

13^a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica
7^a Reunión Científica Plenaria de Química de Estado Sólido

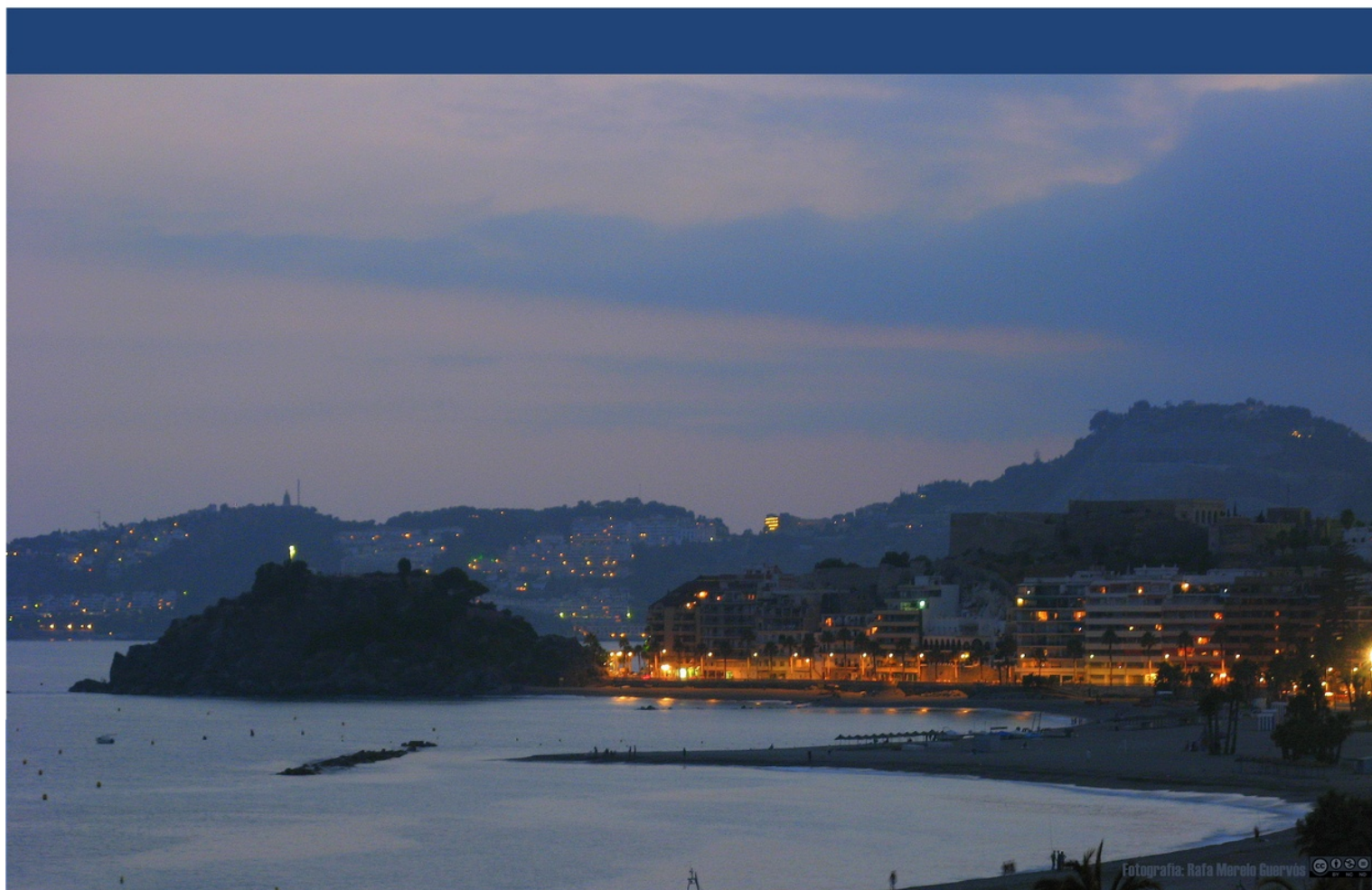
16 - 19 de Septiembre de 2008. Almuñécar (Granada)



LIBRO DE COMUNICACIONES



Real
Sociedad Española de Química



Fotografía: Rafa Marcelo Cuervos



13^a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica
7^a Reunión Científica Plenaria de Química de Estado Sólido

Almuñécar (Granada), 16 al 19 de Septiembre de 2.008

LIBRO DE COMUNICACIONES



13^a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica
7^a Reunión Científica Plenaria de Química de Estado Sólido

Almuñécar (Granada), 16 al 19 de Septiembre de 2.008

Comité organizador

Juan Manuel Salas Peregrín (Presidente)
Jose María Moreno Sánchez (Secretario)
Miguel Quirós Olozábal (Secretario)
Francisco Javier López Garzón (Tesorero)
Duane Choquesillo Lazarte (Webmaster)
Enrique Colacio Rodríguez
María Domingo García
Jose M. Domínguez Vera
Inmaculada Fernández Morales
Natividad Gálvez Rodríguez
Antonio García Rodríguez
Josefa M. González Pérez
Juan Niclós Guitérrez
Manuel Pérez Mendoza
Jorge A. Rodríguez Navarro
María A. Romero Molina
Purificación Sánchez Sánchez

Comité científico

Sebastián Bruque Gámez (Universidad de Málaga)
Jaume Casabó Gispert (Universidad Autónoma de Barcelona)
Alfonso Castiñeiras Campos (Universidad de Santiago de Compostela)
Miguel Moreno Carretero (Universidad de Jaén)
Teófilo Rojo Aparicio (Universidad del País Vasco)
Juan Manuel Salas Peregrín (Universidad de Granada)

13^a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica
7^a Reunión Científica Plenaria de Química de Estado Sólido

Almuñécar (Granada), 16 al 19 de Septiembre de 2.008

PROGRAMA

Martes 16

17.00-21.00 Entrega de la documentación.

21.00-22.00 Recepción de bienvenida.

Miércoles 17

9.30-10.00 Apertura.

10.00-11.00 Conferencia plenaria.

(Moderador: Teófilo Rojo)

Platform and template syntheses as routes towards nanoscale and molecular-based electronics.

Andrew Houlton, *Newcastle University*.

11.00-11.30 Pausa y café.

11.30-12.30 Conferencias invitadas.

(Moderador: Teófilo Rojo)

Biestabilidad electrónica en clatratos de Hofmann.

José Antonio Real et al., *Universidad de Valencia*.

Polimorfismo en óxidos RCrO₄ (R=tierra rara): Relación estructura-propiedades magnéticas.

Regino Sáez Puche, *Universidad Complutense de Madrid*.

12.30-13.45 Comunicaciones orales.

(Moderador: Jorge A. Rodríguez Navarro)

Materiales moleculares fotoactivos basados en cianocomplejos polinucleares de rutenio.

Juan Manuel Herrera et al., *Universidad de Granada*.

Síntesis de compuestos de coordinación con ligandos peptídicos con aminoácidos no naturales basados en 2,2' bipyridinas.

Gustavo Rama et al., *Universidad de Santiago de Compostela*.

Nuevas perovskitas dobles de metales de transición: Síntesis, estructura, magnetismo y magnetotransporte.

María Retuerto et al., *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C.*

Ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and its proton exchange derivatives.

Ulises Amador et al., *Universidad San Pablo-CEU.*

Ferritas nanométricas: influencia de la morfología y tamaño de partícula en las propiedades magnéticas.

Verónica Blanco Gutiérrez et al., *Universidad Complutense de Madrid.*

13.45-16.30 Pausa y almuerzo.

16.30-17.45 Comunicaciones orales.

(Moderador: Miguel Moreno)

Diversidad estructural en compuestos de coordinación con ligandos derivados de semi y tiosemicarbácidas.

Elena López-Torres et al., *Universidad Autónoma de Madrid.*

Síntesis diseñada y propiedades de clústeres de coordinación con ligandos bis- β -dicetona.

David Aguilà et al., *Universitat de Barcelona.*

Polímeros de coordinación con nuevos ligandos politópicos. Propiedades estructurales, magnéticas y/o luminiscentes.

Antonio Rodríguez-Diéguez et al., *Universidad de Granada.*

Estudio estructural, microestructural y electroquímico de materiales nanoestructurados de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $0 \leq x \leq 0.2$.

Josefa Isasi et al., *Universidad Complutense de Madrid.*

Nuevo método de síntesis del multiferroico $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$

Carlos Eduardo Ostos et al., *Universitat de Barcelona.*

17.45-18.15 Pausa y café.

18.15-18.45 Conferencia invitada.

(Moderador: Miguel Moreno)

Helicatos: sistemas muy versátiles. Como la vida misma.

Manuel R. Bermejo et al., *Universidad de Santiago de Compostela.*

18.45-20.45 Primera sesión de carteles (números 1 al 54).

Jueves 18

9.30-10.30 Conferencia plenaria.

