado por paladio. R = (4-^tBuC₆H₄)₃CC₆H₄, L = CH₃CN, ⁱPr₂NH y X = Cl, I.



Figura 4. Ejemplo de [3]rotaxano con un macrobicyclo y dos hebras, una con un triazol y la otra con un diino, obtenido mediante un aplantillado activo secuencial.

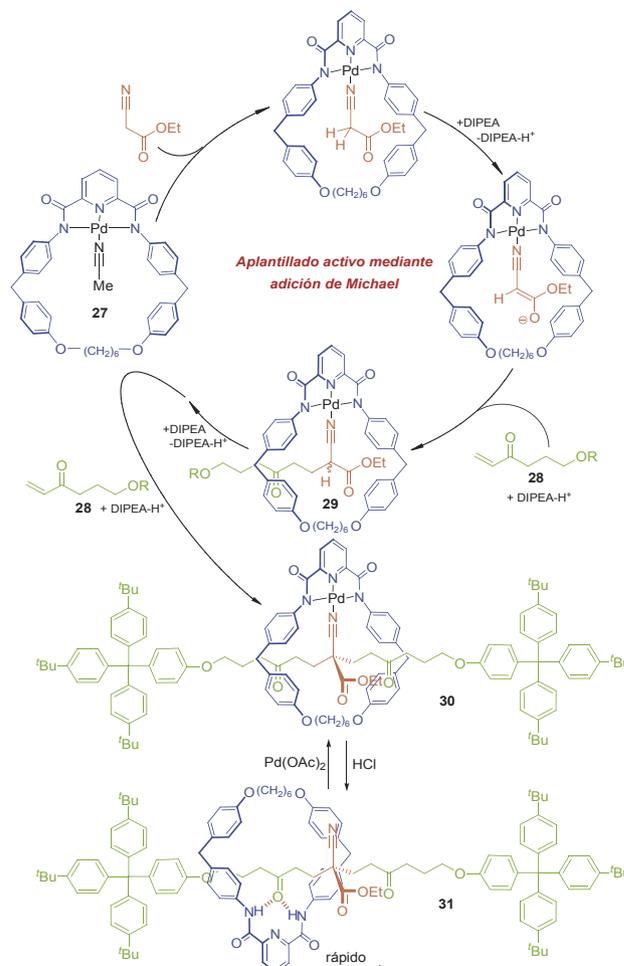
No obstante, el aplantillado activo basado en el acoplamiento oxidativo de alquinos catalizado por paladio sólo permite producir rotaxanos con hebras simétricas lo que limita, en cierto modo, su aplicación a la preparación de lanzaderas moleculares y otros sistemas entrelazados más complejos. Para conseguir extraer todo el potencial que puede ofrecer, esta metodología se extendió a procesos de acoplamiento cruzado como la reacción oxidativa de Heck catalizada por Pd(II).^[36] El proceso comienza con la transmetalación del complejo de Pd(II) y el macrociclo

de bipyridina **22** con el ácido borónico **23** (Esquema 9). A continuación, la sustitución del acetato restante por la olefina desactivada **24** da lugar a la formación del complejo de Pd(II) **25**. La geometría plano cuadrada del metal junto con la ditopicidad del ligando macrocíclico obligan a que los dos ligandos introducidos se orienten hacia caras opuestas del plano promedio del macrociclo. Una inserción migratoria del alqueno en el enlace Pd-aryl (o alquénil) promueve la formación del enlace carbono-carbono a través de la cavidad del macrociclo, encarcerando así a la hebra resultante. Seguidamente, una eliminación β de hidruro conduce a la formación del correspondiente rotaxano y Pd(0). La re-oxidación *in situ* del metal con el sistema benzoquinona/O₂ permitió la obtención del rotaxano **26** en un 73% empleando un 10% de paladio (o un notable 66% si se usa únicamente 1% de Pd).



Esquema 9. Síntesis de un [2]rotaxano mediante un aplantillado activo basado en una reacción oxidativa de Heck catalizada por paladio. R = (4-*t*-BuC₆H₄)₃CC₆H₄, L = CH₃CN, *t*Pr₂NH.

También se han desarrollado síntesis muy eficientes de rotaxanos mediante aplantillado activo con paladio mediante procesos multicomponente basados en adiciones Michael de α -ciano esterés a cetonas vinílicas.^[37] El proceso se inicia con la sustitución del acetonitrilo coordinado al átomo de paladio del complejo **27** con ciano acetato de etilo (Esquema 10). A continuación, en presencia de base se produce un anión enolato que se adiciona al compuesto carbonílico α,β insaturado **28** bloqueando, de este modo, una de las caras del complejo **29**. Una segunda adición de Michael por la cara posterior da lugar a la formación del producto entrelazado, **30**, en un rendimiento casi cuantitativo.



Esquema 10. Ensamblaje de cuatro componentes de un [2]rotaxano mediante un aplantillado activo basado en una adición de Michael promovida por paladio. R = (4-*t*-BuC₆H₄)₃CC₆H₄, DIPEA = *t*Pr₂NEt. La desmetalación de **30** y complejación de **31** modifican la velocidad de traslación del anillo a lo largo de la hebra.

La desmetalación de **30** provoca que el macrociclo del rotaxano **31** se mueva muy rápidamente, en CDCl₃, entre los carbonilos cetónicos de la hebra en la escala de tiempo de la RMN. La complejación de **31** con Pd(OAc)₂ recupera el producto de la doble adición de Michael **30** al tiempo que detiene el movimiento del macrociclo a lo largo de la hebra. Como en el caso de aplantillado activo mediante reacción de Diels-Alder, el lugar de enlace con el metal sobrevive en el rotaxano producto de la síntesis lo que se ha aprovechado para diseñar una lanzadera molecular degenerada controlada por coordinación con paladio.^[37]

Conclusiones

En definitiva, esta nueva metodología sintética permite un acceso fácil a una gran variedad de rotaxanos con una eficiencia inimaginable para los pioneros en la síntesis de moléculas enlazadas mecánicamente. Entre las particularidades más notables que caracterizan a esta técnica están: (a) la eficiencia y flexibilidad inherente a tener un complejo

macrociclo-metal que desempeña diversas funciones durante la reacción, (b) no precisar de un reconocimiento constante de cada uno de los componentes del producto entrelazado, lo que incrementa la diversidad estructural de rotaxanos que se pueden obtener, (c) en algunos casos, únicamente son necesarias cantidades sub-estequiométricas del metal que actúa de plantilla, (d) la estrategia podría aplicarse a muchos tipos diferentes de reacciones catalizadas por metales de transición (e incluso organocatalíticas), (e) reacciones que transcurren únicamente a través de un intermedio enhebrado podrían dar acceso a construcciones macromoleculares mecánicamente entrelazadas que actualmente son inaccesible por otras vías, y (f) los requisitos geométricos de la coordinación del metal durante las etapas claves del ciclo catalítico de las reacciones de aplantillado activo con metales podrían dar idea del mecanismo por el que transcurren ciertas reacciones catalizadas por metales.

Agradecimientos

Gracias al Prof. David A. Leigh y a su grupo por su continuo apoyo y estima. Gracias al Prof. Mateo Alajarín y a la Dra. Aurelia Pastor por la misma razón y por sus comentarios sobre el manuscrito original. Agradezco a la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (Proyecto 08661/PI/08) y al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto CTQ2009-12216/BQU) por la financiación, y a éste último, también, por mi contrato Ramón y Cajal.

Referencias

- I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723–5724.
- Molecular Catenanes, Rotaxanes, and Knots: A Journey through the World of Molecular Topology (Eds.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- Cuando se nombra un rotaxano se le suele anteponer un número, *n*, entre corchetes que indica que su estructura esta constituida por *n* componentes entrelazados.
- a) E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433–4434; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795–810.
- G. Schill en *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 546–547.
- Los *catenanos* son moléculas enlazadas mecánicamente que están constituidas por dos o más componentes macrocíclicos anillados entre si como los eslabones de una cadena. Se les suele anteponer un número, *n*, entre corchetes para indicar que la molécula contiene *n* anillos entrelazados.
- G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53–74.
- a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) J.-M. Lehn en *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; c) Para una edición especial sobre Química Supramolecular léase: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4763–5206.
- a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1996**; b) Para una edición especial sobre reconocimiento molecular (Ed.: S. H. Gellman) léase: *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1231–1734.
- a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; b) *Templated Organic Synthesis* (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) D. H. Busch, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 1–65; d) F. Aricó, J. D. Badjic, S. J. Cantrill, A. H. Flood, K. C. F. Leung, Y. Liu, J. F. Stoddart, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 203–259; e) P. Gaviña, S. Tatay, *Curr. Org. Synth.* **2010**, *7*, 24–43.
- V. Aucagne, K. D. Haenni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186–2187.
- a) R. Huisgen, en *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Ed.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**; b) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; c) D. Díaz-Díaz, M. G. Finn, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, C. J. Hawker, *An. Quim.* **2008**, *104*(3), 173–180; d) Para una edición especial sobre aplicaciones de la química *click* (Eds.: M. G. Finn, V. V. Fokin) léase: *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1221–1407; e) Para una revisión reciente sobre la aplicación de la química *click* a la síntesis de rotaxanos y catenanos léase: K. D. Hänni, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240–1251.
- Una *lanzadera o satélite molecular* es un tipo de rotaxano en el que el macrociclo puede ser trasladado a voluntad entre ciertas partes de la hebra, llamadas *estaciones*, que son capaces de establecer una interacción atractiva con el macrociclo. Léase referencia 18c.
- J. D. Crowley, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530–1541.
- a) M. R. Craig, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1071–1074; b) A. Fernandes, A. Viterisi, F. Coutrot, S. Potok, D. A. Leigh, V. Aucagne, S. Papot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6443–6447.
- a) T. J. Huang, B. Brough, C. M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5391–5393; b) J. Berná, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 704–710; *An. Quim.* **2005**, *101*(3), 80; c) T. D. Nguyen, H. R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 10029–10034; d) G. Fioravanti, N. Haraszkiewicz, E. R. Kay, S. M. Mendoza, C. Bruno, M. Marcaccio, P. G. Wiering, F. Paolucci, P. Rudolf, A. M. Brouwer, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2593–2601. e) Para una revisión reciente léase: E. Coronado, P. Gaviña, S. Tatay, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1674–1689.
- a) X. Grabuleda, C. Jaime, *An. Quim.* **2001**, *97*(3), 3–13; b) Para una edición especial sobre máquinas moleculares (Ed.: T. R. Kelly) léase: *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 1–236; c) E. M. Pérez, *An. Quim.* **2006**, *102*(3), 5–12; d) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–191; e) J. Berná, G. Bottari, D. A. Leigh, E. M. Pérez, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 39–54; f) A. Rescifina, C. Zagni, D. Iannazzo, P. Merino, *Curr. Org. Chem.* **2009**, *13*, 448–481.
- J. W. Steed, J. L. Atwood en *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**, pp. 19–30.
- C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095–5098.
- C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569–572.
- a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–327; b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611–619; c) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jiménez-Moleró, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477–487; d) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, B. X. Colasson, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 261–283; e) J. A. Faiz, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 422–442.

23. S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6999–7003 y referencias citadas.
24. V. Aucagne, J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Haenni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, A. Viterisi, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950–11963.
25. S. Saito, E. Takahashi, K. Nakazono, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5133–5136.
26. J. Berná, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, M. D. Symes, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4392–4396.
27. J. D. Crowley, S. M. Goldup, N. D. Gowans, D. A. Leigh, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6243–6248.
28. J. D. Crowley, K. D. Haenni, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5309–5314.
29. El dieno empleado en esta reacción es una mezcla, aproximadamente 1:1, de los isómeros sustituidos en las posiciones 1 y 2 del ciclopentadieno. Ambos isómeros se encuentran en equilibrio en las condiciones de reacción pero sólo el isómero sustituido en la posición 2 es el que reacciona con el dienófilo.
30. S. M. Goldup, D. A. Leigh, R. T. McBurney, P. R. McGonigal, A. Plant, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 383–386.
31. a) J. Tsuji en *Palladium Reagents and Catalysis: New Perspectives for the 21st Century*, Wiley, Chichester, **2004**; b) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
32. J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Haenni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5709–5713.
33. T. M. Swager, R. M. Moslin, *Synfacts* **2007**, 1158.
34. S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. R. McGonigal, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 315–320.
35. T. M. Swager, B. Esser, *Synfacts* **2010**, 301.
36. J. D. Crowley, K. D. Haenni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12092–12093.
37. S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3381–3384.

WATOC
SANTIAGO DE COMPOSTELA 2011

Ninth Triennial Congress of the
**WORLD ASSOCIATION
OF THEORETICAL AND
COMPUTATIONAL
CHEMISTS**

Santiago de Compostela (Spain)
17-22 July, 2011

www.watoc2011.com

watoc2011@uam.es

Deadline for abstracts: March 1, 2011
Deadline for early registration: April 1, 2011

El Premio Nobel de Química 2010 a la Química Organometálica del Paladio

Antonio M. Echavarren

Resumen: Este año se ha concedido el Premio Nobel de Química a Richard F. Heck, Ei-Chi Negishi y Akira Suzuki por el desarrollo de las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio. Esta poderosa herramienta sintética ha permitido ampliar las posibilidades de los químicos para crear nuevas estructuras. En la actualidad, las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio se usan en investigación a nivel mundial, y en las industrias farmacéutica y electrónica.

Palabras clave: Premio Nobel de Química, química organometálica, síntesis orgánica, reacciones de acoplamiento, paladio.

Abstract: This year's Nobel Prize in Chemistry has been awarded to Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi and Akira Suzuki for the development of palladium-catalyzed cross coupling reactions. This chemical tool has vastly improved the possibilities for chemists to create sophisticated structures. Palladium-catalyzed cross coupling reactions are used in research worldwide, as well as in pharmaceutical and electronics industry.

Keywords: Chemistry Nobel Prize, organometallic chemistry, organic synthesis, cross coupling reactions, palladium.

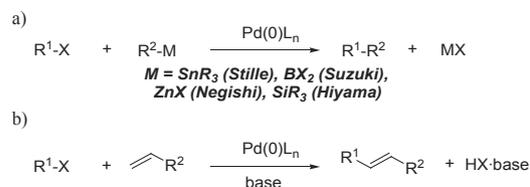
El comité Nobel ha concedido este año el premio en química a Richard Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki por el desarrollo de las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio (Figura 1, Esquema 1). Como en los premios recientes a Knowles, Noyori y Sharpless en 2001, por sus contribuciones en síntesis asimétrica, y a Chauvin, Grubbs y Schrock en 2005 por el desarrollo de la metátesis como método de síntesis orgánica, el de 2010 vuelve a reconocer el papel central de la química organometálica y la síntesis orgánica en nuestra ciencia. Aunque se trata de un premio muy esperado, no ha dejado de ser una grata sorpresa el que se vuelva a conceder a la “química-química”, y no a áreas tan fronterizas que a veces resulta difícil reconocer como propias.

Es difícil exagerar el impacto que han tenido las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio en la práctica de la síntesis orgánica en laboratorios de investigación y, de una manera muy particular, en la industria.^[1,2] Junto con la química de π -alil-paladio (reacciones Tsuji-Trost),^[3] las reacciones de acoplamiento han convertido al paladio en el metal de transición más útil en síntesis orgánica.

Curiosamente, existe una conexión entre este premio y el Nobel de 1979 a Herbert C. Brown (Purdue University, West Lafayette, Indiana) por el desarrollo de la reacción de



Figura 1. Richard Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki galardonados con el premio Nobel de Química 2010.



Esquema 1. Diferencias y analogías entre (a) las reacciones de acoplamiento cruzado y (b) la reacción de alquienilación (reacción de Heck).

hidroboración. Negishi, nacido en Japón, ha desarrollado casi toda su carrera en la Purdue University, donde comenzó trabajando como postdoc en el grupo de Brown. Suzuki, de la Hokkaido University en Sapporo, fue también postdoc de Brown en la Purdue University.

Los que jugamos algún pequeño papel en toda esta historia fuimos testigos del profundo cambio que se produjo en esos años en la manera de entender la síntesis orgánica. Poco a poco, a la vez que un mayor número de transformaciones organometálicas se iban incorporando al repertorio de los procedimientos sintéticos, las fronteras entre química inorgánica y orgánica acabaron por perder su significado.

Los fundamentos de las reacciones de alquienilación de haluros de arilo, heteroarilo y alquienilo quedaron bien definidos por Heck por el trabajo fundamental desarrollado, no en un laboratorio universitario, sino en una compañía de productos químicos (Hercules Corporation, Wilmington,



Antonio M.
Echavarren

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona
C-e: aechavarren@iciq.es

Recibido: 08/11/2010. Aceptado: 11/11/2010.

Delaware). La manera en que Heck comunicó por primera vez sus resultados en el año 1968 es también sorprendente y única en química orgánica y organometálica, ya que publicó siete artículos completos consecutivos en *J. Am. Chem. Soc.*^[4] como único autor. La publicación de estos trabajos contribuyó a que fuese contratado en 1971 por la Universidad de Delaware, Newark, donde permaneció hasta retirarse tempranamente a los 59 años. En 1982, Heck publicó todos los ejemplos conocidos de su reacción en un capítulo de la serie *Organic Reactions*.^[5,6]

A pesar de que en esos trabajos pioneros de Heck ya quedaba patente el interés sintético de la reacción de alquencilación, éstos no produjeron un impacto inmediato en la práctica de los químicos de síntesis, probablemente debido a que las reacciones organometálicas resultaban entonces difíciles de interpretar para la mayor parte de los químicos orgánicos. Fue en la década de los ochenta cuando se empezó a comprender el potencial real de esta reacción, que se acabó convirtiendo en una de las herramientas favoritas para la construcción de moléculas complejas.^[7,8]

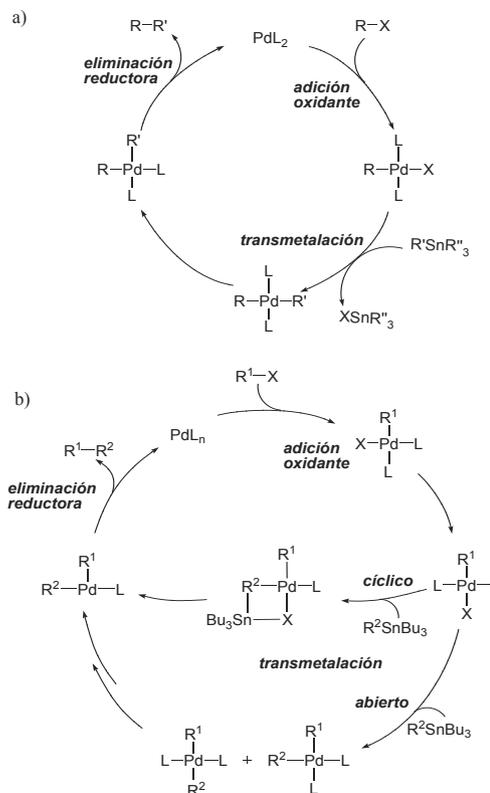
La invención del acoplamiento cruzado de haluros de arilo y alqueno con reactivos organometálicos nucleófilos tiene su origen en los trabajos de Kharasch,^[9] y más tarde, en los de Kochi,^[10] Kumada, Tamao,^[11] Corriu,^[12] y Sonogashira,^[13] entre otros. Los grupos de Cassar^[14] y Heck^[15] publicaron en 1975, a la vez que Sonogashira, versiones muy parecidas del mismo acoplamiento (Esquema 2).^[16]



Esquema 2. Reacción de acoplamiento de Sonogashira.

Las primeras reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos Pd-fosfina son de los años 1975–1976,^[17,18] aunque los trabajos que finalmente captaron la atención de los químicos orgánicos se publicaron al final de la década de los setenta y al comienzo de los ochenta. A este desarrollo contribuyó de forma destacada John K. Stille en la Colorado State University con una serie de trabajos sobre el acoplamiento de organoestannanos en los que no sólo se proponía un primer mecanismo razonable para estas reacciones,^[19] sino que se demostraba elegantemente su potencial sintético.^[20] Como en el caso de otros descubrimientos en química, otros grupos publicaron casi a la vez ejemplos de esta reacción. Así, los primeros acoplamientos de estannanos se pueden encontrar en un trabajo de Eaborn en 1976,^[21] seguido de otros dos de Kosugi y Migita en 1977.^[22] Sin embargo, fueron los estudios publicados a partir de 1978 por el grupo de Stille los que realmente convirtieron a esta reacción en uno de los métodos más potentes de formación de enlaces C–C en síntesis.^[23] A pesar de que el mecanismo propuesto inicialmente^[20] se ha corregido en varios aspectos importantes (Esquema 3),^[24,25] la propuesta inicial resultó ser de gran valor didáctico y muy útil como modelo a partir del que desarrollar otras reacciones de acoplamiento.

Estos primeros pasos fueron inmediatamente seguidos por el descubrimiento de reacciones análogas que empleaban organoboranos (acoplamiento de Suzuki-Miyaura)^[26,27] y silanos (reacción de Hiyama).^[28,29] Es interesante destacar que aunque el trabajo original de Negishi en este área se asocia al acoplamiento de organozincos que lleva su nombre, su grupo había sido el primero en utilizar organozirconios,

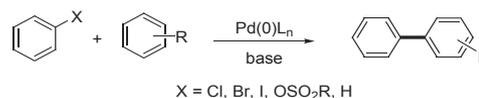


Esquema 3. (a) Mecanismo inicialmente propuesto^[20] y (b) una versión más completa de los mecanismos abierto y cíclico para la reacción de acoplamiento de Stille.^[24]

alanos y boranos como nucleófilos y uno de los primeros en ensayar reacciones con estannanos.^[30]

La utilización de triflatos de enol y fenol, así como otros sulfonatos, en reacciones de acoplamiento y alquencilaciones de Heck supuso un avance importante al permitir extender este tipo de reacciones a compuestos carbonílicos y fenoles. Junto con la incorporación de otros nucleófilos metálicos^[31] y catalizadores,^[32] el área siguió madurando de la mano de estudios mecanísticos más detallados^[24,25,33,34] y del uso de complejos de paladio con ligandos fosfina muy voluminosos, lo que permitió utilizar cloruros de arilo e incluso haluros de alquilo como electrófilos.^[35,36] Finalmente, el acoplamiento se acabó aplicando a alcoholes y aminas como nucleófilos (reacciones de Buchwald-Hartwig),^[37,38] lo que ha terminado por revolucionar la síntesis de heterociclos, produciendo un impacto especial en la industria farmacéutica.

Todos estos avances fueron sentando las bases para el desarrollo actual de métodos catalíticos aún más audaces de arilación directa basados en activaciones C–H, en los que los nucleófilos de Sn, B, Si y otros metales se han sustituido por simples enlaces C–H (Esquema 4).^[39]



Esquema 4. Arilación catalizada por paladio (X = haluro o sulfonato) y acoplamiento cruzado deshidrogenativo (X = H).

Sin embargo, aunque estos nuevos métodos son potencialmente más potentes que los de acoplamiento tradicional, las famosas reacciones con los nombres de Heck, Stille, Suzuki, Negishi y Hiyama desarrolladas hace poco más de treinta años seguirán siendo utilizadas por químicos de las futuras generaciones como parte del repertorio de los métodos más generales de la síntesis orgánica.

Agradecimiento y dedicatoria

Agradezco a John K. Stille, uno de los pioneros en las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, el haberme iniciado en la química organometálica. John K. Stille falleció trágicamente en 1989 a la edad de 59 años en un accidente aéreo en Sioux City, Iowa. Este artículo está dedicado a su memoria.

Bibliografía

- Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2 vols., A. de Meijere, F. Diederich, Eds. Wiley-VCH, **2004**.
- Notas históricas sobre el desarrollo de las reacciones de acoplamiento: (a) K. Tamao, T. Hiyama, E. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 1–4. (b) A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 5–10. (c) J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 11–19. (d) R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 20–22. (e) K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 23–26. (f) S. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 27–33. (g) E. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 34–40. (h) T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 41–45. (i) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49. (j) M. Kosugi, K. Fugami, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 50–53. (k) N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 54–57. (l) T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 58–61. (m) M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 62. (n) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83–90.
- J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley: Chichester, **1995**.
- (a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526. (b) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5526–5531. (c) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5531–5534. (d) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5535–5538. (e) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5538–5542. (f) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5542–5546. (g) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5546–5548.
- (a) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390. (b) Ver también: R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press: London, **1985**.
- Reacción de Heck intramolecular: J. T. Link, *Org. React.* **2002**, *60*, 157–561.
- I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- A. B. Dounay, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945–2964.
- (a) M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2316–2320. (b) M. S. Kharasch, D. W. Lewis, W. B. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 498–500.
- M. Tamura, J. Kochi, *Synthesis* **1971**, 303–304.
- (a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376. (b) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958–1969.
- R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
- K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
- L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253–257.
- H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259–263.
- R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- (a) M. Yamamura, I. Moritani, S. I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39–C42. (b) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 765–770. (c) A. Sekiya, N. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 349–354.
- (a) E. Negishi, S. Baba, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 596–597. (b) S. Baba, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *96*, 6729–6731. (c) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1823. (d) E. Negishi, D. E. Van Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3168. (e) A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683–684. (f) A. O. King, E. Negishi, F. J. Villani, A. Silveira, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 358–360. (g) N. Okukado, D. E. Van Horn, W. L. Klima, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1027–1030. (h) E. Negishi, N. Okukado, A. O. King, D. E. Van Horn, B. I. Spiegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2254–2256.
- (a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638. (b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4981–4991.
- J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524.
- D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C55–C57.
- (a) M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, 301–302. (b) M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, 1423–1424.
- V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Organic Reactions*, Wiley, New York, **1997**; Vol. 50.
- (a) A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978–8985. (b) A. L. Casado, P. Espinet, A. M. Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11771–11782.
- P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704–4734.
- (a) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440. (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866.
- N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- (a) T. Hiyama, Y. Hatanaka, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1471–1478. (b) T. Hiyama, Y. Hatanaka, *Synlett* **1991**, 845–853.
- (a) S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 835–846. (b) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2915–2927.
- (a) E. Negishi, EN: *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*, J. H. Brewster, Ed., Plenum, New York, **1978**, pp. 285–317. (b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340–348.
- Acoplamiento de organoindios: I. Pérez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155–4160.
- Acoplamientos catalizados por hierro: T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10674–10676.
- A. M. Echavarren, D. J. Cárdenas, capítulo 1 en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2 vols., A. de Meijere, F. Diederich, Eds. Wiley-VCH, **2004**.
- M. Pérez-Rodríguez, A. A. C. Braga, M. García-Melchor, M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, G. Ujaque, A. R. de Lera, R. Álvarez, F. Maseras, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3650–3657.
- G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1555–1564.
- R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818.
- (a) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852–860. (b) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534–1544.
- (a) S. Pascual, P. de Mendoza, A. M. Echavarren, *Org. Biol. Chem.* **2007**, *5*, 2727–2734. (b) de Mendoza, P.; Echavarren, A. M., *Modern Arylation Methods*, Lutz Ackermann, Ed., Wiley, **2008**, cap. 11. (c) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826. (d) M. Livendahl, A. M. Echavarren, *Isr. J. Chem.* **2010**, en prensa (ijch.201000040).

Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa

Rafael Luque

Resumen: La Nanotecnología, la Energía y el Medio Ambiente son en la actualidad tres áreas de conocimiento presentes en todos los retos de la sociedad para años futuros. En un intento por aunar estos tres diferentes, pero a la vez interrelacionados campos de investigación, los (nano)materiales de diseño poseen un gran potencial debido al control preciso de sus propiedades, que pueden ser modificados dependiendo de su aplicación. En esta contribución, se pretende dar una visión general sobre la preparación de (nano)catalizadores de diseño y sus aplicaciones para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa.

Palabras clave: nanomateriales, biomasa, biocombustibles, compuestos químicos de alto valor añadido, catálisis heterogénea.

Abstract: Nanotechnology, Energy and Environment are three key hot topics ubiquitous in all current and future challenges of our society. In the aim of bridging the gap between these three important research areas, designer (nano)materials can offer an interesting alternative to face this challenges due to the precise control of their properties that can be tuned depending on the application. This contribution is aimed to provide an overview of the design of catalytic (nano)materials for the production of high added value chemicals and advanced biofuels from biomass.

Keywords: nanomaterials, biomass, biofuels, high added value chemicals, heterogeneous catalysis.

Introducción

En los últimos años, hemos experimentado una nano-revolución científica donde la nanotecnología y las nanociencias son consideradas como una parte muy importante en el progreso tecnológico futuro, debido al enorme potencial para la manipulación de la materia a esta ultrapequeña escala nanométrica (típicamente entre 1-100 nm)^[1, 2]. Aunque los beneficios y consecuencias de dicho control a escala nanométrica están todavía por determinar, la posibilidad de trabajar y controlar directamente sistemas en las mismas condiciones que en la naturaleza (por ejemplo en mitocondrias, células, ADN, etc.) puede ser una alternativa altamente eficiente para la preparación de compuestos químicos, energía y materiales (Figura 1). De hecho, muchos sistemas naturales han evolucionado un sinfín de nano-entidades biológicas durante billones de años para la producción optimizada y eficiente de materiales y compuestos químicos (por ejemplo enzimas y metabolitos)



R. Luque

Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra Nnal IV,
Km 396, 14014, Córdoba (España)
C-e: q62alsor@uco.es

Recibido: 06/04/2010. Aceptado: 18/06/2010.

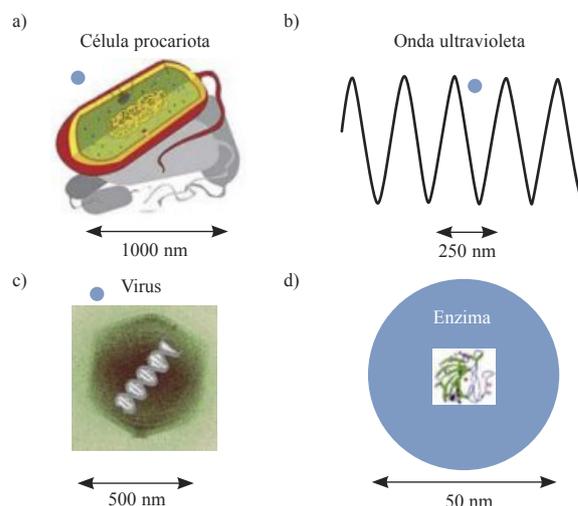


Figura 1. La escala nanométrica. Comparación entre una nanopartícula de 50 nm (esfera azul en todas las imágenes) y varias nanoentidades biológicas.

así como para la producción de energía (por ejemplo la clorofila). Imitando estos sistemas, quizás los científicos del futuro puedan alcanzar la meta soñada de una sociedad completamente sostenible.

En cualquier caso, es bien sabido que los nanomateriales se han convertido recientemente en una de las áreas de investigación más prolíficas, con un increíble aumento en el número de publicaciones en distintas áreas relacionadas con el campo multidisciplinar de las nanociencias (Figura 2). Algunas de estos nanomateriales incluyendo los fullerenos y los nanotubos, así como otros nanomateriales inorgánicos, son actualmente las moléculas de partida (también denominadas “building blocks”) para el diseño y la preparación de nanomáquinas moleculares capaces de ser utilizadas en

un gran número de aplicaciones entre las que se incluyen la nanomedicina^[3], la química analítica (como sensores y detectores)^[4], y la catálisis^[5, 6].

Por otra parte, el diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un importante auge en las últimas décadas debido al concienciamiento de la sociedad en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medio ambiente, y a la necesidad de la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores^[5-7]. De esta forma, dichos materiales se sintetizan cada vez con más frecuencia utilizando métodos de preparación menos agresivos entre los que se incluyen el uso de disolventes benignos (agua, etanol), las microondas, los ultrasonidos, etc., siguiendo los principios de la Química Sostenible (Green Chemistry)^[8]. Muchos de estos (nano)catalizadores de diseño han sido descritos en las últimas décadas y empleados en diversas aplicaciones^[7, 9], formando en la actualidad algunos de ellos parte de procesos industriales^[10]. El concienciamiento social y político sobre la nanotecnología, el uso de nanomateriales para procesos más eficientes y más benignos con el medio ambiente,

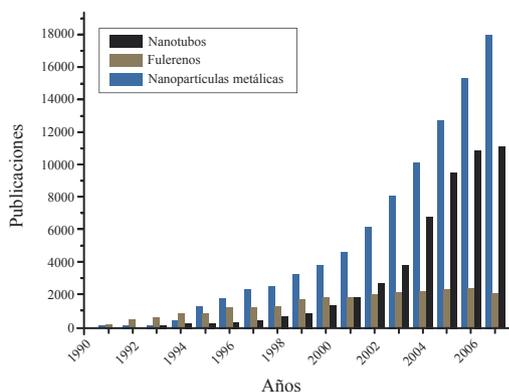


Figura 2. El aumento del interés en nanociencias queda reflejado en el impresionante aumento en el número de publicaciones sobre nanomateriales en los últimos años.

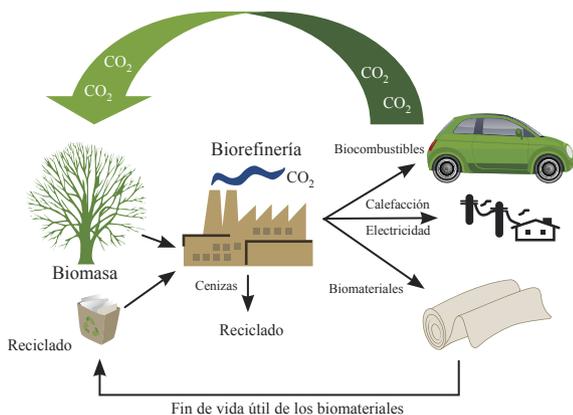


Figura 3. El concepto de biorefinería: producción de compuestos químicos de alto valor añadido, energía y otros compuestos a partir de biomasa. Adaptado de Ragauskas y col., referencia 11.

conjuntamente con el aumento de la demanda energética y la escasez de las reservas de petróleo para el futuro, han creado una importante necesidad de buscar tecnologías alternativas más sostenibles basadas, fundamentalmente, en materiales renovables, biomasa y biocombustibles.

El concepto de **biorefinería**, acuñado recientemente, hace referencia a un futuro paradigma en el cuál diferentes tipos de biomasa y/o residuos pueden ser transformados en productos de alto valor añadido (biocombustibles, compuestos químicos, bioplásticos, calor, electricidad, gas, etc.)^[11, 12] de forma similar a las refinerías de petróleo actuales (Figura 3). La biomasa podría ser transformada en diferentes componentes que serían posteriormente convertidos y/o comercializados al igual que los productos obtenidos del petróleo. Sin embargo, es importante destacar que la definición de biorefinería no limita el método de transformación de la biomasa a procesos biológicos (bioconversión), sino que la biorefinería del futuro muy posiblemente lleve integrados procesos biológicos de bioconversión así como otras tecnologías (termo)/químicas adecuadas dependiendo del tipo de biorefinería. Estas tecnologías (termo)/químicas (ej. catálisis heterogénea, microondas) deben, por tanto, poseer un bajo impacto ambiental con el objeto de conseguir unos procesos y una producción verdaderamente sostenibles.

Finalmente, no menos importante es el papel de los biocombustibles como alternativa a los combustibles fósiles en un más que previsible futuro escenario en ausencia o escasez de petróleo^[13]. Dichos biocombustibles, entre los que se incluyen el biodiesel, bioetanol y otros biocombustibles avanzados de segunda generación actualmente en desarrollo, pueden contribuir a acometer parcialmente la enorme demanda de energía en el sector del transporte en el futuro (se prevé será un 60% superior a la actual para el 2030)^[14], así como llegar lo más cerca posible al 5,75% de uso de biocombustibles propuesto por la UE para 2010 (*2003 directiva Europea de Biocombustibles*). Además, el uso de biocombustibles tanto de primera como de segunda generación es capaz de reducir las emisiones de CO₂ (por ejemplo hasta un 50% con bioetanol de primera generación producido a partir de caña de azúcar)^[15] y otros gases relacionados con el efecto invernadero, así como promocionar la producción de nuevos productos agrícolas para estimular economías y áreas rurales tradicionalmente marginadas^[13, 15].

En esta contribución, se pretende dar una visión general sobre la posibilidad de unir estas importantes y tan diferentes áreas de conocimiento para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa utilizando una serie de (nano)catalizadores de diseño preparados usando metodologías de bajo impacto ambiental siguiendo los principios de la Química Verde.

Parte I: Nanomateriales

Un nanomaterial puede definirse como aquel que posee una estructura en la cual al menos una de sus fases posee una o más dimensiones en la escala nanométrica (1-100 nm). Entre estos nanomateriales se incluyen los nanocristales mono- o policristalinos, los materiales porosos con tamaños de partículas del orden de los nanómetros, los nanotubos de carbono y/o silicio y las nanopartículas metálicas o de óxi-

dos metálicos (NP). En particular, estas NP han sido objeto de numerosos estudios en las últimas décadas debido a su alta actividad y especificidad de interacción, así como a sus propiedades interesantes comparadas con los metales entre las que se incluyen una elevada relación superficie/volumen combinada con los pequeños tamaños^[1, 5, 16]. Una de las principales ventajas de dichas nanopartículas metálicas es la existencia de una serie de estados degenerados discretos de energía en comparación con el estado convencional de energía en los metales, que asimismo aumentan conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula (Figura 4).

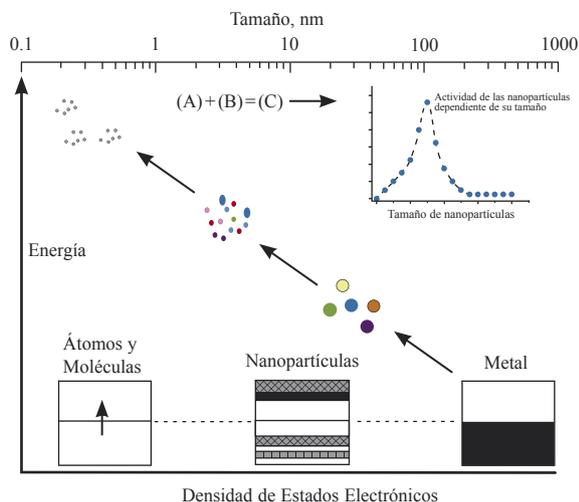


Figura 4. Propiedades diferenciales de las nanopartículas con respecto a los metales.

