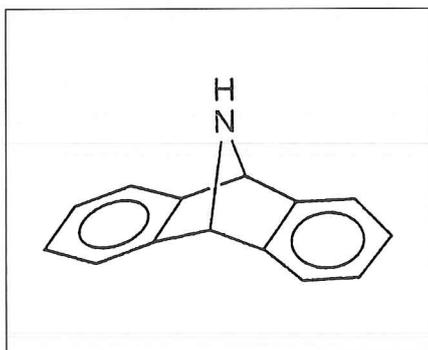


Novedades científicas en Química

SÍNTESIS

Ch. C. Cummins y D. J. Mindiola han utilizado con éxito 7-azadibenzobicyclo[2.2.1]heptano como fuente del anión N^- en lugar de azidas N_3^- . Dado el carácter explosivo de estas últimas y la poca solubilidad de sus sales en disolventes orgánicos, el compuesto bicíclico indicado que pierde fácilmente antraceno para formar el equivalente sintético de N^- es una alternativa muy interesante (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 945).



Fórmula del 7-aza-dibenzobicyclo[2.2.1]heptano.

Científicos chinos han conseguido obtener diamante sintético a partir de tetracloruro de carbono a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en los métodos tradicionales mediante la técnica siguiente: Se hace reaccionar el tetracloruro de carbono con sodio en presencia de un catalizador de níquel-cobalto en un autoclave de acero a 700°C durante 48 horas, en una síntesis que denominan de reducción-pirólisis-catálisis (*Science* **1998**, 281, 246).

La síntesis de colecciones de moléculas basadas en estructuras de azúcares y la identificación de sus propiedades, esencialmente biológicas, ha experimentado en 1998 un desarrollo considerable, siendo objeto de numerosas publicaciones (*J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 1382; *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2802; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7137).

INSTRUMENTACIÓN

Colin Steel and Michael Henchman de la Brandeis University han diseñado un **espectrómetro de masas portátil** en el que los componentes son totalmente visibles y de fácil acceso: el sistema de inyección en la parte izquierda, un masas de cuadrupolo comercial en el centro, y el detector a la derecha. Dicho espectrómetro, de sencilla utilización, está especialmente concebido para su uso por los alumnos en el laboratorio (*J. Chem. Edn.*, **1998**, 75, 1042).

Tradicionalmente los espectrómetros de resonancia magnética nuclear (RMN) han sido de difícil ubicación en los laboratorios, debido a los problemas asociados con campos magnéticos erráticos y al denominado radio de 5 gauss alrededor del instrumento, donde la gente y equipos sensibles al campo están fuera de los límites. Es preciso disponer de un plan de seguridad, y un área restringida a la que a pesar de que los usuarios de RMN están totalmente acostumbrados, significa que los aparatos no pueden estar difundidos en el resto de la organización ni utilizarse cerca de otras técnicas como cromatografía líquida, espectrometría de masas, etc.

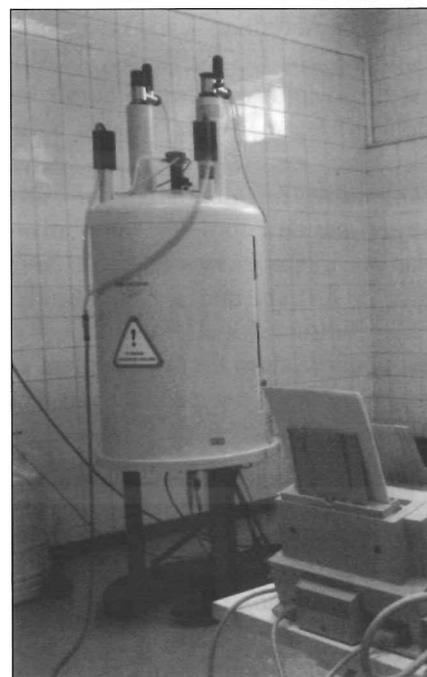
En la actualidad existen imanes, concretamente de 300 MHz, que pueden situarse en cualquier parte ya que el campo magnético es activamente apantallado por bobinas superconductoras enrolladas en dirección opuesta al campo magnético principal. El apantallamiento es tan eficaz que el radio de 5 gauss queda dentro del dewar (de unos 70 cm de diámetro) que rodea al iman.

Ello implica que la percepción de la técnica de RMN va a cambiar haciéndola mucho más accesible y su uso podrá extenderse en los laboratorios como una técnica analítica más (*49th Pittsburgh Conference Exposition on Analytical Chemistry Applied Spectroscopy*, Pittcon **1998**).