(Moderador: Enrique Colacio)

Functional coordination-based nanoparticles.

Talal Mallah et al., *Université Paris Sud.*

10.30-11.00 Conferencia invitada.

(Moderador: Enrique Colacio)

“Ver” para comprender: Aplicaciones de la microscopía (S)TEM a la caracterización de nanomateriales.

José Juan Calvino et al., *Universidad de Cádiz.*

11.00-11.30 Pausa y café.

11.30-12.30 Conferencias invitadas.

(Moderador: Julián Morales)

Importancia de la síntesis en el procesado de pigmentos cerámicos.

Purificación Escribano et al., *Universitat Jaume I de Castellón.*

Diseño de óxidos avanzados: del control estructural a las propiedades de transporte.

José María González Calbet, *Universidad Complutense de Madrid.*

12.30-13.45 Comunicaciones orales.

(Moderador: José Sordo)

Quantum dots-magnetoferritina: nanopartículas decorando nanopartículas.

Natividad Gálvez et al., *Universidad de Granada.*

Incorporación *in situ* de complejos de Pd en sílice nanoestructurada.

Adela I. Carrillo et al., *Universidad de Alicante.*

Síntesis de nanopartículas y su aplicación a la obtención de capas delgadas superconductoras nanocomposites.

Fernando Martínez-Julián et al., *Instituto Ciencias de Materiales de Barcelona (CSIC).*

Síntesis por vía hidrotermal y/o microondas del multiferroico BiFeO₃.

Emilio Morán et al., *Universidad Complutense de Madrid.*

Química de coordinación catiónica y aniónica y procesos de auto-ensamblaje de ligandos con unidades pirazólicas. Modificación superficial de nanopartículas.

Enrique García-España et al., *Universidad de Valencia.*

13.45-16.30 Pausa y almuerzo.

16.30-18.30 Segunda sesión de carteles (números 55 al 108).

16.30-18.30 Reunión de los Grupos Especializados.

18.30-22.00 Visita guiada a Almuñécar.

Viernes 19

9.30-10.00 Conferencia invitada.

(Moderador: Juan Niclós)

Metal complexes with heteroaromatic polyamines for the binding and activation of anionic substrates.

Antonio Bianchi, *Università degli Studi di Firenze*.

10.00-11.15 Comunicaciones orales.

(Moderador: Juan Niclós)

Polímeros de coordinación nanoporosos: Un ejemplo de ‘artesanía molecular’.

Simona Galli, *Università dell'Insubria*.

Are Metal-Organic Frameworks suitable materials for hydrogen storage?

Germán Sastre et al., *Universidad Politécnica de Valencia*.

Formación de polímeros de coordinación supramoleculares por autoensamblaje de plata(I) y diaminotriazinas. Interacciones no covalentes.

María del Carmen Carrión et al., *Universidad de Castilla-La Mancha*.

Estructura y propiedades eléctricas de películas delgadas de

$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2$) obtenidas mediante ablación láser.

Idoia Ruiz de Larramendi et al., *Universidad del País Vasco*.

Baterías Li-ion de alta energía basadas en nanoespinelas.

Álvaro Caballero et al., *Universidad de Córdoba*.

11.15-11.45 Pausa y café.

11.45-13.00 Comunicaciones orales.

(Moderador: Juan Manuel Salas)

XRD2DScan: un nuevo software para el análisis de patrones de difracción 2D de materiales policristalinos.

Alejandro B. Rodríguez-Navarro, *Universidad de Granada*.

Hidratación de cementos belíticos estudiados por difracción de rayos X sincrotrón. Preparación y caracterización de los aluminatos de calcio hidratados $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ Y $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

María del Carmen Martín-Sedeño et al., *Universidad de Málaga*.

Isomería geométrica en complejos pentacoordinados de Cu(II): estudios de equilibrio, cinéticos y teóricos sobre la existencia de un equilibrio entre las formas piramidal cuadrada y bipiramidal trigonal en complejos de un ligando derivado del Tren.

Carmen E. Castillo et al., *Universidad de Cádiz*.

Caracterización del enlace químico mediante el análisis topológico de la densidad electrónica.

José A. Dobado et al., *Universidad de Granada*.

Hilos moleculares basados en polímeros de coordinación.

Félix Zamora et al., *Universidad Autónoma de Madrid*.

13.00-13.30 Conferencia invitada.

(Moderador: Juan Manuel Salas)

Quo vadis, Química de la coordinación? (Reflexiones *post-libro* y *pre-Bolonia*).

Joan Ribas, *Universitat de Barcelona*.

13.30-16.30 Almuerzo de clausura.

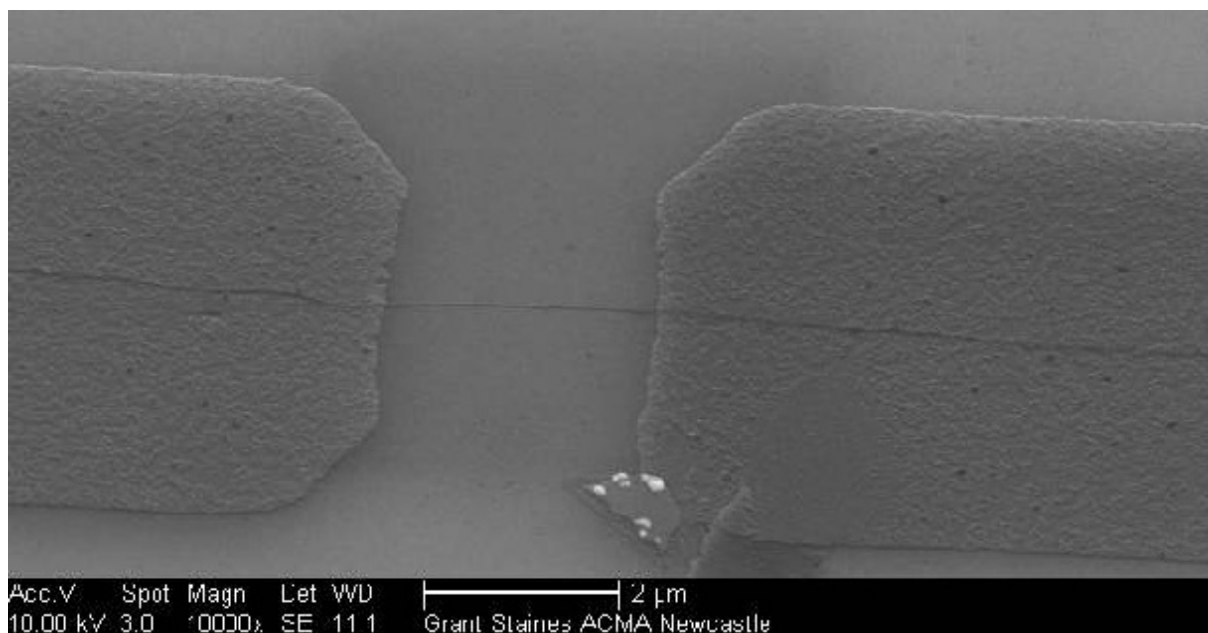
CONFERENCIAS PLENARIAS Y CONFERENCIAS INVITADAS

Platform and template syntheses as routes towards nanoscale and molecular-based electronics

Andrew Houlton

Chemical Nanoscience Laboratories, Bedson Building, Newcastle University, NE1 7RU, Newcastle Upon Tyne, UK. Email: andrew.houlton@ncl.ac.uk

Bottom-up methods for constructing complex functional systems continue to be explored as alternatives to traditional methods of top-down fabrication, particularly for emerging electronics applications. Some of our recent efforts in this area, based on the use of platforms and templates for syntheses are presented. A key step in this work has been the ability to prepare covalently-bonded molecular monolayers at silicon wafers. Reaction of alkenes with hydrogen-terminated silicon surfaces yields monolayers that are well ordered and highly robust due to the formation of covalent Si-C bonds. [1-4] These properties, along with the ability to control both the composition and the nature of the terminal functional group, make them well suited for use as platforms for further synthetic elaboration. Appropriately tailored monolayers provide the means to integrate a range of materials at the interface exploiting both the properties of the monolayer and of the underlying semiconducting substrate. For example, redox-active DNA oligonucleotides have been prepared directly at the electrode surface using automated solid-phase methods.[5-8] DNA strands also prove to be effective as templates for the synthesis of conducting nanowires. Using this method both coordinate and non-covalent bonding routes have been exploited in the synthesis of polymer- and inorganic-based nanomaterials.[9, 10] These nanoelectronic components have been fabricated into two-terminal devices for testing of their electrical properties (see Figure).