Este fenómeno conlleva una disminución de la densidad de los estados electrónicos que puede facilitar la movilidad de las nanopartículas entre estados y por tanto una alta especificidad dependiendo de la aplicación (por ejemplo en medicina, este fenómeno en nanopartículas de Ag da lugar a la existencia de especies migratorias Ag^+ que poseen una elevada especificidad por el azufre y el fósforo). Sin embargo, este pequeño tamaño y alta superficie les confiere una gran inestabilidad debido a sus elevadas energías superficiales, de tal forma que tienden a agregarse con el objeto de estabilizarse. Se han descrito diversos métodos con el objeto de estabilizar NP, entre los que se incluyen la adición de ligandos orgánicos^[6, 17], agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos^[6, 18], el uso de líquidos iónicos^[19], así como coloides y polímeros solubles^[6, 20]. Este tipo de NP se denominan generalmente **NP no-soportadas**.

El uso de soportes/materiales porosos es una alternativa interesante para controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas NP. Un **material poroso** es aquel que posee una red de poros conectados. Materiales naturales como las arcillas, tejidos biológicos (huesos), rocas y otros materiales sintéticos entre los que se incluyen óxidos metálicos, membranas y carbones pueden considerarse materiales porosos. Dichos materiales se caracterizan por su porosidad (macro-, meso- y/o microporosidad o combinaciones entre ellas) así como por sus propiedades físico-químicas que dependen principalmente de sus consti-

tuyentes. Las NP estabilizadas en dichos materiales porosos se denominan **nanopartículas soportadas** (NPS). Las propiedades específicas de las NPS están directamente relacionadas con la morfología y tamaño de las NP, la dispersión del metal o del óxido metálico sobre el soporte, la carga de metal y las propiedades electrónicas de las NP en el material. De esta forma, el uso de soportes con una porosidad y propiedades texturales definidas presenta múltiples ventajas en la estabilización de NP, dando lugar a la generación de centros específicos de adsorción/interacción de interés en múltiples aplicaciones, así como la posibilidad de controlar el crecimiento y/o reducir la agregación de las NP. Incluso en algunos casos, el tamaño y la forma de las NP puede controlarse mediante selección de las propiedades texturales del soporte (conjuntamente con un proceso de reducción de las NP en algunos casos, Figura 5)^[5, 21, 22].

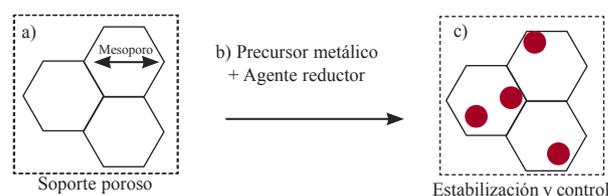


Figura 5. Preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales porosos.

Además, las NPS poseen la ventaja adicional de su facilidad de reciclaje y reuso, una propiedad esencial y deseada en muchas de las aplicaciones de estos nanomateriales en catalisis^[5, 21-23], sensores^[4, 24] e incluso medicina^[3, 5].

Existen diversos métodos de preparación de NPS entre los que se incluyen las metodologías físico-químicas convencionales de impregnación/reducción y coprecipitación^[5, 22, 23], la precipitación/deposición^[5, 22, 23, 25], así como otros protocolos físicos y/o químicos más novedosos entre los que se incluyen la fotoquímica^[5, 22, 23], la deposición por ultrasonidos^[5, 22, 23, 26], láser^[5, 22, 23], fluidos supercríticos^[5, 22, 23, 27], plasma^[5, 22, 23] e irradiación por microondas^[5, 21-23, 28-32]. De entre todas estas alternativas, la irradiación por microondas posee un gran número de ventajas para la deposición de NP sobre materiales porosos. En primer lugar, el control exhaustivo de los parámetros de microondas (por ejemplo tiempo y potencia de irradiación, temperatura) permite un control del tamaño y/o morfología de las nanopartículas^[21, 22, 28]. En segundo lugar, las NPS pueden ser sintetizadas en un tiempo corto (del orden de varios minutos) y con una gran pureza mediante el uso de microondas^[29]. Por otra parte, las microondas constituyen un medio de reacción más benigno con el medio ambiente y los protocolos a desarrollar también poseen un bajo impacto ambiental (por ejemplo la utilización de disolventes como agua, etanol o metodologías en ausencia de disolvente). Finalmente, el calentamiento instantáneo y homogéneo del medio de síntesis, junto con la selección del disolvente adecuado en reacciones asistidas por microondas, son capaces de depositar e incluso reducir en algunos casos los precursores metálicos sobre la superficie del soporte, sin la necesidad de adicionar ningún agente reductor (tipo hidracina, borohidruro sódico, etc.)^[21, 31, 32].

La formación in-situ de nanopartículas mediante el procedimiento de coprecipitación es una de las técnicas más interesantes para la preparación de NPS^[5, 22, 35]. De esta forma, las nanopartículas quedan estabilizadas y embebidas en la red porosa del material generado in-situ (Figura 6). De forma inesperada, la preparación asistida por microondas de este tipo de materiales a partir de diferentes precursores metálicos dió lugar a la formación de otro tipo de nanoestructuras, descritas por primera vez en la bibliografía por nuestro grupo, que fueron denominadas como metal-MINT (donde MINT significa “Microwave Induced Nanotubes”, Figura 6).

El gran potencial de estas NPS puede demostrarse con varios ejemplos. Recientemente, nuestro grupo ha preparado diferentes tipos de nanopartículas metálicas y de óxidos metá-

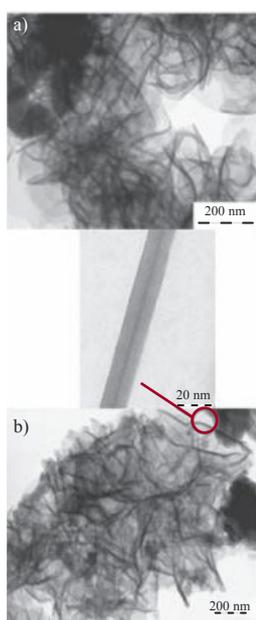
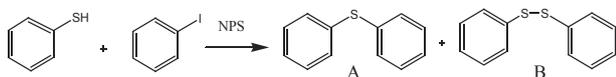


Figura 6. Nanoestructuras de a) Fe y B y b) Cu obtenidas mediante coprecipitación asistida por microondas de silices mesoporosas. Reproducida de la referencia 35 con permiso de la *Royal Society of Chemistry*.

Tabla 1. Actividad catalítica [conversión total y selectividad a los productos de acoplamiento cruzado y homoacoplamiento] de materiales MINT de Fe y Cu en la S-arilación de tiofenol con yoduro de fenilo asistida por microondas.^[a]



Nº	Catalizador	Carga metal (% peso)	Conversión (% molar)	Selectividad (relación A:B) (% molar)
1	FeCl ₃	-	>99	1:99
2	Fe-MINT	0.49	37	1:2
3	CuCl ₂	-	>99	1:99
4	Cu-MINT	0.53	>99	22:1

^[a] Condiciones de reacción: 1 mmol tiofenol, 0.5 mmol yodobenceno, 1 mmol K₂CO₃, 2 mL acetonitrilo, 0.05 g catalizador, 80W, 60-100 °C, 10 minutos de irradiación por microondas.

licos (utilizando el método de deposición por irradiación con microondas) que poseen diversas aplicaciones en procesos de catálisis heterogénea^[9, 22, 30, 31, 32]. Las NPs obtenidas poseen, en todos los casos, un tamaño de partícula homogéneo (2-10 nm según la aplicación y el material) y una alta dispersión. De esta forma, se han preparado diferentes NPS de Pd y Cu sobre varios soportes para procesos de transferencia de hidrógeno asistidos por microondas^[32, 33], NPS de óxidos de Fe y Cu en la oxidación de alcoholes^[9, 35] y N-alkilación de aminas con alcoholes^[30], así como en la arilación de tiofenoles con yoduros de arilo asistida por microondas (Tabla 1).

El denominador común de todos estos materiales es el mismo: la posibilidad de controlar el tamaño de las NP a lugar a elevadas actividades y selectividades, materiales altamente estables y reciclables y a procesos más benignos con el medio ambiente.

Parte II: Compuestos químicos de alto valor añadido a partir de biomasa

La producción de compuestos químicos a partir de la biomasa es otro de los desafíos de la química para el siglo XXI, con el objeto de desarrollar procesos más eficientes y a la vez benignos con el medio ambiente.

La biomasa es, en este sentido, una fuente rica en compuestos que poseen múltiples funcionalidades. La principal ventaja de la utilización de la biomasa como materia prima, en comparación al petróleo, es debida a la presencia de altos contenidos en heteroátomos (O, N e incluso S) que posibilita un sinfín de múltiples transformaciones a compuestos oxigenados y/o nitrogenados sin la necesidad de cambios significativos de entalpía en los sistemas (en los estados de transición de los compuestos a generar a partir del petróleo Figura 7), permitiendo por tanto un importante ahorro energético.

Asimismo, la biomasa posee un ciclo cerrado en comparación con los combustibles fósiles, y las emisiones generadas en su procesamiento vuelven a ser capturadas por las plantas en el proceso fotosintético (Figura 8).

La biomasa posee un gran potencial para ser transformada en una gran variedad de compuestos químicos de alto valor añadido y energía. Entre los compuestos químicos que pueden obtenerse a partir de la misma cabe destacar los denominados compuestos de partida (“platform molecules” o “building

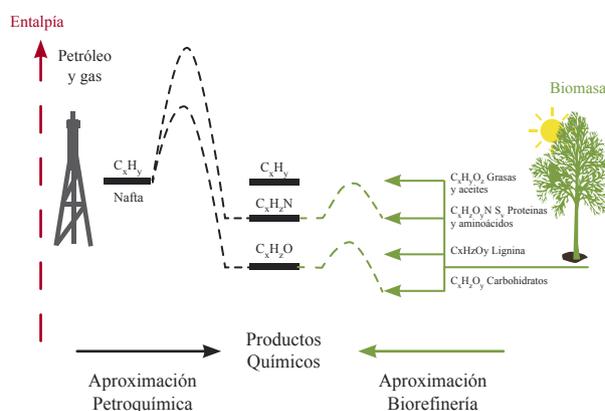


Figura 7. La biomasa es una fuente de compuestos químicos altamente funcionalizados ricos en carbono, oxígeno y/o nitrógeno.

blocks”). Estos compuestos se caracterizan por poseer múltiples grupos funcionales (por ejemplo grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, dobles enlaces, etc.) que les confieren una gran versatilidad para ser sometidos a diferentes transformaciones (bio)químicas para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido^[36]. En el año 2004, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (USDOE) elaboró una lista reducida de los 12 candidatos con un mayor potencial a estudiar en años futuros (Tabla 2)^[37]. Entre estos, se incluían varios ácidos (di)carboxílicos, azúcares y alcoholes. Recientemente, esta lista ha sido revisada por Bozell y Petersen tomando un total de 9 criterios adicionales para priorizar los compuestos del sondeo inicial^[38].

Entre ellos, cabe destacar uno que repite en las dos listas: el **ácido succínico (AS)**.

El AS es un ácido dicarboxílico de cuatro carbonos (C4) muy interesante como “platform molecule” debido a sus dos grupos carboxilo. En la actualidad, se prepara a partir de combustibles fósiles, más concretamente mediante la oxidación del butano a anhídrido maléico y posterior hidrogenación/hidrogenólisis. Sin embargo, el AS puede ser preparado a partir de biomasa mediante la fermentación anaeróbica de glucosa (procedente

del trigo y otros cereales) utilizando microorganismos como el *Actinobacillus Succinogenes* o el *Aspergillus Awamori*^[39]. En la actualidad, Bio-amber y Roquette, empresas francesa, han puesto en funcionamiento plantas para la producción de ácido succínico a partir de la fermentación de cereales y otros tipos de materias primas (<http://www.bio-amber.com/>).

Así, se ha establecido un concepto de biorefinería en torno a la producción de AS a partir de la fermentación de azúcares en cereales y la posterior transformación de dicho diácido en un gran número de compuestos químicos de alto valor añadido entre los que se incluyen (poli)ésteres, (poli) amidas, alcoholes, pirrolidinas, THF y otro tipo de compuestos (Figura 9)^[39-41].

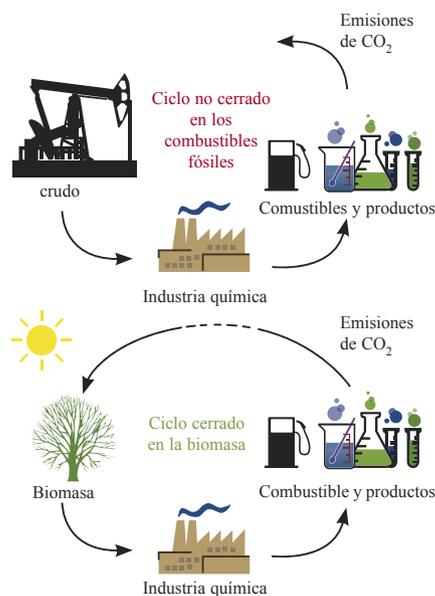


Figura 8. Ciclos de vida de los combustibles fósiles vs biomasa.

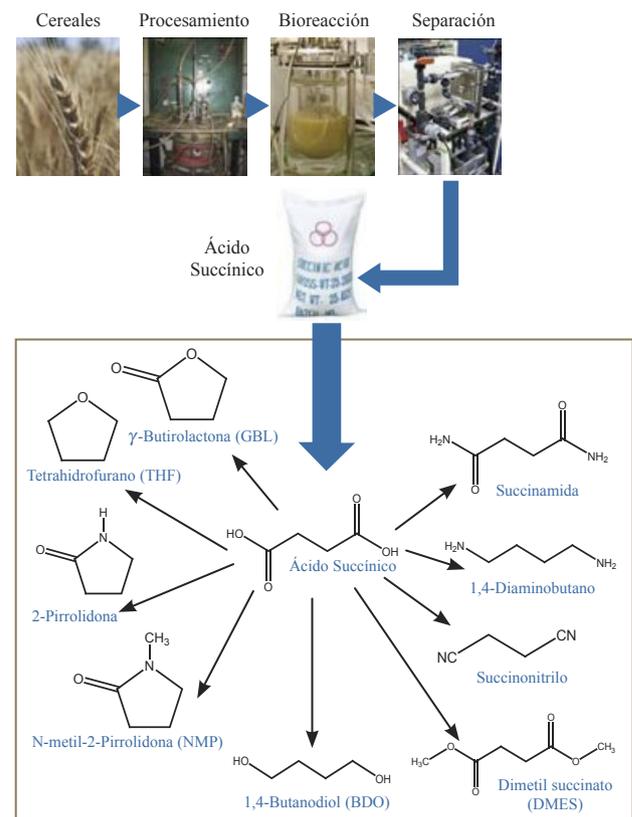


Figura 9. El concepto de biorefinería: Transformaciones químicas del ácido succínico, producido a partir de la fermentación de azúcares en cereales, a compuestos químicos de alto valor añadido.

Tabla 2. Compuestos de partida (“platform molecules”) candidatos con un mayor potencial, descritos por Werpy y Petersen (2004, izquierda) y Bozell y Petersen (2010, derecha).

“Platform molecules” originales (Werpy y Petersen, 2004)		“Platform molecules” revisados (Bozell y Petersen, 2010)	
Ácidos Succínico, Fumárico y Málico	Ácido 2,5-furandicarboxílico	Etanol	Furanos (furfural, HMF y ácido 2,5-furandicarboxílico)
Ácido 3-hidroxiopropiónico	Ácido aspártico	Glicerol	Bio-hidratos de carbono (isopreno)
Ácido glucárico	Ácido glutámico	Ácido láctico	Ácido Succínico
Ácido itacónico	Ácido levulínico	Sorbitol	Ácido 3-hidroxiopropiónico
3-hidroxi-butiro lactona	Glicerol	Xilitol	Ácido levulínico
Sorbitol	Xilitol/Arabinitol		

A partir de trigo, y mediante diferentes procesos de sacarificación y liberación de los azúcares, estos son fermentados en el paso de bioreacción para la producción de una mezcla de fermentación enriquecida en ácido succínico con dos posibles salidas: 1) como fermentación *per se* ó 2) aislamiento del ácido succínico de la mezcla de fermentación para ser utilizado como

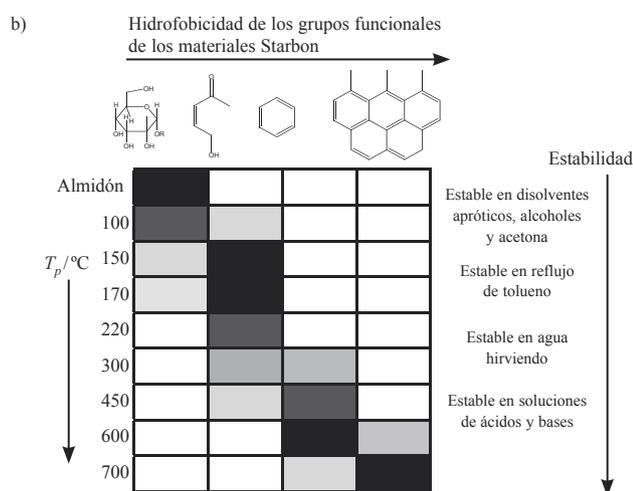
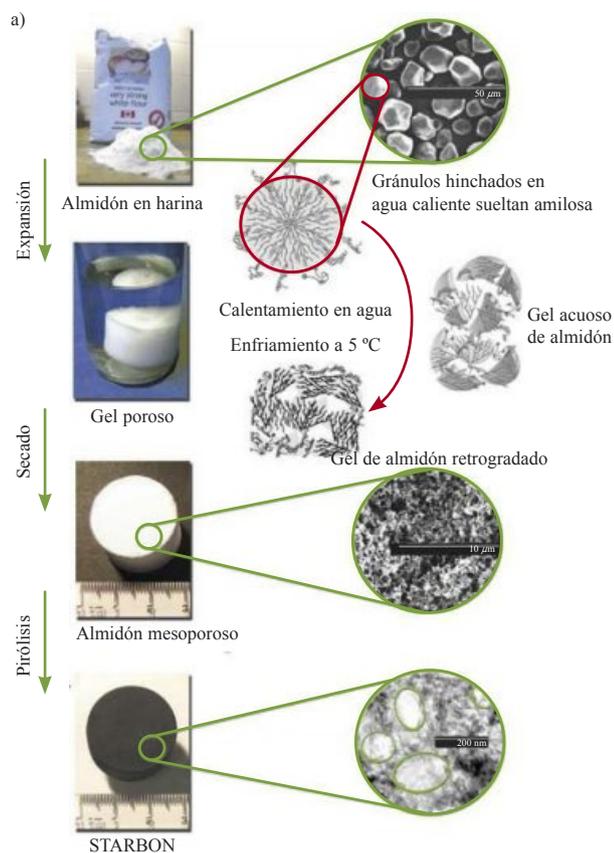


Figura 10. Preparación de los materiales Starbon®. Estos materiales porosos derivados de polisacáridos poseen diversas funcionalidades superficiales que pueden ser controladas dependiendo del grado de carbonización en los materiales (con materiales con estructura tipo polisacárido rica en grupos hidroxilo a bajas temperaturas a materiales tipo grafito a elevadas temperaturas). Adaptada de Budarin y col., referencia 42.

cristales de relativa pureza^[41]. El AS así obtenido es sometido a diferentes transformaciones químicas incluyendo esterificaciones, amidaciones y reducciones en las que se obtienen diferentes compuestos como dietilsuccinato, succinamida, 1,4-butanodiol y THF (entre otros) que poseen aplicaciones en cosméticos, disolventes, pinturas, polímeros, etc. Para este tipo de transformaciones, todas llevadas a cabo en medio acuoso (bien en la mezcla de fermentación o en una mezcla etanol/agua) fue necesaria la preparación de un catalizador activo, selectivo y a la vez compatible con el agua. De esta necesidad, surgieron los denominados materiales Starbon® que se obtienen a partir de la carbonización en atmósfera inerte de materiales renovables porosos^[42] (principalmente almidón, pero también se han extendido en la actualidad a otros materiales de partida como pectinas, alginatos e incluso desechos de pan). Estos materiales ofrecen una enorme versatilidad de grupos funcionales, desde más ricos en grupos hidroxilo como el almidón (a bajas temperaturas de carbonización) a más aromáticos tipo grafito a altas temperaturas de carbonización (Figura 10).

Los materiales Starbon® fueron funcionalizados con grupos sulfónicos o utilizados como soportes de NP con el objeto de llevar a cabo las diferentes reacciones del AS. En todos los casos, estos nuevos materiales se mostraron como más activos y/o selectivos que otros catalizadores similares comerciales y/o sintéticos, así como altamente estables y reutilizables en el medio de reacción bajo las condiciones investigadas. El singular sistema mesoporoso así como la posibilidad de controlar la relación hidrofilia/hidrofobia en los Starbon® según su grado de carbonización hace que dichos materiales sean un valor de futuro para ser utilizados como catalizadores y/o soportes en multitud de aplicaciones (en la actualidad estos Starbon® son materiales comerciales^[43]).

En resumen, estos ejemplos demuestran que el concepto de biorefinería no es una utopía y, por tanto, una gran variedad de compuestos químicos de alto valor añadido pueden obtenerse a partir de biomasa utilizando tecnología de bajo impacto ambiental e incluso catalizadores derivados de materiales renovables. En la actualidad, nuestro grupo trabaja, además de en las transformaciones químicas de otros “building blocks” incluyendo el etanol, el glicerol y el ácido levulínico, en la valorización de microalgas para la producción de metabolitos (por ejemplo fitosteroles^[44] y polímeros como catalizadores y soportes^[45]), así como de biocombustibles (hidrógeno y gas de síntesis), mediante la gasificación del residuo remanente de la extracción de dichos metabolitos/compuestos.

Parte III: Biocombustibles

Los biocombustibles son una parte muy importante en los procesos de valorización de la biomasa que pueden contribuir a satisfacer la futura demanda creciente de energía en el sector del transporte. Generalmente, estos se dividen, atendiendo a la fuente de biomasa de partida, así como a la tecnología de procesamiento, en biocombustibles de primera y segunda generación. Los biocombustibles de primera generación son aquellos que proceden de la transformación de aceites y/o cultivos vegetales como pueden ser el aceite de girasol, la caña de azúcar, la remolacha, etc. mediante procesos (termo) químicos y/o biológicos^[13]. Algunos ejemplos de estos biocombustibles presentes en el día a día de nuestra vida cotidiana

son el biodiesel y el bioetanol. Por otra parte, los biocombustibles de segunda generación son aquellos que proceden de la transformación (termo)química y/o biológica de materiales de partida y cultivos no dedicados a la alimentación (por ejemplo la jatrofa, los materiales lignocelulósicos y los residuos urbanos)^[13]. Entre estos biocombustibles de segunda generación se encuentran los biocombustibles obtenidos a partir de (micro) algas, el biogas y el biodiesel y bioetanol de segunda generación. Para mayor información sobre la historia, producción y tecnologías sobre biocombustibles, referimos a los lectores a las publicaciones y monografías más importantes y recientes sobre biocombustibles^[13, 46, 47]. Entre ellos, el bioetanol y el biodiesel han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas y son actualmente comercializados en muchas gasolineras a nivel tanto local como nacional e internacional.

III.1. Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible no tóxico, biodegradable y que no contiene azufre. Está constituido por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y se obtiene mediante un proceso catalizado de transesterificación de aceites y/o grasas vegetales (Esquema 2) con alcoholes de cadena corta (principalmente metanol).

De esta forma, se consigue disminuir la viscosidad y acidez de los aceites y/o grasas vegetales (que por si mismos debido a su elevada viscosidad y acidez no podrían ser utilizados como biocarburantes en motores) y se obtiene un producto que puede ser utilizado como combustible (prácticamente puro o en mezclas con diesel convencional) en motores diesel sin necesidad de modificaciones significativas en el motor. Su producción genera 3 moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina por cada mol de triglicérido convertido.



Figura 11. Producción de biodiesel mediante el proceso de transesterificación de triglicéridos.

Se han descrito un gran número de metodologías para la preparación del biodiesel. El proceso convencional implica la utilización de un catalizador homogéneo básico (NaOH o KOH) y metanol en una reacción que da lugar a biodiesel y glicerina en un corto tiempo de reacción (1-4 horas) en condiciones suaves (40-50 °C, relación alcohol/oil de 6/1). Sin embargo, este proceso está limitado a aceites vegetales y/o grasas animales que contienen bajo contenido en ácidos grasos (<0,5%), puesto que cantidades superiores de estos compuestos dan lugar a la formación de jabones, emulsiones y otros problemas. El uso de ácidos minerales (HCl, H₂SO₄, catálisis homogénea ácida) es una alternativa poco desarrollada respecto a la catálisis básica debido a la necesidad de tiempos de reacción superiores (la cinética del proceso de transesterificación es lenta).^[13]

Se han desarrollado, asimismo, otras alternativas a este proceso de producción del biodiesel utilizando catalizadores

heterogéneos, tanto ácidos como básicos. Ambos comparten las ventajas de la posibilidad de reutilizar el catalizador en reacciones sucesivas y de producir un biodiesel y una glicerina más limpios (no hay necesidad de eliminar las sales generadas tras la adición de NaOH ó KOH)^[13, 48].

En algunos casos, el catalizador ácido es, además, capaz de llevar a cabo una reacción simultánea de esterificación/transesterificación de los ácidos grasos libres y de los triglicéridos, respectivamente, permitiendo el procesamiento de aceites de fritura y/o desecho así como grasas animales de baja calidad^[49, 50]. Los materiales Starbon[®] sulfonados son un ejemplo de este tipo. La utilización de estos catalizadores ácidos en el procesamiento de aceites vegetales de fritura (mezclas de aceite de girasol y de oliva de baja calidad) da lugar a la formación de un biocombustible de segunda generación, compuesto por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos^[51], que posee propiedades similares a las del biodiesel convencional, y que de esta forma podría utilizarse como biocarburante en el sector del transporte. Una vez más, éste es un ejemplo de sostenibilidad y de aprovechamiento y valorización de residuos, utilizando tecnologías de bajo impacto ambiental y catalizadores y/o materiales derivados de la biomasa.

Conclusiones y visión

El objetivo de esta contribución es dar una visión general sobre estas diferentes y a la vez complementarias áreas del conocimiento, para mostrar varios ejemplos que ilustran la preparación y diseño de catalizadores más eficientes y benignos con el medio ambiente para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles. De esta forma, (nano)materiales derivados de biopolímeros y/o materias renovables (por ejemplo almidón), nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos (Fe, Cu) soportadas sobre materiales porosos y otros catalizadores relacionados pueden prepararse controlando sus propiedades singulares (por ejemplo grupos funcionales superficiales, tamaño, forma y distribución de nanopartículas, etc) para su uso eficiente dependiendo de la aplicación. Estos materiales de diseño poseen un gran potencial en múltiples aplicaciones y representan el futuro en la preparación de catalizadores con el objeto de su implementación en procesos industriales más eficientes y benignos con el medio ambiente. Por su parte, los biocombustibles pueden constituir un área fundamental en el futuro devenir de nuestra sociedad con el aumento significativo de la demanda de energía en el sector del transporte. Los biocombustibles de segunda generación (preferidos a los de primera generación porque no compiten con el sector alimentario, son capaces de disminuir las emisiones de CO₂ y de otros gases, etc.) están actualmente en un periodo de desarrollo incipiente y no se han producido demasiados avances en los últimos años. Sin embargo, debemos redoblar nuestros esfuerzos y recursos para el estudio y desarrollo de dichos biocombustibles de última generación producidos a partir de biomasa y residuos (el concepto de biorefinería) que puedan contribuir a los fines de una sociedad sostenible en el futuro. Ahora, más que nunca, se necesita de una implicación de los políticos, científicos, economistas y demás gente relacionada en temas de bioenergía para la implementación racional, progresiva y convenientemente estudiada de estos biocombustibles en la sociedad como legado a las sociedades futuras.

Agradecimientos

R. Luque agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España la concesión de un contrato Ramón y Cajal (referencia RYC-2009-04199) y a los Drs. Antonio Romero y Camino González Arellano del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba y del Instituto de Ciencia y Materiales (ICMM) del CSIC por su ayuda en la revisión de este artículo.

Referencias

- G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, Second edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- C. A. Mirkin, *Small*, **2005**, *1*, 14–16.
- D. Cai, J. M. Mataraza, Z. H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, Z. Ren, *Nature Methods* **2005**, *2*, 449–454.
- X. Hu, S. Dong, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1279–1295.
- R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481–494.
- D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
- J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2003**, 2257–2258.
- P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, pp.30.
- C. Gonzalez-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 746–750.
- L. Oro, A. Oro, D. Carmona, J. M. Fraile, *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes*, Ed. G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006, pp. 79–113.
- A. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallet, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templar, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- J. H. Clark, V. Budarin, R. Luque, K. Milkowski, D. J. Macquarrie, A. Rodriguez-Castillo, O. Samuel, R. J. White, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Green Chem.* **2007**, *8*, 853–860.
- R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 742–764.
- IPCC (2007b), Climate change 2007: mitigation, Contribution of working group 3 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave and L. A. Meyer, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.
- <http://www.epa.gov/oms/renewablefuels/rfs2-peer-review-land-use.pdf>
- M. Králik, B. Corain, M. Zecca, *Chem. Papers* **2000**, *54*, 254–264.
- G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589–595.
- X. L. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319–326.
- P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2006**, *13*, 32–39.
- Y. C. Shen, Z. Tang, M. Gui, J. Q. Cheng, X. Wang, Z. H. Lu, *Chem. Lett.* **2000**, 1140–1141.
- J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.* **2008**, *10*, 853–858.
- J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 14–35.
- R. Luque, *Progress in Heterogeneous Catalysis*, Ed. Dieter Marmaduke, Novapublishers, San Diego, 2008.
- C. Carrillo-Carrión, S. Cardenas, B. M. Simonet, M. Valcarcel, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4730–4733.
- M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192.
- A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 47–55.
- Y. Zhang, C. Erkey, *J. Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 252–267.
- R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, C. Gonzalez-Arellano, M. J. Gracia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *17*, 408–413.
- G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17350–17355.
- C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P. L. Gai, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1281–1287
- R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, P. L. Gai, *Chem. Commun.* **2009**, 5305–5307.
- K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A* **2010**, *379*, 38–44.
- M. J. Gracia, J. M. Campelo, E. Losada, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4821–4824.
- A. M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. M. Campelo, P. L. Gai, R. Luque, A. A. Romero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7825–7827.
- C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **2009**, 4581–4583.
- G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- T. Werpy, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass, 2004, <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>.
- J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
- M. P. Dorado, C. S. K. Lin, A. Koutinas, C. Du., R. Wang, C. Webb, *J. Biotechnol.* **2009**, *143*, 51–59.
- C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F. E. Kühn *Green Chem.* **2009**, *11*, 13–26.
- R. Luque, C. S. K. Lin, C. Du, D. J. Macquarrie, A. Koutinas, R. Wang, C. Webb, J. H. Clark, *Green Chem.* **2009**, *11*, 193–200.
- V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3782–3786.
- http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=702110|ALDRICH&N5=Product%20No.|BRAND_KEY&F=SPEC.
- M. Francavilla, P. Trotta, R. Luque, *Biores. Technol.* **2010**, *101*, 4144–4150.
- R. Luque, M. Francavilla, J. M. Campelo, A. A. Romero, P. Trotta, *Biores. Technol.* **2010**, enviado.
- R. Luque, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 254–257.
- A. Demirbas, *Energy Sources A* **2009**, *31*, 1573–1582.
- J. A. Melero J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1285–1308 y referencias.
- M. G. Kulkarni, L. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, *Green Chem.* **2006**, *8*, 1056–1062.
- V. S. Y. Lin, Y. Cai, C. Kern, J. I. Dulebohn, J. A. Nieweg, *PCT Int. Pat. Appl.* **2009**, WO 2009058324 A1 20090507.
- R. Luque, J. H. Clark, *ChemCatChem* **2010**, DOI: 10.1002/cctc.201000280.

Corazón oscilante de mercurio

María Teresa Martín Sánchez, Manuela Martín Sánchez

Resumen: Este artículo trata de un estudio histórico de trabajos relacionados con la variación de la tensión superficial del mercurio en función de su carga eléctrica comenzando en el siglo XIX, cuando se descubren las oscilaciones que tienen lugar en los electrodos de mercurio, hasta llegar al descubrimiento de la polarografía. En una segunda parte se propone cómo realizar el famoso experimento del “corazón de mercurio” en el aula y se explican las reacciones químicas que tienen lugar.

Palabras clave: Trabajo de tipo experimental, Electroquímica, Historia de la Química, Didáctica de la Química, polarografía.

Abstract: This article presents a historic study of variation of surface tension of mercury with electric charge. The history is from XIX century, when the movements of *mercury* electrode has been observed, till the discovery of “polarography” by Heyrovský. In addition we explain how to do “mercury beating heart” in the classroom and what chemical reactions occur.

Keywords: Experimental work, electrochemistry, history of Chemistry, teaching chemistry, polarography.

Introducción

Entre los experimentos que a lo largo de muchos años hemos comprobado que, de forma especial, llaman la atención a los alumnos está el “corazón pulsante de mercurio”, que es un ejemplo clásico de oscilador de tipo mecánico con un fundamento electroquímico. Por otra parte, tiene la ventaja de que puede hacerse en el aula sobre retroproyector sin ningún riesgo para los alumnos.

El hecho de que se haya especulado mucho sobre quién fue el descubridor de este fenómeno nos llevó a hacer una investigación sobre cómo se había descubierto. Éste es el motivo por el cual en nuestro trabajo describiremos, en una primera parte, una breve historia de cómo se descubre este fenómeno y, en una segunda parte, cómo se puede realizar fácilmente en el aula.

Historia del descubrimiento de las oscilaciones de una gota de mercurio

Hemos tenido especial interés por este tema, entre otros motivos, por la controversia en torno a su descubrimiento. Varios autores modernos indican que Lippman^[1] atribuye el descubrimiento a Paalzow en 1858 y Berzelius^[2], que lo describe de forma detallada, se lo atribuye a comien-

zos de siglo XIX a Erman, Herschel, Runge y Pfaff. En la Enciclopedia Metropolitana Roget^[3], en su tratado sobre el galvanismo, dice que estos descubrimientos se deben a Davy y a Herschel. Partington^[4] se lo atribuye a Henry, Cherboin, Ermann y Runge. Una revisión de los trabajos de estos autores nos permite afirmar que el orden cronológico de los trabajos que tratan este tema es el que indicamos a continuación.

Para seguir esta historia consideramos muy interesante el artículo de König^[5] que hace una síntesis de todos los trabajos teóricos y experimentales relacionados con el comportamiento del mercurio y la teoría de la capilaridad recogiendo las ideas de Young, Laplace, Gauss y Helmholtz así como los experimentos de W. Henry, A. C. Gerboin, Ermann, G.S. Serullas, J.F.W. Herschel, C. H. Pfaff, F.F. Runge, A. Paalzow, G. Gore, T.S Wright y G. Lippmann.

Tomando como base todos los datos anteriores hemos localizado los trabajos de la mayoría de estos autores, de los que hacemos una pequeña descripción a continuación.

El primero que cita este tipo de oscilaciones es William Henry^[6] cuando utiliza, en 1800, un cátodo de mercurio para hacer la electrolisis de determinadas disoluciones de diferentes tipos de sales y, en su trabajo, habla de los curiosos movimientos del mercurio.

En 1802 Gerboin^[7] dice que cuando un tubo en U con mercurio cubierto de agua se somete a la acción de una pila, la superficie del mercurio unida al polo positivo se oxida y la del polo negativo presenta unos movimientos violentos que posteriormente cita Lippman como los torbellinos de Gerboin.

Ermann^[8] buscando la analogía entre adhesión y afinidad química suspende una placa de metal de una balanza muy sensible. Dicha placa la sitúa de forma que toque la superficie del agua contenida en un platillo metálico. Coloca pesas en el otro platillo de la balanza de manera que se eleve un cilindro de agua, por adhesión a la placa, pero que no se rompa. Conecta la balanza a uno de los polos de una pila voltaica bastante potente y el otro al recipiente metálico. Pretende comprobar si la adhesión del agua al platillo tiene que ver con la fuerza eléctrica. Se encuentra con que el agua se descompone, produce gases, y no puede observar nada.



M. Martín

Mª.T. Martín

Facultad de Educación. Universidad Complutense de Madrid.
28040 Madrid
C-e: mmartins@edu.ucm.es

Recibido: 25/05/2010. Aceptado: 11/07/2010.

Decide cambiar el montaje y sustituir la placa metálica por mercurio recubierto de una película muy fina de agua. Cuando conecta la pila le llaman la atención los movimientos del mercurio y esto hace que siga haciendo todo tipo de experimentos: cambiando los polos de la pila de posición, colocando los conductores unidos a la pila de forma que solo toquen el líquido que recubre el mercurio o que estén en contacto con el mercurio, sustituyendo el agua por ácido sulfúrico, por una disolución de carbonato de sodio, añadiendo talco para que sean más visibles los movimientos, etc.

Todos estos experimentos los describe en una conferencia que pronuncia en 1808 en la Academia de Ciencias de Berlín. Indica que los movimientos del mercurio varían sensiblemente según que la superficie del mercurio se comuniquen con el polo positivo (oxidante) o con el negativo (hidrogenante). Las corrientes que se producen en el mercurio son más rápidas y duran más si se recubre con ácido sulfúrico que si se añade una disolución de carbonato de potasio. Si se recubre con talco las partículas de talco son lanzadas del centro a la periferia y retornan al centro, continuando los movimientos oscilatorios.

Unos años más tarde, en 1812, Humphry Davy^[9] describe detalladamente que cuando unos pocos glóbulos de mercurio se colocan en una vasija y se cubren con agua que lleva alguna disolución salina, si se conecta a una batería, que no hace falta que sea muy potente, el mercurio es agitado violentamente y cada glóbulo se alarga hacia el polo positivo, mientras que mantiene su forma circular en el polo opuesto. Y termina diciendo que hay muchos fenómenos relacionados con la acción de la electricidad sobre el mercurio en contacto con agua lo que *“permite pensar que la atracción química y la eléctrica dependen de la misma causa y que es posible llegar a nuevas ideas respecto los constituyentes de la materia”*.

