

Novedades en Química en el año 2000

SÓLIDOS CRISTALINOS QUE RESPIRAN

Albrecht *et al.*, científicos de la Universidad de Utrecht, han demostrado que la unión reversible de gases a sólidos puede producirse en estructuras cristalinas no porosas. La estructura plana del cristal **1** (sin color) pasa a una estructura piramidal **2** (naranja) en presencia de SO₂ produciendo un aumento de volumen (Figura 1).

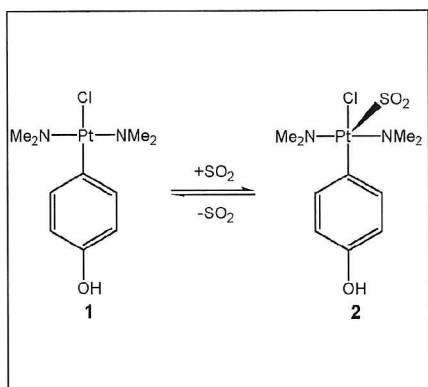


Figura 1

El proceso repetitivo de expansión-reducción no afecta a la cristalinidad. La fijación de SO₂ tiene una cinética de pseudoprimer orden ($v = k[\text{Pt}]$), la velocidad también depende de la temperatura y el tamaño de las partículas. Este material puede utilizarse como sensor microscópico de SO₂. (*Nature*, **406**, 943, 970, 2000).

QUIRALIDAD

Se ha observado que un campo magnético induce la síntesis preferente de un enantiómero en un complejo de tris-oxalato de Cr(III). Este complejo quiral en disolución racemiza espontáneamente por disociación y reasociación, reacción catalizada por la luz; Rikken y Raupach han observado la formación preferente de uno de los enantióme-

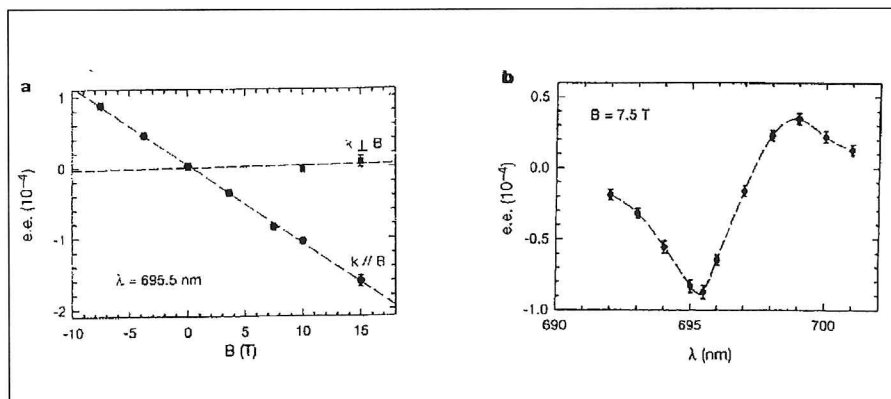


Figura 2

(a): *ee* obtenido después de irradiar con luz no polarizada ($\lambda = 695.5 \text{ nm}$) en dirección (k) paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) al campo magnético B .

(b): *ee* obtenido con un campo magnético de 7,5T paralelo a la dirección de la irradiación λ , a diferentes longitudes de onda.

ros cuando se irradia con luz no polarizada en paralelo a un campo magnético. En la figura 2 se muestra el exceso enantiomérico (*ee*). (*Nature*, **405**, 895 y 932, 2000).

Se han sintetizado complejos estereodinámicos de cobre con N,N-dialquilmetionina que experimentan de forma reversible la inversión helicoidal de la orientación de los dos cromóforos en estas moléculas propeller, como resultado de una oxidación reducción entre Cu(I) y Cu(II).

La reorientación del cromóforo es debida a un cambio de ligando (Carboxilato/ Sulfuro) (Figura 3). Estos complejos pueden actuar como interruptores on / off por adición o eliminación de un electrón del ion cobre. (*Science*, **288**, 1404, 2000).

DETECCIÓN DE PUENTES DE HIDRÓGENO POR RMN

La utilización de la RMN multinuclear en disolución en compuestos marcados con ¹⁵N o ¹³C permite observar acoplamientos inter o intramoleculares a través de enlaces por puentes de hidrógeno. La existencia de estos acoplamientos es muy útil para la determinación estructural de: a) proteínas en las que normalmente el átomo dador es el N-H y el átomo aceptor un oxígeno carbonílico de los enlaces peptídicos, b) asociación de las bases púricas y pirimidínicas y c) para los compuestos que puedan presentar más de un tautómero. La nomenclatura de estos acoplamientos es la que se indica en la Figura 4. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1224, 2000 y **40**, 420, 2001).

