

Novedades científicas en Química

SÍNTESIS

De la dinamita al cubo molecular

El equipo del Profesor Philip Eaton (el primero en sintetizar el cubano en 1964) de la Universidad de Chicago, ha creado un nuevo compuesto denominado *octanitrocubano* que consiste en un ingenioso cubo molecular capaz de contener el explosivo químico más poderoso. Se trata de un cubo de carbono con ocho grupos nitro. Este compuesto representa la conclusión lógica de la evolución en explosivos que comenzó con la nitroglicerina, de Alfred Nobel. A medida que aumenta el número de grupos nitro presentes en una sola molécula, se mejora la potencia del explosivo (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 401, 2000).

Este trabajo está financiado en parte por el Centro de Investigación y Desarrollo de Armamento del Ejército de los Estados Unidos y es un ejemplo ilustrativo del compromiso social que puede tener la química. La química es ingeniosa e inventiva; pero es difícil afirmar que el producto, posiblemente el explosivo no nuclear más potente que se conoce, sea beneficioso.

N₅⁺: Un nuevo ion homoléptico polinitrogenado como material de alta densidad de energía

Los compuestos polinitrogenados son de gran interés como materiales de alta densidad de energía. A pesar de que los estudios teóricos predicen que ciertos compuestos formados únicamente por nitrógeno pueden ser estables, experimentalmente no han podido ser sintetizados.

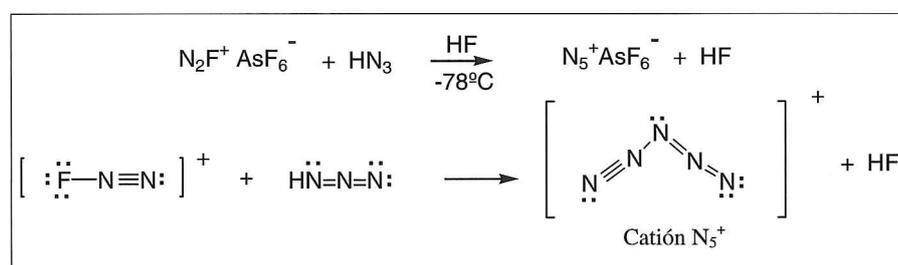
Hasta ahora sólo eran conocidas dos especies homolépticas de nitrógeno que pudieran ser preparadas a escala macroscópica: el dinitrógeno N₂, que fue aislado a partir del aire en forma pura en 1772 por Rutherford, Scheele y Cavendish, y el

anión azida N₃ descubierto en 1890 por Curtius.

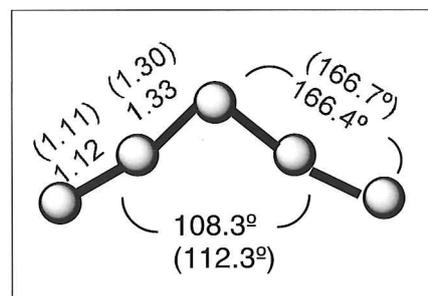
El alto contenido de energía de los candidatos polinitrogenados proviene de los enlaces sencillos y dobles nitrógeno-nitrógeno. La media de energía de enlace es de 160 y 418 kJ mol⁻¹, respectivamente, que es mucho menor que la energía del triple enlace del N₂, que es de 954 kJ mol⁻¹. Por tanto, cualquier transformación de un compuesto polinitrogenado a moléculas de N₂ es acompañada de una gran liberación de energía, y cualquier compuesto metaestable polinitrogenado podrá ser

aislado y manejado solamente si posee una gran barrera de energía de descomposición.

Se ha diseñado la síntesis y se ha caracterizado el N₅⁺AsF₆⁻ que constituye el tercer compuesto conocido conteniendo un compuesto polinitrogenado homoléptico que se puede preparar a escala macroscópica. En la síntesis se utilizan productos de partida que poseen los tipos de enlace deseados, y el medio de reacción escogido ha sido el HF por su alto momento dipolar, su bajo punto de fusión (-80°C) y su alta volatilidad.