El trabajo sobre este tema es el de J.F.W. Herschel^[10], quien en 1824, en la conferencia Bakerian, uno de los actos más importantes de la Real Sociedad de Londres trata de ciertos movimientos producidos en fluidos conductores cuando transmiten la corriente eléctrica. Describe de forma detallada los movimientos del mercurio cuando, en el seno de diferentes líquidos, es sometido a la acción de diversas pilas eléctricas de distinta potencia y dice *“el movimiento del mercurio consiste en una continua radiación de sus moléculas superficiales desde el punto más próximo al polo negativo, por el cual cada partícula está siendo impulsada lo largo de la superficie desde el polo negativo al polo positivo y retornando a lo largo del eje”*.

Hace el estudio usando diferentes tipos de vasijas de vidrio, madera, etc. para comprobar si influye el tipo de vasija en el movimiento, llegando a la conclusión que los movimientos se producen con más facilidad sobre vidrio. En todo caso para que estos movimientos se produzcan es imprescindible la presencia de un ácido y la corriente eléctrica.

Describe lo que sucede utilizando cantidades diferentes de mercurio y también mercurio de diferente pureza, llegando a la conclusión que los movimientos son más violentos si el mercurio es muy puro, obtenido por destilación. Advierte al lector que si intenta repetir el experimento, sin saber por qué, hay veces que falla.

En muchos líquidos, especialmente en las disoluciones de nitratos coexisten dos corrientes, una que irradia desde

el polo negativo y otra del polo positivo. La mejor forma de comprobarlo es con cantidades grandes de mercurio en disoluciones muy diluidas y manteniendo el polo negativo alejado y el positivo próximo. Además, si el polo positivo se mantiene en contacto, el mercurio se oxida rápidamente con lo que las corrientes no se pueden ver, pero inmediatamente el glóbulo de mercurio se aplasta y salen protuberancias hacia el otro polo indicando la existencia de corrientes. Si se aumenta la oxidación de alguna forma, por ejemplo, con gotas de nítrico diluido, se observan las corrientes perfectamente. Si es el polo negativo el que toca al mercurio, se amalgama con el mercurio que permanece brillante, y las corrientes hacia el polo positivo se detectan perfectamente.

Los movimientos tienen lugar incluso cuando el contacto de la corriente no se hace sobre el mercurio sino en la disolución y en ese caso se comprueba que el glóbulo de mercurio toma la forma de la Figura 1. La película de óxido, representada por la zona sombreada, que se forma en el polo negativo, se desplaza hacia el polo positivo manteniéndose estacionaria en esa posición.

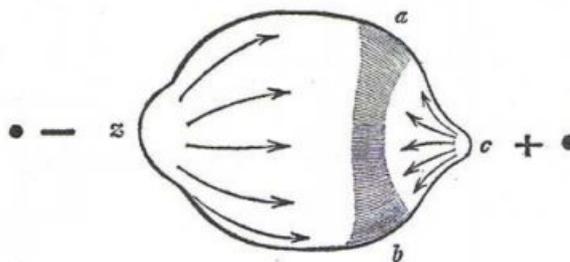


Figura 1. Forma que adopta el glóbulo de mercurio.

Continúa su trabajo describiendo qué sucede cuando el mercurio se amalgama con diferentes metales, incluso con cantidades distintas de estos metales.

Con sodio y potasio siguen produciéndose los movimientos. La amalgama con bario produce bellas arborescencias en presencia de ácido muriático (ácido clorhídrico). La amalgama con magnesio es más sensible que con estroncio y calcio. La aleación con cinc rota de forma violenta. Con plomo y con hierro en cantidades muy pequeñas sí se produce rotación del mercurio. Sin embargo no se produce con cobre, bismuto, plata y oro.

Después de todos estos experimentos llega a la conclusión que *“toda la química depende de la atracción y repulsión eléctricas.”*

Trata de comprobar si estos movimientos se producen en otros metales en estado líquido pero le resulta muy complicado mantenerlos fundidos y curiosamente solo lo consigue con una aleación de plomo, estaño y bismuto que la mantiene fundida sobre una disolución de azúcar hirviendo acidulada con ácido fosfórico y comprueba que existen las mismas corrientes que en el mercurio.

Pfaaf^[11] hace una relación de los trabajos de Herschel y Ermann, describe sus estudios experimentales recubriendo el mercurio con todo tipo de disoluciones de sales, hidróxidos y ácidos, recoge las interpretaciones teóricas de Herschel y

Ermann, y termina su escrito haciendo, en doce apartados, una revisión de todos los descubrimientos, de estos autores y suyos, sobre el comportamiento e interacción del mercurio puro o aleado con otros metales cuando, recubierto por diferentes fluidos, se somete a la corriente eléctrica. La última frase del punto 12 dice que los movimientos que se producen en el mercurio simulan “las pulsaciones del corazón” (“*pulsationen des Herzens*”). Es la primera vez que nos encontramos esta comparación, nombre con el que se sigue conociendo en la actualidad a dicho fenómeno.

Runge^[12] describe que si en un vaso que contiene mercurio se vierte una disolución de sal común y sobre el mercurio se coloca un cristal de una sal fácil de reducir, como el “vitriolo azul” (sulfato de cobre (II) pentahidratado) o el “sublimado corrosivo” (cloruro de mercurio (II)), cuando se toca el mercurio con un metal electropositivo, como el hierro o el cinc, el cristal comienza un movimiento rápido que se parece al de un insecto pequeño que vuela en todas las direcciones y el movimiento dura todo el tiempo que el mercurio esté en contacto con el metal y hasta que se disuelve el cristal. Sus trabajos se completan con investigaciones con aleaciones de mercurio o añadiendo trocitos de potasio sobre el mercurio.

Años más tarde, en 1858, Paalzow^[13] se refiere a todos los trabajos anteriores y añade como idea nueva que los movimientos del mercurio no se deben solo a la acción de la corriente eléctrica y que interviene la acción química de las sustancias que cubren la gota de mercurio.

Lippman^[1] (Premio Nobel de Física de 1908) en este primer artículo describe un experimento que dice que se lo ha contado el profesor W. Kühne de la Universidad de Heidelberg y que es exactamente lo que aparece en los libros de texto y de experimentos de los siglos XX y XXI. Consiste en tocar el mercurio con un alfiler o bien una barra de hierro. Dice Lippman que cuando tenemos una gota de mercurio recubierta de ácido sulfúrico diluido con una pizca de cromato de potasio, si “*Un alambre de hierro desnudo se acerca de manera que se sumerja en el ácido y toque el borde de la gota de mercurio, una vez que el contacto se ha producido, cae la gota en la regularidad de las oscilaciones, que pueden durar horas*”. A continuación indica que estos movimientos son similares a los que se producen en los electrodos de mercurio y que, sin duda, tienen la misma causa. Al oxidarse la superficie de la gota se produce un aplanamiento de la misma, la corriente resultante reduce la superficie de la gota que se contrae perdiéndose el contacto entre el hierro y el mercurio, con lo cual cesa la corriente. Comienza el mismo juego indefinidamente.

Con una serie de experimentos que describe a continuación está en condiciones de afirmar que “*la constante capilar (tensión superficial, coeficiente de la fórmula de Laplace) en las superficies de contacto del ácido sulfúrico diluido es función de la fuerza electromotriz de polarización en la misma superficie*”.

Todos estos trabajos los lleva a cabo en el laboratorio de Kirchoff, con quien comenta los resultados.

Cuando un tubo capilar contiene mercurio cubierto con un ácido diluido, el cambio de la carga eléctrica entre los dos líquidos produce una convulsión en el punto de contacto que hace que el mercurio suba en el tubo.

Diseña un dispositivo que le permite hacer medidas de la capilaridad en función de la fuerza electromotriz representada en la Figura 2 A y que consiste en un tubo de vidrio vertical, que comunica con un reservorio de mercurio A. El mercurio, al entrar en el tubo capilar sufre una depresión. La parte superior del tubo contiene agua con ácido sulfúrico al 10%. El agua acidulada baña el menisco M en que termina la columna de mercurio y moja la pared del vaso a lo largo de esta columna. Esta agua rellena igualmente un sifón de vidrio y al vaso B. El fondo del vaso B tiene una capa de mercurio. Dos hilos de platino permiten la conexión con el exterior. Al tubo GG' se adapta un catetómetro. Los hilos de platino están en comunicación a la altura de la lente del catetómetro, de forma que el hilo de la retícula esté a la altura del menisco en equilibrio M_0 . Cuando se suprime la comunicación entre los hilos de platino se observan las perturbaciones que permiten medir la constante capilar.

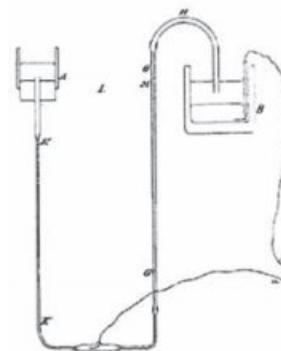


Figura 2A. Dispositivo de Lippman 1873.

El mismo dispositivo le permite hacer medidas eléctricas conectando los hilos de platino a una pila de Daniell.

Con este descubrimiento consiguió el título de doctor por la Sorbona.

Lippman^[14] dos años más tarde, en una publicación de siete capítulos, recoge todo lo del trabajo anterior, mejorando el dispositivo inicial, como se puede ver en la Figura 2B, da una explicación teórica y aporta los cálculos matemáticos necesarios para buscar la relación entre las distintas magnitudes que intervienen en el fenómeno.

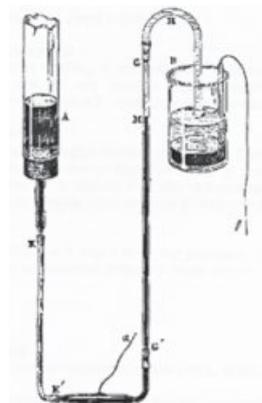


Figura 2B. Dispositivo de Lippman 1875.

De esta forma nace la polarografía. Le da este nombre porque las curvas las registra sobre un cilindro rotatorio recubierto con papel fotográfico al que llama polarógrafo. En 1935 este método mejora con la utilización del osciloscopio. A Heyrovsky le impresiona sobremedida el uso del oscilógrafo como herramienta para representar las curvas.

A partir de entonces, se convierte la polarografía en un importante método de análisis químico cualitativo y cuantitativo.

Heyrovsky define así la polarografía:

“la polarografía es la ciencia que estudia los procesos de electrodo que ocurren en torno al electrodo de gotas de mercurio” “No incluye únicamente el estudio de las corrientes de sobrevoltaje, sino otras relaciones como las curvas intensidad de corriente-tiempo, por cada gota, curvas potencial-tiempo, fenómenos de electrocapilaridad y los flujos de corrientes en electrolitos y, como herramientas además del polarógrafo, se usan el microscopio, el galvanómetro y el oscilógrafo de rayos catódicos”.

El electrodo de gotas de mercurio supone un avance porque con él se evitan los problemas de contaminación y de oxidación que tenía el electrómetro capilar de Lippmann y ha sido fundamental para todas las investigaciones relacionadas con la estructura de la “doble capa” y de todos los fenómenos que se producen junto a un electrodo.

“El Corazón oscilante de mercurio” en el aula

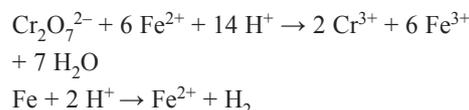
El experimento del corazón oscilante de mercurio aparece descrito en libros de texto de Física General de mediados del siglo XX como los de Palacios^[19] y Cálala Alemany^[20] con el título de “experimento para demostrar la variación de la tensión superficial del mercurio cuando aparece una capa eléctrica doble”. Indican que si en un vidrio de reloj se deposita una gota de mercurio y encima se vierte agua acidulada, la gota que inicialmente era esférica se aplana sensiblemente, como si la tensión superficial hubiera disminuido en presencia del electrolito. Lo que sucede es que el mercurio en contacto con el agua acidulada forma un electrodo en el que el mercurio se carga positivamente y la acción repulsiva de las cargas del mismo signo, oponiéndose a la tensión superficial, tienden a aumentar la superficie de la gota. Si introducimos un clavo de hierro hasta tocar el mercurio, se carga negativamente quedando una pila Hg/H₂SO₄/Fe. Cuando el hierro hace contacto con el mercurio se produce una corriente eléctrica y el hidrógeno desprendido polariza la superficie del mercurio con lo cual disminuye el campo eléctrico y aparentemente aumenta la tensión superficial. Si se añade un despolarizante, como el dicromato de potasio, reacciona con el hidrógeno y de nuevo aparece el campo eléctrico en la interfase, produciéndose una nueva dilatación de la gota y el fenómeno se repite indefinidamente. La gota experimenta una serie de movimientos “pulsatorios” que recuerdan los del corazón.

En la última mitad del siglo XX y comienzos del XXI este hecho aparece en varios libros de trabajo experimental y en distintas revistas como uno de los posibles experimentos para realizar en el aula. Uno de los primeros que describe este experimento es Campbell^[21] que se limita a describir el experimento y, en un posterior artículo,^[22] explica que cuando la carga eléctrica aumenta la tensión superficial aumenta y

el mercurio tiende a tomar la forma más esférica. Ambos, el mercurio y el hierro, tienden a ser oxidados y ceder electrones. El ión dicromato, como agente oxidante capta la carga eléctrica de la superficie del mercurio que se hace más plano con lo cual toca de nuevo al hierro, se vuelve a cargar y el proceso se repite.

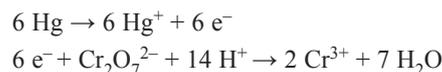
Keizer y col.^[23] hacen una investigación, subvencionada por la OTAN, sobre qué sucede realmente y cómo varían las diferentes magnitudes y qué reacciones químicas tienen lugar.

En este estudio se basa el artículo de Avnir.^[16] Según ellos, las reacciones que se producen en primer lugar, cuando el mercurio y el hierro están ligeramente separados, son:

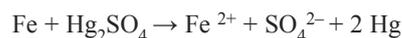


Estas reacciones no intervienen en el mecanismo de oscilación.

Por otra parte, se forma una pila cuyas semireacciones son:

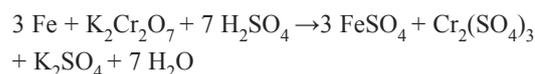


Pero el mercurio (I) se oxida a HgO que, por ser inestable en medio ácido, se convierte en una sal de mercurio (II). Al mismo tiempo, y de forma predominante, el sulfato de mercurio (I), por ser insoluble, precipita sobre la gota de mercurio produciendo una capa muy fina de sulfato de mercurio (I) con lo cual disminuye la tensión superficial, se aplana y entra en contacto con la aguja de hierro, pero el sulfato de mercurio (I) reacciona con el hierro, ya que el hierro es más activo que el mercurio:



La película desaparece, aumentando de nuevo la tensión superficial y se desconecta del hierro.

Lo que producen las oscilaciones es la reacción global:



En definitiva, la “fuerza” que mueve el mercurio son los 6 electrones que pasan del hierro al dicromato a través del mercurio, que se ilustra con el siguiente esquema (Figura 7) tomada de la referencia:[16]

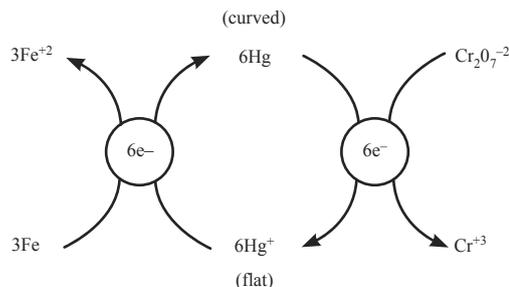


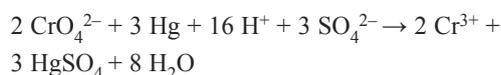
Figura 7. Esquema del paso de los electrones.

La receta que da Avnir, para hacerlo experimentalmente, es colocar, en un vidrio de reloj, una gota de mercurio de unos 2 cm de diámetro, cubrirla con ácido sulfúrico 6 M y añadir 1 mL de dicromato de potasio 0,1 M. Seguidamente, propone colocar una aguja de hierro o un alambre, de forma que toque la gota superficialmente en la zona de mayor diámetro, sujetarla firmemente en esa posición unida a un soporte, añadir gota a gota ácido sulfúrico 18 M sobre la gota hasta que comience a oscilar. Las oscilaciones pueden durar más de una hora.

Indica que en lugar de dicromato se pueden utilizar otros oxidantes como ácido nítrico o permanganato de potasio. De hecho, la primera vez que vimos este experimento lo hizo Talesnick^[24], en 1989, en un congreso de Enseñanza de la Química organizado por la IUPAC, en la Universidad de Waterloo (Canadá). Sobre el retroproyector, en una cápsula petri, cubrió la gota de mercurio con agua y añadió unas gotas de ácido nítrico y lo presentó como una forma de desarrollar la capacidad de observación y discusión con los alumnos. Preguntaba si aquello era un ser vivo o un ser inerte y aproximaba la aguja para que comprobaran que se movía como si notara el pinchazo. En su libro lo titula “ameba de mercurio”.

Posteriormente aparece en el libro Shakhshiri^[25] que hace el experimento con mercurio recubierto de ácido sulfúrico 6 M y añadiendo 1 mL de dicromato de potasio 0,2 M. La explicación es la variación de la tensión superficial del mercurio con la carga eléctrica; si la tensión disminuye la gota se aplana.

Supone que hay una reacción entre los iones cromato y el mercurio en medio ácido. El cromato oxida al mercurio formando una película de sulfato de mercurio (II) sobre la superficie del mercurio:

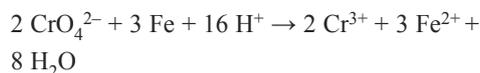


Como consecuencia se desplazan electrones desde el Hg a la disolución.

Cuando el hierro toca la superficie positiva del mercurio, pasan los electrones del hierro al mercurio, se reduce el sulfato de mercurio (II) a mercurio metal y, como el mercurio recupera los electrones, se contrae.



La suma de las dos reacciones da:



Es como si el Hg catalizara la reacción del hierro con el dicromato.

Summerlin^[26] describe el experimento y propone sustituir el mercurio por galio. Como oxidante utiliza agua oxigenada.

Najdoski^[27] hace una variante del experimento fundándose en los hechos históricos y estudiando las distintas formas que adopta de la gota de mercurio cuando se somete a una corriente eléctrica.

Nosotras realizamos este experimento sobre el retroproyector colocando el vidrio de reloj dentro de una cápsula petri, que sea de mayor diámetro, para tener la seguridad de

que si se inclina el vidrio no caiga nada sobre el retroproyector, tal como se puede ver en las Figuras 8 y 9. La gota de mercurio debe tener entre 1 y 2 cm de diámetro, se recubre de ácido sulfúrico, no excesivamente diluido, y se le añaden unas gotas de una disolución diluida de dicromato de potasio. Como objeto de hierro utilizamos un alfiler o un clavo (suele funcionar mejor si está inicialmente oxidado) y lo sujetamos directamente con la mano. Aproximamos la aguja al mercurio y si no comienza a oscilar es cuestión de cambiar de posición hasta que comience. A veces es necesario hacer más de un intento pero, en general, no suele haber problemas.

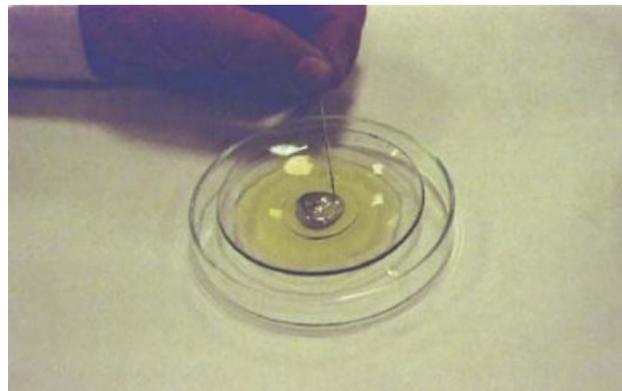


Figura 8. Pulsaciones del corazón.

Al oscilar, toma formas de lo más variadas como puede ser la de la Figura 8 que sí se parece a las pulsaciones del corazón, otras veces adopta figuras triangulares como la Figura 9 o bien otro tipo de figuras.

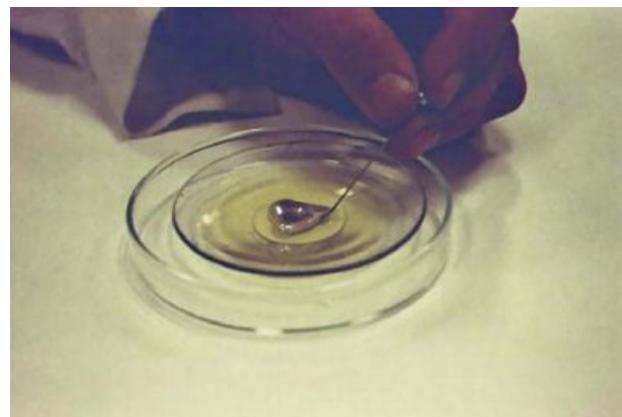


Figura 9. Formas triangulares

Dependiendo de los conocimientos de los estudiantes intentamos buscar las causas de estos movimientos. En niveles inferiores nos limitamos a explicarlas por la variación de la tensión superficial del mercurio debido a la acción de los electrones que se transmiten en las reacciones químicas. A niveles superiores discutimos todas las reacciones que han tenido lugar.

La sorpresa de los estudiantes al comprobar cómo oscila es enorme y se puede hacer referencia a la similitud con procesos biológicos.

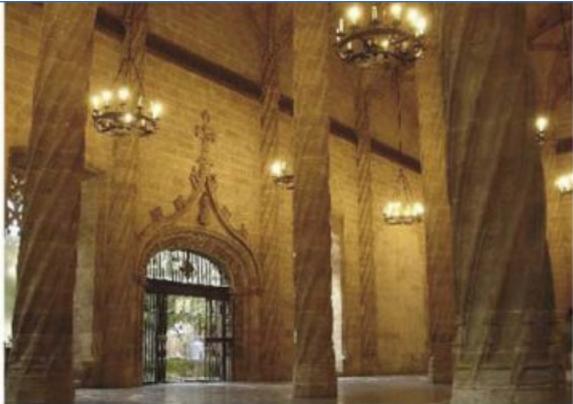
El mercurio se debe manipular con precaución debido a su toxicidad y con sumo cuidado de que no queden gotitas en ningún sitio. Si se cae alguna gotita difícil de recuperar se debe echar sobre ella polvo de cinc, que forma una amalgama no volátil.

Agradecimientos

Agradecemos a la Empresa Google por haber puesto en red la mayoría de las revistas científicas, lo que nos ha facilitado sobremanera el trabajo. Nos ha ayudado de forma especial la página <http://gallica.bnf.fr/> De esta forma nuestros desplazamientos a las bibliotecas han sido mínimos y solo para casos puntuales.

Bibliografía

- G. Lippman. *Annalen der Physik und Chemie*, **1873**, 149, 547–561.
- J. J. Berzelius, *Tratado de Química*, **1845**, Madrid, Imprenta y Librería Ignacio Boix y Morer, 94–95.
- Encyclopediae Metropolitana, **1845**, Vol. IV, London, 218.
- J. R. Partington, *A history of Chemistry*, **1964**, MacMillan, London.
- A. König, *Annalen der Physik und Chemie*, **1882**, 252, 1–38.
- W. Henry, *Journal of natural philosophy, chemistry and the arts*, **1800**, IV, 223–224 y 336.
- A. C. Gerboin, *Annales de Chimie*, **1802**, XLI, 196.
- M. Ermann, *Annalen der Physik*, **1809**, XXXII, 261–292.
- H. Davy *Elements of Chemical Philosophy*, London: Johnson and Co., **1812**, 96–97.
- J. F. W. Herschel. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. January 1*, **1824**, 114, 162–196.
- C. H. Pfaff, *Journal fur Chemie und Physik* **1826**, 48, 190–246.
- F. F. Runge *Annalen der Physik*, **1826**, 8, 106–113, **1829**, 16, 304–305, **1829**, 17, 473–479.
- C. A. Paalzow, *Annalen der Physik und Chemie* **1858**, 104, 413–421.
- G. Lippman, *Annales de Chimie et de Physique* **1875**, Serie 5, T.5, 494–549.
- M. y M. T. Martín, *J. Chem. Educ.* **1993**, 12, 1042.
- D. Avnir, *J. Chem Educ.*, **1989**, 66, 211–212.
- M^a. T. Martín, *Evolución Histórica de los Procesos de Electrodo y su repercusión en la Metodología de la Enseñanza*, **1990**, Tesis Doctoral, UNED, Madrid, sin publicar.
- J. Heyrovský, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1923** Ser. 6, 45, 303–315.
- J. Palacios, *Física General*, Espasa Calpe, **1965**.
- J. Catalá de Alemany, *Física General*, Editorial Saber, Valencia, 4^a edic., **1966**, p. 599.
- A. Campbell, *J. Chem Educ.*, **1957**, 34, 105.
- A. Campbell, *J. Chem Educ.*, **1957**, 34, 362.
- J. Keizer, P. A. Rock, Lin, Shu-Wai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5637–5649.
- I. Talesnick *Idea Bank Collation. A handbook for teachers*, **1984**, Queen's University, Kinston, Ontario, Cánada.
- B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations*, The University of Wisconsin Press, Madison Wisconsin Vol.4 **1992**, 260–262.
- L. R. Summerlin and J. L. Ealy *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers*, American Chemical Society, Washington, **1988**.
- M. Najdoski, V. Mirceski, V. M. Petrusvski, *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, 1292–1295.



XXXIII REUNIÓN BIENAL DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA
24-28 de Julio de 2011
Valencia

Palacio de Congresos

Conferenciarios Plenarios: Prof. Dr. Eugenio Coronado (Universidad de Valencia), Prof. Dr. Antonio M. Echavarren (Instituto Catalán de Investigación Química), Prof. Dr. Gregory C. Fu (Instituto de Tecnología de Massachusetts), Prof. Dr. John F. Hartwig (Universidad de Illinois en Urbana-Champaign), Prof. Dr. Gary M. Hefje (Universidad de Indiana), Prof. Dr. Prashant V. Kamat (Universidad de Notre Dame), Prof. Dr. Ada Yonath (Instituto de Ciencia Weizman).

Microsimposios: Alimentos y Agroquímica, Catalisis, Didáctica e Historia, Estructura y Reactividad, Ingeniería Química, Materiales Moleculares y Nanociencia, Química Analítica, Química Biológica, Química Física, Química Inorgánica/Estado Sólido, Química Organometálica, Síntesis.

<http://www.bienalseq-2011.com> e-mail: info@bienalseq-2011.com
Tel.: 672125955



Utilización de las nuevas tecnologías de la información y literatura científica en el estudio de la relación entre la química y las fuentes de energía

M^a Araceli Calvo Pascual

Resumen: Este artículo muestra actividades para estudiar, con alumnos de secundaria, la relación de la química con las fuentes de energía, utilizando como recursos didácticos las nuevas tecnologías y la literatura científica. Estas actividades pretenden que los alumnos analicen la información que dan los medios de comunicación de temas científicos y lean ciencia.

Palabras clave: química, energía, nuevas tecnologías, literatura científica, publicidad.

Abstract: This article shows activities for studying, with secondary level students, the relation between chemistry and energy sources using new technologies and scientific literature as didactic resources. These activities aim to get students to analyse the information that mass media give out about science topics and to read science.

Keywords: chemistry, energy, new technologies, scientific literature, advertising.

Introducción

En una sociedad en la que se obtiene información de manera inmediata de muy diversas fuentes, es importante que los ciudadanos sepan distinguir la fiabilidad de las mismas.

Si nos centramos en informaciones de temática científica, en concreto medioambiental, se les da un tratamiento muy distinto en función del medio del que proceden, y en bastantes ocasiones sin una base científica.

A su vez es demasiado frecuente encontrar informaciones en las que se alude a la Química con connotaciones negativas, y por ejemplo, respecto al medioambiente, como causante de su contaminación.

Por ello es importante que los adolescentes desarrollen en su etapa de educación obligatoria, tal y como indican los objetivos generales nº 7 y 8 del área de Ciencias de la Naturaleza del currículo de Educación Secundaria Obligatoria de la Comunidad de Madrid,^[1] las capacidades de:

- Obtener información sobre temas científicos utilizando las tecnologías de la información y la comunicación y otros medios, y emplearla, valorando su contenido, para fundamentar y orientar los trabajos sobre temas científicos.

- Adoptar actitudes críticas fundamentadas en el conocimiento para analizar, individualmente o en grupo, cuestiones científicas y tecnológicas.

Capacidades que deben seguir desarrollándose en Bachillerato con mayor profundidad, teniendo en cuenta la edad de los alumnos y su mayor nivel de conocimientos, para que, de acuerdo a los objetivos 2 y 5 del currículo de Ciencias para el Mundo Contemporáneo de 1º de Bachillerato,^[2] puedan:

- Plantearse preguntas sobre cuestiones y problemas científicos de actualidad y tratar de buscar respuestas propias, utilizando y seleccionando de forma crítica información proveniente de diversas fuentes.
- Argumentar, debatir y evaluar propuestas y aplicaciones de los conocimientos científicos de interés social relativos a la salud, el medio ambiente, los materiales, las fuentes de energía, el ocio, etc., para poder valorar las informaciones científicas y tecnológicas de los medios de comunicación de masas y adquirir independencia de criterio.

La actividad global que se expone en este trabajo surge de la idea de combinar diversas actividades realizadas con alumnos de Ciencias de la Naturaleza de 2º de ESO, de Física y Química de 3º de ESO y de Ciencias para el Mundo Contemporáneo de 1º de Bachillerato utilizando las nuevas tecnologías de la información y literatura científica, en una actividad general desarrollada en nueve sesiones que permita estudiar las fuentes de energía y la implicación de la Química en dichas fuentes.

Se plantea como una propuesta de actividad docente para los profesores de ESO y Bachillerato, en la que mediante un enfoque constructivista (a partir de las ideas previas de los alumnos se introduce el cambio conceptual), los alumnos sean parte activa en la relación enseñanza-aprendizaje, analicen las informaciones y sean conscientes de la necesidad de tener una cultura científica. Para ello se



M^a A. Calvo Pascual

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid. Avda. de la Universidad 30, 28911, Leganés, Madrid.
C-e: macp@quimicosmadrid.org

Recibido: 10/05/2010. Aceptado: 22/06/2010.

emplean además de los recursos tradicionales, las nuevas tecnologías de la información, libros de divulgación científica y revistas científicas.

La actividad se divide en nueve sesiones de trabajo, como se resumen en los siguientes párrafos.

En la primera sesión se detectan las ideas previas de los alumnos sobre el concepto de “energía limpia”, se nombra un anuncio publicitario que se basa en este concepto, y se recuerda la clasificación de las fuentes de energía.

A partir de aquí se estudian cada una de las fuentes energéticas.

En la segunda y tercera sesión se tratan los combustibles fósiles y su implicación en el aumento del efecto invernadero. Para ello se estudian las reacciones de combustión que deben producirse para obtener energía, con la consiguiente producción de dióxido de carbono, lo que permite aplicar los contenidos químicos correspondientes a la reactividad química (que variarán en función del curso en el que se aplique la actividad) al estudio de los combustibles fósiles como fuente de energía.

En la cuarta y quinta sesión se hace un estudio de la energía nuclear, mediante la lectura de fragmentos de libros de divulgación científica y la recogida de informaciones relativas a este tipo de energía utilizando internet. Estos recursos permiten hacer una reflexión sobre los distintos aspectos que se resaltan de la radiactividad y la energía nuclear, en función de la fuente de información consultada. Tras una reflexión individual se hace una puesta en común.

En la sexta, séptima y octava sesiones se tratan las energías renovables y la implicación de la Química en la mismas, mediante un trabajo por grupos. Los miembros de cada grupo, con la orientación del profesor y utilizando las nuevas tecnologías de la información y la comunicación y revistas científicas, se encargan de un tipo de energía, de la que buscan información, la seleccionan, analizan, elaboran una síntesis y la exponen al resto de la clase.

En una última sesión se utilizan dos citas de M. Curie y Kant para poder hacer un análisis final, síntesis de toda la actividad, que refleje la importancia de tener conocimientos científicos para poder valorar adecuadamente las distintas informaciones sobre aspectos de la Ciencia.

Objetivos

- Analizar las ideas previas de los alumnos relativas a la relación de la contaminación medioambiental con la química, las energías limpias y la energía nuclear.
- Fomentar el uso de los recursos de las tecnologías de la información y la comunicación (TIC).
- Fomentar la lectura de libros de divulgación científica.
- Desarrollar la expresión oral y escrita de los alumnos.
- Promover la necesidad de adquirir una cultura científica que permita que el alumno tenga información de diversas fuentes para que pueda ser crítico, ir formándose sus propias opiniones y actuar en consecuencia, pero basándose en un correcto conocimiento científico.

Nivel al que va dirigido

Puede aplicarse en secundaria, tanto en ESO como en Bachillerato, aunque con una complejidad distinta en función del curso.

1. En concreto, en la etapa de Educación Secundaria Obligatoria puede aplicarse, teniendo en cuenta el currículo de Ciencias de la Naturaleza:^[1]

1.1. En segundo curso de ESO, abarcando los contenidos del currículo correspondientes a:

Bloque 2. *Materia y energía.*

La energía de los sistemas materiales.

- Análisis y valoración de las diferentes fuentes de energía, renovables y no renovables.

Esta actividad, aplicada en esta última parte del bloque 2, sirve como repaso de la primera parte de este mismo bloque:

Sistemas materiales.

- Composición de la materia. Átomos y moléculas. Elementos y compuestos.
- Formulación de compuestos binarios.

La actividad abarca también el bloque 1. Técnicas de trabajo.

- Utilización de los medios de comunicación y las tecnologías de la información y la comunicación para obtener información sobre los fenómenos naturales.
- Interpretación de información de carácter científico y utilización de dicha información para formarse una opinión propia y expresarse adecuadamente.

1.2. En tercer curso de ESO, dentro de la asignatura de Física y Química, abarcando contenidos de los bloques 2, 3 y 4. En concreto, si se tratan primero los bloques dedicados a la Química (bloques 3 y 4), y posteriormente el bloque dedicado a la Física (bloque 2), el desarrollo de esta actividad en el bloque 2 permite repasar los contenidos dados en los bloques 3 y 4, y que los alumnos no vean la Física y la Química como disciplinas que no guardan relación entre sí, sino interconectadas.

En concreto los apartados del currículo que cubre esta actividad son:

Bloque 2. *Energía y electricidad.*

El concepto de energía.

- Energías tradicionales.
- Energías alternativas.
- Fuentes de energía renovables.

Bloque 3. *Diversidad y unidad de estructura de la materia.*

Átomos, moléculas y cristales.

- Estructura atómica: partículas constituyentes.
- Número atómico.
- Fórmulas y nomenclatura de las sustancias más corrientes según las normas de la IUPAC.
- Masas atómicas y moleculares.
- Isótopos: concepto y aplicaciones.

Bloque 4. *Los cambios químicos y sus aplicaciones.*

Las reacciones químicas.

- Perspectivas macroscópica y atómico-molecular de los procesos químicos.
- Representación simbólica.

- Concepto de mol.
- Ecuaciones químicas y su ajuste.
- Conservación de la masa.
- Cálculos de masa en reacciones químicas sencillas.

La química en la sociedad.

- La química y el medio ambiente: efecto invernadero, lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono, contaminación de aguas y tierras.
- Petróleo y derivados.
- Energía nuclear.

La actividad abarca también el bloque 1.

Introducción a la metodología científica:

- Búsqueda y selección de información de carácter científico utilizando las tecnologías de la información y comunicación y otras fuentes.
- Interpretación de información de carácter científico y utilización de dicha información para formarse una opinión propia, expresarse con precisión y argumentar sobre problemas relacionados con la naturaleza. Notación científica.
- Valoración de las aportaciones de las ciencias de la naturaleza para dar respuesta a las necesidades de los seres humanos y mejorar las condiciones de su existencia, así como para apreciar y disfrutar de la diversidad natural y cultural, participando en su conservación, protección y mejora.

1.3. Puede aplicarse también en cuarto curso de ESO, en el que la asignatura de Física y Química es voluntaria, pero la ventaja de aplicarla en alguno de los dos cursos anteriores es que puede fomentar la cultura científica de alumnos que todavía no han decidido qué orientación dar a sus futuros estudios.

No obstante sería interesante, si se ha aplicado la actividad en 2º ó 3º de ESO, conocer las ideas previas de los alumnos de 4º de ESO (que habrán cambiado si la actividad produjo en ellos un cambio conceptual), recordar después los contenidos fundamentales tratados cursos anteriores y ampliarlos. Pueden aplicarse actividades descritas para este curso, que exigen un nivel de conocimientos mayor, teniendo en cuenta que en 4º de ESO se realizan cálculos estequiométricos de mayor complejidad, tanto ponderales como volumétricos, y se inicia el estudio de la formulación y nomenclatura de química orgánica.

En concreto, la actividad aplicada en Física y Química de 4º de ESO abarca los contenidos del currículo:

Bloque 4. *Estructura y propiedades de las sustancias.*

El átomo y las propiedades de las sustancias.

- La estructura del átomo.
- El Sistema Periódico de los elementos químicos.

Las reacciones químicas.

- Tipos de reacciones químicas.
- Relaciones estequiométricas y volumétricas en las reacciones químicas.

Bloque 5. *Iniciación a la estructura de los compuestos de carbono.*

La química de los compuestos del carbono.

- Descripción de los compuestos orgánicos más sencillos: hidrocarburos y su importancia como recursos energéticos.

Bloque 6. *La contribución de la ciencia a un futuro sostenible.*

El desafío medioambiental.

- El incremento del efecto invernadero: causas y medidas para su prevención.
- Cambio climático.
- Contaminación sin fronteras.
- Agotamiento de recursos.
- Reducción de la biodiversidad.