Selected references

- [1] L. De Smet, H. Zuilhof, A. Houlton, and B.R. Horrocks, *J. Phys. Chem.*, 2005. **109**: p. 12020-12031.
- [2] M. Woods, S. Carlsson, Q. Hong, S.N. Patole, L.H. Lie, A. Houlton, and B.R. Horrocks, *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**(50): p. 24035-24045.
- [3] J.E. Bateman, R.D. Eagling, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *J. Phys. Chem. B*, 2000. **104**(23): p. 5557-5565.
- [4] J.E. Bateman, R.D. Eagling, D.R. Worrall, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998. **37**(19): p. 2683-2685.

- [5] A.R. Pike, L.C. Ryder, W. Clegg, B.A. Connolly, A. Houlton, and B.R. Horrocks, *Chem. Eur. J.*, 2005. **11**: p. 344-353.
- [6] S.N. Patole, A.R. Pike, B.A. Connolly, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *Langmuir*, 2003. **19**(13): p. 5457-5463.
- [7] A.R. Pike, L.H. Lie, R.A. Eagling, L.C. Ryder, S.N. Patole, B.A. Connolly, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002. **41**(4): p. 615-617.
- [8] A.R. Pike, S.N. Patole, N.C. Murray, T. Ilyas, B.A. Connolly, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *Adv. Mater.*, 2003. **15**: p. 254-257.
- [9] L. Dong, T. Hollis, S. Fishwick, B.A. Connolly, N.G. Wright, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *Chem. Eur. J.*, 2007. **13**, 822.
- [10] L. Dong, T. Hollis, B.A. Connolly, N.G. Wright, B.R. Horrocks, and A. Houlton, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1748.

Functional coordination-based nanoparticles

Laure Catala,¹ Daniela Brinzei,¹ Florence Volatron,¹ Guillaume Rogez,² O. Stéphan,³ Alexandre Gloter,³ Corine Mathonière⁴ and Talal Mallah¹

¹Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay, France. ²Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France. ³Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Univ Paris-Sud 11, 91405 Orsay, France. ⁴ICMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, F-33 608 Pessac Cedex, France

Nanoparticles based on coordination networks have been reported for the first time less than a decade ago on Prussian blue analogs [1-3]. Other type of nanoparticles made from coordination complexes was very recently reported opening the perspectives for the synthesis of new functional objects at the nanoscale [4-6].

One of the aims in this fast developing area is the use of the richness (structural and electronic) and the flexibility of coordination complexes to tailor the properties of new nanometric objects. Porosity, chirality, photomagnetism, electron transfer processes are among the properties of coordination complexes that can be present in one nanoobject creating a given function.

In this lecture, we will mainly focus on the case of cyanide-bridged nanoparticles where the combination of different physical properties within one object at the molecular level may lead to the emergence of novel functionalities at the scale of few nanometers [7-9]. The coordination nature of the particles may lead to the spontaneous isolation of charged objects opening the possibility to the functionalisation of the particles' surface and their organization on selected substrates [8,10].

- [1] S. P. Moulik, G. C. De, A. K. Panda, B. B. Bhowmik, A. R. Das, *Langmuir* 15, 8361-8367 (1999).
- [2] S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 1793 (2000).
- [3] E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* 16, 1125-1129 (2004).
- [4] M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* 438, 651-654 (2005).
- [5] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. Y. An, W. L. Lin, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 9024-9025 (2006).
- [6] Y. Sun, K. Ye, H. Zhang, J. Zhang, L. Zhao, B. Li, G. Yang, B. Yang, Y. Wang, S. W. Lai, C. M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 5610-5613 (2006).
- [7] D. Brinzei, L. Catala, C. Mathoniere, W. Wernsdorfer, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3778 (2007).
- [8] D. Brinzei, L. Catala, N. Louvain, G. Rogez, O. Stephan, A. Gloter, T. Mallah, *J. Mater. Chem.* 16, 2593-2599 (2006).
- [9] L. Catala, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Chem. Comm.*, 1018-1020 (2006).
- [10] B. Fleury, F. Volatron, L. Catala, D. Brinzei, E. Rivire, V. Huc, C. David, F. Miserque, G. Rogez, L. Baraton, S. Palacin, T. Mallah, *Inorg. Chem.* 47, 1898-1900 (2008).

Biestabilidad electrónica en clatratos de Hofmann

José Antonio Real,¹ M. Carmen Muñoz,² Ana B. Gaspar,¹ Gloria Agustí,¹ Víctor Martínez¹

¹Instituto de Ciencia Molecular/Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, Edificio de Institutos de Paterna, Apartado de Correos 22085, 46071 Valencia, España.

²Departamento de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.

Durante los últimos diez años nuestro grupo ha estado desarrollando una familia nueva de polímeros de coordinación constituida por cianometalato complejos capaces de actuar como ligandos puente, Fe(II) y un ligando orgánico adicional puente o periférico. El objetivo fue investigar el fenómeno de transición de espín (TS) en las redes resultantes. La motivación inicial fue extender el fenómeno TS a un buen número de compuestos poliméricos 1-3D que potencialmente pudieran presentar estructuras rígidas y en consecuencia TSs mucho más cooperativas. Otra motivación esencial fue aprovechar oportunidades inexploradas que podrían surgir de la incorporación de centros Fe(II) electrónicamente conmutables en tales redes, por ejemplo combinación de porosidad y TS.

En 1996 Kitazawa y colaboradores observaron por vez primera el fenómeno TS en el polímero 2D {Fe(piridina)₂[Ni(CN)₄]} [1]. Posteriormente nuestro grupo sintetizó los compuestos isoestructurales de Pd(II) y Pt(II) además de una nueva familia de clatratos de Hofmann 3D {Fe(piracina)₂[M(CN)₄]} (M = Ni, Pd, Pt) [2]. Estos últimos presentan TS mucho más cooperativas y a temperaturas más elevadas que los derivados de piridina. Ambas familias muestran cambios significativos de color como consecuencia de la TS. La estructura de {Fe(piracina)₂[M(CN)₄]} pone de manifiesto que se trata de una red porosa muy simétrica capaz de albergar una variedad importante de moléculas invitadas. Cuando contiene dos o menos moléculas de agua el sistema presenta una TS completa con un bucle de histéresis de unos 25 K el cual contiene la temperatura ambiente y le confiere la propiedad poco común de poder actuar como un sistema de almacenaje de información [3]. Además, es posible conmutar el estado de espín irradiando una muestra con pulsos de luz visible a temperatura ambiente. También se puede hacer crecer dichos polímeros sobre superficies de espesor nanométrico y generar nanoestructuras [4] o nano-cristales que preservan las propiedades TS.

En esta contribución se ilustrará como {Fe(piracina)₂[M(CN)₄]} es un sistema único capaz de acoplar diversas funciones fisicoquímicas de interés que le hacen ser un paradigma real para la construcción de materiales moleculares funcionales.

[1] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, A. Enemoto, T. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.* 6, 119 (1996).

[2] V. Niel, J.M. Martínez-Agudo, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, *Inorg. Chem.* 40, 3838 (2001).

[3] A. Galet. Tesis Doctoral, Universitat de València (2007).

[4] a) S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.A. Real, J.J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 44, 4069 (2005); b) S. Cobo, G. Molnár, J.A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 45, 5786 (2006).

Polimorfismo en óxidos RCrO_4 (R=tierra rara): Relación estructura-propiedades magnéticas

R. Sáez Puche

Departamento de Química Inorgánica, Facultad Químicas Universidad Complutense Madrid, Ciudad Universitaria, 28040- Madrid

Los óxidos RXO_4 , con $X=\text{P, As, V}$ y Cr y R =tierra rara, forman una gran familia de compuestos que en condiciones normales cristalizan en dos tipos estructurales que dependen del tamaño de los elementos R y X . Para el caso de las tierras raras ligeras presentan el tipo estructural monazita con simetría monoclinica y grupo espacial $P2_1/n$ (1), mientras que el resto de los compuestos que constituye el grupo más numeroso cristalizan con el tipo estructural zircón con simetría tetragonal y grupo espacial $I4_1/amd$ (2). Estos compuestos han sido muy estudiados para el caso de los óxidos RXO_4 con $X=\text{P, As, V}$ debido a las interesantes propiedades que presentan y en los que se han descrito transiciones de fase inducidas por presión de la forma zircón a scheelita a 80 Kbar y 770K (3). Sin embargo, solo algunos estudios se han llevado a cabo en el caso de los óxidos RCrO_4 (4). Ello probablemente sea debido a la inestabilidad relativa del Cr^{5+} existente en estos compuestos que dificulta en cierta medida su proceso de síntesis. La presencia de dos iones paramagnéticos R^{3+} y Cr^{5+} hace de estos materiales el escenario adecuado para el estudio de las interacciones magnéticas entre los orbitales 3d-4f así como la influencia que el campo del cristal de la tierra rara ejerce sobre dichas interacciones.

En el presente trabajo, se aborda el estudio de las transiciones de fase inducidas a 40 Kbar y 800K del tipo zircón-scheelita, así como los cambios producidos en las propiedades magnéticas como consecuencia de esta transición. En este sentido, cabe mencionar que la mayoría de los óxidos RCrO_4 que presentan el tipo estructural zircón se comportan como ferromagnéticos, mientras que los polimorfos análogos tipo scheelita son antiferromagnéticos.