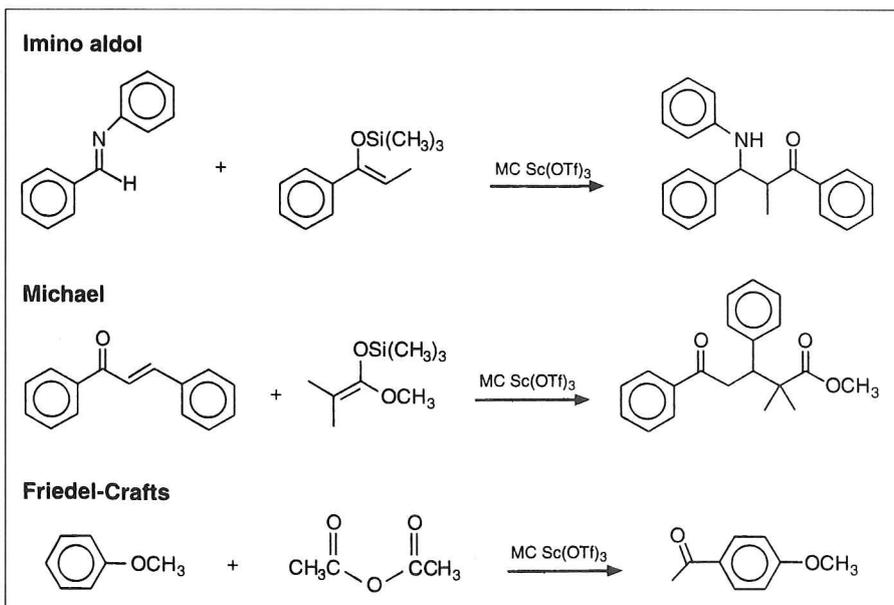
CATÁLISIS

Químicos japoneses han preparado ácidos de Lewis inmovilizados que pueden recuperarse y reutilizarse, siendo además su actividad mucho mayor. Así el trifluorometanosulfonato de escandio (triflato de escandio) $Sc(OTf)_3$ desarrollado por Kobayashi en 1993, se microencapsula (MC) mediante su agitación en forma de polvo finamente pulverizado en una disolución de poliestireno en ciclohexano a 40°C durante una hora, posterior enfriamiento, lavado con acetonitrilo y secado a 50°C. Su utilización en forma de lentejas en reacciones imino aldol, Michael o acilaciones de Friedel-Crafts da muy buenos resultados (*J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2985).

Los investigadores Jones, Tsuji and Davis del California Institute of Technology han desarrollado una técnica para funcionalizar el interior de las zeolitas con grupos orgánicos, añadiendo una pequeña cantidad de (2-fenil)trimetoxisilano a la síntesis gel de la zeolita β . Las funcionalidades orgánicas no deseadas se quitan de la superficie con hidróxido sódico y los grupos orgánicos dentro de la zeolita se tratan con vapor de trióxido de azufre para producir centros de ácido sulfónico (*Nature*, **1998**, 393, 52).



Imán en su dewar.



Esquema de reacciones Imino aldol, Michael, Friedel-Crafts.

ESTRUCTURA, DINÁMICA, CÁLCULOS TEÓRICOS, MODELIZACIÓN

La microscopía de efecto túnel (Scanning Tunnelling Microscopy o STM) ha permitido captar imágenes de moléculas de tipo *propeller* girando a gran velocidad dentro de una estructura supramolecular como un rotor o una rueda, que podrían ser la base de futuros dispositivos mecánicos (*Science*, **1998**, 281, 531).

La molécula es el hexa-*terc*-butyldecacycleno, tres anillos exteriores de naftaleno -cada uno terminado en dos brazos de *terc*-butilo- en disposición helicoidal como las hélices de un avión, unidos a un benceno central. Cuando estas moléculas se depositan en una superficie de cobre son inmovilizadas por interacciones estéricas entre ellas y forman una red supramolecular bidimensional. Sin embargo si el recubrimiento de la superficie es menos completo se produce una distribución desordenada y las imágenes de STM muestran objetos como anillos en los huecos, las formas de tipo donut son imágenes promediadas de las moléculas girando a mayor velocidad que la utilizada para visionar la imagen.