Contribución del desarrollo tecno-científico a la sostenibilidad.

- Importancia de la aplicación del principio de precaución y de la participación ciudadana en la toma de decisiones.
- Energías limpias.
- Gestión racional de los recursos naturales.
- Valoración de la educación científica de la ciudadanía como requisito de sociedades democráticas sostenibles.
- La cultura científica como fuente de satisfacción personal.

2. En Bachillerato, puede aplicarse:

2.1. En 1º de Bachillerato, en las asignaturas de:

2.1.1. *Ciencias para el Mundo Contemporáneo, que cursan de manera obligatoria todos los alumnos en 1º de Bachillerato, en concreto en los siguientes bloques de contenidos:^[2]*

1. *Contenidos comunes.*

- Búsqueda, comprensión y selección de información científica relevante de diferentes fuentes para dar respuesta a los interrogantes, diferenciando las opiniones de las afirmaciones basadas en datos.
- Análisis de problemas científico-tecnológicos de incidencia e interés social, predicción de su evolución y aplicación del conocimiento en la búsqueda de soluciones a situaciones concretas.
- Disposición a reflexionar científicamente sobre cuestiones de carácter científico y tecnológico para tomar decisiones responsables basadas en un análisis crítico en contextos personales y sociales.
- Reconocimiento de la contribución del conocimiento científico-tecnológico a la comprensión del mundo, a la mejora de las condiciones de vida de las personas y de los seres vivos en general, a la superación de la obiedad y el dogmatismo científico, a la liberación de los prejuicios y a la formación del espíritu crítico.
- Reconocimiento de las limitaciones y errores de la ciencia y la tecnología, de algunas aplicaciones perversas y de su dependencia del contexto social y económico, a partir de hechos actuales y de casos relevantes en la historia de la ciencia y la tecnología.

4. *Hacia una gestión sostenible del planeta.*

- La sobreexplotación de los recursos: Aire, agua, suelo, minerales, seres vivos y fuentes de energía. Energías renovables, no renovables y alternativas. Energía nuclear: Aplicaciones técnicas, médicas y energéticas. Tratamiento de los residuos radioactivos. El agua como recurso limitado: Necesidad biológica y bien económico.
- Los impactos: La contaminación, la desertización. El aumento de residuos y la pérdida de biodiversidad. Los cambios climáticos: Causas y efectos.

5. Nuevas necesidades, nuevos materiales.

- El desarrollo científico-tecnológico y la sociedad de consumo: Agotamiento de materiales y aparición de nuevas necesidades, desde la medicina a la aeronáutica. Los biocombustibles: Uso energético.

2.1.2. *Física y Química de 1º de Bachillerato, en la que pueden trabajarse las sesiones vistas en Ciencias para el Mundo Contemporáneo, pero dándoles un mayor nivel de contenidos científicos, en concreto en los bloques:*^[2]

5. Electricidad

La energía eléctrica en las sociedades actuales: Profundización en el estudio de su generación, consumo y repercusiones de su utilización.

8. Estudio de las transformaciones químicas.

Tipos de reacciones químicas. Estudio de un caso habitual: Reacciones de combustión.

9. Introducción a la química del carbono.

Los hidrocarburos, aplicaciones, propiedades y reacciones químicas. Fuentes naturales de hidrocarburos. El petróleo y sus aplicaciones. Repercusiones socioeconómicas, éticas y medioambientales asociadas al uso de combustibles fósiles.

2.2. En 2º de Bachillerato, en la asignatura de Física y en la asignatura de Química, pudiendo realizar la actividad, en función de la sesión, en una de las dos asignaturas o en ambas, ya que puede aplicarse en los siguientes bloques de cada currículo:

2.2.1. *En Física, en los bloques 4 y 6 del currículo:*^[2]

4. Interacción electromagnética.

Inducción electromagnética. Leyes de Faraday y de Lenz. Producción de energía eléctrica, impacto y sostenibilidad. Energía eléctrica de fuentes renovables.

6. Introducción a la Física moderna.

Física nuclear: Composición y estabilidad de los núcleos. Energía de enlace. Radiactividad. Tipos, repercusiones y aplicaciones. Reacciones nucleares de fisión y fusión, aplicaciones y riesgos.

2.2.2. *En Química, en el bloque 7 del currículo:*^[2]

7. Introducción a la electroquímica.

Concepto de oxidación y reducción. Sustancias oxidantes y reductoras. Número de oxidación. Reacciones de oxidación-reducción. Ajuste de reacciones redox por el método del ión-electrón. Estequiometría de las reacciones redox.

Recursos didácticos

En la propuesta planteada se emplean los siguientes recursos:

- TIC.
- Revistas y literatura científica.
- Pizarra.

En varias de las actividades se recurre a la lectura de extractos de libros de divulgación científica, y se proporcionan revistas (Figura 1); son algunos ejemplos, hay otros

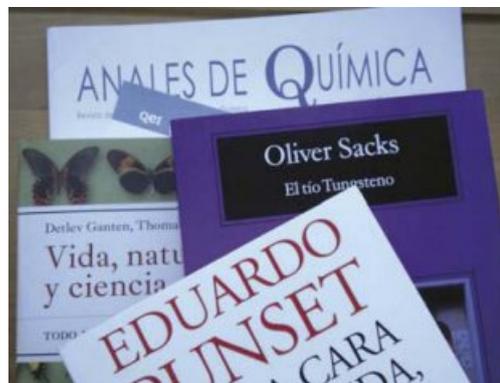


Figura 1. Revistas y libros de divulgación científica utilizados como recursos.

muchos que pueden citarse en el aula, que tratan contenidos científicos que pueden adecuarse al currículo de ESO y Bachillerato específicamente o junto a otros. Debe invitarse a los alumnos a verlos en las bibliotecas, librerías y otros puntos de venta, para que ellos mismos elijan los que más les atraigan, y puedan disfrutar no sólo leyendo, sino leyendo ciencia.

Metodología

La actividad puede desarrollarse, como se ha indicado en la introducción, en nueve sesiones de trabajo en el aula.

Primera sesión

1. Detección de las ideas previas de los alumnos sobre: *¿Qué se entiende por “energía limpia”?*

En función del curso en el que se ponga en práctica la actividad se obtendrán respuestas distintas, pero se sugiere que el profesor se limite a recoger las opiniones de los alumnos, para comentarlas en las sesiones posteriores dedicadas a combustibles fósiles, energía nuclear y energías renovables.

2. Una actividad interesante que puede hacerse en este punto, para promover que los alumnos cuestionen y analicen la publicidad es la siguiente:

“Hace unos años, se promovió que en las casas de vecinos en las que hubiera gas butano se sustituyera por gas natural. El anuncio era “Gas natural. La energía limpia”. ¿Es cierto o es una publicidad engañosa?”

Tras escuchar las opiniones de los alumnos, que lógicamente serán variadas, se les puede invitar a que consulten la página web de la empresa Gas Natural relativa al gas natural, y la explicación que se ofrece en relación a la conservación del medioambiente.

3. A partir de aquí, tras una puesta en común, el profesor, que de nuevo recoge las respuestas sin comentarlas hasta sesiones posteriores, puede recordar solicitando la colaboración de los alumnos, la clasificación de las fuentes de energía, distinguiendo entre renovables y no renovables, nombrando entre éstas los combustibles fósiles. Puede ser útil hacer un esquema en la pizarra.

Segunda sesión

1. Pueden hacerse las siguientes preguntas a los alumnos para detectar sus ideas previas:

¿Qué significa combustible?, ¿y fósil?

¿Qué son los combustibles fósiles?

¿Por qué se han utilizado tradicionalmente como forma de producción de energía?, ¿qué proceso se lleva a cabo?

El profesor, después de escuchar las opiniones de los alumnos, responde las preguntas explicando los conceptos clave correspondientes, en función del curso en el que se aplique la actividad.

Si la actividad se realiza en 2º de ESO puede estudiarse el concepto de combustión experimentalmente analizando la combustión de una vela, pudiendo así entender los alumnos el concepto de combustible y comburente, los productos de la combustión y la diferencia entre reacción exotérmica o endotérmica. Se puede indicar a los alumnos que el análisis de la combustión de una vela fue descrito por Faraday.^[3]

Si se aplica en 3º de ESO es interesante que, si la secuenciación de contenidos que se ha hecho ha sido dar primero los bloques correspondientes a la Química, al estudiar las ecuaciones químicas y su ajuste se pongan ejemplos de reacciones de combustión, para poder recordarlos en el bloque de Física dedicado a la energía y la electricidad.

Si se estudia antes el bloque de Física que los de Química pueden estudiarse en este punto las ecuaciones químicas y su ajuste.

Una posible forma de abordar su estudio de un modo sencillo y motivador, teniendo en cuenta que a los alumnos les cuesta entender lo que significa escribir y ajustar una ecuación química, es utilizando el programa Paint, que incluye cualquier ordenador dentro de los accesorios de Windows.

Se les da la reacción de combustión del metano:

$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, que deben ajustar. Para ello el profesor dibuja los átomos correspondientes a cada una de las moléculas de reactivos y productos, y pide a los alumnos que, partiendo de una molécula de metano, razonen cuántas moléculas debe haber de dióxido de carbono, agua y oxígeno si se cumple la conservación de la masa y, por tanto, el número de átomos de C, H y O debe ser el mismo al principio y al final de la reacción. El profesor va dibujando las posibilidades que dan los alumnos, hasta llegar a tener ajustada la ecuación (Figura 2).

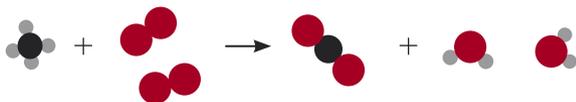


Figura 2. Estudio del ajuste de ecuaciones químicas utilizando el programa Paint.

Si se aplica la actividad en 4º de ESO o en Bachillerato los alumnos deberían conocer los conceptos de cursos anteriores, pero las respuestas que reflejan sus ideas previas demostrarán si es así. Puede hacerse un repaso de estos contenidos si se considera necesario.

2. A continuación puede hacerse la siguiente pregunta:

¿Qué es el efecto invernadero?, ¿es un problema medioambiental?, ¿por qué se cita como un problema?, ¿qué sustancias son responsables del mismo?, ¿cómo se forman?

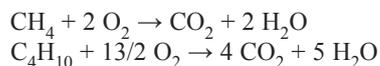
Tras escuchar las ideas de los alumnos, si el profesor lo considera conveniente, puede pedirles que busquen la información necesaria para contestarlas correctamente.

Tercera sesión

1. Después de tratar el tema del aumento del efecto invernadero y los productos de las reacciones de combustión, puede empezarse la clase retomando la pregunta hecha en la primera sesión sobre si considerar el gas natural como “energía limpia” es correcto o no.

Se sugieren las siguientes actividades en función del curso:

1.1. En 2º de ESO, el profesor después de pedir a los alumnos que citen las fórmulas del metano, el dióxido de carbono y el agua, que indiquen cómo se formula el butano, y que expliquen qué hidrocarburos son los componentes mayoritarios del gas natural, puede escribir en la pizarra las ecuaciones ajustadas de las combustiones del metano y del butano:



explicando que al quemarse una molécula de metano en presencia de oxígeno se produce una molécula de dióxido de carbono, y al quemarse una molécula de butano se forman cuatro moléculas de dióxido de carbono (u ocho moléculas de dióxido de carbono por cada dos moléculas de butano si se prefiere hacer el ajuste utilizando como coeficientes números enteros).

Tras esta explicación se les puede preguntar:

¿Qué contribuye menos al aumento del efecto invernadero, la combustión del metano o la combustión del butano? Con el análisis de las respuestas y las orientaciones del profesor, el alumno puede llegar a deducir que el gas natural es la energía más limpia comparándola con el resto de combustibles fósiles, pero que también contribuye al aumento del efecto invernadero.

1.2. En 3º de ESO puede plantearse la actividad de una forma más completa.

Tras haber indicado el profesor la fórmula del butano y cuáles son los componentes mayoritarios del gas natural, se puede plantear el siguiente ejercicio:

Escribe y ajusta las ecuaciones que representen las reacciones de combustión completa del metano y el butano, y justifica cuál contribuye menos al aumento del efecto invernadero.

Una vez hecho este ejercicio, puede plantearse un segundo ejercicio en el que se pida un cálculo cuantitativo sencillo a partir de las dos reacciones.

Los objetivos son:

- Identificar y relacionar la formulación y nomenclatura química estudiada, el ajuste e interpretación de ecuaciones químicas, el concepto de mol y los cálculos estequiométricos con las fuentes de energía.

- Razonar la ventaja de usar un tipo de energía u otro en función del dióxido de carbono producido.

1.3. En 4º de ESO, si la actividad global que se propone en este artículo se hace en el bloque 6, puede realizarse de forma similar a 3º de ESO, pero sin que el profesor indique la fórmula del butano (el alumno ya debe saberla), y proponiendo un ejercicio en el que haya que hacer cálculos ponderales y volumétricos, con lo que el alumno verá la aplicación de estos contenidos en el estudio de los combustibles fósiles y su repercusión en el aumento del efecto invernadero.

1.4. En 1º de Bachillerato, en Ciencias para el Mundo Contemporáneo, por las características particulares de esta asignatura,^[2] puede realizarse de forma similar a 4º de ESO (la fórmula del butano y el ajuste de la reacción correspondiente pueden indicarla los alumnos que cursaron Física y Química en 4º de ESO) pero sin realizar ejercicios cuantitativos.

Si se aplica en Física y Química de 1º de Bachillerato pueden realizarse cálculos estequiométricos más complejos. En Química de 2º de Bachillerato puede verse que las combustiones son reacciones de oxidación-reducción en las que el combustible es el agente reductor y el comburente el oxidante.

2. Tras el estudio de los combustibles fósiles, puede hacerse la siguiente pregunta a los alumnos :

¿Es necesario que se produzcan reacciones de combustión para obtener electricidad?

El profesor, si lo considera necesario tras escuchar las ideas previas de los alumnos, puede sugerir que observen la información que ofrece frecuentemente la factura de la electricidad que les llega a su casa sobre el origen de la electricidad. A su vez puede mostrarla en el aula utilizando el proyector.

A partir del análisis de estos datos puede explicarse qué planificación energética existe actualmente, en qué consiste y por qué es necesario el “mix energético”, y puede indicarse que, como se ha visto en sesiones anteriores, hacen falta reacciones de combustión para obtener energía en las centrales térmicas, pero no hacen falta en las centrales nucleares.

Este apartado sirve como introducción de la siguiente sesión, en la que se abordará el estudio de la energía nuclear.

Cuarta sesión

1. Sería interesante empezar esta sesión con la presentación del libro “El tío Tungsteno. Recuerdos de un químico precoz”.^[4] Puede citarse el título de la edición original: “*Uncle Tungsten: Memories of a Chemical Boyhood*” y pedir a los alumnos que indaguen si hay algún error en la traducción, para que vean que el título correcto debería haber sido “El tío wolframio”, por confundirse a veces el nombre del elemento W (wolframio) en español con el nombre en inglés (*tungsten*).^[5]

Se sugiere leer a los alumnos dos fragmentos del libro:

“Me encantaba la química en parte porque era una ciencia de transformaciones, de innumerables compuestos a partir de media docena de elementos, todos ellos fijos, invariables y eternos.[...]”

Pero ahora la radiactividad traía unas transformaciones de lo más increíble. ¿A qué químico se le habría ocurrido pensar que del uranio, un metal duro, parecido al tungsteno, podía surgir un metal alcalinotérreo como el radio, un gas inerte como el radón, un elemento parecido al telurio como el polonio, formas radiactivas de bismuto y talio, y finalmente, plomo: ejemplos de casi todos los grupos de la tabla periódica?”. Se ha mantenido la transcripción literal del texto en español, donde figura la palabra tungsteno en vez de wolframio, como se indicó anteriormente.

“La bomba atómica me provocó sentimientos extrañamente contradictorios [...] Al igual que muchos, sentía júbilo ante el logro científico de dividir el átomo [...] Hasta ese momento, la química y la física habían sido para mí una fuente de puro disfrute y asombro, y quizá no era lo suficientemente consciente de sus poderes negativos. Las bombas atómicas me afectaron profundamente, igual que a todo el mundo. Uno tenía la impresión de que la física atómica o nuclear jamás podría recuperar la inocencia y despreocupación que había tenido en los días de Rutherford y los Curie”.

Tras la lectura pueden hacerse las siguientes preguntas:

¿Qué imagen tienes de la física nuclear en la actualidad?, ¿cuáles son sus aplicaciones?

Se sugiere pedir a los alumnos que piensen y escriban la respuesta en su cuaderno.

En 2º de ESO se recomienda hacer previamente a esta pregunta un análisis del texto, resolviendo las dudas que tengan los alumnos sobre el significado del mismo para que entiendan, a un nivel básico, el concepto de radiactividad (se les puede sugerir que busquen la definición en el Diccionario de la Lengua Española^[6] para comentarla).

En 3º de ESO, si se han desarrollado antes los bloques dedicados a la Química que el bloque dedicado a la Física, ya se ha estudiado el concepto de número atómico, los isótopos y sus aplicaciones, por lo que el profesor puede recordarlos para que los alumnos los asocien a la radiactividad.

Si la secuenciación de los bloques ha sido la inversa, se propone un tratamiento similar al de 2º de ESO. No obstante conviene, en este curso y en los siguientes, resolver las dudas que tengan sobre el texto antes de pedirles que contesten la pregunta.

El análisis del primer fragmento del texto que puede hacerse en ESO y en 1º de Bachillerato se limitará a mostrar la reflexión sobre las transformaciones químicas en las que pueden obtenerse compuestos a partir de elementos, y la radiactividad, con la que pueden transmutarse unos elementos en otros.

Este fragmento puede leerse de nuevo a los alumnos cuando cursen Física en 2º de Bachillerato, después de estudiar el bloque correspondiente a la energía nuclear, pudiendo entonces hacer un análisis profundo del texto, que incluya analizar los ejemplos dados de transmutación de elementos.

2. Tras esta actividad, el profesor puede leer a los alumnos una frase del divulgador James Lovelock citada en una entrevista hecha por Punset:^[7]

“La energía nuclear es buena: es la única fuente de energía que no daña la atmósfera. No provoca daños. Sólo supone una amenaza para las personas, pero no para la Tierra”.

Se sugiere no hacer por el momento ningún comentario de la frase, polémica sin duda, para que los alumnos reflexionen sobre ella.

3. A continuación puede pedirse a los alumnos que busquen información referente a la energía nuclear, indicándoles que es un claro ejemplo de cómo pueden obtener datos totalmente distintos en función de la fuente que consulten.

La actividad podría ser la siguiente:

¿Cómo se obtiene electricidad a partir de la energía nuclear?

¿Qué diferencia hay entre fisión nuclear y fusión nuclear?

La energía nuclear, ¿contamina?

¿Por qué puede considerarse una energía “polémica”?

Contesta estas preguntas basándote en las conclusiones que obtengas tras una búsqueda de información rigurosa.

El profesor debe insistir en la importancia de realizar una búsqueda de información rigurosa (datos objetivos y fiables). Para orientar a los alumnos puede pedirles que, tras el proceso de búsqueda de información, le indiquen las fuentes consultadas, para poder seleccionar las que son relevantes y adecuadas a su nivel. Puede sugerir consultar, si los alumnos no la han citado, la página del Foro de la Industria Nuclear Española.^[8]

Los objetivos que se pretenden conseguir con las actividades descritas en esta sesión son:

- Identificar el concepto de reacción nuclear, diferenciándolo de reacción química y proceso físico.
- Analizar los datos aportados en relación a las fuentes de información consultadas.
- Diferenciar informaciones que tienen un fundamento científico de opiniones basadas en otro tipo de fundamentos.

Quinta sesión

Puede empezarse la sesión poniendo en común las respuestas de los alumnos a las preguntas hechas en el apartado 3 de la sesión anterior, realizando el profesor los comentarios, correcciones y/o matizaciones que considere necesarios.

Tras este estudio (cuya profundidad variará en función del curso en el que se aplique), se les puede pedir que vuelvan a leer la contestación que dieron en la sesión anterior sobre la imagen que tenían de la física nuclear y sus aplicaciones, y que piensen si volverían a contestar lo mismo.

Puede hacerse una puesta en común de esta respuesta y de la reflexión que hicieron de la frase de Lovelock.

En el análisis de estas respuestas, y por lo tanto de los fragmentos de los libros de divulgación leídos, se sugiere que el profesor resalte los siguientes aspectos:

- Si en “El tío Tugsteno” el autor, en el momento histórico que refleja, se refiere al logro científico positivo de dividir el átomo pero con la aplicación negativa de la bomba atómica, en la actualidad tiene aplicaciones con fines pacíficos, no sólo como fuente energética, sino con fines médicos, industriales... (pueden darse ejemplos concretos en ESO y pedir a los alumnos que los busquen para comentarlos posteriormente en Bachillerato). Sin embargo desde muchos medios se muestran más los poderes negativos de la química y la física que sus aspectos positivos.
- En el análisis de la frase de Lovelock, puede comentarse que, como se ha estudiado, en las centrales nucleares no son necesarias reacciones de combustión para producir energía,

y por tanto no contribuyen al aumento del efecto invernadero, pero son necesarias fuertes medidas de seguridad. Pueden explicarse las medidas de protección que existen en la actualidad y tratar el tema de los residuos radiactivos.

Sexta sesión

Puede empezarse con la siguiente pregunta:

¿Está presente la Química en las energías renovables?

Los alumnos ya han comprobado en las sesiones anteriores que está presente en las energías no renovables. Puede que consideren que no está presente en las energías renovables, teniendo en cuenta que informaciones sesgadas llevan a que la Química esté “mal vista”, mientras que las energías renovables están “bien vistas” por la sociedad.

Tras escuchar las respuestas de los alumnos se sugiere realizar la siguiente actividad:

Explicad por grupos, las siguientes fuentes de energía: solar, biomasa, hidráulica, eólica, geotérmica y del mar. Justificad ventajas e inconvenientes de cada una, investigaciones que se están realizando para mejorarlas y si la Química está presente en ellas. Aportad datos cualitativos y cuantitativos.

Cada grupo elige un tipo de energía (el número de alumnos se distribuye en función de la complejidad y extensión de cada fuente de energía) y debe hacer una exposición (aproximadamente 15 minutos) para:

- Fomentar el trabajo en grupo, demostrando sus ventajas si todos los miembros lo hacen con seriedad.
- Trabajar las técnicas de selección de información relevante de distintas fuentes, análisis de tablas y gráficas, elaboración de una síntesis general (desarrollo de la expresión escrita, utilización de los programas informáticos Word y PowerPoint) y comunicación de dicha información en público (desarrollo de la expresión oral).

Se les recomienda que consulten varias fuentes, pero se citan en concreto las páginas del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas^[9] como organismo representativo y del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía.^[10]

También se les ofrecen dos revistas científicas: *Química e Industria* y *Anales de Química*, en las que aparecen dos artículos de Bayo y Varona^[11] y Mestres,^[12] respectivamente, que estudian el papel de la química en la sostenibilidad, tratando la mayor parte de las fuentes de energía.

Al proporcionarles estas revistas es importante, si no se ha hecho en otro momento durante el curso, detenerse a nombrar las más importantes, qué organismos las editan, quiénes escriben los artículos y qué proceso se lleva a cabo, dónde pueden encontrarlas y con qué nombre si son traducciones.

Debe explicarse la diferencia entre revistas científicas serias y otras publicaciones, más conocidas por ellos, que aunque sirvan para que haya una mayor motivación hacia la ciencia, pueden tener artículos que no muestran una información científica contrastada y rigurosa.

Séptima y octava sesiones

Al realizar las presentaciones debe tenerse en cuenta que los alumnos expliquen correctamente la relación entre

Química y energías renovables, y en caso de no indicarlo hay que hacer preguntas que los orienten para que concluyan dicha relación.

Para ello es fundamental que el profesor vaya guiando el trabajo y explique lo que considere conveniente, o proponga nuevas fuentes de consulta a los alumnos.

En ESO deben ver que, aunque haya formas de producción de energía que se basan directamente en principios físicos, la Química también está presente desde el momento en que las materias primas originales son sustancias químicas.

En Bachillerato deben trabajarse los conceptos químicos implicados en estas formas de producción energética (célula fotovoltaica, pila de combustible, electrólisis, catalizador, fermentación, hidrólisis, pirólisis, gasificación, transesterificación, ...).

Es importante que se den cuenta que sin la Química, y por lo tanto sin la investigación de nuevos materiales con nuevas propiedades y nuevos métodos con reacciones químicas alternativas, no podrían reducirse los inconvenientes de cada una de las formas de producción de energía para respetar lo máximo posible el medio ambiente.

Se sugiere explicar a los alumnos el concepto de Química Sostenible.^[13]

Novena sesión

Una última actividad, a modo de conclusión podría ser la siguiente:

Piensa en el significado de estas dos citas:

“Dejamos de temer aquello que hemos aprendido a entender” (M. Curie)

“Atrévete a pensar por ti mismo” (Kant)

Es bueno que el profesor ponga las dos citas en la pizarra, y en el caso de la segunda puede leerla de la introducción de un libro de divulgación científica: “Vida, naturaleza y ciencia”,^[14] invitando a su lectura. Tras dejar unos minutos para que los alumnos piensen y escriban sus conclusiones, se hace una puesta en común.

Se sugiere que en el análisis de las dos citas se destaque que es necesaria una cultura científica para poder valorar la ciencia y su desarrollo de una forma objetiva, y saber ser crítico con informaciones y opiniones de aspectos científicos contrapuestas.

Conclusiones

Estas actividades, en las que se combinan recursos tradicionales con nuevas tecnologías, aplicadas en este caso a las fuentes de energía y la química, pueden realizarse con otros contenidos, y pueden ser un ejemplo de un modo de fomentar el estudio y el análisis en el aula de los temas cien-

tíficos mostrados desde distintas perspectivas, y aumentar la motivación por la lectura y, de forma particular, la lectura de ciencia.

Se sugiere también que como complemento a la estimulación que ejerce la lectura de textos científicos, y como prolongación de la labor de divulgación de esta actividad, se organicen visitas a museos de ciencia, que fomentan la cultura científica motivando a los visitantes a interesarse por ella.

Por otra parte el trabajo de los alumnos en pequeños grupos y la preparación y exposición de un tema al resto de la clase utilizando las nuevas tecnologías de la información constituye una buena herramienta para el aprendizaje. Exige implicación y participación activa a cada miembro del grupo, y tener que explicar al resto de compañeros el tema hace que se esfuercen más y muestren más interés por las orientaciones del profesor, tanto para la selección de la información relevante de diversas fuentes, como para la exposición oral con la expresión y dicción adecuada.

Aplicar en el aula esta propuesta global, en el curso que cada profesor crea más conveniente, en función de las particularidades citadas para cada curso y asignatura, puede ser útil y llevar a resultados positivos.

Bibliografía

- Decreto 23/2007, de 10 de mayo, del Consejo de Gobierno, por el que se establece para la Comunidad de Madrid el currículo de Educación Secundaria Obligatoria. *B.O.C.M.* 126, 29 de mayo de 2007.
- Decreto 67/2008, de 19 de junio, del Consejo de Gobierno, por el que se establece para la Comunidad de Madrid el currículo de Bachillerato. *B.O.C.M.* 152, 27 de junio de 2008.
- M. Faraday, *La historia química de una vela*, Nivola, Madrid, 2004.
- O. Sacks, *El tío Tungsteno. Recuerdos de un químico precoz*, Anagrama, Barcelona, 2007.
- J. Elguero, *An. Quím.* 2007, 103(4), 70–76.
- <http://www.rae.es>
- E. Punset, *Cara a cara con la vida, la mente y el universo. Conversaciones con los grandes científicos de nuestro tiempo*, Ediciones Destino, Barcelona, 2007.
- <http://www.foronuclear.org>
- <http://www.ciemat.es>
- <http://www.idae.es>
- I. F. Bayo, D. Varona, *Química e Industria*, 2008, 575, 14–28.
- R. Mestres, *An. Quím.* 2008, 104(2), 126–133.
- F. García, J. A. Dobado, *An. Quím.* 2008, 104(3), 205–210.
- D. Ganten, T. Deichmann, T. Spahl, *Vida, naturaleza y ciencia*, Taurus. Santillana Ediciones Generales, Madrid, 2008.



Cristalografía en España

Martín Martínez-Ripoll

Resumen: Durante el año 2011, el mundo entero celebrará el *Año Internacional de la Química* y en tal conmemoración no puede quedar olvidada la Cristalografía. En dicho contexto los cristalógrafos españoles han hecho un esfuerzo digno de mención, trayendo por primera vez a España el *XXII Congreso Internacional y Asamblea General* de la *Unión Internacional de Cristalografía*, evento que desde 1946 se celebra cada tres años en un país distinto y que en esta ocasión acogerá Madrid en agosto de 2011. Con estas palabras pretendemos honrar a todos aquellos investigadores, que desde el primer tercio del siglo pasado y hasta nuestros días, han hecho posible que España merezca el honor de ser el país anfitrión de tal evento.

Palabras clave: Cristalografía, España, difracción, cristales, Unión Internacional de Cristalografía.

Abstract: The *International Year of Chemistry 2011* is a worldwide celebration of the achievements of Chemistry and its contributions to the well-being of humankind and therefore Crystallography cannot be out of this commemoration. In this context the Spanish crystallographers have made a noteworthy effort, bringing to Spain for the first time, the *XXII International Congress and General Assembly* of the *International Union of Crystallography*, an event that since 1946 is held every three years in a different country and that in this occasion will be held in Madrid in August 2011. With these words we try to honour all crystallographers who, from the first third of the 20th century until today, made possible that Spain deserves the prestige to host such an event.

Keywords: Crystallography, Spain, diffraction, crystals, International Union of Crystallography.

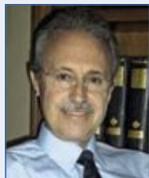
De la mano de los minerales

La Cristalografía es una de las disciplinas científicas más importantes para el desarrollo de la Química, Biología, Bioquímica y Biomedicina. Su influencia, que fue espectacular en España durante el último tercio del siglo XX, ha conducido felizmente, aunque tras muchos esfuerzos, al establecimiento de grupos de especialistas en esta disciplina, cuya relevancia científica está fuera de toda duda. Sin embargo, al contrario de lo que ha ocurrido (y ocurre) en otros países desarrollados, la Cristalografía en España y especialmente en el mundo académico, parece seguir siendo (en general) una asignatura pendiente, quizá porque, erróneamente, es considerada como una técnica menor, de aplicación trivial e interpretación baladí.

La relación entre España y los cristales se remonta a tiempos remotos, y es consecuencia de que en nuestro territorio existían importantes yacimientos para la extracción de minerales. Probablemente, la primera contribución española a la historia de los cristales aparezca ya citada por Plinio el Viejo (siglo I) en su conocida *Historia Natural*, en donde describe

cómo las ventanas e invernaderos de los habitantes más ricos del Imperio Romano estaban cubiertos por cristales de *Lapis specularis*, el nombre latino de grandes cristales transparentes de yeso. Esta forma cristalina del sulfato cálcico dihidratado la extraían los romanos de los alrededores de Segóbriga (La Mancha) y era muy apreciada por su transparencia, tamaño (de hasta un metro de longitud) y capacidad de exfoliación^[1].

La vasta información que sobre minerales figura en la *Historia Natural* de Plinio fue preservada y mejorada en las obras conocidas como *Etimologías*, que escribió San Isidoro de Sevilla (560–636), en concreto en el denominado *Libro XVI. Las piedras y los metales*. Y este tipo de información se recoge igualmente en *El Lapidario*, encargado por Alfonso X el Sabio (1221–1284), obra fascinante escrita por un grupo de musulmanes, hebreos y cristianos, sabios de una época en la que se demostró que la colaboración multicultural pacífica era posible. Sin embargo, fue el talento sin par de los geómetras árabes en la investigación del problema del teselado en los espacios bidimensionales, lo que generó la contribución española más importante a la cristalografía y al arte geométrico pre-renacentista. La simetría decorativa de los pavimentos y alicatados (Figura 1), todavía conservados en La Alhambra de Granada, es utilizada hoy en todo el mundo para la enseñanza de conceptos sobre simetría.



M. Martínez-Ripoll

Departamento de Cristalografía y Biología Estructural
Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC
Serrano 119, 28006 Madrid
C-e: xmartin@iqfr.csic.es

Recibido: 06/10/2010. Aceptado: 10/11/2010.



Figura 1. Mosaicos de La Alhambra (siglo XIII).



Figura 2. Algunos modelos del abate Häuy.

Algunos cientos de años más tarde, en el siglo XV, seguimos encontrando muchos ejemplos del interés por las estructuras bidimensionales y la simetría, como en el techo de las habitaciones principales de castillos, palacios y edificios especiales, tales como la Universidad de Alcalá o el Castillo de Segovia.

La variedad de la minería española y la enorme riqueza de los minerales extraídos de tierras americanas motivó el trabajo de excelentes metalúrgicos y mineralogistas, como Juan de Arfe Villafañe (1535–1603), Diego de Santiago Olivares (s. XVI), y Álvaro Alonso Barba (1569–1662), autor de *El arte de los metales* y del desarrollo de un método para la recuperación de oro y plata mediante el mercurio extraído en Almadén (La Mancha), la mayor mina de mercurio del mundo. Por otra parte, tanto de América como del Lejano Oriente se obtuvieron sorprendentes muestras de minerales fascinantes para los coleccionistas y científicos del Nuevo Mundo. El *Real Gabinete de Historia Natural* se creó en 1771 con la colección de minerales de Pedro Franco Dávila (1711–1786), probablemente el mejor muestrario mineral de su tiempo y que fue utilizado por Jean Baptiste Louis Romé de Lisle (ó Romé de L'Isle, 1736–1790) para sus estudios sobre la morfología cristalina.

En 1799 vio la luz *Anales de Historia Natural*, la primera revista periódica de carácter científico, y en ella fue en donde Proust, Herrgen, Del Río, Humboldt y otros mineralogistas, educados en la Escuela Werneriana de Friburgo, publicaron sus primeros artículos sobre la naturaleza de los cristales. La controversia entre las ideas de Werner en la clasificación de los minerales basados en las propiedades externas y el nuevo concepto introducido por Romé de L'Isle y el abate René Just Haüy (1743–1822) sobre la morfología cristalina se observa claramente en los *Anales de Historia Natural*. Todos estos trabajos muestran cómo la ciencia española era consciente de los cambios fundamentales que ocurrieron en la mineralogía durante los siglos XVIII y XIX.

La colección de sólidos cristalográficos (Figura 2) donada por Haüy al matemático gallego José Rodríguez González (1770–1824) fue fehacientemente utilizada por los cris-

talógrafos González de Linares (1845–1904) y Laureano Calderón (1847–1894), ambos relacionados con el establecimiento de lo que probablemente fue la primera Cátedra de Cristalografía en las universidades europeas (Universidad Central de Madrid, 1888) y que ocupó Francisco Quiroga y Rodríguez (1853–1894).

Los pioneros y sus alumnos “ven” con rayos X



Figura 3. Francisco Pardillo (1884–1955).¹



Figura 4. Blas Cabrera (1878–1945).

A principios del siglo XX, los cristalógrafos españoles ya estaban al corriente de los avances internacionales en este campo, y así, muy tempranamente Francisco Pardillo (Figura 3) fue consciente de la importancia de las investigaciones llevadas a cabo por Laue y Bragg, y ya en 1923 informó de estos estudios el *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*.

Dos años más tarde, Blas Cabrera (Figura 4), quien posteriormente se convertiría en director del *Instituto Nacional de Física y Química*, escribió varios informes^[2] para *Anales de la Sociedad Española de Física y Química* sobre la nueva aplicación de los rayos X para poder determinar la estructura de los materiales cristalinos. Y en el mismo año, 1925, Julio Palacios (Figura 5) publicó en la misma revista dos nuevos informes^[3] sobre los descubrimientos de la época.

Julio Palacios (Figura 5), discípulo de Blas Cabrera en el *Instituto Nacional de Física y Química* (Figura 7), Gabriel Martín Cardoso (Figura 6) en el *Museo Nacional de Ciencias Naturales* de Madrid y Francisco Pardillo en el Departamento de Mineralogía de la *Universidad de Barcelona*, formaron los primeros grupos españoles de la cristalografía moderna. Luis Rivoir y otros trabajaron con Palacios en la determinación de estructuras de cristales orgánicos e inorgánicos y en la mejora de los métodos de análisis de Fourier. Pardillo creó de forma independiente una escuela de cristalografía en su departamento en la Universidad de Barcelona. Gabriel Martín Cardoso entrenó a Julio Garrido, quién más tarde se incorporaría al grupo de Palacios.



Figura 5. Julio Palacios (1891–1970).



Figura 6. Gabriel M. Cardoso (1896–1954).

¹ Foto amablemente cedida por la Real Academia de Ciencia y Artes de Barcelona.



Figura 7. El Instituto Nacional de Física y Química (Madrid, 1932). El Rockefeller fue su apelativo cariñoso debido al hecho de que los fondos usados para su construcción (200.000 \$ USA) los donó la Fundación Rockefeller Junior. Véase también Figura 8.



Figura 8. El Rockefeller, hoy Instituto de Química-Física "Rocasolano", uno de los centros de investigación del CSIC.



Figura 9. Luis Brú (1909–1997).



Figura 10. José L. Amorós (1920–2001).



Figura 11. Julio Garrido Marea (1911–1982).

El ímpetu de aquellos jóvenes cristalógrafos tras la infortunada Guerra Civil fue la raíz de la cristalografía española actual. Entre ellos, Luis Bru (Figura 9) promovió por primera vez el uso de los rayos X y de la microscopía electrónica en las Islas Canarias, posteriormente (después de 1949) en Sevilla y, finalmente (desde 1956) en la *Universidad Complutense de Madrid*. Luis Rivoir dirigió el Departamento de Rayos X en el Instituto de Física "Alonso de Santa Cruz" del CSIC (anteriormente *Instituto Nacional de Física y Química*). José Luis Amorós (Figura 10), un ex alumno de Pardillo, estuvo en el *Instituto Lucas Mallada* (CSIC) desde 1942 y, posteriormente, en la *Universidad de Barcelona*, en la *Universidad de Saint Louis* (EE UU), en la *Universidad Complutense de Madrid* desde 1956, y de nuevo a EE UU, hasta su regreso en 1974 a la mencionada universidad madrileña, en donde formó un grupo de jóvenes cristalógrafos y expertos en crecimiento de cristales.