La caracterización de los materiales estudiados se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y neutrones; mientras que el estudio de las propiedades magnéticas se ha realizado a partir de las medidas de susceptibilidades magnéticas, magnetización y difracción de neutrones en amplios márgenes de temperaturas. Como ejemplo ilustrativo, en la Figura 1 se muestra el diagrama de difracción de neutrones obtenido a 50K para el TbCrO_4 en su forma scheelita. En el caso del primer miembro de la serie LaCrO_4 , que cristaliza con el tipo estructural monazita, tratado a 70 Kbar y temperaturas de 850K no tiene lugar ningún tipo de transición estructural. Sin embargo, en el caso de la fase NdCrO_4 que cristaliza con el tipo estructural del zircón tratado a altas presiones y temperaturas da lugar a los polimorfos monazita y scheelita dependiendo de las condiciones de presión y temperatura empleadas.

La medida de susceptibilidades magnéticas muestran que la fase zircón del TbCrO_4 se comporta como ferromagnética $T_C = 22\text{K}$, mientras que el correspondiente polimorfo scheelita es antiferromagnético, $T_N = 29(5)\text{K}$, que además presenta una transición metamagnética con un campo crítico de 2.6T, Figura 2. El cambio de signo en las interacciones magnéticas que tiene lugar al pasar de las fases tipo zircón a la scheelita ha sido explicado teniendo en cuenta las diferencias en las distancias y ángulos de enlace en el camino de superintercambio Cr-O-R en los diferentes polimorfos.

El diagrama de difracción de neutrones obtenido a 2K correspondiente a este último polimorfo muestra la existencia de reflexiones magnéticas, Figura 1, cuyo análisis ha permitido determinar la estructura magnética que se muestra en la Figura 3 en la que se puede observar que presenta una estructura colineal en que las subredes del Tb y Cr se ordenan de modo ferromagnético en el plano ab , mientras que a lo largo de c dicho ordenamiento es antiferromagnético. La Figura 4 muestra la evolución de los momentos magnéticos con la temperatura para los iones Cr^{5+} y Tb^{3+} determinados a partir de los datos de difracción de neutrones.

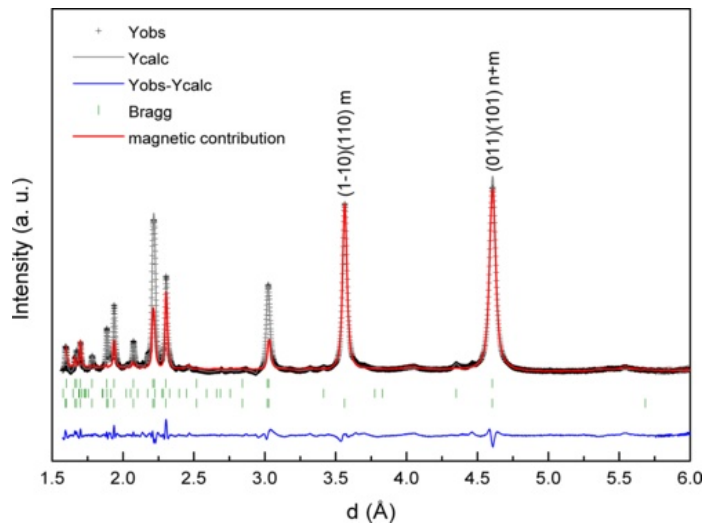


Figura 1.- Diagramas de difracción de neutrones obtenidos a 50 K (línea negra) y 2 K (línea roja) respectivamente

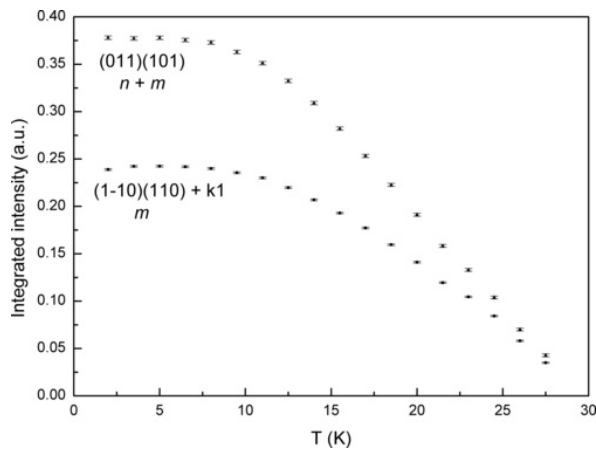


Fig. 4 Momentos magnéticos obtenidos mediante difracción de neutrones

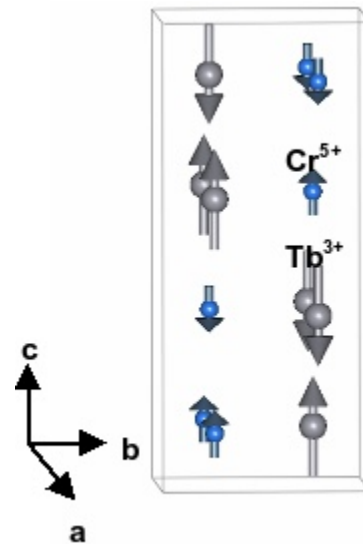


Figura 3.- Estructura magnética del $TbCrO_4$ -scheelita

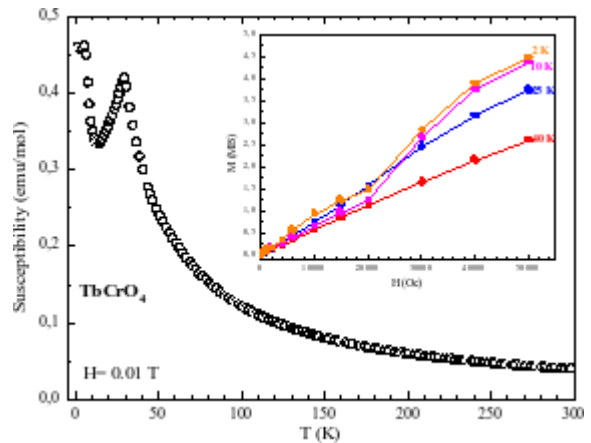


Figura 2.- Curvas de susceptibilidad y magnetización para el $TbCrO_4$ -scheelita

Bibliografía

- [1] J.D. Carter, H.U. Anderson, M.G. Shumsky, J. Mater. Sci. 31(1966)551
- [2] J. Buisson, F. Marechal, C.R. acad. Sci. Paris 259 (1964)411
- [3] V.S. Stubican, R. Roy, Phys. Chem. Min. 5(2) (1979) 167
- [4] E. Climent, J. Romero, J.M. Gallardo, R. Sáez Puche, Solid State Sci. 9 (2007) 574
- [5] E. Climent, J. Romero, N. Taira, J.M. Gallardo, R. Sáez Puche, J. Alloys Compounds. (submitted)

Helicatos: sistemas muy versátiles. Como la vida misma

Manuel R. Bermejo, Ana M. González-Noya, Miguel Martínez-Calvo, Rosa Pedrido, María J. Romero y Miguel Vázquez.

Departamento Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela. Correo electrónico: qimb45@usc.es.

Una hélice es una figura geométrica que puede encontrarse en lugares y sistemas tan diversos como: los brazos espirales de las galaxias, la estructura microscópica del cuarzo, la estructura 3D de las proteínas, la arquitectura, el arte, ... la vida misma [1].

A nivel biológico, debemos destacar como ejemplo típico de estructura helicoidal la doble hélice del ADN, propuesta por Watson y Crick en el año 1953 [2]. En la actualidad, en el laboratorio podemos inducir la helicidad en compuestos químicos de diversas formas, entre las que destacan las modernas técnicas de autoensamblaje supramolecular producido entre cationes metálicos y ligandos orgánicos de estructura helicoidal predefinida.

Un helicato [3] puede definirse como un complejo metálico de estructura helicoidal, constituido por una o más hebras de ligando que rodean y coordinan a dos o más iones metálicos, que definen el eje de la hélice.

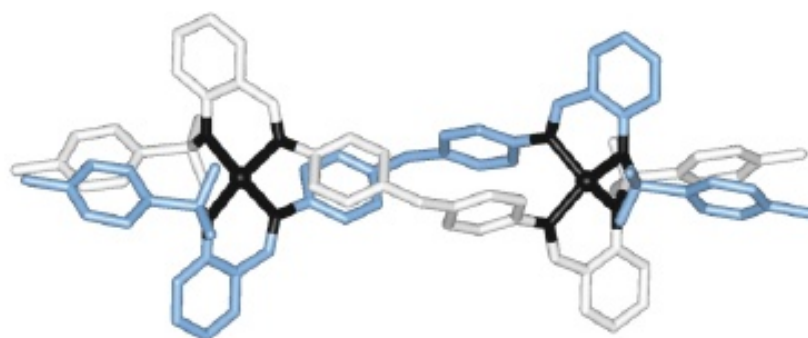


Figura 1: Un helicato bimetálico sintetizado en nuestros laboratorios [5].