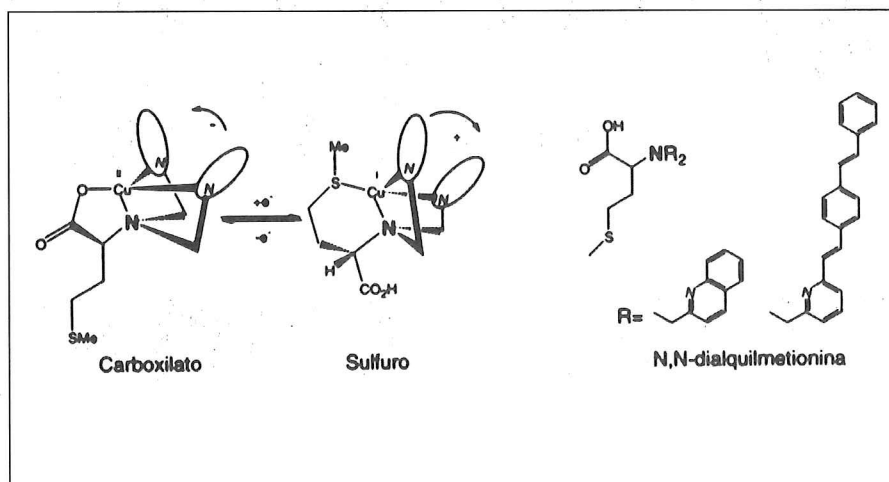


Figura 3

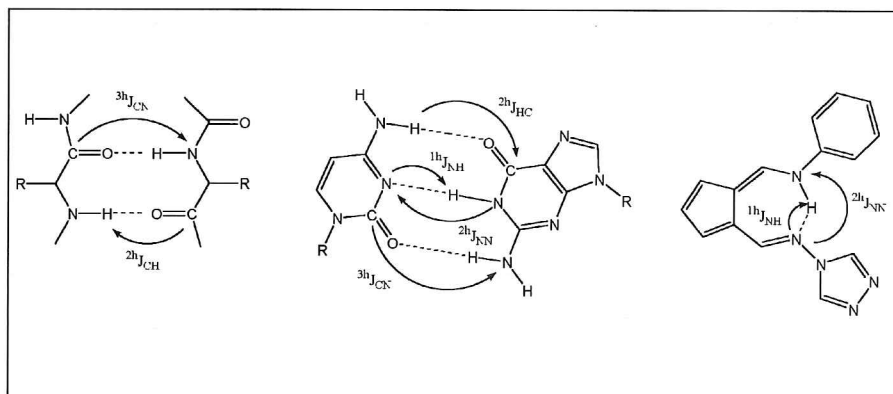


Figura 4

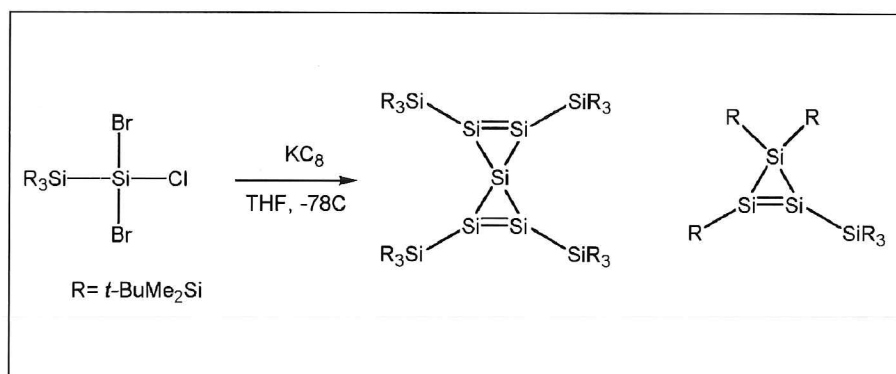


Figura 5

COMPUESTOS DE SILICIO CON ENLACES Si=Si

En contraste con el carbono, el silicio no forma dobles enlaces y los compuestos que contienen dobles enlaces silicio-silicio normalmente están estabilizados con sustituyentes voluminosos. Se ha aislado un análogo del espiropentadieno, que contiene dobles enlaces silicio-silicio (Si=Si) (Figura 5.)

La estructura del compuesto, mucho más estable que el espiropentadieno, se ha determinado por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y por rayos X, encontrando que los dos ciclos de tres eslabones no son perpendiculares, presentando un ángulo diedro de $78,26^\circ$ debido al impedimento estérico. (T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira; *Science*, **290**, 504, 2000.)