Cuando en 1948 apareció la revista *Acta Crystallographica*, el primer artículo publicado en su primer volumen (Figura 12), titulado *Observations sur la diffusion des rayons X par les cristaux de ClO_3Na* ^[4], iba firmado por Julio Garrido (Figura 11), joven investigador del grupo de Julio Palacios. Y en este primer número también se publicaba una nota del mismo autor sobre la estructura de la carnitina, así como una reseña del libro de J. Garrido y J. Orland titulado *Los Rayos X y la Estructura fina de los Cristales: Fundamentos Teóricos Prácticos y Métodos* (1946). Un año más tarde, en 1949, el CSIC fundó el *Comité Nacional Español de Cristalografía* que se adhirió a la *Unión Internacional de Cristalografía* (IUCr, <http://www.iucr.org/>) creada dos años antes, en 1947.

En 1950, se fundó la *Asociación Cristalográfica Española* (ACE) con 35 miembros, entre ellos Francisco Pardillo, Luis Rivoir, Gabriel Martín Cardoso, Manuel Abad y José Luis Amorós como primera Junta de Gobernadores, cuya primera reunión se celebró en Barcelona. Durante esos años fueron invitados a España muchos cristalógrafos importantes, como Taylor, Laval, Lipson, Jeffrey, Wyckoff, Hägg, Buerger, Zädonov, Fornaseri, MacGillavry, Strunz, Henry... Y diez años después, en 1960, se fundó la *Asociación Iberoamericana de Cristalografía*.

Durante las décadas que siguieron a los 1950, los estudiantes eran conscientes de que la cristalografía en España estaba centrada en dos escuelas principales, una en Barcelona en torno a Manuel Font-Altaba (Figura 13, Universidad de Barcelona) y otra en Madrid alrededor de Sagrario Martínez Carrera y Severino García-Blanco (Figuras 14 y 15, Instituto de Química-Física "Rocasolano", CSIC). En aquel Instituto es donde Sagrario Martínez-Carrera incorporó sus experiencias

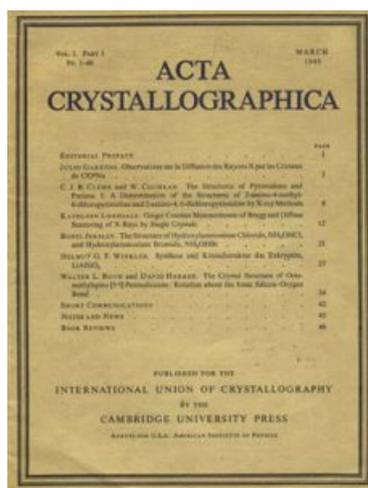


Figura 12. Portada del primer volumen y primer número de Acta Crystallographica.



Figura 13. M. Font-Altaba (1922–2005).



Figura 14. S. Martínez-Carrera (1925–).



Figura 15. S. García-Blanco (1922–2003).

traídas de Pittsburgh sobre los incipientes programas de computación que sustituyeron a las famosas tiras de Beevers-Lipson y a las máquinas de cálculo casi manuales. Entre aquellos grupos de investigadores se llegaron a concentrar un par de equipos de difracción de rayos X de tipo Jong-Bowman y algunas cámaras de tipo Weissenberg, y comenzaron a usarse (con muchas dificultades) las primeras computadoras IBM. Los años 70 trajeron a Madrid el primer difractor automático de cuatro círculos para monocristal que poco a poco fue sustituyendo a las antiguas cámaras de Weissenberg y de precesión (Figura 16).

Durante largos años, el grupo madrileño localizado en el “Rocasolano” (CSIC) hizo un esfuerzo adicional para dar soporte a todos sus colegas cristalógrafos españoles, ofreciendo todas las facilidades locales para la medida experimental de datos de difracción (Figura 17), la creación y mantenimiento de las primeras librerías de cálculo cristalográfico en España (instalado en una computadora central UNIVAC del Ministerio de Educación y Ciencia), y haciendo un esfuerzo económico para llegar a un acuerdo con el *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) y el CSIC para ofrecer gratuitamente a todas las instituciones académicas españolas copias regulares de la base de datos cristalográficos *Cambridge Structural Database* (CSD). Gracias a la generosidad del CCDC, este acuerdo se extendió más tarde a todos los países de América Latina, situación que aún sigue en vigor.

La influencia de la cristalografía, tan importante para el desarrollo de la química en España durante el último tercio del

siglo XX, condujo a la creación de varios grupos de cristalógrafos cuya relevancia científica está fuera de toda duda. Y en esta empresa, parte de la generación de cristalógrafos españoles nacidos alrededor de la década de 1940 también jugó un papel importante. Con grandes y generosos esfuerzos, estas personas lograron elevar el nivel de la cristalografía que se desarrollaba en España a un lugar legítimo en la escena internacional. Muchos de ellos han muerto, incluyendo F. H. Cano (CSIC) y X. Solans (Univ. de Barcelona), otros se han retirado como J. Fayos y F. Sanz (CSIC), y J. A. Subirana (Univ. Politécnica de Cataluña), mientras que otros siguen en activo como J. M. Amigó (Univ. de Valencia), C. Miravittles, C. Foces-Foces, E. Iglesias y M. Martínez-Ripoll (CSIC). Sin embargo, al contrario de lo que ha ocurrido (y ocurre) en otros países desarrollados, la cristalografía en España y especialmente en el mundo académico, parece seguir siendo una asignatura pendiente, quizá porque, erróneamente, es considerada como una técnica menor, de aplicación trivial e interpretación baladí. De modo similar, la cristalografía aplicada a las macromoléculas, es igualmente la disciplina que más profundamente ha repercutido en la Biología, Bioquímica y Biomedicina, dando nombre a la Genómica Estructural, sin límites en la complejidad molecular y, por lo tanto, capaz de abordar el estudio de enzimas, proteínas, virus, ácidos nucleicos y todos sus complejos. El conocimiento detallado de la estructura de las macromoléculas biológicas permite no sólo la comprensión de la relación entre estructura y función, sino realizar propuestas racionales de mejora funcional, lo que constituye un objetivo prioritario de la Biomedicina actual. Frente a la importancia de estos aspectos, del apreciable número de grupos de investigación en España, muy competitivos en Biología Celular y Molecular, se hace aún más patente cierta falta de recursos, o desequilibrio, entre los escasos laboratorios españoles dedicados a la cristalografía de macromoléculas biológicas.

A finales de los años ochenta, España se convirtió en el primer miembro colaborador científico del Instituto Laue-Langevin (ILL), el reactor de alto flujo de neutrones sito en Grenoble, y con ello se abrieron nuevas posibilidades para la comunidad cristalográfica española, incluyendo a los físicos, biólogos e ingenieros. Ello trajo consigo un aumento de la actividad desarrollada en torno a la cristalografía magnética, materia condensada blanda, líquidos y vidrios, así como a la biología. Finalmente, la entrada de España en el *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) también contribuyó decisivamente al comienzo de una nueva etapa de la actividad cristalográfica española.

En la actualidad, el *Grupo Español de Cristalografía y Crecimiento Cristalino* (GE3C), grupo especializado vinculado a las RR SS EE de Física y Química, cuenta con más de 200 miembros. Y si tenemos en cuenta a los cristalógrafos asociados a otros grupos, como los usuarios de neutrones, los de estado sólido, proteómica, superficies, etc., se llega a los 400 investigadores españoles que participan de los avances cristalográficos. La mayoría de ellos se agrupan en equipos bien reconocidos, distribuidos por toda España: Islas Canarias, Andalucía, Comunidad Valenciana, Asturias, Cataluña, Galicia, País Vasco y, por supuesto Madrid, así como en las restantes regiones de nuestra geografía. Todos ellos comparten más de 200 equipos de difracción de rayos X para monocristal, polvo y técnicas estructurales afines, y mantienen una participación activa en técnicas de neutrones y de sincrotrón en diferentes instalaciones europeas (dos

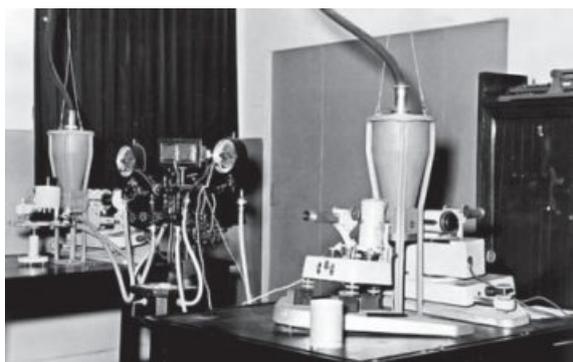


Figura 16. Cámaras Weissenberg y tubos de rayos X usados en Madrid durante la década de 1960.



Figura 17. El primer difractor automático de cuatro círculos (PW1100) instalado en España, Madrid, 1973.

instrumentos españoles en el ILL, D1B y D15, y dos líneas de luz en el ESRF, BM16 y BM25). Además, el sincrotrón español ALBA (Figura 18) fue inaugurado en marzo de 2010, con varias líneas de luz X para cristalografía, y en donde la microscopía de rayos X también estará bien representada.

Los cristalógrafos españoles organizan anualmente un Congreso Nacional, así como seminarios, talleres, conferencias y reuniones internacionales. En este sentido, en la reunión del Comité Ejecutivo de la Unión Internacional de Cristalografía que se organizó durante el tercer Congreso Internacional y Asamblea General de la IUCr, en julio de 1954 en París, se propuso que la Unión debería organizar simposios especializados entre cada Asamblea General. La primera de estas reuniones se celebró en Madrid en 1956 (Figura 19) y desde entonces, estas reuniones especializadas entre Congresos Internacionales se han convertido en una característica regular de las actividades de la Unión.

En abril de 1974 una nueva Conferencia inter-congreso se celebró igualmente en Madrid sobre el tema de dispersión anómala (Figuras 20 y 21), cuyos resultados se integraron en un valioso libro que se ocupó de todos los aspectos de la dispersión anómala conocidos hasta ese momento.

Años más tarde y gracias a los votos explícitos de Mario Nardelli (Italia) y Olga Kennard (Reino Unido), del apoyo de M. Font-Altava (alcalde de Barcelona durante la década de 1980) y de la ayuda financiera concedida por el Ayuntamiento de dicha ciudad, el 6th European Crystallographic Meeting (ECM-6) tuvo lugar en Barcelona durante el verano de 1980, siendo Carlos Miravittles el Presidente del Comité Organizador.

En la actualidad, y con la inestimable ayuda del *Comité Internacional para el Programa Científico* (International

Program Committee, IPC), estamos igualmente dispuestos a hacer todo lo posible para ofrecer un excelente contenido científico y una atractiva organización para el *XXII Congreso y Asamblea General* de la IUCr^[5] que se celebrará por primera vez en España, y para hacer de Madrid-2011 (casi tras un siglo desde los famosos experimentos de Laue y Bragg) un acontecimiento memorable desde el punto de vista científico y social. Los cristalógrafos estamos convencidos de la importancia de este evento y esperamos que nuestras Instituciones, también. El congreso contará con cuatro conferencias plenarios (tres de ellas ofrecidas por los tres Premios Nobel de Química de 2009), 36 conferencias temáticas y 98 microsimplios, además de un número relevante de reuniones satélite y talleres que se llevarán a cabo en toda España. El programa abarcará las áreas más relevantes de interés, desde el crecimiento de cristales hasta la incidencia de la cristalografía en el arte, e incluirá la biología y biomedicina, ciencia de materiales, química inorgánica, orgánica y de la coordinación, topología, física de la difracción, superficies, y un largo etcétera. Su logotipo se muestra en la Figura 22.



Figura 18. Vista del sincrotrón español ALBA, en 2009.



Figura 19. La primera reunión de la IUCr que tuvo lugar en Madrid en 1956.



Figura 20. Reunión sobre Dispersión Anómala, celebrada en Madrid en 1974.



Figura 21. De izquierda a derecha, Dorothy Hodgkin, S.C. Abraham y S. Martínez-Carrera (Madrid, 1974).



Figura 22. Logotipo oficial del XXII Congreso y Asamblea General de la IUCr.

Los cristalógrafos, hoy en España

La mayor parte de los cristalógrafos que trabajan en España están inscritos en el *Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino (GE3C)*, (<http://bit.ly/dzHLTv>), grupo que está asociado a ambas *Reales Sociedades Españolas*, la de Química (*RSEQ*, <http://www.rseq.org/>) y la de Física (*RSEF*, <http://bit.ly/aEXW4k>). La mayor parte de ellos están igualmente asociados a la *European Crystallographic Association (ECA)*, (<http://www.ecanews.org/>). Paralelamente, el *Comité Español de Cristalografía* (<http://bit.ly/9wTtpn>) es el órgano responsable de coordinar la representación oficial española en la *IUCr*. Además, existen otras asociaciones españolas relacionadas con la cristalografía, organizadas de acuerdo con el tipo de radiación electromagnética de interés para el campo de estudio:

- *Asociación de Usuarios de Sincrotrón de España (AUSE)*, <http://bit.ly/bJHWmY>
- *Sociedad Española de Técnicas Neutrónicas (SETN)*, <http://bit.ly/atYvKF>

Los grupos de cristalógrafos en España se concentran fundamentalmente en las Comunidades Autónomas que se muestran en el gráfico (Figura 23):



Figura 23. Distribución de grupos de cristalógrafos en España. Los círculos naranja muestran su situación aproximada. Los números sólo significan una referencia regional que se utiliza en los textos siguientes.

1. Galicia

La cristalografía en Galicia se cultiva en:

- El *Grupo de Investigación de Química Molecular y Estructural (GIQIMO)*, Universidad de Santiago de Compostela, un grupo bien definido y creado en 1980 por Alfonso Castiñeiras (qiac01@usc.es) tras su estancia en el Departamento de Cristalografía y Biología Estructural del CSIC en Madrid. Su investigación se distribuye entre los campos de materiales magnéticos, química bio-inorgánica, química estructural, ingeniería cristalina y estructuras supramoleculares. Véase también: <http://bit.ly/aeHKbf>.

- La *Unidad de Rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela*, que forma parte de la red de infraestructura para investigación y desarrollo tecnológico de dicha Universidad (*RAIDT*). Entre otros, se dedica a la determinación de las estructuras de compuestos cristalinos (monocristal y polvo microcristalino). El grupo, liderado por Antonio Llamas (antonio.llamas@usc.es), está implicado en varios proyectos nacionales e internacionales en colaboración con otros grupos de la Universidad, fundamentalmente de los Departamentos de Orgánica, Inorgánica y Bioquímica. Durante los últimos seis años, han realizado un esfuerzo especial para establecer una línea de investigación en cristalografía macromolecular en esta Universidad, estableciendo colaboraciones internas y externas muy fructíferas. Líneas actuales de interés incluyen estructuras de reovirus y proteínas de adenovirus aviáres, así como de otras fibras virales, la estructura de complejos de dehidroquinasa con drogas inhibitoras y péptidos cíclicos (análogos GramS), entre otros. Véase también: <http://bit.ly/cGJa6X>.
- Las *Universidades de Vigo y Coruña* mantienen equipos de difracción en forma de unidades de servicio para sus departamentos de investigación. Véase <http://bit.ly/ahx8BO> y <http://bit.ly/9zwfIV>, respectivamente.

2. Asturias

Los grupos más relevantes de cristalógrafos en Asturias pertenecen a la Universidad de Oviedo.

- El *Grupo de Cristalografía de Rayos X* (<http://bit.ly/9viBu4>), que forma parte del Departamento de Química-Física y Analítica, es uno de los grupos españoles más activos en cristalografía. Su fundación allá por los años 1980 fue consecuencia del empeño de Fermín Gómez Beltrán y Santiago García Granda (sgg@uniovi.es), actual líder del grupo y presidente de la ECA (*European Crystallographic Association*). Sus líneas de investigación más relevantes se concentran en el desarrollo de herramientas para la resolución automática de estructuras cristalinas de pequeñas moléculas, modelos QSAR y QSPR y, en general, cristalografía de pequeñas moléculas.
- El *Grupo de Crecimiento Cristalino y Geoquímica Acuática Experimental* (<http://bit.ly/anZmfz>) es un grupo multidisciplinar implicado en una red europea que focaliza sus investigaciones en el comportamiento de la disolución y precipitación de soluciones sólidas. El líder del grupo es Manuel Prieto Rubio (mprieto@geol.uniovi.es).
- El *Departamento de Física* de esta Universidad también muestra actividad cristalográfica, aunque fundamentalmente relacionada con materiales magnéticos y utilizando difracción de neutrones (<http://bit.ly/a8qqd7>). Esta línea de investigación está dirigida por Jesús A. Blanco Rodríguez (jabr@uniovi.es) y Pedro Gorria Korres (pgorria@uniovi.es).

3. Cantabria

El *Grupo de Magnetismo de la Materia* de la *Universidad de Cantabria* (<http://bit.ly/ceXijZ>) es pionero en España en el uso de las técnicas de difracción de neutrones, y la primera estructura magnética publicada por un español iba firmada por José Carlos Gómez Sal (jose.gomezsal@unican.es), el cual, desde varios comités del ILL promovió una estrecha colaboración entre las comunidades de usuarios de neutrones y de rayos X. Las actividades del grupo, incluyendo a Jesús Rodríguez Fernández (jesus.rodriguez@unican.es) y a Luis Fernández Barquín (barquinl@unican.es) están relacionadas con las estructuras cristalinas y magnéticas de metales, nanocristales, cristalización y difracción a bajo ángulo.

En el *Grupo de Alta Presión y Espectroscopía* (<http://bit.ly/b0j7BK>) de la misma Universidad, Fernando Rodríguez (fernando.rodriguez@unican.es) investiga en las estructuras de aislantes en condiciones extremas.

4. País Vasco

La cristalografía en el País Vasco, concretamente en Bilbao y alrededores, está bien representada por varios grupos de investigación dedicados a aspectos químicos y físicos de la cristalografía, así como por la aplicación de la misma a sistemas biológicos.

- a. El *Departamento de Mineralogía y Petrología* (<http://bit.ly/92zVzg>) de la *Universidad del País Vasco* (UPV/EHU) está actualmente liderado por Karmele Urtiaga (karmele.urtiaga@ehu.es), quien reemplazó a María Isabel Arriortua (maribel.arriortua@ehu.es) cuando esta última se hizo cargo de la Dirección de los *Servicios Generales de Investigación* de la UPV/EHU, que a su vez incluyen un buen equipamiento para técnicas de difracción de rayos X dedicado a toda la Universidad (<http://bit.ly/cFitTW>). Las líneas de investigación del Departamento se concentran en el estudio de sistemas multifuncionales para aplicaciones medioambientales (materiales zeotípicos y zeolitas), y energéticas, como los nuevos materiales catódicos para optimizar las células de combustible.
- b. El *Departamento de Química Inorgánica* de la UPV/EHU (<http://www.ehu.es/qi/>) distribuido en dos campus, está dirigido por Pascual Román Polo (pascual.roman@ehu.es). Este Departamento mantiene activas las siguientes líneas de investigación: b1) Estructura de materiales laminares y tubulares de interés tecnológico, liderado por Teófilo Rojo (teo.rojo@ehu.es); b2) Química de polioxometalatos, sistemas híbridos orgánico-inorgánico, dirigido por Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla (juanma.zorrilla@ehu.es); b3) Caracterización estructural y comportamiento magnético de complejos polinucleares con ligandos orgánicos polifuncionales, codirigido entre Pascual Román y Antonio Luque (antonio.luque@ehu.es).
- c. El *Grupo de Propiedades Estructurales y Dinámicas de Sólidos* (<http://bit.ly/b4AA3b>), igualmente localizado en la UPV/EHU, está dirigido por Juan Manuel Pérez-Mato (wmpemam@lg.ehu.es) y adscrito al *Departamento de*

Física de la Materia Condensada. Centra sus actividades de investigación sobre problemas dinámicos en estructuras y redes de materiales funcionales y transiciones de fase en cristales inorgánicos y moleculares, sin olvidar sus temas de investigación fundamental, tales como cristalografía matemática, métodos cristalográficos no convencionales, propiedades térmicas, cristales aperiódicos, cristalografía de alta presión y estudios *ab-initio* de materiales ferroicos. El grupo es también responsable del denominado Servidor Cristalográfico de Bilbao (*Bilbao Crystallographic Server*, <http://www.cryst.ehu.es/>), un esfuerzo de más de diez años bajo la dirección de Moisés Aroyo (mois.aroyo@ehu.es). Del mismo modo, el grupo generó una base de datos de estructuras incommensurables, actualmente en proceso de reorganización bajo la dirección de Gotzon Madariaga (gotzon.madariaga@ehu.es).

- d. El *Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos* (<http://bit.ly/cetJqA>) de la UPV/EHU, dirigido por José M. Barandiarán García (manub@we.lc.ehu.es), investiga sobre estructuras nanocristalinas y procesos de cristalización relacionados con propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.
- e. La *Unidad de Biofísica*, (<http://bit.ly/daFkUd>) dependiente de la UPV/EHU y del CSIC, y dirigida por Félix M. Goñi (felix.goni@ehu.es), dedica una parte fundamental de su investigación al estudio de las membranas biológicas, y el grupo de cristalografía está liderado por Diego Guérin (gbxguxxd@lg.ehu.es).
- f. La *Unidad de Biología Estructural* está localizada en el denominado *CIC bioGUNE* (Center for Cooperative Research in Biosciences, <http://www.cicbiogune.com/>), dirigido por José M. Mato. En dicho centro tienen cabida cuatro diferentes grupos de investigación cuya herramienta fundamental es la cristalografía biológica. f1) El primero de ellos está dirigido por Alfonso Martínez de la Cruz (amartinez@cicbiogune.es) dedicado al estudio de la regulación de los dominios CBS en sus proteínas diana, y a un segundo gran proyecto dirigido al conocimiento funcional y estructural de canales iónicos; f2) Lucy Malinina (lucy@cicbiogune.es) dirige sus esfuerzos a los complejos RNA-proteína-lípido con la intención de comprender determinadas enfermedades neurodegenerativas; f3) Aitor Hierro (ahierro@cicbiogune.es), cuya investigación se centra en los procesos de tráfico intracelular; y f4) Nicola G. A. Abrescia (nabrescia@cicbiogune.es) interesado en los mecanismos de ensamblaje de virus.

5. Navarra

La investigación cristalográfica en Navarra está únicamente localizada en la Universidad Pública de Navarra, y concretamente en el *Departamento de Física* (<http://bit.ly/bfT7fT>) en donde Vicente Recarte (recarte@unavarra.es) e Iñaki Pérez de Landazabal (ipzlanda@unavarra.es), como parte del *Grupo de Propiedades Físicas y Aplicaciones de los Materiales*, dedican su investigación a las transformaciones estructurales y propiedades magnéticas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de formas.

6. Castilla y León

La cristalografía en la vasta Comunidad Autónoma de Castilla y León está representada por un grupo de investigación y por varias unidades de servicio adscritas a universidades de esta región.

- a. El *Grupo de Biología Estructural* del Centro de Investigación del Cáncer (<http://xtal.cicancer.org>), Universidad de Salamanca y CSIC), dirigido por J. M. de Pereda (pereda@usal.es), aplica cristalografía de proteínas para el estudio de los procesos de adhesión celular.
- b. Tres de las Universidades de esta Comunidad Autónoma mantienen unidades de servicio de difracción: b1) Universidad de Salamanca (<http://bit.ly/b1W7Ov>), dirigido por Francisca Sanz González (sdrayosxr@usal.es); b2) la unidad de servicio de la Universidad de Burgos (<http://bit.ly/bmx8aB>), dirigida por Jacinto José Delgado (jdelgado@ubu.es); y b3) la unidad adscrita a la Universidad de Valladolid, dirigida por Fernando Rull Pérez (rull@fmc.uva.es).

7. La Rioja

La *Universidad de La Rioja* dispone de una Unidad Central de Servicio para los grupos de investigación de dicha universidad, pero especialmente para aquellos adscritos al *Departamento de Química* (<http://bit.ly/9dRIUu>). La investigación cristalográfica en dicha unidad está dirigida por Jesús Berenguer (jesus.berenguer@unirioja.es).

8. Aragón

La investigación cristalográfica en esta Comunidad Autónoma está fundamentalmente representada por tres grupos adscritos al Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (centro mixto entre la Universidad de Zaragoza y el CSIC):

- a. El *Grupo de Preparación, Propiedades y Transformaciones de Sólidos Moleculares* (<http://bit.ly/aDVwlv>), liderado por Larry Falvello (falvello@unizar.es), dirige su investigación a la preparación y caracterización estructural de sólidos moleculares, sus propiedades, comportamiento dinámico y transformaciones.
- b. El *Departamento de Química de la Coordinación y Catálisis Homogénea* (<http://bit.ly/ayrYhD>) se interesa por los aspectos más relevantes de la química de la coordinación en los complejos metálicos del grupo del Pt, incluyendo su reactividad especialmente en procesos catalíticos. La investigación cristalográfica está dirigida por Fernando J. Lahoz (lahoz@unizar.es).
- c. En el *Departamento de Física de la Materia Condensada* del mismo instituto, Javier Campo (javier.campo@unizar.es) es el coordinador científico del Grupo Español de Investigación Colaborativa en el ILL y el presidente de la Sociedad Española de Técnicas Neutrónicas (SETN). Es especialista en cristalografía magnética en imanes de base molecular, dispersión de neutrones y en quiralidad magnética. Véase también: <http://bit.ly/bXfx5u>.

Recientemente, el Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI, <http://bifi.es/>) se ha incorporado también a la investigación cristalográfica a través de un grupo codirigido por Ramón Hurtado Guerrero (rhurtado@bifi.es) y Marta Martínez Júlvez (mmartinez@unizar.es).

9. Cataluña

Esta Comunidad Autónoma, y especialmente su capital Barcelona, son, junto con Madrid, las regiones en donde se ubican el mayor número de grupos de investigación cristalográfica.

- a. En el *Departamento de Biología Estructural*, dependiente del Instituto de Biología Molecular de Barcelona (CSIC), se incluyen varios laboratorios de cristalografía: a1) en el *Laboratorio de Biología Estructural de Proteínas, Ácidos Nucléicos y sus Complejos* (<http://bit.ly/bPCp5E>), liderado por Miquel Coll (mcoll@ibmb.csic.es) se aplican métodos cristalográficos para el estudio de sistemas relacionados con la transferencia genética que implica el paso del ADN a través de la membrana celular; a2) Ignacio Fita (ifrcr@ibmb.csic.es) es el líder del *Laboratorio de Biología Estructural en Sistemas de Estrés Oxidativo. Proteínas de Membrana* (<http://bit.ly/ak4m0F>) que dirige sus investigaciones al estudio estructural y funcional de proteínas relacionadas con el estrés oxidativo; a3) el objetivo fundamental de la investigación en el *Laboratorio de Proteólisis* (<http://bit.ly/a0K3uU>), dirigido por F. Xavier Gomis-Rüth (xgrcri@ibmb.csic.es), es la comprensión de las relaciones estructura-función y los mecanismos de actividad de enzimas de interés biomédico y biotecnológico; a4) María Solá (msvcri@ibmb.csic.es) dirige el *Laboratorio de Macromoléculas de Organelos* (<http://bit.ly/9UIJkE>), con el propósito de estudiar los procesos bioquímicos de las proteínas existentes en dichas partículas, que muestran ciertas peculiaridades respecto de las existentes en otros compartimentos celulares; a5) el *Laboratorio de Métodos Cristalográficos* (<http://bit.ly/aMWbJA>), dirigido por Isabel Usón (iufcri@ibmb.csic.es), tiene como meta fundamental el desarrollo de métodos computacionales para un óptimo uso de los datos de difracción en macromoléculas biológicas; a6) finalmente, el *Laboratorio de Virología Estructural y de Grandes Complejos Biológicos* (<http://bit.ly/bp7ihg>), liderado por Nuria Verdager (nvmcri@ibmb.csic.es), se focaliza en el estudio estructural y funcional de diferentes procesos del ciclo biológico de los virus de ARN.
- b. El *Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona* (CSIC) incluye un amplio conjunto de investigadores que basan su trabajo en técnicas cristalográficas. Los investigadores del *Departamento de Cristalografía* (<http://bit.ly/aJrQHZ>), actualmente dirigido por Elies Molins (elies@icmab.es), centran su trabajo en varias líneas: b1) el desarrollo de metodología cristalográfica, aplicada tanto a muestras monocristalinas como policristalinas, está codirigido por Jordi Rius (jordi.rius@icmab.es) y Carles Miravittles (carles.miravittles@icmab.es); b2) los estudios de densidades electrónicas, fundamentalmente en los enlaces de hidrógeno está dirigido por Elies Molins e Ignasi Mata (imata@icmab.es); b3) en dicho departamento existen, además, otras líneas de

investigación cristalográficas, como las lideradas por Anna Roig (roig@icmab.es) y dedicadas a la ingeniería cristalina de materiales farmacéuticos, entre otras. Otros investigadores de este instituto, esta vez adscritos al *Departamento de Materiales Magnéticos y Óxidos Funcionales* (<http://bit.ly/be8Ys0>), dirigidos por José Luis García-Muñoz (garcia.munoz@icmab.es), hacen uso de técnicas de difracción muy precisas para la cristalografía estructural y magnética de óxidos. Finalmente, en otros departamentos de este mismo instituto, como en el de *Química del Estado Sólido* (<http://bit.ly/dq4vtd>), liderado por Nieves Casañ (nieves@icmab.es), se aplican también técnicas cristalográficas para el estudio de nuevos materiales.

- c. La Universidad de Barcelona tradicionalmente ha dispuesto también de importantes grupos de cristalógrafos, como por ejemplo los adscritos al *Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales* (<http://bit.ly/aeRa6N>), dirigido por Salvador Galí (gali@ub.edu), aunque el trabajo cristalográfico está directamente liderado por Miguel Ángel Cuevas (mcuevasdiartel@ub.edu).
- d. El *Grupo de Cristalografía, Estructura y Función de Macromoléculas Biológicas* (<http://bit.ly/c53Ep0>), adscrito al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Cataluña y dirigido por Lourdes Urpi (lourdes.urpi@upc.edu), está dirigido al estudio estructural de ADN y sus interacciones con drogas, iones y proteínas.
- e. El *Grupo de Física y Cristalografía de Materiales* (<http://bit.ly/a4e1jA>), codirigido por Francesc Díaz y Magdalena Aguiló (aguilo@quimica.urv.es), está adscrito a la Universidad Rovira i Virgili (Tarragona) y dirige sus investigaciones a la caracterización estructural de nuevos materiales con potencial uso en tecnologías láser y fotónicas.
- f. El *Instituto Catalán de Investigaciones Químicas* (ICIQ) (<http://bit.ly/avdERB>) dispone de un grupo de cristalógrafos dirigidos por Jordi Benet Buchholz (jbenet@iciq.es) para a la caracterización estructural de nuevos compuestos.
- g. Finalmente, la *Unidad de Cristalografía y Mineralogía* (<http://bit.ly/9buGXE>), adscrita al Departamento de Geología de la Universidad Autónoma de Barcelona, realiza investigación en el ámbito cristalográfico, dirigido por Juan F. Piniella (juan.piniella@uab.es).

10. Madrid

La Comunidad Autónoma de Madrid ofrece, junto a Cataluña, el mayor número de grupos de cristalógrafos de España. Directamente localizados en la ciudad de Madrid encontramos:

- a. El *Departamento de Cristalografía y Biología Estructural* (<http://bit.ly/c8cHaM>) adscrito al Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC) ofrece uno de los laboratorios españoles mejor equipados para estudios cristalográficos en macromoléculas biológicas, incluyendo desde su pro-

ducción, caracterización y cristalización, hasta las técnicas más modernas para difracción de rayos X, incluyendo su procesado y análisis estructural y funcional ulterior. Armando Albert (xalbert@iqfr.csic.es), actual Jefe de Departamento, dirige un grupo dedicado al estudio de la respuesta celular al estrés. Julia Sanz (xjulia@iqfr.csic.es) lidera un grupo dedicado al estudio de enzimas activos en carbohidratos; José M. Mancheño (xjosemi@iqfr.csic.es) dirige proyectos sobre enzimas de bacterias del ácido láctico, y Lourdes Infantes (xlourdes@iqfr.csic.es) es especialista en estudios de acoplamiento e interacciones moleculares. Al margen de otros jóvenes investigadores del departamento, adicionalmente, Concepción Foces-Foces (cfofes@iqfr.csic.es) y Martín Martínez-Ripoll (xmartin@iqfr.csic.es) constituyen un puente muy activo entre las anteriores generaciones de cristalógrafos del departamento y las actuales. El departamento, que actúa como Centro Nacional Asociado al *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), y gracias a la financiación concedida por el CSIC y la ayuda del CCDC, distribuye licencias gratuitas de la base de datos CSD a más de 130 instituciones académicas españolas y latinoamericanas. Merece la pena añadir que el departamento ha desarrollado y mantiene una atractiva página web (<http://bit.ly/c8cHaM>) de amplia difusión y ofrecida en español e inglés, para la enseñanza de la cristalografía, sin olvidar los aspectos históricos.

- b. El *Grupo de Biología Estructural de Proteínas* (<http://bit.ly/8Zsp5p>), adscrito al Departamento de Biología Química y Física del Centro de Investigaciones Biológicas (CSIC), dispone de tres laboratorios de cristalografía dirigidos respectivamente por Antonio Romero (romero@cib.csic.es), Cristina Vega (cvega@cib.csic.es) y Fernando Tornero (cftornero@cib.csic.es).
- c. El Centro de Investigaciones Oncológicas (CNIO) dispone de tres grupos de cristalógrafos: c1) Guillermo Montoya (gmontoya@cnio.es) lidera el *Grupo de Cristalografía Macromolecular* (<http://bit.ly/dDdLHF>), que focaliza sus investigaciones en el estudio del papel de macromoléculas implicadas en procesos oncogénicos; c2) la investigación desarrollada en el *Grupo de Adhesión y Señalización Celular* (<http://bit.ly/cZn2d8>), dirigida por Daniel Lietha (dlietha@cnio.es), está enfocada al estudio de los mecanismos de determinadas quinasas implicadas en adhesión celular; y c3) Santiago Ramón (sramon@cnio.es) dirige el *Grupo de Bases Estructurales de la Integridad Genómica* (<http://bit.ly/dwOC7r>) implicado en la resolución de las estructuras del conjunto proteico denominado RAG1/2 implicado en procesos de cáncer linfático.
- d. La Universidad Complutense de Madrid dispone de los siguientes departamentos en donde existe investigación cristalográfica: d1) en el *Departamento de Geología y Mineralogía* de la Facultad de Geología (<http://bit.ly/avBUbn>), dirigido por José Fernández Barrenechea (barrene@geo.ucm.es), y acompañado por Lourdes Fernández (ishtar@geo.ucm.es), Victoria López (vcornejo@geo.ucm.es) y Sol López Andrés (antares@geo.ucm.es), entre otros, son expertos en crecimiento cristalino de fases minerales

y otros compuestos inorgánicos, gemología, crecimiento epitaxial y mecanismos de ruptura quiral durante el crecimiento; d2) en el *Departamento de Química Inorgánica I* (<http://bit.ly/aALUdM>), Carlos Otero Díaz (carlos1@quim.ucm.es) líder de un grupo de investigación sobre caracterización de cristales no moleculares con estructuras conmensurables y/o inconmensurables; por último, esta Universidad dispone de un *Servicio Centralizado de Difracción de Rayos X* (<http://bit.ly/9dXuUc>).

- e. Aunque sólo sea con la pretensión de contribuir a la enseñanza de la cristalografía, merece la pena destacar que la *Universidad Nacional de Educación a Distancia*, conjuntamente con el Departamento de Ingeniería Geológica de la *Universidad Politécnica de Madrid*, mantienen un servidor web conocido como *Cristamine* (<http://bit.ly/djXrDb>).

A unos 15 km al norte de la ciudad de Madrid, en el campus de la Universidad Autónoma de Madrid, podemos encontrar algunos departamentos universitarios e institutos de investigación del CSIC con actividad cristalográfica.

- a. El Departamento de Estructura de Macromoléculas del Centro Nacional de Biotecnología (centro asociado entre la Universidad Autónoma de Madrid y el CSIC) incluye dos grupos de cristalógrafos: a1) el *Grupo sobre Interacciones Célula-Célula y Virus-Célula* (<http://bit.ly/9tex0T>) que lidera José María Casanovas (jcasanovas@cnb.csic.es), y a2) el recientemente incorporado grupo dirigido por Mark J. van Raaij (markvanraaij@gmail.com) dedicado a la biología estructural de fibras virales.
- b. El *Grupo de Crecimiento Cristalino* (<http://bit.ly/bqaKu9>), liderado por Ernesto Diéguez (ernesto.dieguez@uam.es) e incluido en el Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid, dedica sus investigaciones a la cristalización de compuestos del tipo CdTe o similares, que se han demostrado como los mejores candidatos para la tecnología relacionada con el diagnóstico por imagen de patologías cardiovasculares y tiroideas.
- c. El *Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales* (<http://bit.ly/bGyavs>) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) dispone de un grupo de químicos y cristalógrafos liderado por Ángeles Monge Bravo (amonge@icmm.csic.es) y Enrique Gutiérrez-Puebla, jefe del Departamento, cuyas investigaciones se centran en el diseño, síntesis y caracterización estructural de nuevos materiales micro- y nano-porosos con propiedades multifuncionales, así como en la síntesis de sistemas aromáticos con propiedades electro-ópticas aplicables en el campo de la electrónica molecular.
- d. También en el mismo Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), aunque dependientes del *Departamento de Energía, Medioambiente y Tecnologías Sostenibles*, Jorge Hernández Velasco (hernandez-velasco@hmi.de) y José A. Alonso Alonso (ja.alonso@icmm.csic.es) mantienen una activa investigación cristalográfica dedicada a la caracterización de nuevos materiales por medio de la

difractometría de polvo, usando rayos X y neutrones. En el mismo departamento, Angel Landa (landa@icmm.csic.es) y Pilar Herrero (pherrero@icmm.csic.es) son activos en difracción de electrones.