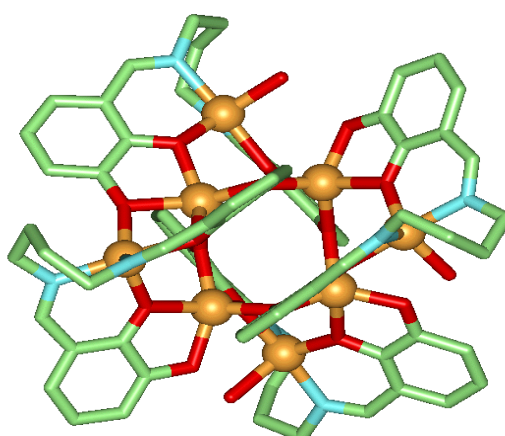


Figura 2: Un helicato octanuclear de Zn(II) sintetizado en nuestros laboratorios [7b].

Los helicatos presentan características estructurales y físico-químicas únicas para desarrollar materiales, dispositivos y máquinas moleculares con alto grado de funcionalidad y con propiedades predefinidas [4, 5]. También se ha demostrado que algunos de estos helicatos pueden interactuar con el ADN de forma altamente específica [6]. La interacción de estos complejos con el ADN tiene

lugar a través de su surco mayor, debido a que su diámetro es comparable al de las hélices α de los factores de transcripción naturales.

Como hemos indicado son pocos los ejemplos de helicatos multimetálicos en los cuales los centros metálicos estén formando una agrupación poliédrica [7,8], y podemos afirmar que, hasta hace muy poco tiempo, no existían rutas sintéticas eficientes para la obtención de este último tipo de compuestos, a los que podemos denominar helicatos clúster.

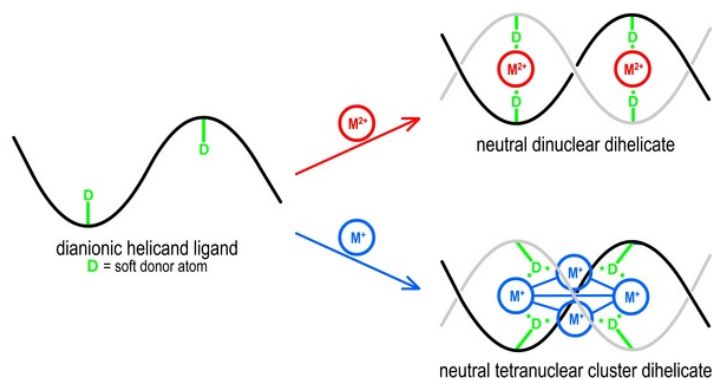


Figura 3: Nueva ruta propuesta por nuestro grupo de investigación para la obtención de helicatos clúster tetranucleares [9].

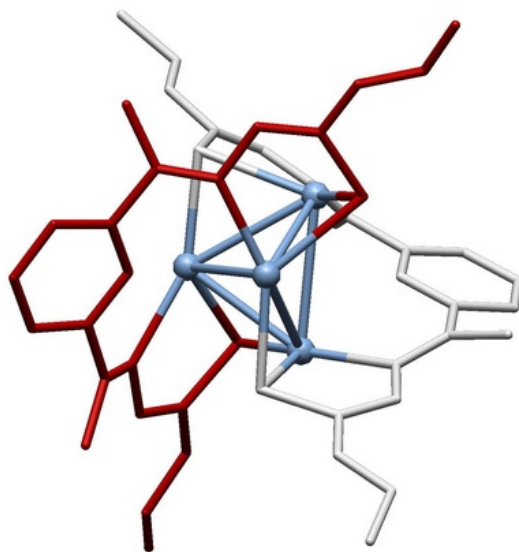


Figura 4: Helicato clúster tetranuclear de Ag(I).

En el estudio de estos sistemas polimetálicos, nuestro grupo de investigación ha propuesto la primera estrategia sintética para la construcción de helicatos clúster, basada en procesos de autoensamblaje entre ligandos del tipo tiosemicarbazona y cationes metálicos monovalentes [9].

Señalemos finalmente que las posibles aplicaciones de los helicatos podrían experimentar un desarrollo mayúsculo, si se tienen en cuenta las importantes propiedades biológicas, físicas y químicas de los compuestos clúster.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB20901PR e INCITE07PXI209140ES), Ministerio de Educación y Ciencia y ERDF (UE) (CTQ2007-62485/BQU) y UE Acción COST D31 "Functional Helicates" (D31/0008/04).

- [1] M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 101, 3457 (2001).
- [2] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, 171, 737 (1953).
- [3] J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 6, 2097 (2000) y referencias citadas.
- [4] V. Amendola, L. Fabbrizzi, P. Pallavicini, E. Sartirana, A. Taglietti, *Inorg. Chem.*, 42, 1632 (2003).
- [5] M. Vázquez, A. Taglietti, D. Gatteschi, L. Sorace, C. Sangregorio, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, 1840 (2003).
- [6] a) M. J. Hannon, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders, A. Rodger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 880 (2001); b) A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Usón, J. Aymamí, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 45, 1227 (2006).
- [7] a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem. Commun.*, 1953 (1999); b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. Llamas-Sainz, *Chem. Commun.*, 795 (2000).
- [8] a) R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, G. M. Sheldrick, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* 559 (1998); b) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* 6, 4510 (2000).
- [9] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4183 (2005).

“Ver” para comprender: Aplicaciones de la microscopía (S)TEM a la caracterización de nanomateriales

J.C. Hernández^{2,1}, M. López-Haro¹, P. Yeste¹, J.J. Delgado¹, S. Trasobares¹, A.B. Hungría^{1,2}, M.A. Cauqui¹, J.M. Pintado¹, G. Blanco¹, S. Bernal¹, J.A. Pérez-Omil¹ y J.J. Calvino¹.

¹*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro, 11510-Puerto Real. Cádiz.* ²*Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge CB2 3QZ, UK.*
Correo electrónico: jose.calvino@uca.es.

La Microscopía Electrónica de Transmisión, Barrido-Transmisión, ofrece en la actualidad una amplia batería de técnicas de análisis estructural y composicional, entendido este último en su más amplio sentido e incluyendo la determinación de estados electrónicos, de gran interés en la comprensión de las relaciones estructura-función de materiales sólidos. La posibilidad única de “observar” y caracterizar *individualmente* estructuras con dimensiones en el rango del nanómetro convierte a estas técnicas en indispensables cuando hablamos en particular de materiales cuya función se sustenta en el comportamiento físico/químico de objetos con dimensiones características de este orden.

Los avances técnicos más recientes, incorporados a los microscopios de transmisión de última generación, y el desarrollo paralelo de metodologías avanzadas de interpretación de imágenes y de los registros de tipo analítico, han permitido situar los límites de resolución estructural en imagen y la resolución espacial de las técnicas espectroscópicas por debajo del Angstrom [1,2]. En los microscopios convencionales, no corregidos, pero dotados con cañón de emisión de campo es posible, igualmente, desvelar detalles esenciales de la estructura de los materiales sólidos, con una resolución del orden de 1.7 Å. Este es, tal como pretendemos mostrar en esta comunicación, un valor relevante para la exploración de multitud de cuestiones fundamentales en Ciencia de Materiales.

Se presentarán diversos ejemplos que ilustrarán como el uso simultáneo de técnicas estructurales, como la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), la Microscopía de Campo Oscuro Anular a Alto Ángulo (HAADF) o la Tomografía de Electrones, y técnicas espectroscópicas, como la Espectroscopía de Pérdida de los Electrones (EELS), puede aportar algunas claves para *racionalizar comportamientos macroscópicos* en nanomateriales. Los resultados de la caracterización a escala atómica de diversos catalizadores constituidos por metales nobles dispersos sobre la superficie de óxidos basados en el CeO₂, en relación con el análisis de los problemas de interacción Metal-Soporte, la influencia de las modificaciones estructurales en las propiedades redox de los óxidos, o la naturaleza de las fronteras (interfases/superficies) de las nanopartículas, permitirá mostrar una panorámica de las posibilidades y limitaciones de las técnicas (S)TEM en el ámbito de los nanomateriales.

Aunque la información que se presente se referirá a materiales para Catálisis Heterogénea, los problemas de caracterización abordados pueden considerarse de interés general, puesto que son muy diversos los materiales que comparten con los catalizadores el denominador común de contener objetos funcionales en forma de nanopartículas. Éstas, que tienen ya una dilatada trayectoria de aplicación práctica en Catálisis, han comenzado a adquirir gran relevancia más recientemente en otros muchos campos en los que, en lugar de sus propiedades químicas de superficie, se intentan explotar sus peculiares propiedades ópticas, magnéticas o tribológicas, entre otras.