REACTIVIDAD DE GASES NOBLES

Khriachtchev *et al.* han sintetizado un compuesto neutro de argón

con enlace covalente, H-Ar-F, las distancias calculadas para los enlaces H-Ar y Ar-F son 133 y 197 picómetros, respectivamente. (*Nature*, **406**, 836, 874, 2000.)

Seidel y Speltz, han preparado un compuesto con enlace covalente gas noble-metal noble, es decir Xe-Au, por reducción de AuF_3 con xenon elemental. La estructura plano-cuadrada del catión AuXe_4^{2+} , se ha determinado por rayos X. La longitud del enlace Xe-Au es aproximadamente 274 picómetros. (*Science*, **290**, 64, 117, 2000.)

La síntesis de estos compuestos muestra que la química de los gases nobles es extraordinariamente rica y abre nuevas perspectivas para los químicos.

CARBONO HEXACOORDINADO PLANO

Se ha estudiado la posibilidad de la existencia de carbono hexacoordinado plano por cálculos de teoría de densidad funcional (DFT)

–B3LYP/6-311+G** para CB_6^{2-} y C_3B_4 . Estas especies tienen seis electrones π , son aromáticas y la hexacoordinación plana no viola la regla del octeto porque están implicados los seis enlaces parciales con el carbono central. (K. Exner, P. R. Schleyer, *Science*, **290**, 1937, 2000.)

QUÍMICA AMBIENTAL

Se ha detectado un nuevo compuesto (SF_5CF_3) en la atmósfera que presenta gran absorción en infrarrojo y que es responsable del efecto invernadero. El aumento de este gas está asociado al SF_6 presente en la atmósfera por origen antropogénico. El SF_5CF_3 aunque está presente en concentraciones muy bajas (4 ppt) presenta un potencial de calentamiento –GWP Global Warming Potential– de 22.200 respecto al CO_2 .

La presencia de este contaminante se ha determinado por CG-MS (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas) de muestras de aire estratosférico. (*Science*, **289**, 611, 2000.)

Como consecuencia del uso de metil-*terc*-butiléter en las gasolinas, su producción ha aumentado dramáticamente desde los años 80, siendo en Estados Unidos similar a la del cloruro de vinilo.

Actualmente se ha observado la presencia de este compuesto en agua, hecho que está alertando a las agencias medioambientales ya que es un compuesto que no se degrada fácilmente. (*Environmental Science & Technology/news*, **34**, 210A, 2000.)

El clordano es un compuesto orgánico persistente (COP) que fue utilizado hace décadas como insecticida, y en la actualidad se ha detectado su presencia en vegetales para la alimentación humana (zanahorias, patatas, calabacines, espinacas, lechuga, etc.), causando problemas en los sistemas digestivo y nervioso. (*J. Agricultural and Food Chem.* **48**, 1909, 2000.)

FULLERENOS

Se ha preparado el primer poli-fullereno soluble en agua por reacción nucleófila de una diamina, incluida en la cavidad de una ciclodextrina, con C_{60} (Figura 6). La síntesis de estos polímeros abre un nuevo campo a estos compuestos. (*Chem. Commun.*, 1373, 2000.)

Los fullerenos son atraídos espontáneamente por porfirinas y metaloporfirinas, el elemento de reconocimiento molecular es la interacción π - π de la superficie curva del fullereno con la superficie plana de la porfirina. De esta forma se ha preparado un compuesto host-guest tipo sandwich con el bis complejo de 3-piridiltrifenil-

porfirina Pd(II) y C_{60} (Figura 7). (*J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10704, 2000.)

NANOTECNOLOGÍA ¿NUEVA REVOLUCIÓN INDUSTRIAL?

No se puede terminar este resumen de novedades sin hacer una breve mención a la nueva área emergente multidisciplinar denominada nanotecnología o nanociencia ya que pocos términos han sido tan utilizados en el último año como el prefijo nano según se observa en los artículos de la gran mayoría de las revistas científicas.

Las nanopartículas son consideradas como un nuevo estado de la materia en las que sus propiedades físicas y químicas dependen no sólo de la composición química sino también del tamaño y forma y no se pueden predecir de las observadas a mayor escala.

Por ejemplo, cuando el oro metálico se reduce a partículas nanométricas la intensidad de la fluorescencia aumenta 10^6 veces. La longitud de onda de la luz emitida aumenta de forma lineal con la longitud de la partícula mientras que la intensidad aumenta con el cuadrado de la longitud. (El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 517, 2000.)