La estructura del cation N₅⁺ ha sido establecida por RMN de ¹⁵N con el producto marcado, y por espectroscopía IR y Raman a baja temperatura. También ha sido optimizada por cálculos teóricos B3LYP (valores dados entre paréntesis) y CCSD(T)/6-311 + G(2d), presentando una buena concordancia con los valores experimentales. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2004, 1999).



INSTRUMENTACIÓN

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en alza

Han pasado 35 años desde que la espectroscopía de RMN tuviera un gran impacto en la escena analítica pero, lejos de lo que cabría

pensar, todavía continúa desarrollándose con nuevas aplicaciones. Al principio, la RMN trataba de verificar la estructura de compuestos relativamente pequeños pero actualmente esta tecnología ha estallado. Con el desarrollo de la RMN multidimensional e instrumentos más potentes, como, por ejemplo, la RMN 800 MHz, se abre el camino para resolver la estructura de las proteínas y de los péptidos en medio acuoso, como si existieran en un sistema biológico. Con los últimos avances y aplicaciones, la espectroscopía de RMN está preparada para desempeñar un gran papel en la industria farmacéutica y en la biotecnología. (*Today's Chemist at Work*, **9**, 1, 44, 2000).

Cristalografía de Rayos X. Una nueva era

La cristalografía de Rayos X revela la estructura completa de un cristal en tres dimensiones y permite conocer las distancias de enlace y los ángulos. Esto es muy útil para conocer cómo y por qué se forman nuevos compuestos.

En 1901, Röntgen recibió el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de los Rayos X. Posteriormente, en 1912 se descubrió la difracción de Rayos X en cristales, y desde entonces el uso de esta técnica ha ido en aumento y con el transcurso de los años se han corregido los inconvenientes iniciales.

En el año 1994, después de varios prototipos y del desarrollo de un amplio software, se anunció el primer sistema comercial de difracción de Rayos-X CCD (Un detector de estado sólido 2-D, que incorpora un dispositivo de carga acoplado). Con este tipo de detector, la técnica ha mejorado mucho: permite utilizar cristales mucho más pequeños, se pueden detectar señales muy débiles, incluso en presencia de señales muy fuertes de los átomos pesados, el tiempo de recogida de los datos es mucho menor, etc... Por lo tanto, la determinación de las estructuras es ahora más sencilla.

Hoy en día, la gran mayoría de las industrias y las Universidades utilizan esta técnica como apoyo en sus investigaciones. (*Today's Chemist at Work*, 8, 12, 16, 1999).

Scanning Tunneling Microscope (STM). Enlaces químicos a la carta

Cuando se produce una reacción química entre dos compuestos, no sólo interesa el resultado de dicha reacción sino la forma de producirse el enlace. Dicho conocimiento podría llevarnos a tener un mejor control sobre las reacciones químicas y, quizás, a la creación de moléculas con propiedades hasta ahora imposibles de conseguir.

Se ha diseñado especialmente para ello un microscopio de excepcional precisión, el STM (Scanning Tunneling Microscope), con el que se ha llevado a cabo un experimento sin precedente, el cual consiste en que toma una molécula de monóxido de carbono, CO, la lleva sobre un átomo de hierro, Fe, para formar la especie Fe(CO).

Para corroborar que ha tenido lugar el enlace, se ha obtenido el "espectro vibracional" (una medida de la energía de los enlaces entre los átomos) y se ha verificado que efectivamente la nueva molécula se ha formado.

Esta tecnología podría tener futuras aplicaciones en la nanofabricación, en la creación de nuevos materiales y dispositivos a un nivel atómico o molecular, ya que si se pueden construir moléculas paso a paso. En el futuro será posible construir moléculas más complejas, hasta ahora desconocidas o imposible de sintetizar en el laboratorio con los medios habituales.

El STM manipula átomos de hierro y moléculas de monóxido de carbono que están adsorbidas sobre una superficie de plata a vacío. Y el aparato trabaja a temperaturas de 13 K. A continuación se puede ver una representación esquemática de la construcción de una molécula de Fe(CO).