Finalmente, en la Universidad de Alcalá (30 km al este de la ciudad de Madrid) y dependiente del Departamento de Química Inorgánica, Pilar Gómez-Sal (pilar.gomez@uah.es) fundó en 1990 el *Grupo de Química Estructural*, centrado en la síntesis e identificación estructural de nuevos compuestos organometálicos, dendrímeros, polímeros órgano-metálicos y nuevas redes cristalinas formadas por uniones entre metales y unidades orgánicas.

11. Castilla-La Mancha

Investigación con actividad cristalográfica en la región de Castilla-La Mancha está presente en varios grupos incluidos en el *Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Castilla-La Mancha*, pero sobre todo en el *Grupo de Química Organometálica y Catálisis* (<http://bit.ly/csPCpp>). El trabajo cristalográfico concreto está encabezado por María Isabel López (mabel.lopez@uclm.es).

12. Valencia

La investigación sobre cristalografía química en la Universidad de Valencia está representada por varios grupos:

- a. El Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de dicha universidad dispone de dos grupos, el *Grupo de Química de la Coordinación* (<http://bit.ly/b9NRfN>) y el *Grupo de Investigación sobre Materiales Moleculares* (<http://bit.ly/cgTST8>). Sin embargo, las investigaciones estructurales en las que basan sus trabajos se lleva a cabo en otros centros.
- b. El *Departamento de Geología* (<http://bit.ly/9rL2wp>) contiene un pequeño grupo de cristalógrafos dirigidos por José M. Amigó (jose.m.amigo@uv.es).
- c. El trabajo de tipo cristalográfico que se lleva a cabo en el *Departamento de Química Inorgánica* de esta Universidad, fundamentalmente sobre estudios estructurales de compuestos organometálicos, es responsabilidad de Mercedes Sanau (mercedes.sanau@uv.es).
- d. En el *Departamento de Química Orgánica*, el grupo dedicado a la ingeniería cristalina de compuestos orgánicos, dirigido por Carmen Ramírez de Arellano (Carmen.Ramirezdearellano@uv.es), lleva a cabo estudios estructurales de compuestos organometálicos, organofluorados y algunos péptidos.

La Universidad Jaume I, localizada a 75 km al norte de la ciudad de Valencia, es también activa en investigación cristalográfica. Así, Vicente Esteve (estevev@qio.uji.es) es el responsable de los trabajos basados en difracción de polvo que se llevan a cabo en el *Departamento de Química Inorgánica y Orgánica*. Del mismo modo, Rosa Llusar (Rosa.Llusar@qfa.uji.es), líder del *Grupo de Investigación sobre Materiales Moleculares* (<http://bit.ly/bXZQNT>), adscrito al *Departamento de Química, Física y Analítica*, es también la

responsable del servicio general de difracción de monocristal de esta Universidad.

La cristalografía de macromoléculas está bien representada en esta Comunidad Autónoma, aunque no en el ámbito universitario, sino en el *Instituto de Biomedicina de Valencia*, adscrito al CSIC y situado en la capital de dicha Comunidad. En dicho centro existen tres unidades que utilizan la cristalografía como herramienta en sus investigaciones y que están integradas en el *Departamento de Genómica y Proteómica*. Vicente Rubio (rubio@ibv.csic.es) fue el promotor de la incorporación de la cristalografía a este centro de investigación y actualmente es el líder de la *Unidad de Enzimopatología Estructural* (<http://bit.ly/a5cxzT>). Alberto Marina Moreno (amarina@ibv.csic.es) es el responsable de la *Unidad de Cristalografía de Macromoléculas* (<http://bit.ly/97MFpx>), y Jerónimo Bravo (jbravo@ibv.csic.es) dirige la *Unidad de Transducción de Señales* (<http://bit.ly/c0vSvK>).

13. Andalucía

Distintas ciudades andaluzas mantienen grupos de investigación cristalográfica. En la ciudad de Sevilla podemos encontrar:

- En el *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla* (<http://bit.ly/bB9uHg>, centro mixto entre la Universidad de Sevilla y el CSIC), María Jesús Dianeze (dianeze@us.es), Ángel Justo (jjusto@icmse.csic.es), Alberto Criado (criado@us.es) y María Dolores Estrada (estrada@us.es) son responsables de cierta actividad en cristalografía.
- El *Grupo de Química Organometálica y Catálisis Homogénea* del Instituto de Investigaciones Químicas (<http://bit.ly/bhaEYM>, centro mixto entre la Universidad de Sevilla y el CSIC), es un buen representante de la química organometálica española, y el trabajo cristalográfico asociado es responsabilidad de Celia Maya (maya@us.es).

En la Universidad de Málaga, Miguel A. García Aranda (g_aranda@uma.es) lidera un grupo de investigadores adscrito al *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía*, que trabajan en aspectos estructurales de materiales con nuevas propiedades conductoras y magnéticas, haciendo uso fundamentalmente de la difracción de polvo.

La ciudad de Granada nos ofrece los siguientes grupos de investigación:

El recientemente creado *Grupo de Química de la Coordinación y Análisis Estructural* (<http://fqm195.ugr.es>) de la Universidad de Granada, cuya investigación cristalográfica está fundamentalmente dirigida por Daniel Martín (jdmartin@ugr.es).

El *Laboratorio de Estudios Cristalográficos* (LEC, <http://lec.ugr.es>), unidad mixta entre la Universidad de Granada y el CSIC y dirigido por Juan Manuel García Ruiz (juanma.garciaruiz@gmail.com) es un grupo bien conocido por su experiencia en nucleación y crecimiento cristalino en condiciones de difusión controladas, cristalización industrial, así como en procesos de biomineralización, habiendo incorporado desarrollos tecnológicos tales como la denominada “Granada crystallization box” o el APCF (Advanced Protein

Crystallization Facility), ya utilizado en vuelos de la ESA y NASA. Merece la pena añadir que García Ruiz es el director de un proyecto integrado por varios laboratorios españoles de cristalografía (La factoría de cristalización, <http://lafactoria.lec.csic.es/lafactoria/>), así como del “Máster y Doctorado en Cristalografía y Cristalización” (<http://lafactoria.lec.csic.es/mcc>), como acción conjunta entre la Universidad Internacional Menéndez Pelayo y el CSIC, con la participación de otras Universidades españolas y extranjeras.

La Universidad de Cádiz ofrece un *Servicio Central de Ciencia y Tecnología* (<http://bit.ly/coZJL2>) que incluye un servicio de técnicas cristalográficas que dirige Pedro Valerga (pedro.valerga@uca.es).

Finalmente, en la Universidad de Almería, Ana Cámara Artigas (acamara@ual.es) dirige un pequeño grupo de cristalografía de macromoléculas (<http://bit.ly/aMZDUJ>), adscrito al *Departamento de Química-Física, Bioquímica y Química Inorgánica*, cuyo interés se centra en el estudio de reconocimiento de dominios de poli-prolina.

14. Islas Canarias

La investigación en cristalografía en las Islas Canarias sólo existe en la Universidad de La Laguna:

- El *Servicio Integrado de Difracción de Rayos X* (<http://bit.ly/dC1OEH>) dirigido por Javier Platas (jplatas@ull.es), y quien comparte con Cristina González Silgo (csilgo@ull.es) un pequeño grupo de investigación adscrito al Departamento de Física Fundamental II.
- El *Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares* (<http://bit.ly/97zxMa>), que dirige Catalina Ruíz-Pérez (caruiz@ull.es), está implicado en estudios cristalográficos de materiales magnéticos moleculares.

Agradecimientos

El autor agradece a los componentes del Comité Local, organizador del *XXII Congreso y Asamblea General* de la IUCr, y a los correctores de la revista, la ayuda prestada en la elaboración de este artículo, al mismo tiempo que pide disculpas si su contenido no refleja con propiedad la situación actual de algunos de los grupos de cristalógrafos que desarrollan su investigación en España, o si, por el contrario, otros han sido involuntariamente omitidos.

Bibliografía

- Plinio el Viejo: *Lapidario (Libros XXXVI y XXXVII de la Historia Natural)*. Traducción Avelino Domínguez García e Hipólito Benjamín Riesco, Alianza Editorial, Madrid, 1993.
- B. Cabrera, *An. Soc. Esp. Fís. Quím.* **1925**, 23(2), 101–122, 211–222 y 239–249.
- J. Palacios, *An. Soc. Esp. Fís. Quím.* **1925**, 23(2), 1–21 y 31–42.
- J. Garrido, *Acta Cryst.* **1948**, 1, 3–4.
- XXII Congreso y Asamblea General de la Unión Internacional de Cristalografía, <http://www.iucr2011madrid.es/>, visitada el 10/09/2010.

Octava edición del Día de la Química (Murcia, 15/11/10)

Murcia acogió el pasado 15 de noviembre la celebración de la 8ª edición del Día de la Química, el encuentro anual de representantes del sector químico en todos sus ámbitos para otorgar reconocimiento público a la labor destacada de sus miembros. La presente edición, organizada por el Foro Química y Sociedad y el Colegio Oficial y la Asociación de Químicos de Murcia con la colaboración de la Confederación Regional de Organizaciones Empresariales de Murcia (CROEM), tuvo lugar en las instalaciones de la CROEM y fue inaugurada por el Consejero de Universidades, Empresa e Investigación de la Región de Murcia, Salvador Marín, acompañado por el Presidente del Foro Química y Sociedad, Carlos Negro, el Decano-Presidente del Colegio Oficial y Asociación de Químicos de Murcia, Antonio Bódalo, y el Presidente de la Confederación Regional de Organizaciones Empresariales de Murcia, Miguel del Toro.

La Clausura corrió a cargo de Rosa Capeáns, Directora del Departamento de Cultura Científica e Investigación de la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT), acompañada por Luis Serrano, Presidente de la Federación Empresarial de la Industria Química Española (FEIQUE) y Francisco Guillermo Díaz Baños, Vicerrector de Extensión Universitaria de la Universidad de Murcia.

El Día de la Química 2010 fue el escenario de la entrega de los Premios INNOVA y FUTURA de los Premios SUSCHEM 2010 Jóvenes Investigadores Químicos, del Premio de la Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE) al Reconocimiento Corporativo o Profesional, y del Premio FEIQUE de Investigación y Medalla de Oro de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ).

El Premio FUTURA de los Premios SUSCHEM 2010 Jóvenes Investigadores Químicos al mejor expediente académico de la licenciatura de química o cualquier otra titulación relacionada con la ciencia y la tecnología químicas, fue para Daniel Tordera Salvador, Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia, y cinco veces Premio al Rendimiento Académico por la Facultad de Químicas de Valencia.

El Premio INNOVA al mejor trabajo notificado que haya sido desarrollado en los últimos dos años en una o varias de las áreas relacionadas con la química sostenible, pretende reconocer aquellos trabajos con potencial de mercado a corto y medio plazo desarrollados en aquellas áreas que SUSCHEM España considera serán claves para nuestro futuro. El Premio INNOVA 2010 ha sido concedido a Emilio Palomares Gil, Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Politécnica de Valencia, por su trabajo sobre complejos de rutenio y su aplicación en dispositivos fotovoltaicos moleculares. Desde 2006, Palomares Gil es miembro del Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), donde actualmente dirige un grupo de investigación centrado en las propiedades optoelectrónicas de diferentes dispositivos moleculares (fotovoltaicos, emisores de luz y sondas moleculares).

El Premio ANQUE 2010 al reconocimiento corporativo y profesional ha sido concedido en esta ocasión a Valentín González por su labor como director desde 2003 de *Química e Industria*, la revista de la ANQUE y del Consejo General de Colegios Oficiales de Químicos.

Antonio Echavarren, *Group Leader* del ICIQ en Tarragona desde marzo de 2004, recibió también la distinción como Premio FEIQUE de Investigación 2010 y Medalla de Oro de la RSEQ en este acto de celebración del Día de la Química. Tal y como expresó el Presidente de la RSEQ, Nazario Martín, “*El Prof. Echavarren es, actualmente, uno de los activos más importantes de la Química española con una magnífica proyección internacional, lo que le sitúa entre los científicos españoles de más prestigio*”. Dentro de las investigaciones de Echavarren destacan especialmente el desarrollo de métodos de síntesis basados en la química de los metales de transición (*An. Quím.* **2010**, 106(2), 145).

Respecto al Año Internacional de la Química, Rosa Capeáns, Directora del Departamento de Cultura Científica e Investigación de la FECYT, expuso durante la clausura que dentro de las actividades e iniciativas que la FECYT lleva a cabo para fomentar la cultura científica, el próximo 2011 incluiría acciones específicas dirigidas a destacar el papel de la química en nuestra sociedad. Para consultar estas acciones específicas, así como información adicional relacionada con la celebración del Día de la Química, se puede acceder a la web del Foro Química y Sociedad: www.quimicaysociedad.org.

Fuente original: **Concepció Roca**
Asesora de Desarrollo de Proyectos
Foro Permanente Química y Sociedad



Participantes en la 8ª edición del Día de la Química.



El Presidente de la RSEQ, Nazario Martín, hace entrega al Prof. Antonio Echavarren de la Medalla de Oro de la RSEQ y Premio FEIQUE de Investigación 2010.

Reconocimientos otorgados a la labor investigadora de socios de la RSEQ

La RSEQ quiere transmitir desde estas páginas sus más sinceras felicitaciones a los galardonados por las prestigiosas distinciones enumeradas a continuación, que sin duda alguna demuestran el buen hacer de los químicos de esta sociedad.

Avelino Corma, Premio Rhodia Pierre-Gilles de Gennes 2010 de Ciencia e Industria



Avelino Corma

El investigador del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Avelino Corma, ha sido galardonado con el Premio Rhodia Pierre-Gilles de Gennes 2010 de Ciencia e Industria. El jurado del premio, dotado con 200.000 euros, ha destacado la “inmensa contribución” de Corma en el campo de la catálisis, aplicada a la síntesis química, el refinamiento del petróleo, los recursos energéticos renovables y la protección del medio ambiente. El premio fue creado en 2008 por el grupo empresarial químico internacional Rhodia.

La investigación que dirige el Prof. Corma en el Instituto de Tecnología Química (centro mixto del CSIC y la Universidad Politécnica de Valencia), desarrolla catalizadores para procesos intermedios de química fina, moléculas y productos para la producción de fármacos y para las industrias de los perfumes y la alimentación. Asimismo, el científico del CSIC trabaja en la transformación de biomasa en energía e investiga aplicaciones para células fotovoltaicas, almacenamiento de hidrógeno y pilas de combustible.

Corma, es en la actualidad el científico español más citado en la literatura científica internacional y uno de los 60 químicos más citados del mundo. Entre sus más de 700 publicaciones en revistas científicas, se encuentran diversos trabajos en *Science* o *Nature*. Asimismo, el investigador del CSIC tiene más de 150 patentes internacionales, de las que más de 25 han sido licenciadas a empresas nacionales e internacionales y otras 11 son de aplicación industrial.

Este galardón se suma a otros premios, nacionales e internacionales, que Corma ha acumulado a lo largo de su carrera: el Premio Nacional de Tecnología Leonardo Torres Quevedo, el Premio Jaume I de Nuevas Tecnologías, el Premio Nacional de Ciencia y Tecnología de México, la Medalla de Oro de la RSEQ, el Premio DuPont en Ciencias Materiales, el Premio Houdry de la Sociedad Norteamericana de Catálisis, el Premio Gabor A. Somorjai por la Investigación Creativa en la Catálisis, el Premio Boudart en Catálisis Avanzada y el Premio de Investigación Humboldt.

Fuente original: **Departamento de comunicación del CSIC**

Carmen Nájera, Premio Franco-Español 2010



Carmen Nájera

La Profesora Carmen Nájera ha recibido el “Premio Franco-Español 2010” que otorga cada dos años la Sociedad Francesa de Química como reconocimiento a su trayectoria dentro del campo de la síntesis orgánica y a su labor de colaboración con distintos centros y grupos de investigación en Francia. Carmen Nájera nació en Nájera, La Rioja, en 1951. Estudió Ciencias Químicas en la Universidad de Zaragoza y se licenció en el año 1973. La tesis doctoral la llevó a cabo en la Universidad de Oviedo bajo la dirección de J. Barluenga y M. Yus, obteniendo el grado de doctor en 1979. Tras varias estancias posdoctorales, en 1985 fue promovida a Prof. Titular en la Universidad de Oviedo y en 1988 se trasladó a la Universidad de Alicante donde fue promovida a Catedrática de Universidad en 1993. En la actualidad es Directora del Departamento de Química Orgánica de la citada Universidad, cargo que viene ocupando desde el año 2002. Ha sido Profesora visitante en varios centros de investigación de prestigio internacional y es coautora de más de 250 publicaciones, 18 capítulos de libros, 4 patentes, 30 revisiones, además de haber dirigido 30 tesis doctorales. Su posición es la 420 en el ranking de los químicos mundiales más citados en los últimos 10 años según el ISI Web of Knowledge. Ha impartido más de 100 conferencias invitadas en congresos e instituciones tanto nacionales como extranjeros. Pertenece al Consejo Asesor de diferentes revistas internacionales como: *Synthesis*, *Synlett*, *European Journal of Organic Chemistry* y *Letters in Organic Chemistry*. Ha recibido también el premio de Química Orgánica Janssen-Cilag 2006 de la RSEQ, la 2006 Rosalind Franklin *International Lectureship* de la Real Sociedad Inglesa. Es co-fundadora de la empresa MEDALCHEMY, S. L. dedicada a la síntesis de productos farmacéuticos. Sus contribuciones científicas se centran en química orgánica sintética tales como química de sulfonas, reactivos de acoplamiento peptídico y síntesis asimétrica de aminoácidos. En la última década se ha centrado en el campo de la catálisis. Por un lado en el uso de paladiociclos como precursores de nanopartículas de paladio y también complejos de piridina con cloruro de paladio, en reacciones de acoplamiento tipo Heck, Suzuki, Stille, Hiyama, Sonogashira y Glaser. En el campo de la catálisis asimétrica ha trabajado con complejos quirales de aluminio para la síntesis de cianohidrinás, también con catalizadores de plata y oro en reacciones de cicloadición 1,3-dipolares de iluros de azometino para la síntesis de prolinamidas con actividad antiviral del virus de la hepatitis C, uno de cuyos procesos ha sido patentado. Dentro del campo de la organocatálisis asimétrica ha desarrollado nuevos catalizadores derivados de alcaloides de *Cinchona* para llevar a cabo reacciones de alquilación, cianación y tipo Michael.

Remitido por: **Francisco Foubelo**
Departamento de Química Orgánica. Universidad de Alicante

Miguel Ángel Miranda, Premio Förster 2010



Miguel Ángel Miranda

El Prof. Miguel A. Miranda, catedrático de Química Orgánica de la Universidad Politécnica de Valencia (Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC/Departamento de Química), ha sido recientemente galardonado con el premio Förster, otorgado conjuntamente por la Sociedad Alemana de Química y la Sociedad Bunsen de Química Física. La entrega del premio tuvo lugar en Erlangen el pasado 28 de septiembre de 2010, durante la celebración del congreso del Grupo Especializado de Fotoquímica de la Sociedad Alemana de Química. En dicho acto, el Profesor Miranda impartió una conferencia plenaria con motivo del centenario del nacimiento del Profesor Theodor Förster. Tras el congreso, impartió una serie de conferencias invitadas en las siguientes universidades: Técnica de Munich, Colonia, Siegen, Bielefeld, Bremen y Halle. Con anterioridad a este premio, el Profesor Miranda había recibido el premio Honda-Fujishima de la Sociedad Fotoquímica Japonesa (2007) y el premio Janssen-Cilag de Química Orgánica de la Real Sociedad Española de Química (2008).

Remitido por: **M. Consuelo Jiménez Molero**
Departamento de Química. Universidad Politécnica de Valencia

Leticia González, Dirac Medal 2011



Leticia González

Leticia González, Catedrática de Química Física y Química Teórica en la Universidad de Jena (Alemania), ha sido galardonada por la *World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC)* con la Dirac Medal. Esta distinción constituye el premio, de mayor prestigio a nivel mundial en el campo de la Química Teórica y Computacional, que se otorga a investigadores de menos de 40 años. Este galardón viene a reconocer las extraordinarias contribuciones que en el campo de la fotoquímica, control de reacciones y máquinas moleculares ha publicado en las revistas más prestigiosas. La Profesora González se licenció en 1994 en la Universidad Autónoma de Madrid. En 1995 obtuvo su MSc en química, como estudiante Erasmus, en el King's College de Londres, bajo la supervisión del Prof. Michael A. Robb. Realizó su Tesis Doctoral en la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la dirección de la Prof. Otilia Mó, doctorándose en 1998, con Premio Extraordinario. El mismo año recibiría el *Alexander Von Humboldt Award* del Institut für Chemie de la Freie Universität de Berlín, incorporándose al grupo del Prof. Jörn Manz. En esta misma Universidad sería *Assistant Professor* hasta el año 2005, obtendría su Habilitación en Química Teórica en el año 2004, y en febrero de 2007 sería nombrada *Heisenberg Fellow*. Desde septiembre de 2007 es Catedrática del Institut für Physikalische Chemie de la Friedrich-Schiller-Universität de Jena, y desde el 29 de Mayo de 2009, madre de una preciosa Laura. Es de par-

ticular relevancia indicar en esta reseña, que Leticia González fue galardonada por la RSEQ con el premio Sigma-Aldrich para investigadores jóvenes en el área de Química Física, en el año 2005. A pesar de su juventud ha publicado más de un centenar de artículos científicos y once capítulos de libros, así como, al menos, cinco artículos de divulgación. Ha sido Profesora Visitante en Universidades de EE.UU. y de España. Es importante igualmente destacar, que mantiene una estrecha colaboración con diversos grupos españoles, y ha acogido en su grupo a un buen número de postdocs españoles y de otras nacionalidades, algunos de los cuales se han reincorporado al sistema de investigación español a través de los programas desarrollados al efecto por el Ministerio de Ciencia e Innovación. A todas estas cualidades la Prof. González une la de ser una magnífica conferenciante y excelente comunicadora. Es un particular placer para el que firma esta reseña enviarle desde estas páginas su felicitación sincera, a la que está seguro se une la de la comunidad química española.

Remitido por: **Manuel Yáñez**
Departamento de Química. Universidad Autónoma de Madrid

Emilio M. Pérez, Premio Joven UCM 2010 en Ciencia y Tecnología



Emilio M. Pérez

El pasado jueves 25 de noviembre, el vicerrector de Cultura y Deporte de la Universidad Complutense, Juan Manuel Álvarez Junco, hizo entrega de los Premios Joven 2010 convocados por la Fundación General de la UCM. El Premio Joven es un certamen de ámbito nacional, y dirigido a personas que tengan entre 18 y 35 años con el objetivo de promover la investigación, la creatividad, la solidaridad, el respeto por el entorno medioambiental, el conocimiento, la cultura y la acción social. Su dotación económica es de 84.000 euros (12.000 euros por modalidad).

En esta ocasión, el galardonado con el Premio Joven en Ciencia y Tecnología ha sido el investigador de IMDEA Nanociencia Emilio M. Pérez, "*por su contribución al estudio de materiales moleculares, en particular, a las células fotovoltaicas orgánicas, las cuales permitirán generar energía a partir de los rayos solares con paneles fabricados de un modo más sostenible*".

El Dr. Emilio M. Pérez Álvarez, se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Salamanca en el 2000, y obtuvo el Grado de Licenciatura trabajando en la síntesis de receptores enantioselectivos para derivados de α -aminoácidos, bajo la supervisión del Prof. Joaquín R. Morán en 2001. Llevó a cabo su Tesis Doctoral en la Universidad de Edimburgo, dentro del grupo del Prof. David A. Leigh. Su trabajo de tesis, titulado "*Hydrogenbonded Synthetic Molecular Machines*",

recibió, entre otros, el 1^{er} premio de la *Society of Chemical Industry* a la mejor tesis en Química Orgánica en Escocia y el Norte de Inglaterra, y el 2006 *IUPAC Prize for Young Chemists*, que la distingue como una de las cinco mejores tesis doctorales en Ciencias Químicas a nivel mundial. Desde mayo del 2005, pertenece al grupo de Materiales Moleculares Orgánicos que dirige el Prof. Nazario Martín, en la Universidad Complutense de Madrid, y a su vez forma parte de IMDEA Nanociencia, como investigador Ramón y Cajal. Su trabajo de investigación se centra fundamentalmente en el diseño y síntesis de maquinaria molecular y el autoensamblaje de materiales funcionales mediante fuerzas no covalentes.

La calidad científica de Emilio fue reciente reconocida por nuestra sociedad con la concesión del Premio a Investigadores Noveles de la RSEQ 2009 y con el Premio SUSCHEM Postdoc 2009.

Fuente original: **Gabinete de comunicación de la UCM**

Gustavo Fernández, *Sofja Kovalevskaja Award 2010*



Gustavo Fernández.
Fotografía Humboldt-Foundation/
David Auferhofer

El Dr. Gustavo Fernández Huertas, investigador postdoctoral de la Universidad de Würzburg, ha sido uno de los 18 jóvenes investigadores galardonados con los premios bienales Sofja Kovalevskaja que conceden la Fundación von Humboldt y el Ministerio de Educación Alemán. Dotado con una financiación de 1,65 millones de euros, este premio le permitirá crear su propio grupo de investigación en Alemania a lo largo de los próximos cinco

años. Con una media de edad de alrededor de 33 años, este Premio ofrece financiación a jóvenes investigadores que, avalados por un buen currículum, presenten proyectos innovadores en una etapa inicial de su carrera investigadora. Con este galardón se pretende que los científicos desarrollen su investigación sin restricciones económicas o administrativas, y que asuman la responsabilidad de crear y establecer un grupo en la institución de investigación alemana que elijan.

Gustavo Fernández, nacido en Ávila en 1979, estudió Química en la Universidad Complutense de Madrid, donde también se doctoró en el año 2009, tras defender el trabajo de investigación que llevaba por título “Organización covalente y supramolecular de sistemas electroactivos complementarios basados en [60]fullereno” y dirigido por los Profs. Nazario Martín y Luis Sánchez. En marzo de 2009 el Dr. Fernández Huertas inicio una estancia postdoctoral en el grupo del Prof. Frank Würthner en la Universidad de Würzburg, como becario de la Fundación Humboldt y en enero del próximo año comenzará a formar su propio grupo dentro de esta misma universidad. Su proyecto inicial de investigación se centrará en estudiar los principios de selección que gobiernan la formación de complejos sistemas supramoleculares y el desarrollo de materiales inteligentes con aplicaciones en sensores y biomedicina, entre otras áreas de interés.

A sus 31 años Gustavo tiene un impresionante currículum, como acreditan los premios recibidos en su corta trayectoria investigadora: segundo *European Young Chemist Award 2008* en categoría predoctoral, Premio de Investigación Básica Lilly para alumnos de doctorado 2008, Premio a la mejor Tesis Doctoral en Química de la Sección Territorial de Madrid 2009, Premio SUSCHEM en la modalidad TESIS 2010 y 2010 *IUPAC Prize for Young Chemists*.

Fuente original: **Oficina de prensa Alexander von Humboldt Foundation**

Congresos, Escuelas, Grupos Especializados

XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE), XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química (GE-RSEQ) y Acto de entrega de los premios CIDETEC 2009 (Alcalá de Henares, Madrid, 27/06-02/07/2010)

Entre los días 27 de junio y 2 de julio de 2010 tuvo lugar la celebración del XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química (GE-RSEQ). Dicho evento, patrocinado conjuntamente por la SIBAE y por el GE-RSEQ, se estructuró en simposio que abarcaron los diferentes campos de la Electroquímica teórica y aplicada que se están desarrollando actualmente en Iberoamérica, y los logros y avances que en las mismas se vienen produciendo. La reunión fue organizada por el Profesor Miguel Ángel Esteso Díaz de la Universidad de Alcalá, con el Comité de Honor presidido por S. M. El Rey de España,



De izquierda a derecha: el Dr. Enrique Brillas (ex presidente del Grupo de Electroquímica de la RSEQ en representación de CIDETEC), el Dr. José Solla (en representación del Dr. Francisco José Vidal Iglesias, Premio CIDETEC 2009 en la modalidad de Jóvenes Investigadores en Electroquímica), el Dr. Carlos M. Sánchez Sánchez (Premio CIDETEC 2009 en la modalidad de Jóvenes Investigadores en Electroquímica), y el Presidente del Grupo del Electroquímica de la RSEQ, el Prof. Manuel Blázquez.

Don Juan Carlos I, y constituido por autoridades del Gobierno de España, de las Comunidades Autónoma de Madrid y de Castilla-La Mancha, de la Universidad, de la Ciudad y los presidentes de las Sociedades Científicas participantes.

En el transcurso de la Asamblea General del Grupo se procedió a la entrega de los Premios CIDETEC 2009. En la Asamblea de SIBAE se procedió a la renovación de la Junta de Gobierno. Los resultados de la Reunión fueron excelentes contando con la participación de más de 300 congresistas de los cuales aproximadamente el 50% fueron jóvenes investigadores. La procedencia mayoritaria fue de España y de Brasil, contándose también con un nutrido número de investigadores de Argentina, Colombia, Costa Rica, Chile, México, Portugal, Uruguay y Venezuela, entre otros. Se presentaron dos conferencias plenarias impartidas por los Profesores A. Apelblat y G. Tremilosi, así como seis Conferencias invitadas a cargo de los Profesores H. Fernández, E. Brillas, A. Rodríguez-Pierna, V. Montiel, M.G.S. Ferreira y Carlos F. Zinola. Asimismo se impartió la conferencia del Premio CIDETEC a cargo del Dr. Carlos M. Sánchez Sánchez de la Universidad de Alicante. La mayor parte de las contribuciones científicas se presentaron como comunicaciones orales (ciento setenta y cuatro) y el resto como carteles (ciento sesenta y cinco). Durante el Congreso, como es habitual, se realizó también la presentación y defensa de los trabajos en las modalidades de Diploma de Estudios Avanzados (DEA) y de Proyecto de Tesis del programa de Doctorado Interuniversitario "Electroquímica, Ciencia y Tecnología" con mención de calidad MCD-2004-00142, coordinado por el Profesor Vicente Montiel de la Universidad de Alicante, en el presente curso.

En el acto de bienvenida y a lo largo del Congreso fueron numerosas las referencias al periodo de 20 años desde que se materializase la idea de SIBAE y se celebrase el primer congreso en Tenerife en 1990. El Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química se ha sumado a este evento con su reunión anual para contribuir a realzar el encuentro iberoamericano.

Remitido: **Manuel Blázquez**
Presidente del Grupo del Electroquímica de la RSEQ

III School on Organometallic Chemistry **"Marcial Moreno Mañas" (Oviedo, 5-7/07/2010)**

La semana del 5 al 7 de julio 2010 se celebró la tercera edición de la Escuela de Química Organometálica "Marcial Moreno Mañas" en Oviedo. El evento, organizado en el marco del proyecto Consolider Ingenio 2010 - ORFEO por el grupo de "Compuestos Organometálicos y Catálisis" de la Universidad de Oviedo, ha acogido a más de 160 participantes españoles y extranjeros. Las conferencias impartidas durante este simposio abarcaron diferentes áreas de investigación relacionadas con la Química Organometálica: el estudio cinético y termodinámico de los enlaces metal-carbono (William D. Jones - Universidad de Rochester), el desarrollo de nuevos modos de cooperación metal-ligando en catálisis (David Milstein - Weizmann Institute of Science, Rehovot), la aplicación de complejos en el ámbito bio-médico (Thomas Carell - Universidad de Munich), la determinación de mecanismos de reacción por cálculos DFT (Odile Eisenstein - Universidad de Montpellier II), la importancia de la química organometálica en la industria farmacéu-



W.D. Jones (Conferenciante, izquierda) y M.A. Esteruelas (Coordinador del grupo ORFEO).

tica (Francisco González Bobes - Bristol Myers Squibb, New Brunswick), el desarrollo de nueva metodologías sintéticas promovidas por paladio (Killian Muñiz - Instituto Catalán de Investigación Química), y el uso de carbenos de Fischer en síntesis orgánica (José Barluenga - Universidad de Oviedo). Además de estas conferencias plenarias, el programa de la Escuela se completó con una serie de presentaciones cortas que permitieron a estudiantes de doctorado y jóvenes investigadores dar a conocer sus trabajos.

Estas jornadas científicas finalizaron con una "Espicha", cena tradicional asturiana, donde se pudo celebrar a lo alto la victoria de la "Roja" en semifinal.

Remitido por: **José Gimeno**
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Universidad de Oviedo

XXVIII Reunión del Grupo Especializado de Química **Organometálica de la RSEQ (Punta Umbría,** **Huelva, 07-10/09/2010)**

Durante los días 7-10 de septiembre de 2010 tuvo lugar la celebración de la XXVIII Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica de la RSEQ, en el Hotel Barceló Convention center de Punta Umbría (Huelva), organizado por el Laboratorio de Catálisis Homogénea, del Departamento de Química y Ciencia de los Materiales de la Universidad de Huelva. Durante la misma se acogió a más de 300 asistentes procedentes de más de 40 Universidades Españolas y de distintos Centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, además de un número apreciable de investigadores de otros países.

El Programa Científico estuvo compuesto por 33 conferencias y 210 comunicaciones en forma de cartel. Las seis conferencias plenarias fueron impartidas por los Profesores Bergman (University of California, Berkeley), Brookhart (University of North Carolina, Chapel Hill), Chaudret (CNRS-Toulouse), Perutz (University of York), Coperet (Universite Lyon) y Fornies (Universidad de Zaragoza). A estas conferencias se unió una no menos inmejorable colección de presentaciones, en forma de conferencias invitadas y comunicaciones orales, en su gran mayoría llevadas a cabo por investigadores jóvenes que ya dirigen sus respectivos grupos de investigación. Los contenidos del programa científico han permitido a los asistentes conocer el estado



Algunos de los participantes en la reunión durante la presentación de comunicaciones de tipo cartel.

actual de la Química Organometálica en sus distintas facetas de interés, como la Síntesis y Reactividad, la Catálisis en sus vertientes homogénea y heterogénea o la aplicación en Química de Materiales, entre otras.

Esta edición de la Reunión del GEQO ha contado como novedades, en lo que a su organización se refiere, la extensión a tres días completos, con un horario adecuado que permitió a los asistentes compaginar la asistencia a las sesiones científicas (que sumaron un total de veinte horas) con el disfrute del emplazamiento de la misma.

En el transcurso de la Reunión y durante la asamblea anual del Grupo, se produjo el relevo de la Junta de Gobierno del mismo. Tras ocho años de gestión, Javier Cabeza, de la Universidad de Oviedo, dejó la Presidencia del Grupo. Tras el preceptivo proceso electoral, la nueva Junta de Gobierno está formada por los siguientes miembros: Presidente, Pedro J. Pérez (Universidad de Huelva), Vicepresidenta, Ana C. Albéniz (Universidad de Valladolid), Tesorero, Eduardo Peris (Universidad Jaume I) y Secretaria, Ana Caballero (Universidad de Huelva).

Remitido: **Ana Caballero**

Secretaria del Grupo Especializado de Química Organometálica

35 Reunión Ibérica de Adsorción (Lisboa, Portugal, 8-10/09/10)

La 35 Reunión Ibérica de Adsorción –congreso del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ– se ha celebrado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Lisboa durante los días 8 a 10 de septiembre de 2010. El evento ha reunido a cerca



Participantes en la 35 Reunión Ibérica de Adsorción.

de 100 investigadores de España y Portugal en torno a estudios sobre ciencia y tecnología del fenómeno de adsorción. Los trabajos se distribuyeron en 7 sesiones: i) Adsorción a elevada presión; ii) Adsorción de metales; iii) Preparación y caracterización de adsorbentes; iv) Catálisis heterogénea soportada; v) Adsorción de fármacos y biomoléculas; vi) Fundamentos de adsorción; y, vii) Preparación de materiales de carbono. En total se presentaron 25 comunicaciones orales y 55 en paneles. La primera conferencia plenaria fue impartida por el Dr. Carlos Moreno Castilla de la Universidad de Granada. En ella presentó la importancia de la química superficial de los materiales y sus implicaciones en los procesos de adsorción. La segunda conferencia plenaria corrió a cargo del Dr. Morris de la School of Chemistry de la Universidad de St Andrews. El cual nos habló de la adsorción y almacenamiento de gases de interés médico en sólidos porosos.

El comité científico constituido –igualmente– por investigadores de España y Portugal pertenecientes a la institución universitaria de ambos países y a investigadores del CSIC lo conformaron los doctores: Peter Carrott, Ana Paula Carvalho, José Luis Figueiredo, Julián J. Garrido, José María Guil, Manuel Lemos, José Parra, Joao Pires (presidente del comité organizador), Alirio Rodrigues y Juan Manuel Tascon.

En la Asamblea General del Grupo Especializado de Adsorción, se procedió a la presentación del número cero de la revista del grupo (*Materiales para Adsorción y Catálisis*), ésta nace con la vocación de servir de medio de información y nexo de unión entre los socios del grupo. Igualmente, se procedió a la renovación parcial de la Junta directiva. El Dr. Joao Pires sustituyó a Dr. José Luis Figueiredo como Vicepresidente Portugués del Grupo, además de los nuevos vocales: Dra. María Ángeles Ferro (Universidad de Granada), Dra. Concepción Ovin (INCAR, CSIC), y Dr. Enrique Castellón (Universidad de Málaga).

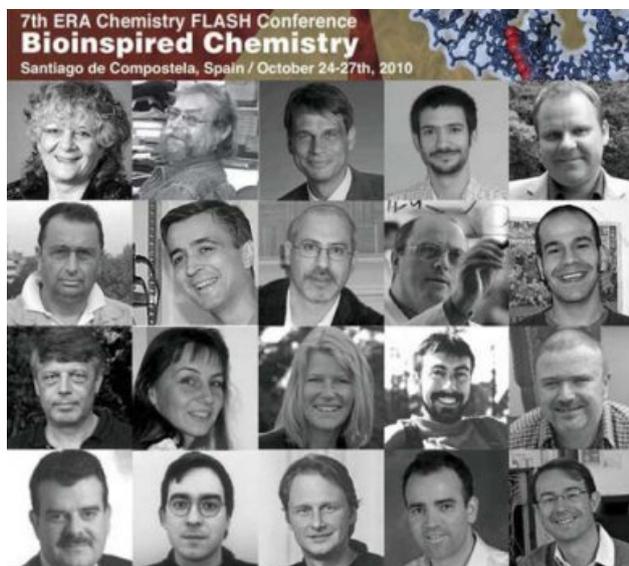
Remitido por: **Julián José Garrido**
Presidente del Grupo de Adsorción

7th Flash Conference on Bioinspired Chemistry (Santiago de Compostela, 24-27/10/2010)

Santiago de Compostela fue la sede de la séptima reunión de la 7th ERA-Chemistry Flash Conference dedicada a la química biológica.