La investigación del origen estructural de las modificaciones de las propiedades redox de óxidos mixtos de la familia Ce_xZr_{1-x}O₂ constituye un claro ejemplo del potencial de investigación asociado al uso simultáneo de las técnicas mencionadas. En estos materiales, cuyas aplicaciones se fundamentan en la capacidad del óxido para intercambiar oxígeno de la red con los gases en los que se encuentran en contacto, es bien conocido que el envejecimiento térmico a alta temperatura en condiciones reductoras da lugar materiales con un comportamiento redox mejorado. Por el contrario, los tratamientos en condiciones oxidantes a alta temperatura inducen un claro empeoramiento de las propiedades redox. El estudio a escala atómica, mediante imágenes HREM y HAADF así como reconstrucciones 3D de la morfología de las partículas de los óxidos mediante Tomografía de

Electrones, nos ha permitido proponer un modelo estructural muy sólido sobre el origen de estas modificaciones [3-6].

Así, de acuerdo con las imágenes HREM, los tratamientos en condiciones reductoras a alta temperatura dan lugar a la formación de una superestructura $2 \times 2 \times 2$ de la red fluorita original del óxido mixto. Por su parte, las imágenes STEM-HAADF han demostrado claramente que dicha superestructura está asociada a una transición desorden-orden en la subred de cationes del óxido, resultando una fase de tipo pirocloro [5]. En paralelo con esta transición desorden-orden, que afecta a la masa de las nanopartículas del óxido mixto, se produce una recristalización de la superficie, que pasa a estar dominada por planos de tipo $\{111\}$ [6]. El análisis de los perfiles de intensidad de imágenes HREM con resolución atómica, y su comparación con imágenes simuladas, ha permitido definir la naturaleza química de estos planos $\{111\}$ expuestos en superficie. En concreto, de las dos posibles variantes $\{111\}$ del óxido mixto con estructura pirocloro, la que se forma en superficie corresponde a planos ricos en Zr. La presencia de estos planos $\{111\}$ con una distribución ordenada de cationes en una superestructura y ricos en zirconio parece ser el responsable de las peculiares propiedades químicas de superficie de estos óxidos al ser tratados en ambientes reductores a alta temperatura. Este comportamiento químico de superficie peculiar es a su vez responsable de las modificaciones en el comportamiento redox. Estudios nanoanalíticos adicionales muestran asimismo que las transformaciones estructurales mencionadas conllevan una redistribución composicional importante a nivel intragranular, favoreciendo claramente los tratamientos reductores a alta temperatura la mezcla a nivel atómico de Ce y Zr.

Por su parte los tratamientos oxidantes tienen los efectos contrarios, más o menos intensos dependiendo de la temperatura de oxidación: 1) la destrucción de las caras $\{111\}$, pasando los cristales a estar microfacetados en formas más o menos redondeadas; 2) la transición desde una fase ordenada en cationes a una fase desordenada tipo fluorita. Es decir se destruye la superestructura catiónica; 3) La segregación de composiciones en la subred de cationes, dando lugar a una situación en la que coexisten regiones intracristalinas, es decir en masa, ricas en Ce y zonas ricas en Zr.

Son dos quizás los hechos destacables de los resultados comentados arriba. En primer lugar, las técnicas (S)TEM pueden proporcionar información estructural y composicional muy detallada, pudiéndose incluso detectar la naturaleza química del primer plano expuesto en la superficie de un material en forma de nanopartículas con dimensiones del orden de los 20 nm. Estamos hablando en este caso no de la caracterización de monocristales sino de materiales en forma de polvo nanocristalino. Se mostrarán otros ejemplos relacionados en los que se mostrarán las posibilidades de estas técnicas en la caracterización de las modificaciones químicas de superficie en objetos de dimensiones menores, como es el caso de nanopartículas metálicas con diámetros de tan solo 2-5 nm. Tanto las técnicas de imagen como las espectroscópicas proporcionan también en este caso información muy valiosa sobre las características de la superficie y de la interfase con óxidos soportes.

En segundo lugar, queda patente la necesidad de combinar un amplio número de técnicas para llegar a obtener las claves suficientes para poder entender un comportamiento químico macroscópico. En esta combinación, claro está, juegan un papel central otras técnicas de caracterización, en nuestro caso químicas, ajenas a la Microscopía de Transmisión.

[1] M. O'Keefe. Ultramicroscopy 108, 196–209 (2008).

[2] N. D. Browning, I. Arslan, R. Erni, J. C. Idrobo, A. Ziegler, J. Bradley, Z. Dai, E. A. Stach, A. Bleloch. Journal of Physics: Conference Series 26, 59–64 (2006).

[3] M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A Pérez-Omil, J.M Pintado. Chem. Mater. 18, 2750 (2006).

[4] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.C. Hernández, J.A Pérez-Omil, J.M Pintado, M. P. Yeste, J. Alloys Compds. 2008, 451, 521.

[5] J.A. Pérez-Omil, S. Bernal, J.J. Calvino, J. C. Hernández, C. Mira, M.P. Rodríguez-Luque, R. Erni, N.D. Browning. Chem. Mater. 17, 4282 (2005).

[6] J.C. Hernández, A.B. Hungría, J.A. Pérez-Omil, S. Trasobares, S. Bernal, P.A. Midgley, A. Alavi, J.J. Calvino. *J. Phys. Chem. C* 111, 9001 (2007).

[7] Este trabajo ha recibido financiación de MEC/FEDER (MAT2005-00333), Junta de Andalucía (FQM-334, FQM110, P06-FQM-02433). EUI3 Project ESTEEM (Contract n° 026019 RII3) is also acknowledged. Las imágenes HREM/HAADF se han registrado en los equipos de los SCCYT-UCA.

Importancia de la síntesis en el procesado de pigmentos cerámicos

Purificación Escribano, Eloísa Cordoncillo, Beatriz Julián, Mónica Martos

Area de Química Inorgánica. Dpto. Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón.

Los enfoques actuales de investigación en el campo de los pigmentos cerámicos vienen determinados por distintos tipos de condicionamientos: socioeconómicos, sanitarios, medioambientales o de potenciar el poder pigmentante de las estructuras actualmente conocidas.

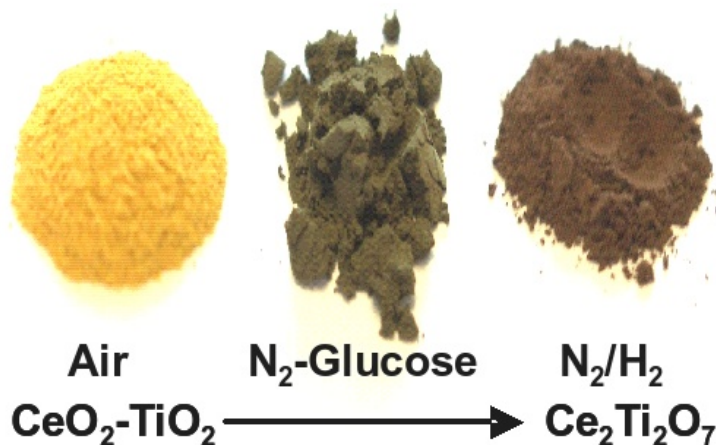
La tecnología utilizada para obtener pigmentos cerámicos se ha desarrollado poco comparada con la de otros sectores del campo de la industria cerámica. En esta charla se pondrán de manifiesto los problemas que surgen en la síntesis tradicional de pigmentos cerámicos, proponiendo métodos de preparación alternativos basados en métodos de coprecipitación, sol-gel y solvotermales.

La mayoría de los pigmentos cerámicos usados en la industria cerámica se basan, principalmente, en iones de transición. Los requerimientos medioambientales de la legislación vigente, están provocando la necesidad de reducir su uso, particularmente en el caso del cadmio y también, aunque en menor extensión, en los casos de cobalto, cromo y níquel. Por ello en nuestro grupo de investigación nos dedicamos a la síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos que o bien se pueda minimizar la cantidad de estos obteniendo un buen poder pigmentante, o la sustitución del elemento cromóforo por iones lantánidos ya que éstos son menos tóxicos que los iones de metales de transición.

En esta charla voy a exponer los resultados más relevantes que hemos conseguido en dos sistemas conteniendo Cr y Ni. Así, hemos optimizado la síntesis de un pigmento amarillo que contenía Ni (contaminante muy utilizado como cromóforo en la industria) y otro rosa con Cr (asimismo, contaminante muy usado). Hemos abordado la síntesis y caracterización de dos nuevos sistemas que desarrollen las coloraciones anteriores pero sin el uso de Ni, ni de Cr en su formulación. Se han estudiado los sistemas $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Con el sistema $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se han conseguido coloraciones rosas a temperaturas bajas y con tamaños de partícula nanométricos. Se ha evidenciado un cambio de color que se asocia a un cambio en la fuerza del campo cristalino y/o tamaño de partícula.