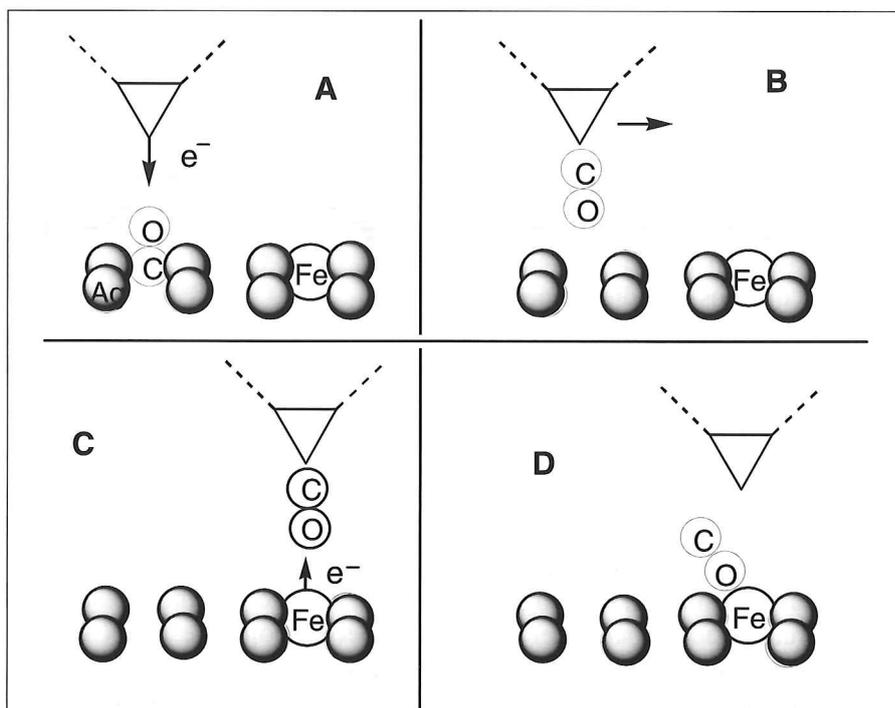
La punta del STM baja para coger una molécula de CO que está adsorbida en la superficie de plata. Ésta se une a la punta aplicando una corriente y voltaje adecuados, luego traslada la molécula de CO sobre el átomo de hierro e invirtiendo el voltaje se unen dando como resultado

la nueva molécula de Fe(CO) (*Science*, 286, 1719, 1999).

Femtomicróscopio electrónico. Una cámara para fotografiar moléculas

La femtoquímica explora los sucesos moleculares elementales involucrados en las reacciones químicas, como son la ruptura y la formación de los enlaces químicos. Para observar estos fenómenos se requiere una resolución temporal de femtosegundos (un femtosegundo, que equivale a 10^{-15} segundos, es a un segundo como un segundo es a 32 millones de años).

Uno de los problemas fundamentales en las ciencias llamadas moleculares consiste en entender cómo estos sucesos básicos, que ocurren en la región de tránsito entre reactivos y productos, determinan el transcurso y la evolución de una reacción química. Por tanto, sería deseable disponer de una cámara que permitiese obtener fotograma a fotograma la evolución de una reacción química en el tiempo y en el espacio. El grupo del Profesor Ahmed H. Zewail (Premio Nobel de Química, 1999) aplica con éxito la espectroscopía del femtosegundo al estudio de una gran variedad de reacciones químicas.



cas. Esta técnica supone una auténtica innovación tecnológica ya que, por primera vez, un método experimental permite visualizar en cámara lenta una reacción química en tiempo real y, así comprender y predecir, con todo detalle, cómo mueren unas moléculas y nacen otras nuevas en el curso de un proceso químico.