Existe una gran controversia acerca de este nuevo mito, por ejemplo, los químicos utilizan la escala nanométrica en su trabajo, pero trabajando con los procedimientos tradicionales no es nanotecnología. Cuando se utilizan técnicas de auto-ensamblaje para obtener componentes moleculares que están en la frontera de una molécula macrocíclica de dimensiones nanométricas sí que se considera nanociencia. (*Chemical & Engineering News*, **78**, 16 octubre, 2000.)

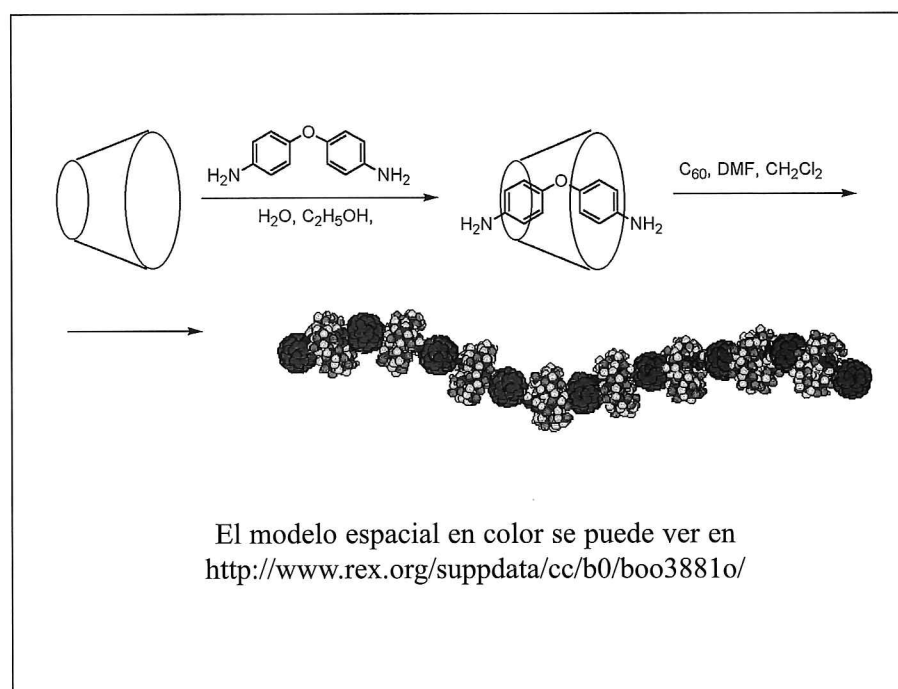


Figura 6

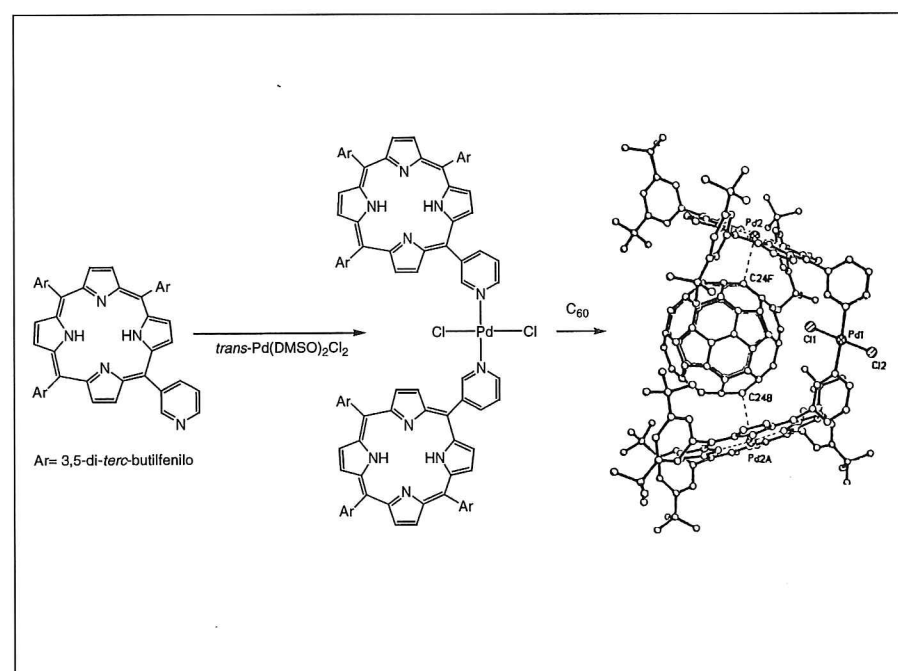


Figura 7