El sistema $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ es más complejo de caracterizar que el anterior por la coexistencia de dos estados de oxidación para el Ce y, también para el Ti, ya que pueden estar implicados ambos iones en procesos de transferencia electrónica. Se ha obtenido una coloración amarilla a baja temperatura y, al igual que en el sistema anterior, con tamaños de partícula nanométricos. Los estados de oxidación se han caracterizado mediante medidas de Resonancia de Spin Electrónico y de magnetismo.



Pero para que puedan ser aplicados es necesario ensayar la estabilidad de los pigmentos obtenidos en fritas comerciales que, a su vez, no han de contener sustancias contaminantes, ej., Pb, además de tener buenos rendimientos colorimétricos tras su aplicación.

Los resultados que hemos conseguido son muy prometedores, pues estos sistemas nanométricos son idóneos para colorear sustratos en aplicaciones de tipo "chorro de tinta" o para adicionarlos a un esmalte en forma de polvo. En el último caso, tendremos que encapsularlos en una matriz con el fin de proteger los nanopigmentos frente a la agregación y/o estabilidad térmica, ya que han de resistir las elevadas temperaturas que se usan en los ciclos de cocción.

BIBLIOGRAFÍA

- Raquel Muñoz, Mónica Martos, Catalin M. Rotaru, Héctor Beltrán, Eloisa Cordoncillo, Purificación Escribano. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 1367 (2006).
- Mónica Martos, Beatriz Julián, Hakim Dehouli, Didier Gourier, Eloísa Cordoncillo, Purificación Escribano. *J. Solid State Chem.* 180, 679 (2007).
- Mónica Martos, Marta Martínez, Eloísa Cordoncillo, Purificación Escribano. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4561 (2007).
- Mónica Martos, Beatriz Julián-López, Eloísa Cordoncillo, Purificación Escribano. *J. Phys. Chem. B* 112(8), 2319 (2008).
- Mónica Martos, Beatriz Julián-López, José Vte. Folgado, Eloisa Cordoncillo, Purificación Escribano. *Eur. J. Inorg. Chem.*, aceptada su publicación en abril de 2008.

Diseño de óxidos avanzados: del control estructural a las propiedades de transporte

J. M. González Calbet

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense,
28040-Madrid*

Los óxidos funcionales pueden presentar algunas características destacables que permiten controlar sus propiedades controlando su composición: cationes con estados de oxidación mixtos y vacantes aniónicas y/o catiónicas. Las propiedades inusuales de los óxidos de transición se deben, en gran medida, a la naturaleza de los electrones d más externos, por lo que el control del estado de oxidación de los elementos de transición permite modelar el comportamiento de estos materiales. Por esta razón, no-estequiometría y dopaje son dos conceptos ampliamente manejados en la tecnología característica de los materiales basados en óxidos. El control de la estequiometría de oxígeno permite diseñar materiales con propiedades deseadas como la magnetorresistencia, la conductividad iónica y electrónica, la permitividad, la actividad fotocatalítica... Sin embargo, el uso de elevadas temperaturas en las reacciones en estado sólido convencionales realizadas limita, en alguna medida, el control de los entornos de coordinación en los óxidos de los metales de transición. Aunque algunos trabajos recientes [1,2] han mostrado que los hidruros de los metales binarios actúan como agentes reductores a bajas temperaturas, resulta necesario recurrir a otras herramientas de la ingeniería de oxígeno para estabilizar estados de oxidación intermedios con entornos de coordinación difíciles de estabilizar utilizando el método cerámico tradicional. Efectivamente, la llamada ingeniería de oxígeno, que recoge las técnicas que permiten controlar y determinar el contenido de oxígeno, es un instrumento sumamente eficaz para el diseño de materiales funcionales con propiedades optimizadas. Este control de la no-estequiometría en oxígeno es particularmente importante en óxidos de metales $3d$ con estructura tipo perovskita. No es posible la interpretación eficaz de las características de estos óxidos sin un conocimiento preciso de su contenido en oxígeno.

En este trabajo se describen diferentes métodos para modificar las estructuras y propiedades de óxidos tipo perovskita cambiando su composición, tanto en la subred aniónica como catiónica. Ligeras variaciones en el contenido de oxígeno provocan sutiles modificaciones estructurales que se pueden detectar por medio de difracción de electrones y microcopia electrónica de alta resolución. Se describirán ejemplos basados en perovskitas de manganeso, un elemento muy versátil debido a su facilidad para modificar tanto su estado de oxidación como su índice de coordinación. Asimismo, la utilización de un método de síntesis adecuado puede dar lugar a tamaños de partícula nanométricos que provocan notables cambios en las propiedades. Se describirá el efecto del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas de algunos óxidos incluyendo los semiconductores magnéticamente diluidos.

Referencias

- [1] Y. Tsujimoto et al, *Nature* **450(13)**, 1062 (2007).
- [2] J. Köhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4470 (2008).

Metal complexes with heteroaromatic polyamines for the binding and activation of anionic substrates

Antonio Bianchi

Department of Chemistry, University of Florence, Via della Lastruccia 3, 500019 Sesto Fiorentino, Italy.
E-mail: Antonio.bianchi@unifi.it

Anion coordination chemistry, namely the binding of anionic substrates by polyfunctional receptors, is developing as a new interdisciplinary field of coordination chemistry thanks to numerous contributions coming from almost all research areas of chemical sciences [1,2]. From the origin of anion coordination chemistry, heralded in 1968 by the discovery by Park and Simmons [3] that the macrobicyclic diamine ligands katapinand, in their protonated positively charged forms, could encapsulate halide anions, and the successive work by Lehn [4] on anion recognition, the idea of constructing hosts to bind specific negatively charged guests have been focusing a large interest due to the ubiquitous presence of anions in cells, biological components, life environments, as well as in the inorganic world [1,2].

The objective of achieving strong and selective anion binding is a challenging task, since anions have a variety of special features that must be addressed to prepare effective receptors. They generally have large size and variable shape, are strongly solvated, may only exist in specific media, and interact with receptors only through weak forces. The most effective way to bind anions consists in taking advantage from their negative charge and, accordingly, polyammonium (positively charged) ligands, in particular protonated polyamines, have been the principal receptors of choice since they ensure an adequate electrostatic attraction reinforced by hydrogen bond contacts with the coordinated anions. In the case of anions and receptors containing aromatic groups, also π -stacking interactions and hydrophobic effects can be used for successful recognition processes. However, since anions are Lewis bases, appropriately designed Lewis acids, including metal centres, can also be used for anion binding. Metal-containing receptors (metalloreceptors) have proved particularly efficient in the binding and activation of anionic substrates, in particular when they contain heteroaromatic amine groups. Actually, heteroaromatic groups characterize at large extent the properties of metalloreceptors. They increase the rigidity of ligands, leading to more preorganized species and to metal complexes with the metal ions in low coordination number which can bind better anionic substrates. They are preferred binding sites for metal ion, but they are less basic than aliphatic amines, and consequently they can form polyfunctional metalloreceptors with metal ions in the heteroaromatic regions and protonated nitrogens on the aliphatic chains. The aromatic groups can form additional π - π stacking interactions with the substrates, if the substrates are aromatic. They are commonly light sensitive. They have typical absorption spectra and can be fluorescent, their photochemical properties being dependent on substrate binding [5].

Beside behaving as coordination centres, metal ions can promote anion binding by means of the structuring effect they can have in organizing the structure of polyammonium receptors, favouring a more preorganized arrangements of donor groups and a more effective complementarity with the hosted anions. The most important effect of metal centres, however, is the propagation of their electronic properties to the coordinated substrates, which opens the horizons to a variety of catalytic applications in hydrolytic and oxidative processes, taking place upon conversion of light into chemical energy in the case of metalloreceptors containing photosensitive heteroaromatic groups.

[1] J.L. Sessler, P.A. Gale, W.S. Cho, *Anion Receptor Chemistry (Monographs in Supramolecular Chemistry)*, ed. J. F. Stoddart, RSC, Cambridge, UK, 2006.

[2] *Supramolecular Chemistry of Anions*, eds. A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, Wiley-VCH, New York, 1997.

[3] C.H. Park, H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2431-2433 (1968).

[4] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6403-6405 (1976). J.-M. Lehn, E. Sonveaux, A.K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4914-4916 (1978).

[5] E. García-España, P. Diaz, J.M. Llinares, A. Bianchi, *Coord. Chem. Rev.* 250, 2952-2986 (2006).