Inspirados por los trabajos de Zewail, un gran número de científicos de todo el mundo ha empezado a utilizar estas técnicas para el estudio de una gran variedad de problemas en química, física y biología. Las aplicaciones van desde cómo funcionan los medicamentos o los catalizadores hasta el desarrollo de nuevos materiales para su uso en microelectrónica y telecomunicaciones (*El País*, octubre 1999).

RECONOCIMIENTO MOLECULAR

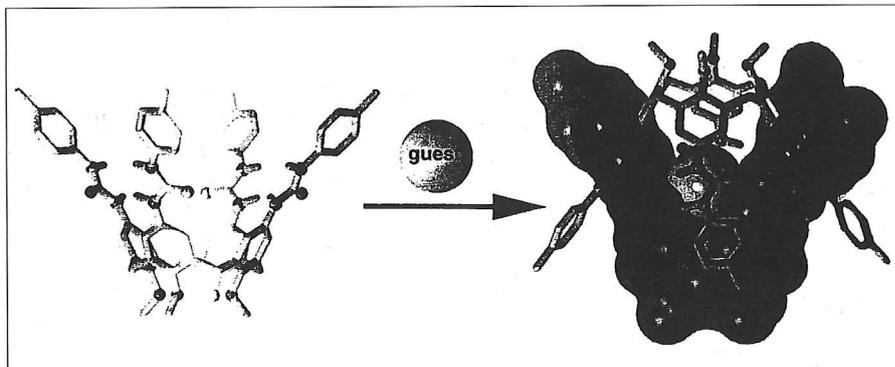
El reconocimiento molecular es la clave de una gran variedad de separaciones controladas y de los procesos de las transformaciones químicas. Las especies implicadas en el reconocimiento molecular están gobernadas por las interacciones no covalentes. En la actualidad, el reto es diseñar y predecir cómo estas interacciones individuales contribuyen al ensamblado final.

Es el caso de una reciente investigación llevada a cabo en EE.UU., acerca de la transferencia de información quiral a través de un ensamblaje molecular (*J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11156, 1999).

Los calix[4]arenos sustituidos con ureas en su parte superior, forman dímeros en disolución unidos por 16 enlaces de hidrógeno. Las cápsulas moleculares a que dan lugar, tienen un interior que es capaz de acomodar pequeñas moléculas huéspedes. En virtud del proceso de ensamblaje, se pueden obtener distintas disposiciones. Los aminoácidos que forman parte de la urea tienen un efecto espectacular en el comportamiento de la dimeri-

zación de los calixarenos. Por un lado, los derivados quirales manifiestan una preferencia por asociarse con calixarenos sustituidos con arilureas antes que con ellos mismos; esta selectividad para la heterodimerización es *exclusiva* de los aminoácidos isoleucina y vali-

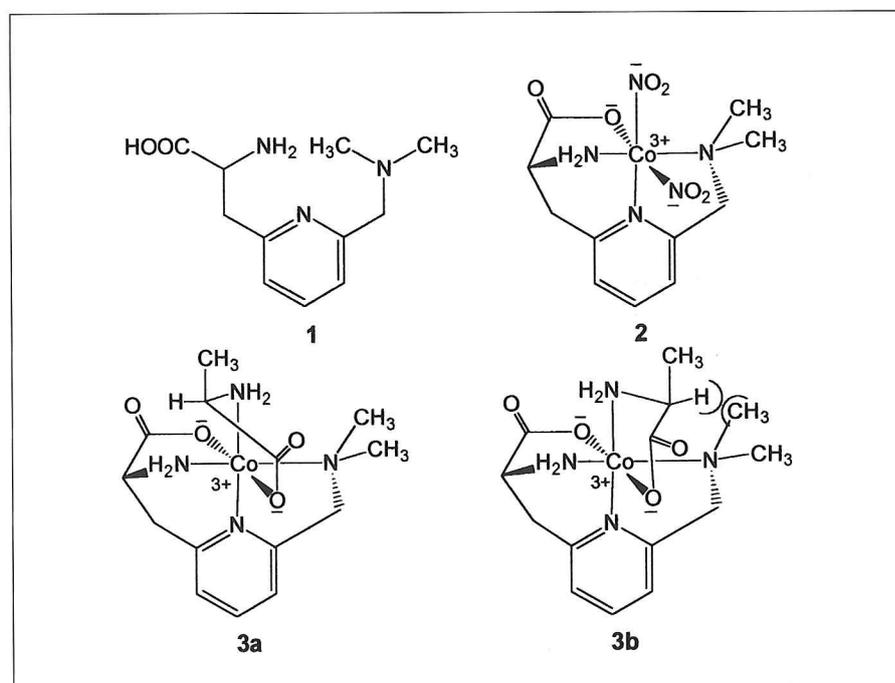
na. Además, la quiralidad del aminoácido se transfiere a través del ensamblado (de una unidad a otra a través de los enlaces de hidrógeno) para dar lugar a una cápsula quiral que permite una unión enantioselectiva con compuestos quirales huéspedes.