La sección química de la agencia europea de investigación (ERA-Chemistry) organiza regularmente conferencias temáticas. La séptima reunión, dedicada a la química biológica, se celebró en Santiago de Compostela entre los días 24 y 27 de Octubre de 2010 y contó con la presencia de algunos de los principales representantes del área. Entre ellos cabe resaltar la figura de la cristalógrafa Ada E. Yonath (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel), Premio Nobel de Química del año 2009, o quien es considerado por muchos el padre de la nanotecnología, el Prof. Nadrian Seeman (New York University, New York).

De entre los conferenciantes invitados de Alemania, Inglaterra, Suiza, Holanda, Italia, Francia, Bélgica o Italia, destacaron los profesores David Leigh (Edimburgo), Thorfinnur Gunnlaugsson (Dublin), Luigi Fabbri (Pavía), Rein Ulijn (Glasgow), Helma Wennemers (Basel), Gerard Roelfes (Groningen) y el Dr. Emmanuel Lacôte (Paris).



Conferenciantes invitados a la reunión. De izquierda a derecha en la primera fila: Ada Yonath, Nadrian C. Seeman, Ulf Diederichsen, Mathieu Surin, Thorfinnur Gunnlaugsson. Segunda fila: Luigi Fabbrizzi, Amedeo Caffisch, Javier Rojo, Dave Leigh, Emilio M. Pérez. Tercera fila: Jesús Jiménez-Barbero, Annette G. Beck-Sickinger, Helma Wennemers, Alberto Bianco, Ignacio Alfonso. Última fila: Matthias Tacke, Emmanuel Lacôte, Andreas Marx, Rein Ulijn y Gilles Guichard.

En representación española fueron invitados los Dr. Javier Rojo (Grupo Carbohidratos, Instituto de Investigaciones Químicas, CSIC, Universidad de Sevilla); Emilio M. Pérez (IMDEA Nanoscience and Universidad Complutense de Madrid); Ignacio Alfonso (Instituto de Química Avanzada de Cataluña, CSIC) y Jesús Jiménez-Barbero (Chemical & Physical Biology, CIB-CSIC).

La conferencia inaugural, impartida por Ada Yonath, estuvo dedicada a la memoria del Prof. Lucas Hernández (Tamames, Salamanca, 1945), quien falleció el 25 de Julio de 2010 y tuvo una destacada labor dentro de la organización de *ERA-Chemistry* en España.

Remitido por : **Concepción González Bello**
y **Eugenio Vázquez Sentís**
Universidad de Santiago de Compostela

VII Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma-Aldrich (Valencia, 10-12/11/2010)

La Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y Sigma-Aldrich vienen patrocinando desde el año 2004 un Simposio de Investigadores Jóvenes dirigido a investigadoras e investigadores menores de 35 años. Este congreso trata de facilitar la difusión de los resultados de la investigación de las nuevas generaciones de químicos y fomentar el establecimiento de relaciones de cooperación científica entre ellos para contribuir al desarrollo de una investigación científica interdisciplinar en el campo de la química.

El VII Simposio de Investigadores Jóvenes se celebró en el Salón de Actos del Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL) del Parque Científico de la Universidad de Valencia, entre los días 10 y 12 de noviembre de 2010. El número de participantes, procedentes de todas las universidades españolas, CSIC y otros centros de investigación españoles y extranjeros, superó

el centenar. En el Simposio se impartieron 6 conferencias invitadas (30 minutos), presentadas por los investigadores jóvenes premiados por la RSEQ-Sigma Aldrich y SUSCHEM en 2010, 41 comunicaciones orales (20 min.) y 71 carteles. El Comité Científico estuvo constituido por Nazario Martín (Universidad Complutense de Madrid, Presidente de la RSEQ), Jesús Jiménez Barbero (CSIC, Secretario de la RSEQ), Javier Márquez (Sigma-Aldrich), Eugenio Coronado (Universidad de Valencia, Director del ICMOL), Enrique García-España (Universidad de Valencia), Miguel Julve (Universidad de Valencia), Julia Pérez (Universidad de Valencia), José Antonio Real (Universidad de Valencia), Jesús Salgado (Universidad de Valencia) y José Sánchez (Universidad de Valencia). El Comité Organizador compuesto por Begoña Milián (tesorera de JIQ-RSEQ), Teresa Albelda, Alicia Forment y Raquel Galián y el comité Local de la Universidad de Valencia formado por Luciana Carina Schmidt, Juan Aragón, Rubén Costa, Salvador Blasco, Jordi Aguilera, Miriam Parreño, Mónica Giménez y Guillermo Mínguez, revelan una clara apuesta por la química de los jóvenes investigadores del siglo XXI.

La financiación del Simposio corrió a cargo de la RSEQ, Sigma-Aldrich, el Ministerio de Ciencia e Innovación, el Grupo Especializado de Jóvenes Investigadores Químicos (JIQ) y la Universidad de Valencia. También se recibieron generosas aportaciones de la empresa alimentaria Dulcesol y aguas Manatíal de Sant Hilari.

El Simposio rebasó todas las previsiones de participación y mantuvo un elevado nivel científico, tanto en las conferencias invitadas como en las comunicaciones orales y los carteles, presentando los resultados más recientes de la actividad científica desarrollada por los jóvenes investigadores en su Tesis Doctoral, estancias posdoctorales y/o tras su reincorporación a la investigación científica en España.

El VII Simposio de Investigadores Jóvenes se inició la mañana del miércoles 10 de noviembre con la entrega de la documentación en el Hotel NH Center de Valencia. El acto de inauguración del Simposio, presidido por la Prof. Pilar Campins, Decana de la Facultad de Química de Valencia, y por el Prof. Eugenio Coronado, director del ICMOL, tuvo lugar esa misma tarde con la entrega de los Premios de la RSEQ y Sigma-Aldrich para Investigadores Jóvenes del año 2010 a M^a Ángeles Canales (UCM), Rubén Martín (ICIQ), M^a Carmen Ruiz (Universidad de Málaga) y M^a Amor Rodríguez (Universidad de Sevilla, CSIC). Entregaron los premios Jesús Jiménez Barbero, Secretario de la RSEQ y Albert Portolés, Representante de Sigma-Aldrich España. A continuación, Wolfram Waibler realizó una presentación de las actividades de la empresa. Posteriormente comenzaron las actividades científicas del Simposio, con la conferencia invitada a cargo de M^a Ángeles Canales, Premio Investigador Joven de la RSEQ 2010, y 6 comunicaciones orales. El jueves 11 de noviembre se impartieron las conferencias invitadas de Rubén Martín, Premio Investigador Joven de la RSEQ 2010 y David González, Premio SUSCHEM modalidad POSTDOC 2010, y 18 comunicaciones orales. Asimismo, se procedió a la entrega de los premios SUSCHEM 2010 a David González (Universidad Autónoma de Madrid) en la modalidad POSTDOC, María Tomás (Universidad de Oviedo) en la modalidad PREDOC y Gustavo Fernández (Universidad Complutense de Madrid) en la modalidad TESIS. Entregaron



Jóvenes investigadores galardonados con los Premios RSEQ-Sigma-Aldrich 2010, junto con representantes de ambas instituciones.

los premios Juan Luis Delgado (Presidente del grupo especializado JIQ de la RSEQ) Diego Sampedro (Vicepresidente del grupo especializado JIQ de la RSEQ) y Cristina González (Coordinadora de SUSCHEM-España). A continuación, Begoña Milián (tesorera de JIQ-RSEQ) presentó la candidatura para renovación parcial del grupo especializado de Jóvenes Químicos (JIQ). Al final de la jornada se celebró la Junta de Gobierno de JIQ-RSEQ, en la que se renovó parte de la Junta Directiva del Grupo. Al día siguiente, 12 de noviembre, se impartieron las conferencias invitadas de M^a Carmen Ruiz y M^a Amor Rodríguez, Premios Investigador Joven de la RSEQ 2010, y María Tomás, Premio SUSCHEM modalidad



Jóvenes investigadores galardonados con los Premios SUSCHEM 2010 junto con representantes de la RSEQ y SUSCHEM-España.

PREDOC 2010, así como 17 comunicaciones orales repartidas en las sesiones de mañana y tarde. Las sesiones de carteles tuvieron lugar en el recinto exterior del Salón de Actos del ICMOL los días 11 y 12 de noviembre con presencia de los autores responsables durante las pausas para el café que se sirvió a media mañana y media tarde.

Finalizadas las sesiones científicas, el Comité Organizador clausuró el Simposio.

Más información disponible en la página web del Simposio: <http://www.icmol.es/7sij/>

Remitido por : **Begoña Milián Medina**
Vocal del Comité Organizador



Noticias de la European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS)

3^{er} Congreso de Química EuCheMS: *Building on success* (Nürnberg, Alemania, 29/08-02/09/2010)

Más de 2500 químicos de 60 países diferentes se congregaron en Nürnberg (Alemania) del pasado 25 de agosto al 2 de septiembre, para celebrar que la química es una "fuerza creativa" y continuar con el éxito alcanzado en los congresos organizados en Budapest (2006) y Turín (2008).

El congreso, celebrado en el centro de convenciones de Nürnberg, contó con un amplio y ambicioso programa que coordinaron los Profs. François Diederich y Andreas Hirsch. A lo largo del congreso, se impartieron 7 conferencias plenarios, que corrieron a cargo de Barbara Imperiali, Klaus Müllen, Michael Grätzel, Bert Meijer, Hans-Joachim Freund,



El Prof. Klaus Müllen durante la conferencia plenaria que impartió.

Lechoslaw LatosGrazynski, y Joshua Jortner, 180 presentaciones invitadas y 370 comunicaciones orales. En resumen, mas de 180 horas de ciencia y temas relacionados con la misma como la financiación de la investigación, la búsqueda de empleo, la difusión de los resultados de investigación o la ética en la enseñanza de la química.

Durante las sesiones de presentaciones en cartel se mantuvieron animadas discusiones, frente a los más de 1400 carteles presentados, y los jóvenes estuvieron especialmente representados en este congreso con el simposio de los ganadores de los premios *Reaxys* de doctorado, y las sesiones finales de competición por los *European Young Chemist Awards*.

Como en anteriores ocasiones el congreso también contó con una destacable exhibición técnica, que se repartió en 38



Los ganadores de los *European Young Chemist Awards* 2010 junto con los miembros de jurado y representantes de la red de Químicos Jóvenes Europeos.

casetas, dentro de las que estaban representadas las compañías químicas más importantes, diferentes organizaciones europeas y los grupos editoriales más significativos en química.

La parte científica del congreso se complementó con un exquisito programa social, que incluyó un concierto en la iglesia de St. Sebalds, y la fiesta oficial del congreso en el estadio de eventos, en el que se desarrollaron diferentes actividades deportivas que fueron clausuradas con fuegos artificiales.

En la ceremonia de clausura se fallaron los *European Young Chemist Awards* y tras la intervención del presidente de la sociedad alemana de química, Michael Dröschner, el presidente de EuCheMS, Luis Oro, y el presidente del comité organizador del 4th *EuCheMS Chemistry Congress*, agradecieron a los organizadores de este encuentro el excelente trabajo realizado, e invitaron a todos los participantes a asistir al próximo congreso que se celebrará en Praga en el año 2012.

Fuente original: **EuCheMS Newsletter**

Ulrich Schubert Presidente Electro de EuCheMS

En la asamblea general de EuCheMS celebrada el pasado octubre en Bled, Eslovenia, se decidió que Ulrich Schubert será quién asuma la presidencia de EuCheMS el próximo octubre de 2011, a continuación del mandado que ha mantenido Luis Oro desde octubre de 2008 (*An. Quím.* **2008**, 104(4), 325).

Ulrich Schubert fue Vicepresidente de la Gesellschaft Österreichischer Chemiker (Sociedad Austria de Química)



Ulrich Schubert

de 1998 a 2000, y su presidente de 2000 a 2004. Durante este periodo de tiempo ha puesto a punto la celebración de la Semana Austriaca de la Química, y ha sido el representante de la organización nacional adherida a la IUPAC. En los últimos años ha actuado frecuentemente en los paneles de evaluación y revisión de la UE, del *European Research Council*, del programa *ERA Chemistry*, o en diferentes países europeos. En la actualidad es miembro del comité ejecutivo de la Fundación Austriaca para la Ciencia, del Senado de la Sociedad de Investigación Austriaca Christian-Doppler y del Comité de Decisión de la Iniciativa Alemana por la Excelencia.

Ulrich Schubert es Profesor de Química Inorgánica en el Instituto de Química de Materiales de la Universidad Tecnológica de Viena. Su actividad investigadora se centra en el estudio de materiales híbridos orgánico-inorgánico, desde el diseño de precursores a las aplicaciones derivadas de este tipo de sistemas. El Prof. Schubert ha supervisado el trabajo de 75 estudiantes de doctorado de 11 países diferentes, y su trabajo de investigación ha dado lugar a 450 publicaciones científicas. Es además miembro de la Academia Austriaca de Ciencias y de la Academia Alemana Leopoldina. Para más información véase: http://info.tuwien.ac.at/inorganic/staff/pers_schubert_e.php.

Fuente original: **Secretaría de EuCheMS**

Luis Serrano: *In memoriam*



Luis Serrano

El Doctor Luis Serrano Andrés ha muerto repentinamente a los 44 años de edad. Desde 2002 lideraba, junto con la profesora Merchán, el grupo de Química Cuántica del Estado Excitado (QCEXVAL) integrado en la Unidad de Investigación en Química Teórica, primero ad-

crita al Departamento de Química Física y, desde el 2001, al Instituto de Ciencia Molecular de la misma universidad.

Nacido en Baden (Suiza) en 1966, se licenció en química en 1989 y, siendo becario de investigación, obtuvo su doctorado por la Universitat de València en 1994, bajo nuestra dirección. Hizo su estancia postdoctoral en la Universidad de Lund (Suecia) con el Profesor Björn O. Roos. Reincorporado a la Universitat de València, obtuvo un contrato Ramón y Cajal en esta universidad. Ha sido también investigador visitante en Brasil, Suecia y Polonia. Profesor Titular de Universidad desde 2002, recientemente había sido acreditado como Catedrático de Universidad.

En 2001, recibió el Premio de la RSEQ para Investigadores Noveles, así como el Premio para Científicos Prometedores de la Sociedad Internacional para la Química Física Teórica y del *Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée* de París. Era un científico muy reconocido a nivel internacional en los campos de la espectroscopia teórica de moléculas orgánicas y por sus estudios teóricos sobre estados excitados y la fotoquímica de moléculas orgánicas.

Fue autor de más de 130 publicaciones científicas en las revistas especializadas más prestigiosas de Química, publica-

ciones que han recibido globalmente más de 3.700 citas. Entre sus artículos destacan cuatro con más de 280 citas cada uno. Uno de ellos, publicado en el *Journal of Chemical Physics* en el año 1993, en el que se recogen parte de los resultados de su tesis, fue el segundo artículo más citado en Química y el séptimo en el conjunto de Física, Química y Ciencias de la Tierra en el periodo 1993-1997, considerando artículos con participación de científicos adscritos a instituciones españolas. Era invitado habitualmente como conferenciante en los congresos más importantes de su especialidad.

Como persona Luis era realmente excepcional. Su carácter bonachón y alegre, siempre dispuesto a ayudar en todo, con su toque especial de inteligente ironía, le hacía el compañero perfecto. Persona de mente abierta y de un altísimo nivel intelectual, era un excelente conversador, un viajero de curiosidad insaciable, culto hasta la exageración, que enriquecía las conversaciones con sus anécdotas, sus referencias y citas, cuando no con sus experiencias personales.

Como profesor y como conferenciante era capaz de transmitir esta misma experiencia vital, lo que le hacía ser extraordinariamente apreciado por sus estudiantes. Además tenía la virtud de captar el interés de la audiencia desde el primer minuto hasta el final de su discurso.

Para nosotros, especialmente, ha sido un privilegio haber tenido la oportunidad de trabajar con Luis, haber contado con su amistad y haber aprendido juntos tantas cosas. Gracias y hasta siempre, compañero y amigo.

Remitido por: **Manuela Merchán e Ignacio Nebot-Gil**
Instituto de Ciencia Molecular y Departamento de Química Física
Universitat de València

Rafael Suau: *In memoriam*



Rafael Suau

El pasado día 11 de noviembre, falleció nuestro estimado compañero y querido amigo Rafael Suau Suárez, tras luchar con la enfermedad que le tuvo afectado durante los últimos meses y a la que sus amigos tuvimos siempre la esperanza de que lograra vencer.

Rafael Suau estudio Ciencias Químicas y se Doctoró en la Universidad de Santiago de Compostela. Se trasladó a la

Universidad de Western Ontario donde descubrió el campo de la Fotoquímica Orgánica de manos del Prof Paul de Mayo, un aspecto de su posterior trabajo que nunca abandonó y que marcó en gran parte su labor científica. Su carrera como profesor universitario e investigador ha estado ligada a las Universidades de Bilbao, donde fue Profesor Adjunto Interino, la Universidad de Santiago de Compostela, donde fue Profesor Agregado Numerario y desempeñó los cargos de Secretario y Vicedecano de la Facultad de Químicas, y Director del Departamento de Química Orgánica, y finalmente, a la Universidad de Málaga donde se incorporó como Catedrático de Universidad. En esta etapa, ha sido Director de los Departamentos de Química Orgánica, y de Bioquímica, Biología Molecular y Química Orgánica.

Ha sido un reputado investigador en el área de la Química Orgánica, donde destacó en líneas como los Productos Naturales, trabajando en el campo del aislamiento y la síntesis de alcaloides isoquinolínicos, el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas en Fotoquímica Orgánica y el estudio de los aspectos químicos relacionados con las reacciones adversas a medicamentos, en particular a antibióticos betalactámicos. Fruto de su carrera investigadora son los más de 150 artículos publicados, 30 Tesis Doctorales dirigidas, libros, cursos e innumerables conferencias.

Un aspecto muy importante de su carrera ha sido la importancia que le concedió a la realización de Proyectos y la cooperación con Empresa, con las que colaboró en la puesta a punto de nuevas líneas y metodologías en los sectores farmacéuticos y de alimentación. En este último campo, destaca la dirección que ejerció durante nueve años del Programa de Análisis de Vinos, Alcoholes y Derivados (Ministerio de

Agricultura Pesca y Alimentación y Centro de Inspección de Comercio Exterior) logrando que el Laboratorio de la Universidad de Málaga fuera homologado a nivel nacional por Instituto Nacional de Consumo del Ministerio de Sanidad y Consumo, como Laboratorio de Productos de Consumo.

Colaboró con el Plan Nacional de Investigación de forma intensa y continuada, como evaluador de proyectos, así como otras Agencias de Evaluación de diferentes Comunidades Autónomas y extranjeras, y fue Presidente del Comité de Química de la CNEAI.

Desde el año 1975, fue un miembro activo de nuestra RSEQ, donde ejerció los cargos de Vicepresidente y Presidente del Grupo Especializado de Fotoquímica y de Presidente del Grupo Especializado de Química Orgánica, cargo del que cesó el pasado mes de junio.

En su despacho es fácil hacer una semblanza del desarrollo de la Química Orgánica en nuestro país en las últimas décadas, simplemente visionando los más de 250 ejemplares de Tesis Doctorales en los que participó como miembro de los correspondientes tribunales y a los que fue invitado por parte de las correspondientes Universidades. Valga esto como muestra de la consideración científica y personal de la que Rafael disfrutaba entre los miembros de nuestra comunidad.

Pero Rafael además era docente, y a esa faceta de su trabajo en la Universidad él le dedicaba una gran parte de su atención y preocupación. La entrega que Rafael ponía en la preparación e impartición de las clases provocaba que muchos de sus alumnos destacaran lo apasionado que era Rafael en la transmisión del conocimiento, lo cual también redundaba en la rigurosidad con que tutelaba las asignaturas.

Rafael fue un excelente docente e investigador, pero además fue una persona entregada y abierta a la colaboración con otras personas y entidades. Estaba siempre dispuesto a ayudar, más allá de las obligaciones profesionales, y a participar en las iniciativas tanto profesionales como privadas que redundaran en beneficio de la investigación, la docencia y, en general, de la sociedad.

Rafael puede descansar en paz, en la certidumbre de que su labor, su dedicación y su magisterio han dado el fruto de una trayectoria vital que trascenderá en las actuales y futuras generaciones de profesionales de la química.

Remitido por: **Departamento de Química Orgánica-UMA**
Sección Territorial de Málaga-RSEQ

EICC-1

First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference

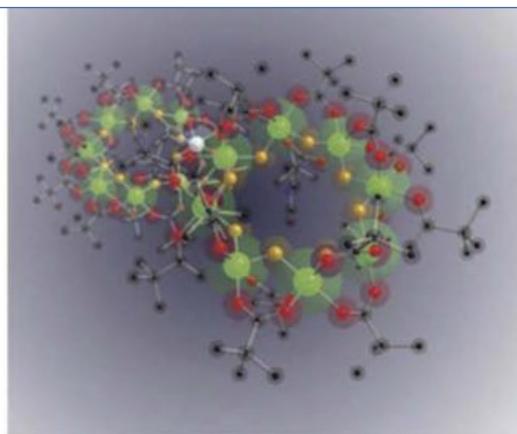
11 - 14 April 2011

University of Manchester, UK

RSC | Advancing the
Chemical Sciences



www.rsc.org/EICC1





Acciones del Año Internacional de la Química



Año Internacional de la QUÍMICA 2011

Sección especial “Actividades con motivo del Año Internacional de la Química 2011”

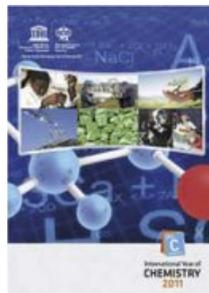
Para dar difusión a las actividades especiales que diferentes organismos o instituciones organicen con motivo del Año Internacional de la Química, en *Anales* se ha creado una nueva sección especial donde se recogerá información sobre las mismas. Las noticias o reseñas se deberán enviar a patricia.yanez@quim.ucm.es. Por motivos de espacio, estarán sujetas a modificación en su extensión si así fuera necesario.

Año Internacional de la Química IYC 2011 – Ceremonia Internacional de Apertura

La ceremonia de apertura del Año Internacional de la Química (*International Year of Chemistry, IYC-2011*) tendrá lugar en París, en las oficinas centrales de la UNESCO, bajo el auspicio de las Naciones Unidas, UNESCO y la IUPAC. El Año Internacional de la Química se presenta como una oportunidad única de promover, celebrar e impulsar el avance de la Química en todos sus aspectos beneficiosos.

Los frutos de esta celebración seguirán haciéndose ver después de que termine el programa de actividades. El año 2011 pretende ser el punto desde el cual los químicos del mundo puedan reorientar diferentes entornos sostenibles en los que todos convivamos. La IUPAC y la UNESCO os animan a trabajar con ilusión para conseguir este importante reto.

Web: <http://www.chemistry2011.org/participate/activities/show?id=1>



Presentación del IYC-2011.



International Union of Pure and Applied Chemistry



UNESCO, Cuarteles generales (París, Francia).



Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

Año Internacional de la Química IYC 2011 – Ceremonia Internacional de Cierre

El Año Internacional de la Química culminará con un acto de cierre en Bruselas, Bélgica, celebrando el 100 aniversario de la concesión del Premio Nobel a Marie Curie y,

a su vez, el 100 aniversario de uno de los acontecimientos científicos más significativos de todos los tiempos, las conferencias Solvay.



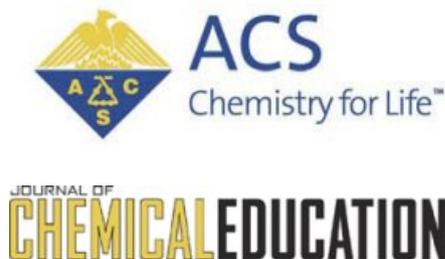
M. Curie

Fotografía de Maria Sklodowska-Curie.



Primera Conferencia Solvay, celebrada en 1911 en el Hotel Metropole (Bruselas).

Journal of Chemical Education con el Año Internacional de la Química

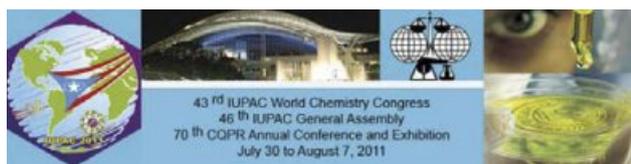


A lo largo de todo el año 2011, cada número de la revista *Journal of Chemical Education* de la American Chemical Society (www.acs.org) incluirá artículos relacionados con

el Año Internacional de la Química, con especial énfasis en recursos y actividades para utilizar por profesores de asignaturas de ciencias de todos los niveles educativos.

La revista *Journal of Chemical Education* proporciona información y material para docentes del ámbito científico, ahora no sólo en papel sino también a través de la página web. Como parte de las celebraciones del Año Internacional de la Química, la revista publicará artículos, editoriales y comentarios acerca de las actividades organizadas, con la finalidad de proporcionar información, ideas y material para mejorar el entendimiento de la ciencia y ayudar a los profesores en la tarea de enseñar y desarrollar el talento de los estudiantes. La revista también está abierta a sugerencias, incluyendo propuestas de manuscritos.

Congreso Mundial de Química de la IUPAC - *Chemistry Bridging Innovation among the Americas and the World*



“*Chemistry Bridging Innovation among the Americas and the World*” es el lema elegido por el Colegio de Químicos de Puerto Rico para albergar el 43 Congreso Mundial de la IUPAC, uno de los acontecimientos clave dentro del Año Internacional de la Química. Los congresos mundiales de la IUPAC se organizan cada dos años y cons-

tituyen una oportunidad para los químicos de todo el mundo de encontrarse y compartir los diversos avances dentro de la Química.

Para esta 43 edición, que tendrá lugar en Puerto Rico, éstos son los conferenciantes plenarios que han confirmado ya su asistencia: Aaron Ciechanover (Premio Nobel de 2004), Richard Ernst (Premio Nobel de 1991), Robert Grubbs (Premio Nobel de 2005), Roald Hoffmann (Premio Nobel de 1981), Mario Molina (Premio Nobel de 1995) y Ada E. Yonath (Premio Nobel de 2009).

Cuándo y dónde: 30 de julio a 7 de agosto de 2011, Puerto Rico.
Web: www.iupac2011.org

Concurso de vídeo y redacción “Un mundo sin polímeros”

¿Has imaginado alguna vez cómo sería el mundo sin polímeros? Los polímeros son moléculas formadas de unidades estructurales que se repiten y presentan multitud de propiedades, además de jugar un papel esencial en la vida diaria. Los polímeros están presentes en biomoléculas como el ADN y las proteínas, y en materiales plásticos y elásticos.

La IUPAC invita a estudiantes de bachillerato a utilizar su imaginación para crear un vídeo o una redacción que recree cómo sería el mundo en ausencia de polímeros. Los tres mejores vídeos/redacciones recibirán un premio de la División de Polímeros de la IUPAC y los autores serán invitados a presentarlos en la 46 Asamblea General en San Juan, Puerto Rico, en 2011.

Los vídeos se deben colgar en YouTube (10 minutos como máximo) y las redacciones se deben enviar (cinco páginas como máximo) a la IUPAC a partir del 1 de noviembre de 2010 hasta el 31 de mayo de 2011. Los ganadores serán notificados antes del 30 de junio de 2011.

Web: <http://www.iupac.org/polyedu/page30/page40/page40.html>

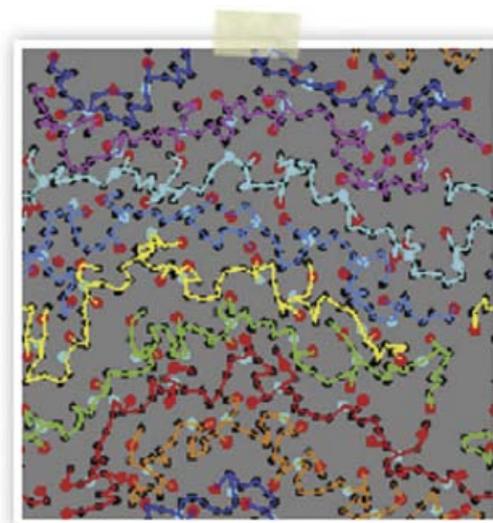


Imagen del Center of Polymer Studies de la Universidad de Boston.

Simpósia internacionales sobre el avance de las ciencias químicas ISACS



Los simposia internacionales sobre el avance de las ciencias químicas (*International Symposia on Advancing the Chemical Sciences*, ISACS) constituyen una serie de nuevos congresos en los que conferenciantes internacionalmente reconocidos discuten de forma global aspectos significativos dentro de las ciencias químicas. También se contemplan los diferentes retos que la

próxima generación de químicos tiene por delante. Se promueve la participación de estudiantes y de químicos jóvenes.

Qué, cuándo y dónde:

- *Challenges in Renewable Energy* (ISACS4) 5-8 Julio, 2011. Boston, EEUU.
- *Challenges in Chemical Biology* (ISACS5) 26-29 Julio, 2011. Manchester, Reino Unido.
- *Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry* (ISACS6) 2-5 Septiembre, 2011. Beijing, China.

Web: <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/ISACS/>

Sello de Correos Conmemorativo del Año Internacional de la Química 2011

Gracias a la iniciativa de la Real Sociedad Española de Química y del Foro Química y Sociedad, la Sociedad Estatal de Correos y Telégrafos, S. A. emitirá un Sello Conmemorativo para celebrar el Año Internacional de la Química 2011 y el centenario de la concesión del Premio Nobel de Química a Maria Skłodowska-Curie. Dicho

timbre se podrá emplear como sello de correos habitual y se espera que su uso contribuya a divulgar ambas celebraciones. Su emisión está prevista que aparezca en febrero de 2011.

Web: www.rseq.es y www.correos.es

II Jornada “Química Sostenible, Empresas Innovadoras y Competitivas”



Para mostrar los nuevos avances que la industria química y la industria farmacéutica han implementado con éxito en las distintas áreas, la Plataforma Española de Química Sostenible, SUSCHEM ESPAÑA, junto con el FORO QUÍMICA Y SOCIEDAD y la escuela de negocios IESE, organiza la 2ª edición de las Jornadas “Química Sostenible, Empresas Innovadoras y Competitivas”.

“Química Sostenible, Empresas Innovadoras y Competitivas” permitirá explorar, a través de casos rea-

les y ejemplos concretos, cómo las industrias Química y Farmacéutica pueden utilizar nuevas soluciones e implementar nuevos procesos para mejorar la rentabilidad aplicando la innovación con criterios de sostenibilidad. “Nuevos Diseños de Plantas, y Reacciones y Procesos” para incrementar la eficiencia y la flexibilidad; “Tecnología de Materiales” para las demandas de la tecnología del mañana; y “Biotecnología Industrial” para la transformación de recursos renovables y la conversión más eficiente de materias primas convencionales, son los tres ejes alrededor de los cuáles gira esta nueva edición.

Cuándo y dónde: 17 y 18 de febrero de 2011, Barcelona, España.

Web: <http://www.suschem-es.org/congresos/quimicasostenible-bcn2011/index.asp>

II Curso de divulgación “Los Avances de la Química y su Impacto en la Sociedad”

La segunda edición del curso divulgativo “Los Avances de la Química y su Impacto en la Sociedad” comenzará el jueves 30 de septiembre de 2010. El curso está organizado por el Instituto de Química Orgánica General (IQOG) y por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), con la colaboración de la Fundación BBVA.

Cuándo y dónde: Curso 2010-11, Madrid, España.

Web: <http://www.losavancesdelaquimica.com/>



Certamen fotográfico FOTCIENCIA

FOTCIENCIA es un certamen de fotografía científica convocado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT) cuyo objetivo es acercar la ciencia y la tecnología a los ciudadanos mediante una visión artística y estética a través de imágenes científicas.

Las imágenes de FOTCIENCIA son un recurso público para la divulgación de la ciencia.

Cuándo y dónde: A lo largo de 2011 se celebrará la novena edición de este certamen.

Web: <http://www.fotciencia.fecyt.es/publico/index.aspx>



Salón Internacional de Química EXPOQUIMIA

Salón internacional de la Química de carácter profesional con periodicidad trienal. La última edición se celebró en 2008, prestando especial atención a la biotecnología y la nanotecnología, técnicas que definen el futuro del sector. La química sostenible ha sido también protagonista.

Cuándo y dónde: 14 al 18 de noviembre de 2011.

Web: www.expoquimia.com



Ciclo de conferencias Todo es Química

El VII Ciclo de Conferencias del Museu de la Tècnica de l'Empordà (MTE) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) está dedicado a la Química, coincidiendo con la conmemoración del Año Internacional de la Química en 2011. Así, desde el mes de septiembre de 2010 al mes de junio de 2011, investigadores del CSIC acercarán mensualmente el conocimiento científico a todos los asistentes a este ciclo que, como en años anteriores, se celebrará en el escenario del Teatre Jardí de Figueres.

Web: www.mte.cat



I Concurso "La Química mejora tu vida". Concurso de carteles para alumnos de Bachillerato

La Real Sociedad Española de Química (RSEQ) con motivo del Año Internacional de la Química (2011) bajo el lema "Química – nuestra vida, nuestro futuro", convoca un Concurso de Carteles en el que podrán participar equipos de alumnos de Bachillerato, bajo la coordinación de un Profesor o Profesores del Seminario de Física y Química de su Centro.

Fecha límite de envío: 30 de abril de 2011.

Web: <http://www.rseq.es>



Nobel de Física 2010: un material bidimensional con propiedades asombrosas

El 5 de octubre de 2010 el profesor Staffan Normark, secretario general de la Real Academia Sueca de Ciencias, anunciaba los nombres de los galardonados con el premio Nobel de Física 2010. Este año comparten premio los científicos de origen ruso Andre Geim y Konstantin Novoselov, profesores ambos en la actualidad de la Universidad de Manchester (Reino Unido), por sus revolucionarios experimentos relativos al aislamiento, identificación y caracterización del material bidimensional de rabiosa actualidad: el grafeno (Figura 1).

Constituido a partir de una única lámina de átomos de carbono empaquetados hexagonalmente, el grafeno representa la unidad estructural elemental del grafito, al estar este último formado por láminas de carbono superpuestas.

En octubre de 2004, utilizando el método propuesto en 1999 por R. Ruoff's y colaboradores para fabricar islas de tamaño micrométrico de varias capas de grafeno y transferirlas sobre superficies planas como la del Si(001), (*Nanotechnology* **1999**, 330, 269–272), Geim y Novoselov consiguen extraer finas láminas de grafito de un cristal del mismo material, e identificar regiones de un solo átomo de espesor (*Science* **2004**, 306, 666–669).

El artículo de Geim y Novoselov supone el germen para un gran número de nuevos trabajos sobre este material y sus propiedades. El grafeno es el primer material bidimensional realmente cristalino, lo que le confiere propiedades especiales y hace que muestre fenómenos físicos no observados antes. Cabe destacar del grafeno su extraordinaria fortaleza mecánica, su flexibilidad y su alta conductividad tanto eléctrica como térmica. A esto hay que añadir que se trata de un material prácticamente transparente que sólo absorbe un 2,3% de la luz.

La combinación de estas propiedades han convertido al grafeno en el material ideal para un sinfín de aplicaciones, entre las que cabe destacar: la fabricación de transistores, pantallas táctiles, células solares, dispositivos electrónicos flexibles, sensores más sensibles o el diseño de nuevos materiales compuestos.



Figura 1. Los profesores Andre Geim y Konstantin Novoselov han sido galardonados con el premio Nobel de Física 2010 por sus revolucionarios experimentos relativos al material bidimensional grafeno.

Reciclaje de cigarrillos contra la corrosión

Un equipo de científicos de las Universidades chinas de Xi'an Jiaotong y Xi'an Shiyu y del centro de investigación chino *Tubular Goods*, han dado con una posible solución para hacer frente a la contaminación producida por los más de

4,5 trillones de colillas de cigarrillos que se desechan al medioambiente a lo largo de un año y cuyos componentes han demostrado ser muy tóxicos para peces, tanto de agua dulce como de agua salada (*Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 3986–3991).

Su propuesta está basada en el reciclado de estas colillas cuyos extractos parecen tener propiedades inhibitorias de la corrosión en aceros N80, según demuestran los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas y experimentos de pérdida de masa. Estos extractos, compuestos fundamentalmente a partir de derivados nicotínicos, antraquinónicos y β -caroténicos (Figura 2) y detectados mediante un sistema combinado de cromatografía líquida y espectrometría de masas, se adsorberían sobre la superficie metálica formando una película protectora, evitando así la corrosión del metal con una eficiencia de hasta el 95%.

Este hallazgo no sólo constituye una importante noticia para las industrias petroleras que conseguirían reducir considerablemente el coste que supone el mantenimiento de sus sistemas de conducción de gas natural y aceite, sino que supone una ingeniosa iniciativa para afrontar este problema medioambiental.

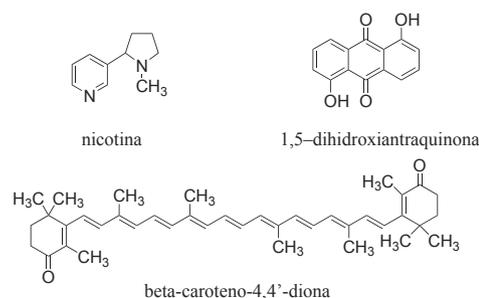


Figura 2. A partir de extractos de colillas de cigarrillos, ricos en derivados nicotínicos, antraquinónicos y β -caroténicos, científicos chinos diseñan un tratamiento para inhibir la corrosión de aceros y otros materiales metálicos.