El elevado número de partículas en los núcleos de los átomos de la

última fila de la Tabla Periódica origina que los elementos pesados se comporten diferentemente. En el centro de estos átomos pesados, los protones y los neutrones se distribuyen de modo inusual originando núcleos curiosamente formados y

sorprendentemente estables. A su vez, en el perímetro exterior los electrones se disponen en configuraciones no esperadas originando una química que no sigue patrones establecidos. Recientemente, se han propuesto modelos teóricos que permiten explicar los efectos de la capa nuclear y los electrones super-rápidos y la posible existencia de núcleos transactinidos de números atómicos 113 a 118, estables al menos unas horas a pesar de su deformidad. El reciente descubrimiento de los elementos 110, 111 y 112 apoya esta predicción (*Chem. Eng. News*, **1998**, 76, 48).

MACROMOLÉCULAS

El uso de fluorenil metalocenos como el indicado en el que el ion circonio se encuentra entre dos grupos ciclopentadienilo en una estructura típica de sándwich permite producir un copolímero alternado de propileno y etileno (*Angew. Chem.*, **1998**, 37, 922). De este modo se

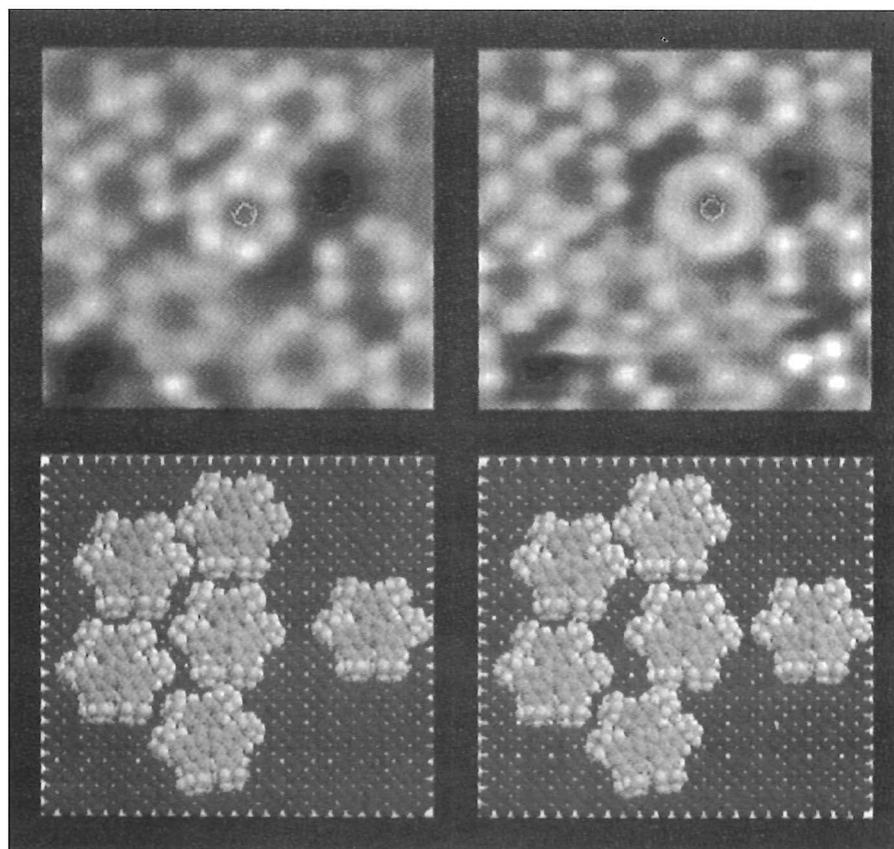
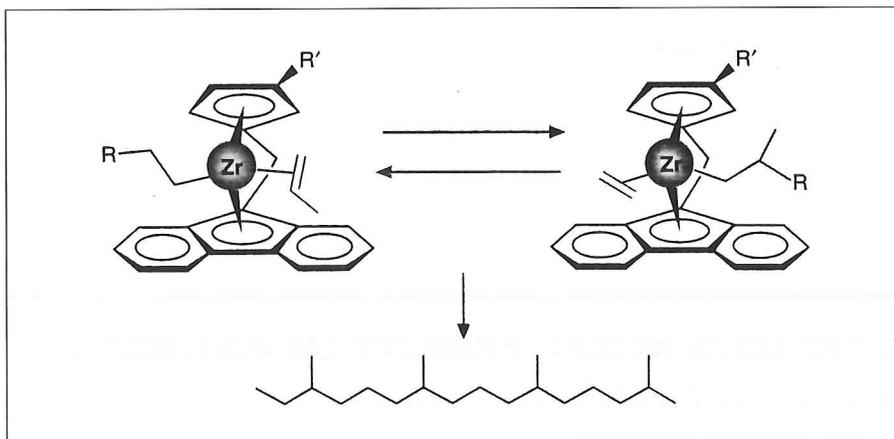