Los calix[4]arenos con arilureas en su parte superior; dimerizan en disolución en presencia de una pequeña molécula de huésped.

En otro trabajo, llevado a cabo por científicos coreanos y canadienses (*Nature*, **401**, 254, 1999), se informa acerca de un complejo metálico, formado por un ion de

cobalto trivalente y un ligando tetradentado, que es capaz de unirse a los aminoácidos naturales con una alta y predecible regio- y estereo-especificidad.



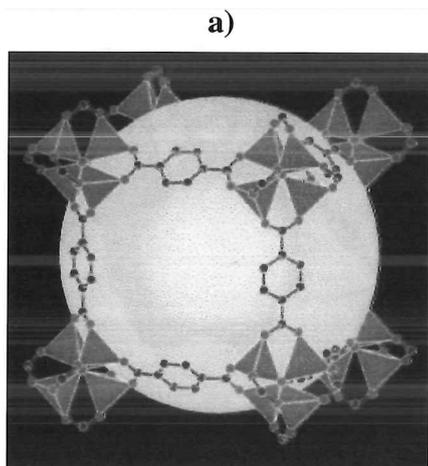
Estructuras del ligando libre (1), del complejo de cobalto (2) y de los complejos de cobalto unidos a la alanina (3a y 3b).

Un equipo de químicos de la Universidad del Estado de Arizona y de la Universidad de Michigan, han di-

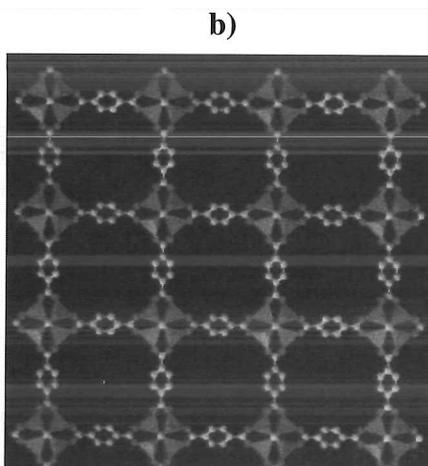
señado y sintetizado el primer ejemplo estable de una importante clase de materiales, que se espera tengan en el

futuro gran utilidad como catalizadores para manipular moléculas grandes.

El compuesto está formado por óxido de zinc y ácido tereftálico, compuestos químicos comunes, baratos y no-tóxicos, y es excepcionalmente estable incluso en ausencia de otras moléculas.



(a) Compuesto estable formado por óxido de zinc (tetraédros) y ácido tereftálico, que encierra a una hipotética molécula grande (esfera).



(b) El tamaño de las moléculas del ácido orgánico hace los poros en el tamiz molecular más grandes que en cualquiera de las zeolitas.