Aislado el primer complejo con enlace triple B≡O

Inspirados por cálculos teóricos que predicen que el anión BO^- , isoelectrónico con el CO , se podría comportar como un importante ligando σ dador –pero como débil aceptor π – y, en la síntesis de complejos del tipo $[\text{L}_n\text{M}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{R}]$, que ponen de manifiesto el efecto estabilizador que ejercen fragmentos de metales de transición sobre centros de baja coordinación de boro, investigadores alemanes de la Universidad Julius-Maximilians en Wuzburg han presentado la síntesis del primer complejo de boro estable a la luz, a elevadas temperaturas y a la oligomerización característica de enlaces triples $\text{B}\equiv\text{O}$ (*Science* **2010**, 328, 345–347).

Utilizando como reactivos disoluciones de $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ y $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (Cy=ciclohexil) en tolueno y a temperatura ambiente, los autores advierten la formación en una primera etapa del compuesto *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Br Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{OSiMe}_3\}]$. A continuación y tras la pérdida del fragmento BrSiMe_3 , los autores aíslan un segundo complejo que caracterizan como *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Br Pt}(\text{BO})]$, (Figura 3).

Para profundizar en la naturaleza del enlace B–O, los autores recurren a cálculos teóricos DFT que predicen frecuencias de vibración B–O del orden de 1886–1828 cm^{-1} , en buen acuerdo con el espectro de IR experimental. Asimismo, el análisis de los orbitales moleculares del complejo revela la existencia de dos enlaces de tipo π entre el B y el O.

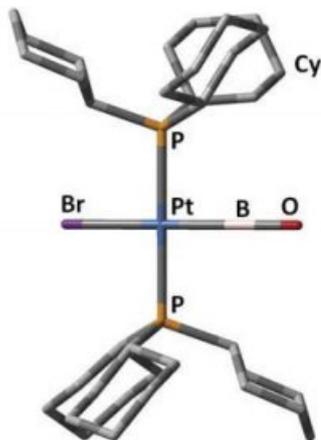


Figura 3. A partir de la reacción de $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ y $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (Cy=ciclohexil) en tolueno a temperatura ambiente, se consigue la síntesis del complejo tricoordinado de boro *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{BO})$ que presenta un enlace triple $\text{B}\equiv\text{O}$.

Nuevo giro a la química de los compuestos orgánicos de silicio

Científicos del Institut für Anorganische Chemie de la Universidad de Bonn (Alemania) han dado respuesta a uno de los principales retos aún pendientes en la química de los compuestos orgánicos de silicio aislando por primera vez un complejo que presenta un enlace triple entre un átomo de silicio y un metal de transición (MT), (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296–3300).

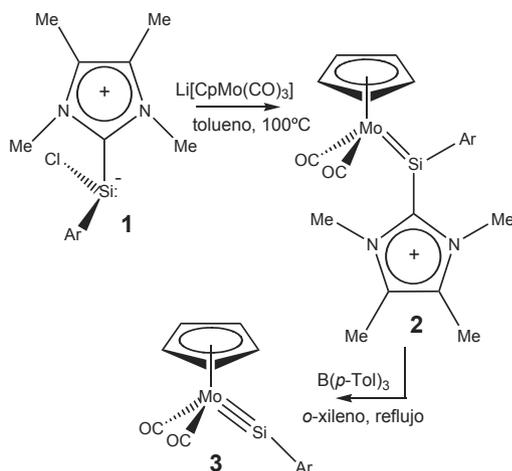


Figura 4. Utilizando como precursor un cloruro de silicio(II), estabilizado mediante un ligando carbénico, científicos de la Universidad de Bonn consiguen sintetizar y aislar el primer complejo con un enlace triple $\text{Si}\equiv\text{Mo}$.

Hasta el momento, procedimientos como la reacción de metalatos carbonílicos, complejos de dinitrógeno o fosfanos de wolframio o molibdeno con haluros orgánicos de elementos del grupo 14(II), comúnmente empleados para la síntesis de complejos con enlaces $\text{Ge}\equiv\text{MT}$, $\text{Sn}\equiv\text{MT}$, $\text{Pb}\equiv\text{MT}$, no habían podido ser extendidos a la síntesis de compuestos con enlace triple silicio-MT debido a la falta de haluros de Si(II) adecuados para llevar a cabo este proceso.

Este inconveniente, sin embargo, parece superarse mediante la utilización de un ligando carbénico *N*-heterocíclico, capaz de conferir estabilidad a cloruros de Si(II) arílicos (compuesto **1**, Figura 4). Así a partir del calentamiento a 100 °C del cloruro **1** en presencia de $\text{Li}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$, los autores detectan la formación del intermedio estable **2** con enlace doble $\text{Mo}=\text{Si}$. Posteriormente, la reacción de **2** con un equivalente del triarilborano $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})_3$ en reflujo de *o*-xileno conduce selectivamente al complejo **3**, $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si-R}]$, caracterizado por un enlace triple $\text{Si}\equiv\text{Mo}$.

Monocristales de iridio muy selectivos

Debido a la dificultad que supone mantener el carácter cristalino tras la reorganización de un conjunto de átomos en el estado sólido, las transformaciones de monocristales para generar otros distintos no suelen ser muy frecuentes. A pesar de ello, científicos del Departamento de Química de la Universidad de Carolina del Norte en Chapel Hill han observado el desplazamiento de N_2 en el complejo plano cuadrado de la Figura 5, $\text{Ir}[\text{N}_2]$, en el que el átomo de iridio se encuentra al mismo tiempo enlazado al ligando electrodeficiente $\text{C}_6\text{H}_3[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_2)_2]$, tras su exposición a ligandos gaseosos de pequeño tamaño tales como CO , NH_3 , C_2H_4 , H_2 u O_2 (*Nature* **2010**, *465*, 598–601).

Los experimentos llevados a cabo por los autores sugieren que el mecanismo de intercambio de ligandos se produce a través del desplazamiento de la molécula de N_2 por parte del nuevo ligando entrante, y no mediante la difusión de las moléculas gaseosas en el cristal una vez rotos los enlaces $\text{Ir}-\text{N}$.

Los autores destacan la actividad catalítica de los monocristales de $\text{Ir}[\text{N}_2]$, $\text{Ir}[\text{H}_2]$, e $\text{Ir}[\text{C}_2\text{H}_4]$ para la hidrogenación de alquenos, nunca antes observada en monocristales

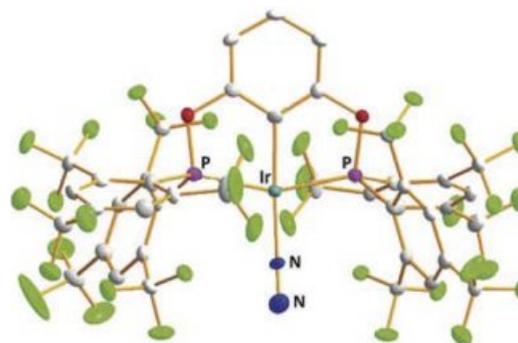


Figura 5. La exposición de los monocristales $\text{Ir}[\text{N}_2]$ a gases como CO , NH_3 , C_2H_4 , H_2 u O_2 conduce al intercambio del ligando N_2 , dando lugar a los nuevos complejos $\text{Ir}[\text{CO}]$, $\text{Ir}[\text{NH}_3]$, $\text{Ir}[\text{C}_2\text{H}_4]$, $\text{Ir}[\text{H}_2]$, e $\text{Ir}[\text{O}_2]$ capaces, algunos de ellos, de catalizar selectivamente la hidrogenación de etileno frente a propileno.

organometálicos. El equipo, asimismo, observa una selectividad de 25:1 para la hidrogenación de etileno *versus* propileno, lo que revela que la reacción de hidrogenación ocurre en el interior del cristal organometálico.

Cables moleculares basados en polioinos metálicos

A través de la combinación de dos centros redox activos terminales y un conector que alterna centros metálicos y fragmentos orgánicos conductores de enlace corto, científicos del Departamento de Inorgánica de la Universidad de Zurich (Suiza) han creado un nuevo cable molecular que media de manera eficiente en la transferencia electrónica entre los dos extremos del conductor, gracias a interacciones tipo d_{π}/p_{π} que permiten al centro metálico participar en la conjugación electrónica (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7584–7585).

Para la síntesis del nuevo cable molecular $[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{W}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{W}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fe}]$, (Figura 6), los autores partieron del complejo $[\text{I}(\text{dppe})_2\text{W}(\text{C}_4)\text{W}(\text{dppe})_2\text{I}]$, **4**, donde $\text{dppe}=1,2$ -bis(difenilfosfino)etano. El tratamiento de **4** con TIOFf y $\text{LiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ conduce a la formación del complejo $(\text{Me}_3\text{SiC}_4)(\text{dppe})_2\text{W}(\text{C}_4)\text{W}(\text{dppe})_2(\text{C}_4\text{SiMe}_3)$. A continuación y una vez eliminados los grupos protectores SiMe_3 los autores proceden a la síntesis de un precursor derivado de estaño de reactividad controlable.

Finalmente y para comprobar las propiedades de transporte electrónico del fragmento $(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{W}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{W}(\text{C}\equiv\text{C})_2$, los autores añadieron dos unidades de hierro a los extremos del conductor, complejo **8**, haciendo reaccionar el derivado de estaño con $\text{Fe}(\text{depe})_2\text{Cl}_2$, donde $\text{depe}=1,2$ -bis(etilfosfino)etano.

Estudios de IR, IR cercano y resonancia paramagnética electrónica revelaron una eficiente comunicación entre los átomos de hierro terminales, lo que convierte a estos oligómeros en excelentes candidatos para desarrollo de nuevos materiales para almacenamiento de datos. La aplicación de un alto voltaje entre dos electrodos conectados a uno de estos cables moleculares conduciría a la oxidación o reducción reversible de los mismos. La forma oxidada del cable podría potencialmente almacenar un bit de información que podría a su vez ser borrado tras la reducción del oligómero.

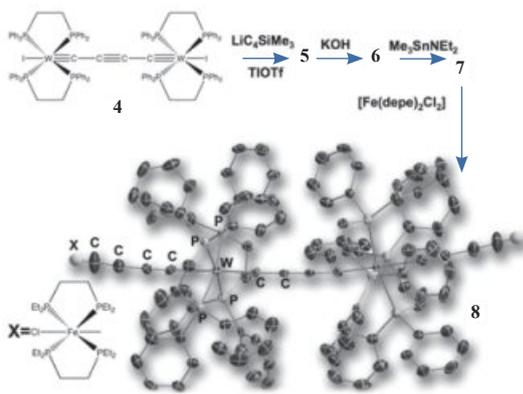


Figura 6. Un nuevo complejo lineal que alterna átomos de wolframio y fragmentos orgánicos $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ ha demostrado mediar de manera eficiente en la conducción de electrones entre dos centros redox terminales de hierro que distan 24 Å.

Distorsiones que alteran los estados de espín

Con el fin de estudiar el efecto en los estados de espín y en la anisotropía magnética que producen aquellas distorsiones geométricas que rompen la simetría en el complejo de cobalto $\text{Co}(\text{tpy-SH})$, donde tpy-SH es 4'-mercapto-2,2':6'2"-terpiridina, un equipo internacional formado por investigadores alemanes, argentinos y estadounidenses ha diseñado un ingenioso dispositivo que permite distorsionar la geometría del complejo, al mismo tiempo que realizan medidas de transporte electrónico para seguir la evolución del espín molecular (*Science* **2010**, *328*, 1370–1373).

El dispositivo consta de un cable de oro suspendido sobre un fino sustrato de Si, sobre el que se encuentran depositadas las moléculas del complejo (Figura 7). Mediante electromigración, los autores insertan el complejo de cobalto en el cable de Au, y a través de la flexión de la lámina de sustrato controlan la distancia entre las puntas de los electrodos de oro, distorsionando asimismo la geometría del complejo.

A partir de la interpretación de medidas de conductancia realizadas para distintos valores de distancia entre las puntas de los electrodos, los autores concluyen que estas distorsiones geométricas inducen cambios en los estados de espín moleculares. Así, en el complejo no distorsionado, en el que el campo de ligando tiene simetría octaédrica, los tres estados triplete se encuentran estrictamente degenerados. Por el contrario, la distorsión axial de la molécula conduce a la estabilización del estado $S_z=0$ con respecto a los estados $S_z=\pm 1$.

Las conclusiones del presente trabajo ponen de manifiesto la posibilidad de controlar los estados de espín moleculares de un determinado sistema sin necesidad de utilizar un campo magnético, hecho que podría tener importantes implicaciones en el campo de la manipulación cuántica y del almacenamiento de información.

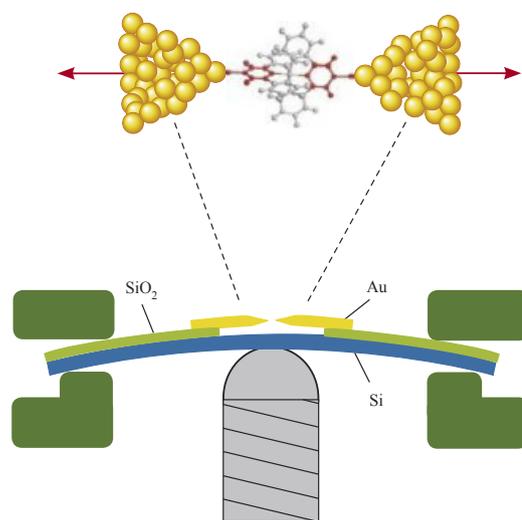


Figura 7. A través de medidas de conductancia eléctrica, un equipo internacional de científicos ha comprobado que la distorsión geométrica de un complejo de cobalto permite manipular sus estados de espín y su anisotropía magnética.

Carbenos a pares

A través de un trabajo conjunto teórico-experimental, científicos de la Universidad de Georgia en Estados Unidos han presentado y caracterizado el primer anión carbénico *N*-heterocíclico, $[\text{:C}\{\text{[N(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{CHCLi(THF)}\}]_n$, que reúne sobre un mismo anillo de imidazol dos centros carbénicos en lugar de uno, como es lo habitual en compuestos de este tipo (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372).

Este nuevo anión involucra dos clases diferentes de centros carbénicos: el primero, de tipo convencional, se encuentra localizado entre los dos átomos de nitrógeno mientras que el segundo, ocupando la posición C4 del anillo, corresponde a un isómero menos estable cinética y energéticamente, y destaca por su fuerte carácter electro-donador. La naturaleza dicarbénica de esta nueva especie se pone de manifiesto a partir de la reacción del anión con ácidos de Lewis del grupo 13 como AlMe_3 o BeEt_3 , al provocar la rotura de los enlaces Li-C4 y la consiguiente unión del ácido de Lewis sobre el C4.

Para la preparación de esta nueva especie los autores hacen reaccionar el ligando *N*-heterocíclico **9**, $\text{:C}\{\text{[N(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{CH}\}_2$, con $n\text{BuLi}$ en hexano a temperatura ambiente (Figura 8). El posterior tratamiento de **10** con Me_3SiCl conduce a la formación del carbeno convencional *N*-heterocíclico trimetilsilil sustituido en posición C4, $\text{:C}\{\text{[N(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{CHC(SiMe}_3)\}$.

Según los autores, este descubrimiento supone una nueva ruta sintética para la funcionalización de carbenos heterocíclicos convencionales en posición C4, facilitando así el diseño de nuevos carbenos con propiedades electrónicas y estéricas específicas.

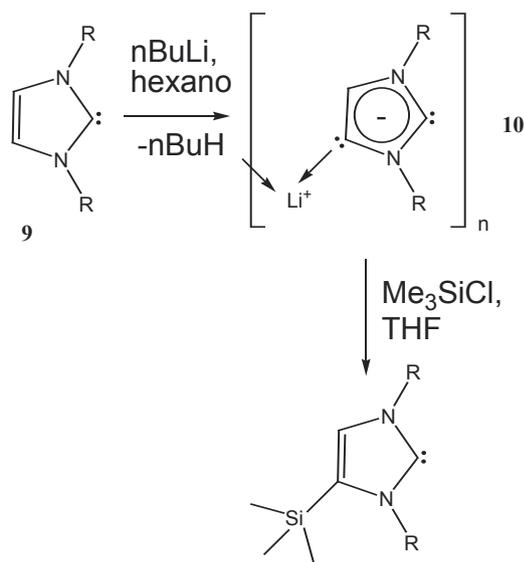


Figura 8. A partir de la litiación de un monocarbeno imidazólico científicos estadounidenses sintetizan el primer anión dicarbénico polimérico, $[\text{:C}\{\text{[N(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{CHCLi(THF)}\}]_n$.

A la captura de CO_2

Científicos de la Universidad de Calgary en Canadá dan un paso más hacia el desarrollo de nuevas estrategias para la captura y almacenamiento de CO_2 de procedencia industrial, al lograr caracterizar a nivel molecular las interacciones de enlace establecidas por las moléculas de contaminante en materiales metal-orgánicos funcionalizados con grupos amino (*Science* **2010**, *330*, 650–653).

Este tipo de materiales representa una alternativa potencial a los métodos actuales al conseguir eludir los inconvenientes inherentes a la utilización de disolventes a base de alcanolaminas como son la naturaleza corrosiva de estas disoluciones, o la alta energía requerida para su regeneración.

Mediante cristalografía de rayos X, los autores localizan dos posible posiciones de enlace para las moléculas de CO_2 por poro, la primera cercana a la amina libre y la segunda junto al grupo oxalato (Figura 9), y detectan interacciones entre moléculas de contaminante próximas. Un análisis en profundidad de la naturaleza de estas interacciones realizado mediante cálculos periódicos de la teoría del funcional de la densidad y simulaciones Monte Carlo gran canónico y de dinámica molecular, revela: (i) que el enlace del CO_2 dentro del poro presenta un carácter dinámico, pudiendo cada molécula saltar entre distintas posiciones de enlace próximas y, (ii) que las energías de enlace se incrementan al aumentar la carga, reflejando efectos de enlace cooperativos que pueden atribuirse a una combinación de interacciones electrostáticas y de dispersión entre moléculas de CO_2 .

A partir de estos datos, los autores atribuyen tan significativa captación de CO_2 por parte de este material a la combinación de un tamaño de poro adecuado, las fuertes interacciones que involucran los grupos amino y al enlace cooperativo registrado entre las moléculas huésped.

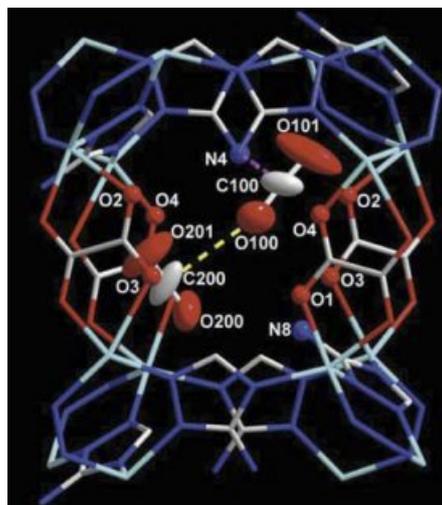


Figura 9. Mediante cristalografía de rayos X y simulaciones teóricas, científicos de la Universidad de Calgary analizan el enlace de moléculas de CO_2 en un material metal-orgánico funcionalizado con aminas, aportando nuevos datos para el diseño de nuevos materiales más eficientes para la captura de CO_2 .

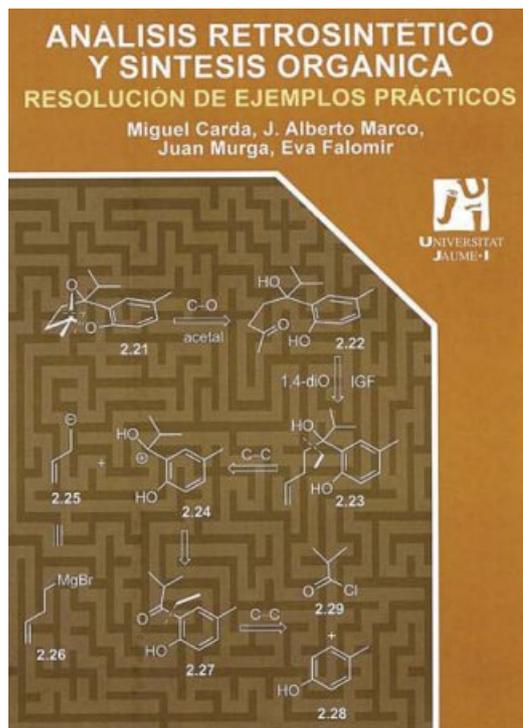
Análisis Retrosintético y Síntesis Orgánica – Resolución de Ejemplos Prácticos

La enseñanza de la Química en España está en pleno cambio para adaptarse a los requisitos del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES). Como todo cambio esto requiere no solo nuevos planes de estudio sino también una mentalidad diferente por parte del profesorado y un material pedagógico renovado. Respecto a los dos primeros aspectos muy poco podemos hacer los docentes. Los planes de estudio ya se han elaborado y la adaptación del profesorado a las nuevas formas de enseñanza está en marcha. La evaluación del éxito de esta adaptación tendrá que esperar unos años. Podemos, sin embargo, producir material pedagógico adecuado al desafío que supone el EEES. En este sentido, se requieren textos que ayuden al alumno a realizar el esfuerzo de autoaprendizaje que exige, como coloquialmente se dice, “Bologna”.

El libro *Análisis Retrosintético y Síntesis Orgánica – Resolución de Ejemplos Prácticos* se ajusta de forma excelente a este nuevo marco de enseñanza en el que nos movemos. Las necesidades y requisitos de los nuevos Grados en Química han relegado a la Síntesis Orgánica a un papel secundario, como materia optativa. Adicionalmente, está materia fundamental en el aprendizaje de la Química se ha enmascarado (como todo buen grupo funcional que se precie en una síntesis compleja) bajo epígrafes un tanto peregrinos como *Retos y Soluciones en Síntesis Orgánica* (UCM-plan de estudios del Grado en Química). Este enmascaramiento debe contribuir en opinión de muchos a que los alumnos elijan esta asignatura “al tener un aspecto más moderno”. Probablemente los defensores de las nuevas terminologías tengan razón, pero la Síntesis Orgánica es Síntesis Orgánica independientemente de como se denomine y requiere para su aprendizaje textos claros, bien definidos y bien estructurados. El libro al que se refiere esta reseña cumple los tres requisitos. Es claro, sus objetivos están bien definidos y la materia está perfectamente estructurada.

El libro se divide en siete capítulos. Cada capítulo comienza con un repaso de contenidos teóricos sobre los problemas que se van a abordar en el mismo. Esta introducción teórica precede a ejemplos prácticos cuidadosamente seleccionados de la literatura química contemporánea. Los autores se han esforzado en ilustrar los distintos capítulos con ejemplos extraídos en su mayor parte de publicaciones de este Siglo. De forma muy atractiva y armonizada se enseñan métodos sintéticos “convencionales” haciendo un énfasis especial en los métodos y procedimientos de la Síntesis Orgánica del Siglo XXI. Así, los métodos de creación de enlaces C–C empleando reacciones radicálicas y complejos de metales de transición coexisten al mismo nivel con los métodos clásicos de síntesis (condensaciones aldólicas, adiciones de Michael, reacciones de Diels-Alder, etc). La coexistencia de métodos “tradicionales” y “modernos” resulta en un texto que tiene un excelente equilibrio para servir como soporte al aprendizaje de la Síntesis Orgánica del siglo XXI.

Aunque cuestionado como herramienta útil en la planificación de una síntesis orgánica, el análisis retrosintético sigue siendo un método excelente para aprender Síntesis Orgánica. Este texto utiliza el análisis retrosintético extensivamente para clarificar el planteamiento de las diversas síntesis



Análisis Retrosintético y Síntesis Orgánica. Resolución de Ejemplos Prácticos

Autores: Miguel Carda, J. Alberto Marco, Juan Murga, Eva Falomir
Publicaciones de la Universidad Jaume I, D.L. 2010.

ISBN: 978-84-8021-759-0

Precio: 24 €

discutidas, lo que facilitará al alumno el aprendizaje de los distintos procedimientos de síntesis. Adicionalmente, y esto es realmente importante, se discuten los mecanismos de las distintas reacciones clave en los distintos métodos sintéticos. El estudio de los mecanismos de las reacciones orgánicas está ausente en los planes de grado. Esto hace que este aspecto del texto sea fundamental, si el alumno debe recibir una sólida formación profesional.

Estéticamente el libro es atractivo, está bien maquetado con figuras cuidadas y escrito de forma concisa y clara. Esto es característico de estos autores que, en los distintos textos que han publicado hasta ahora, se distinguen no solo por la calidad de los mismos sino por el cuidado exquisito en la forma, algo cada vez menos frecuente en los libros contemporáneos.

Un último atractivo del texto *Análisis Retrosintético y Síntesis Orgánica – Resolución de Ejemplos Prácticos* es su precio. Este libro será una herramienta útil como libro de texto adaptado al aprendizaje de la Síntesis Orgánica en los nuevos Grados en Química.

Miguel A. Sierra
Dpto. de Química Orgánica
Facultad de Química
Universidad Complutense



Aula y Laboratorio de Química

- **Álvarez-Serrano, Inmaculada**
Bases y aplicaciones de dispositivos energéticos electroquímicos • 2010, 106(2), 121–128.
- **Arillo, M^a Ángeles**
Véase Álvarez-Serrano, Inmaculada.
- **Calvo Pascual, M^a Araceli**
Utilización de nuevas tecnologías de la información y literatura científica en el estudio de la relación entre la química y las fuentes de energía • 2010, 106(4), 304–311.
- **Gómez, M^a Luz**
Fundamentación y desarrollo de un modelo de aprendizaje integrado de Química e Inglés • 2010, 106(1), 50–57.
- **López, M^a Luisa**
Véase Álvarez-Serrano, Inmaculada.
- **Martín, Patricia**
Véase Álvarez-Serrano, Inmaculada.
- **Martín Sánchez, Manuela**
Corazón oscilante de mercurio • 2010, 106(4), 312–318.
- **Martín Sánchez, M^a Teresa**
Véase Martín Sánchez, Manuela.
- **Martínez Urreaga, Joaquín**
La Química como materia básica de los nuevos Grados de Ingeniería • 2010, 106(3), 223–228.
- **Román Polo, Pascual**
Editorial Tébar edita una nueva versión de la tabla periódica de los elementos • 2010, 106(3), 229–230.
- **Pico, Carlos**
Véase Álvarez-Serrano, Inmaculada.
- **Pinto Cañón, Gabriel**
Véase Martínez Urreaga, Joaquín.
- **Quílez, Juan**
Véase Gómez, M^a Luz.
- **Veiga, M^a Luisa**
Véase Álvarez-Serrano, Inmaculada.

Historia de la Química

- **Barbero, Jesús Jiménez**
¿Adónde fue a parar la vieja revista Anales de Química? • 2010, 106(1), 66–69.
- **De la Roja, José Manuel**
Véase San Andrés, Margarita.
- **Espinete, Pablo**
Véase Barbero, Jesús Jiménez.
- **Fernández, Manuel**
“El babor”. Un análisis de su evolución histórica • 2010, 106(2), 129–136.
- **Martínez Ripoll, Martín**
Cristalografía en España • 2010, 106(4), 319–329.

- **Román Polo, Pascual**
– Cannizzaro: químico, revolucionario y precursor de la tabla periódica • 2010, 106(2), 137–144.
– El sesquicentenario del Primer Congreso Internacional de Químicos • 2010, 106(3), 231–239.
- **San Andrés, Margarita**
Alquimia: Pigmentos y Colorantes Históricos • 2010, 106(1), 58–65.
- **Sancho, Natalia**
Véase San Andrés, Margarita.

Investigación Química

- **Alonso, Isaac**
Véase López, Fernando.
- **Alonso, Mercedes**
Aromaticidad: un concepto histórico con relevancia actual • 2010, 106(3), 173–182.
- **Alvarez, Santiago**
Visionarios, videntes, visualizadores y veedores de moléculas • 2010, 106(1), 37–42.
- **Aragoncillo, Cristina**
Redescubriendo la química de alenos: Aplicación en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular. • 2010, 106(4), 268–276.
- **Berná, José**
Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales: catálisis para enhebrar anillos • 2010, 106(4), 285–292.
- **Cabrera, Silvia**
Profármacos: pasado, presente y futuro • 2010, 106(3), 207–214.
- **De Pascual-Teresa, Beatriz**
Véase Martín-Santamaría, Sonsoles.
- **Díaz Díaz, David**
Hacia la búsqueda de nuevos electrófilos: formamidinas de urea • 2010, 106(2), 104–111.
- **Diez-Torrubia, Alberto**
Véase Cabrera, Silvia.
- **Echavarren, Antonio M.**
El Premio Nobel de Química 2010 a la Química Organometálica del Paladio • 2010, 106(4), 293–295.
- **Elguero, José**
¿Es malo publicar mucho? o el problema de optimizar una función • 2010, 106(2), 112–113.
- **Fairén-Jiménez, David**
Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas • 2010, 106(3), 183–190.
- **Fernández, Israel**
Reacciones diotrópicas: mecanismos y aplicaciones en síntesis • 2010, 106(2), 89–95.

- **Fernández-Ruiz, Ramón**
Fluorescencia de Rayos X por reflexión total (TXRF): Una gran desconocida • **2010**, *106(1)*, 5–12.
- **Finn, M. G.**
Véase Díaz Díaz, David.
- **García, Gonzalo**
Véase Koper, Marc T. M.
- **García Velázquez, Daniel**
Gelificadores multifuncionales de bajo peso molecular. Propiedades y aplicaciones de arquitecturas inteligentes • **2010**, *106(4)*, 257–268.
- **Gómez-Ruiz, Santiago**
Evolución y desarrollo de complejos metálicos con aplicación potencial como agentes antitumorales • **2010**, *106(1)*, 13–21.
- **Gulías, Moisés**
Véase López, Fernando.
- **Herradón, Bernardo**
Véase Alonso, Mercedes.
- **Heuts, Johan P. A.**
Diseño macromolecular por transferencia de cadena • **2010**, *106(1)*, 30–36.
- **Koper, Marc T. M.**
Oxidación de monóxido de carbono sobre electrodos monocristalinos de platino en medio alcalino. Comprendiendo la catálisis en las celdas de combustible de baja temperatura • **2010**, *106(1)*, 22–29.
- **López, Fernando**
Nuevas alternativas para realizar cicloadiciones basadas en la utilización de catalizadores de oro y platino • **2010**, *106(3)*, 191–198.
- **Martín-Santamaría, Sonsoles**
SERMs: un largo camino desde el tamoxifeno hasta las nuevas estrategias para el diseño de fármacos más selectivos • **2010**, *106(3)*, 199–206.
- **Martínez del Pozo, Álvaro**
¿Estaba Christian Anfinsen en lo cierto? • **2010**, *106(2)*, 96–103.
- **Mascareñas, José L.**
Véase López, Fernando.
- **Maslyk, Maciej M.**
Véase Martín-Santamaría, Sonsoles.
- **Melchiorre, Paolo**
Reacciones Dominó Aminocatalíticas: una cascada de posibilidades • **2010**, *106(4)*, 227–284.
- **Munuera, Luis**
Véase Díaz Díaz, David.
- **Muñoz-Bonilla, Alexandra**
Véase Heuts, Johan P. A.
- **Ramos, Ana**
Véase Martín-Santamaría, Sonsoles.
- **Rodríguez, José Juan**
Véase Martín-Santamaría, Sonsoles.
- **Somoza, Álvaro**
Modificaciones Químicas en ARN interferente: De la investigación básica a las aplicaciones terapéuticas • **2010**, *106(3)*, 215–222.
- **Trillo, Beatriz**
Véase López, Fernando.
- **Vera, Silvia**
Véase Melchiorre, Paolo

Química y Medio Ambiente

- **Andreu, Verónica**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Atria, Ana María**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Blanes, Patricia**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Bellú, Sebastián**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Frascaroli, María Inés**
Véase Sala, Luis Federico.
- **García, Silvia Isabel**
Véase Sala, Luis Federico.
- **González, Juan Carlos**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Luque, Rafael**
Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa • **2010**, *106(4)*, 296–303.
- **Mangiameli, Florencia**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Mogetta, María Herminia**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Petelín, Karina**
Véase Vives, Héctor Federico.
- **Sala, Luis Federico**
Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho • **2010**, *106(2)*, 114–120.
- **Salas Peregrin, Juan Manuel**
Véase Sala, Luis Federico.
- **Vives, Ana María**
Véase Vives, Héctor Federico.
- **Vives, Héctor Federico**
Caracterización de metales pesados en sitios de juego infantil • **2010**, *106(1)*, 43–49.
- **Zulaica, Laura**
Véase Vives, Héctor Federico.

SER **PIONERO** ES SER EL PRIMERO EN HACER AQUELLO QUE TODOS HARÁN ALGÚN DÍA.

Desde 2006, 4 millones y medio de clientes del Santander no pagan comisiones de servicio*.

2006

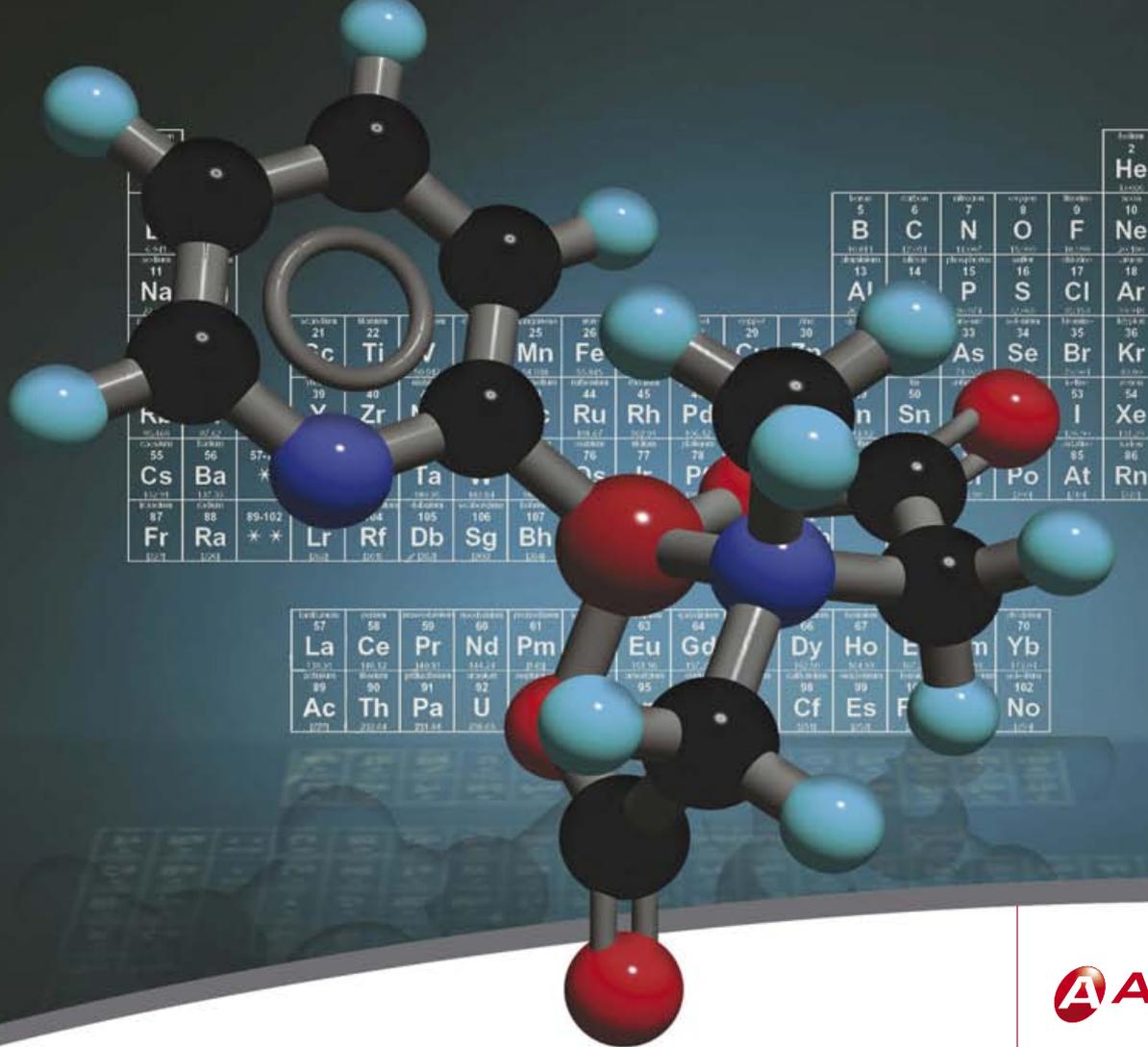
€ COMISIONES
DE SERVICIO*
INDEFINIDAMENTE

Queremos
ser tu banco

 **Santander**

EL VALOR DE LAS IDEAS

bancosantander.es



Advance your chemistry research

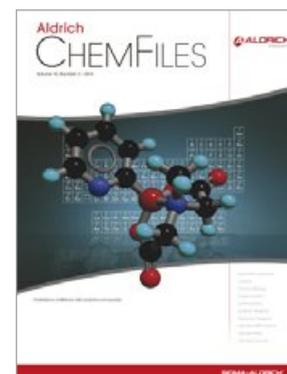
Request Aldrich ChemFiles now!

Aldrich ChemFiles is designed to keep you informed of our new chemistry products that facilitate the latest research methodologies and trends. Our complimentary quarterly publication is written by Aldrich's experts in Product Management, and allows you to implement the latest innovative synthetic strategies by accessing Aldrich Chemistry's wide portfolio of key starting materials and reagents. Aldrich ChemFiles' new format covers the latest information, products and services for:

- Building Blocks
- Synthetic Reagents
- Catalysis and Inorganic Reagents
- Chemical Biology
- Labware
- Asymmetric Synthesis
- Stockroom Reagents
- Organometallic Reagents
- Chemistry Services
- Specialty Synthesis

Each edition highlights useful applications of new Aldrich products, plus links to quickly locate them and related information on our website. Request your free copy today!

Advancing Chemistry – Aldrich ChemFiles.



Aldrich ChemFiles

Visit aldrich.com/chemfiles