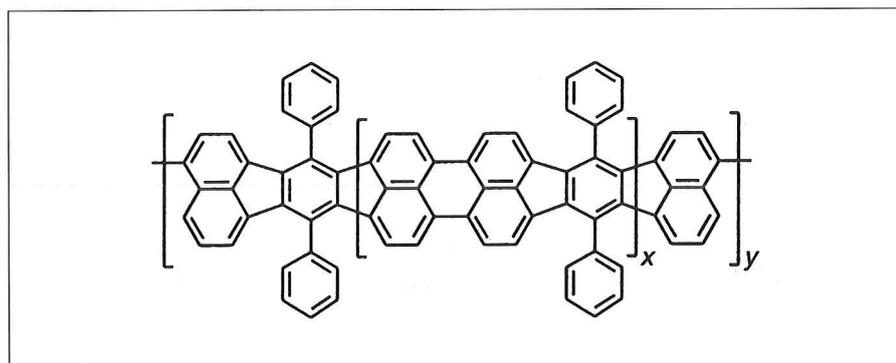
Figura 2. Parte superior: Imágenes STM de la molécula inmóvil a la izquierda y girando a la derecha; Parte inferior: Imágenes de la misma molécula obtenidas mediante simulación en un ordenador.



abre un nuevo camino para el diseño de estructuras poliméricas.

La oxidación electroquímica de un hidrocarburo poliaromático de nueve anillos da lugar a un nuevo tipo de polímero conductor con llamativas propiedades electrocromáticas. En acetonitrilo es gris cuando se oxida y cambia a verde pálido o

naranja cuando se reduce. Los efectos electrocromáticos son estables y reversibles en ausencia de aire y agua incluso después de 30.000 ciclos, lo que convierte a este material en candidato potencialmente útil para dispositivos electrocromáticos o electroluminescentes (*J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2476).



Los copolímeros de poli(fenilquinolina)-NH-CO-poliestireno se organizan en estructuras muy estables de formas tan diversas como cilindros, esferas, discos planos y vesículas tipo donut. El diámetro de dichos agregados puede llegar a ser de 30 μm , es decir mayor que el de una bacteria.

Estos copolímeros solubilizan a los fullerenos encapsulándolos en esferas mediante interacciones *host-guest*. La parte de poli(fenilquinolina) tiene forma de varilla y la de poliestireno de bobina y una probable explicación a este fenómeno es que las varillas prefieren disponerse en paralelo en una capa externa alrededor del poliestireno, lo cual sólo ocurre si la esfera es muy grande. Ello permite su aplicación para

extraer, purificar y procesar fullerenos (*Science*, **1998**, *279*, 1903).

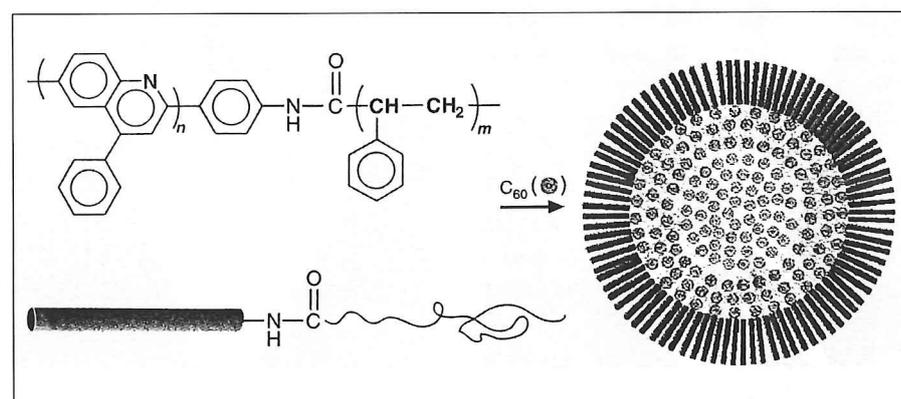
QUÍMICA VERDE

El uso de hongos para la degradación de los residuos de papel, made-

ra y tejidos está siendo de gran utilidad. A título de ejemplo citar los hongos *Ceriporiopsis subvermisporea* capaces de destruir la lignina y celulosa mediante un mecanismo de oxidación de 1-electron (*Appl. Environ. Microbiol.*, **1997**, *63*, 4435).

Th. Wagner y U. Platt han demostrado que la disminución de ozono en la troposfera es mayor cerca del hielo del mar debido al aumento en la misma de la concentración de óxido de bromo, BrO. La producción de BrO se debe al bromo liberado por las sales marinas y no a la degradación de compuestos orgánicos que contienen halógenos tal como se había indicado hasta ahora (*Nature*, **1998**, *395*, 486).