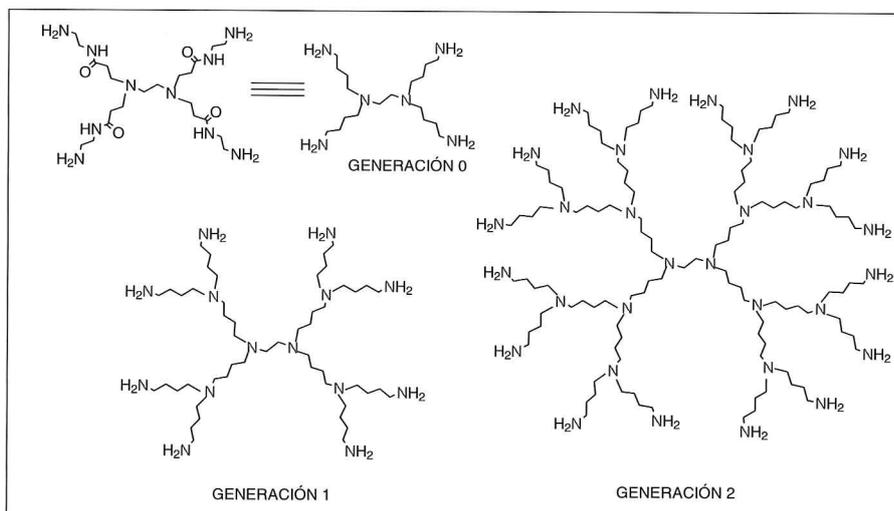
DENDRÍMEROS COMO AGENTES QUELANTES

La ultrafiltración con soportes poliméricos (PSUF) está surgiendo como un proceso prometedor en el tratamiento de agua contaminada por metales tóxicos. Los nuevos avances en química nanoscópica, tales como el descubrimiento de los dendrímeros, abre nuevas oportunidades para desarrollar nuevos materiales para la PSUF.

Los dendrímeros son polímeros altamente ramificados consistentes en tres componentes estructurales: un núcleo, unas ramificaciones interiores y un grupo terminal en cada ramificación. Estas nanoestructuras pueden ser diseñadas para encapsular iones metálicos, que les hacen solubles en el medio apropiado, o bien para unirse a ellos. La capacidad de sintetizar dendrímeros con grupos funcionales quelantes, solubles en agua proporciona el desarrollo de compuestos eficaces, de bajo coste y poco agresivos para el medio ambiente.

Recientemente se han descrito los resultados de investigaciones experimentales con poliamidoaminas (PAMAM), como una nueva clase de agentes quelantes de iones metálicos de alta capacidad (*Environ. Sci. Technol.*, **33** (5), 1999).

Los dendrímeros PAMAM poseen un núcleo de etilendiamina y de él parten ramificaciones iguales que portan grupos amida y terminan en grupos NH_2 como muestra la figura:



CULTIVO DE CÉLULAS MADRES HUMANAS

A lo largo de 1999 se han conseguido importantes avances científicos. Entre ellos destacan los estudios sobre el mapa del genoma humano, la actividad molecular del cerebro ligada a la memoria, los estudios de diversas enfermedades como el SIDA o el Alzheimer, la creación de cristales fotónicos, los nanocomputadores, los epigénicos y un largo etcétera. Pero, por sus profundas implicaciones para la sociedad y para el avance de la Ciencia, hay que destacar los logros conseguidos en el cultivo de células madre en el laboratorio. Ello marca un hito sin precedentes, al igual que sucedió con el descubrimiento de la penicilina o la llegada del hombre a la luna.

Las células madre se encuentran en el óvulo humano fecundado. En el interior del útero, éstas se reproducen rápidamente y empiezan a especializarse de forma programada. Pero en el laboratorio las cosas son distintas. Los científicos todavía no han aprendido a manipularlas para hacer que se diversifiquen de manera controlada, ni tampoco que las células dejen de dividirse en un momento dado para evitar la aparición de tumores cancerosos. Sin embargo, todo es cuestión de tiempo. En España, por ejemplo, ya se cuenta con cultivos de piel, cartílago articular y ratones que fabrican sangre humana (*Science*, **286**, 2227, 1999).

M.^a del Pilar Cabildo Miranda y
Concepción López García
Depto. de Química Orgánica y Biología