La National Academy of Sciences en Washington ha concedido en Junio de 1998 los "Presidential Green Chemistry Challenge Awards", por hacer química que protege el medio ambiente reduciendo los desechos y conservando los recursos naturales a varios grupos. Uno de ellos ha sido el del profesor B. Trost de la Universidad de Stanford que ha desarrollado el concepto de *economía del átomo*. Según dicho científico para lograr una alta eficiencia sintética no es suficiente centrarse únicamente en la selectividad de las reacciones orgánicas, sino qué debe controlarse el valor económico de los materiales que intervienen. Hasta ahora en investigación básica, el cálculo del rendimiento se ha realizado siempre teniendo en cuenta sólo cuánto producto se forma y no qué cantidad de residuos se generan, con lo cual



muchos procesos químicos consolidados como de alta eficiencia son totalmente antieconómicos.

La reciente creación del instituto virtual "Green Chemistry Institute" <http://www.lanl.gov/Internal/pro->

jects/green, para promocionar Química amiga del medio ambiente, al que es posible adscribirse a través de internet a la siguiente dirección: BREENJ1@westat.com, pretende agrupar el espíritu de colaboración

entre industriales, organismos públicos y académicos en ese sentido.

Rosa M.^a Claramunt Vallespí y

Dionisia Sanz del Castillo

Depto. de Química Orgánica y Biología

SEMBLANZAS DE LOS PREMIOS NOBEL, PRÍNCIPE DE ASTURIAS Y MEDALLAS FIELDS DE 1998

Efecto Hall cuántico fraccionario: un nuevo líquido cuántico

PREMIO NOBEL DE FÍSICA DE 1998

Los físicos norteamericanos ROBERT B. LAUGHLIN y DANIEL C. TSUI y el físico alemán HORST L. STÖRMER, han obtenido el Premio Nobel de Física 1998 por el descubrimiento de una nueva forma de líquido cuántico, cuyas excitaciones poseen carga eléctrica fraccionaria. Este líquido cuántico se obtiene al confinar un gas de electrones en los planos formados por las intercaras de ciertos materiales semiconducto-

res, a los que se somete a intensos campos magnéticos perpendiculares a dichos planos.

Los profesores STÖRMER Y TSUI encontraron, en 1982, la primera manifestación macroscópica de este nuevo estado de la materia al observar un *efecto Hall cuántico fraccionario*, denominado así en contraposición al *efecto Hall cuántico entero*, descubierto en 1980 por Klaus von Klitzing, y por el que obtuvo el premio Nobel de Física en 1985.

La explicación teórica del efecto Hall cuántico fraccionario no tardaría en llegar. En 1983 el Prof. Laughlin propuso una función de onda variacional para los estados de un gas bidimensional de electrones sometido a un campo magnético. El

nuevo estado cuántico correspondería al de un fluido cuyas excitaciones, cuasielectrones y cuasiagujeros, poseerían carga eléctrica fraccionaria. La comprobación experimental de la fragmentación de la carga eléctrica en este efecto ha sido realizada por diferentes grupos de investigación a lo largo de los últimos años y ha supuesto la confirmación definitiva del modelo de Laughlin.

EL EFECTO HALL CUÁNTICO

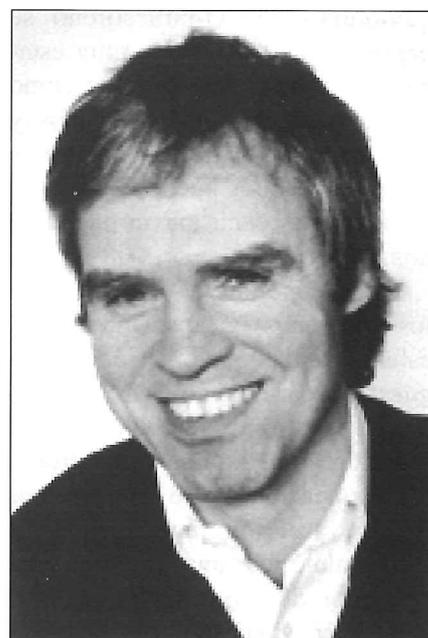
Se puede construir un sistema de electrones aproximadamente bidimensional confinándolos en la intercara entre dos semiconductores. Un sistema de este tipo es el fabricado a



Robert B. Laughlin.



Daniel C. Tsui.



Horst L. Störmer.