Quo vadis, Química de la coordinación? (Reflexiones *post-libro* y *pre-Bolonia*)

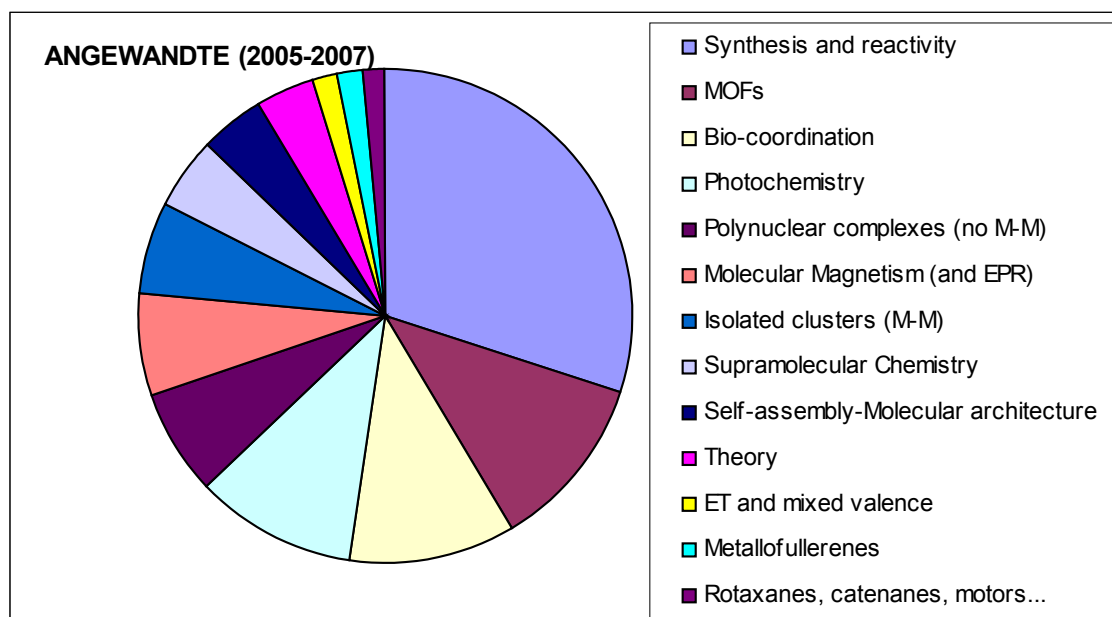
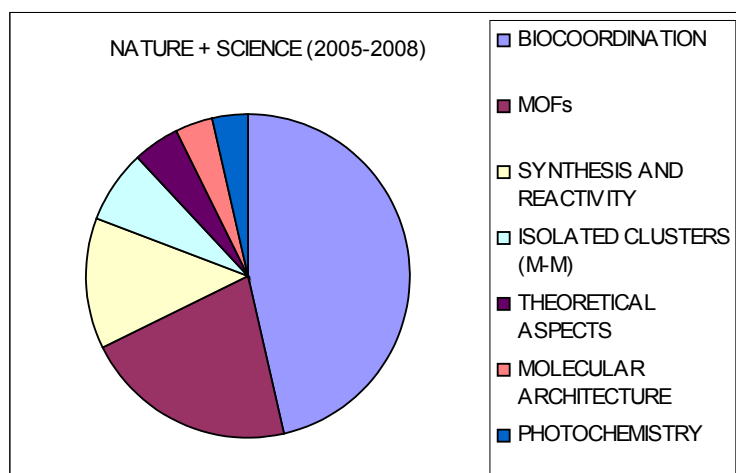
Joan Ribas

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona

La redacción del libro '*Coordination Chemistry*' (Joan Ribas, Wiley-VCH, 2008), me ha dado la oportunidad de adquirir una amplia visión sobre los temas más investigados en estos últimos años en el campo de la Química de la Coordinación. Muchos de ellos serán, lógicamente, los temas de investigación del futuro inmediato. Vale la pena, por tanto, reflexionar sobre ellos tanto a nivel de nuestra investigación como de la docencia que se imparte a los alumnos.

En esta Conferencia se ponderarán los temas que en los *curricula* académicos suelen explicarse tanto **dentro** como **fuera** de la Química de Coordinación en su sentido más **clásico**. Hay que dar énfasis, sin duda y en cualquier caso, a la catálisis homogénea y heterogénea; a las nanopartículas en su relación con los elementos de transición, a muchos materiales cuyas propiedades dependen exclusivamente de determinados aspectos de la Química de Coordinación como son ciertos materiales eléctricos, magnéticos, superconductores, etc.

Ciñéndome en este resumen, por razón de espacio, a los aspectos que solemos *etiquetar* –tal vez de forma demasiado exclusiva- como '*Química de Coordinación*', se presenta la distribución de artículos publicados en dos tipos de Revistas de alto impacto: *Science + Nature* (2003-2008) y *Angewandte Chemie* (2003-2007). En la Conferencia se hará también referencia a la revista *J. Am. Chem. Soc.* Se intentarán deducir las consecuencias más oportunas y lógicas.



COMUNICACIONES ORALES

Materiales moleculares fotoactivos basados en cianocomplejos polinucleares de rutenio.

Michael D. Ward,¹ Enrique Colacio² y Juan Manuel Herrera.²

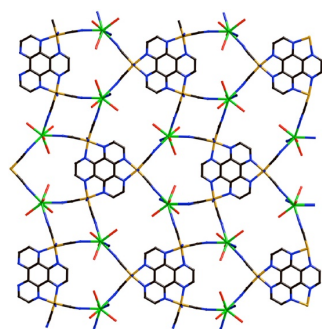
¹Department of Chemistry, University of Sheffield, S3 7HF, Sheffield, Reino Unido. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. Correo electrónico: jmherrera@ugr.es.

Nuestro grupo está interesado en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales moleculares fotoactivos basados en cianocomplejos luminiscentes de Rutenio del tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{diimina})(\text{CN})_4]^{2-}$ y otros complejos análogos polinucleares como $[\{\text{Ru}(\text{CN})_4\}_n(\mu^n\text{-bpym})]^{2n}$ (bpym = 2,2'-bipirimidina; n = 1, 2) y $[\{\text{Ru}(\text{CN})_4\}_n(\mu^n\text{-HAT})]^{2n}$ (HAT = 1,4,5,8,9,12-hexaazatrifenileno; n = 1, 2, 3).

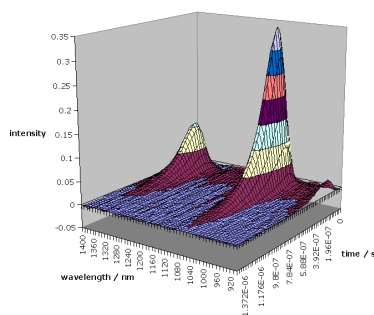
Estos precursores presentan un estado excitado de transferencia de carga $\text{Ru} \rightarrow \text{diimina}$ (³TCML) capaz de fotoinducir una transferencia de energía y/o electrónica a otros iones o moléculas capaces de aceptar dicha transferencia.

Cuando estos complejos reaccionan con iones lantánidos como Nd(III), Er(III) o Yb(III) forman polímeros de coordinación (a) en los cuales, tras irradiar en la banda TCML-Ru, tiene lugar una transferencia de energía $\text{Ru} \rightarrow \text{Ln}$ a través del puente cianuro provocando la luminiscencia característica del ión lantánido presente (b) [1,2].

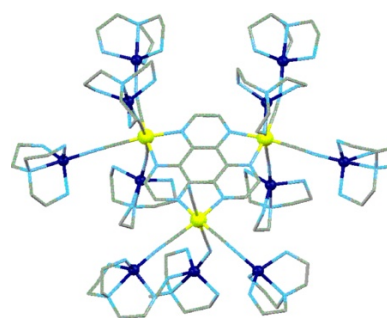
Por otro lado, la reacción de estos precursores con complejos metálicos de la primera serie de los elementos de transición del tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$; L = ligando orgánico polidentado que deja una sola posición de coordinación del ión accesible a los ligandos cianuro) da lugar a la formación de moléculas discretas polinucleares (clústeres) cuyas propiedades fotoquímicas dependen dramáticamente de la naturaleza del ión M^{II} (c) [3].



(a)



(b)



(c)

La síntesis y las propiedades estructurales y fotofísicas de estos nuevos materiales serán discutidas en detalle.

[1] J. M. Herrera, S. J. A. Pope, H. Adams, S. Faulkner y M. D. Ward, *Inorg. Chem.* 45, 3895-3904 (2006).

[2] J. M. Herrera, M. D. Ward, H. Adams, S. J. A. Pope, S. Faulkner, *Chem. Comm.*, 1851 (2006); J. M. Herrera, S. J. A. Pope, A. J. H. M. Meijer, T. L. Easun, H. Adams, W. Z. Alsindi, X. Z. Sun, M. W. George, S. Faulkner, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11491, (2007).

[3] J. M. Herrera, E. Colacio, C. Mathonière, D. Choquesillo-Lazarte, M. D. Ward, *Chem. Comm.*, 2008, en prensa.

Síntesis de compuestos de coordinación con ligandos peptídicos con aminoácidos no naturales basados en 2,2' bipiridinas

Gustavo Rama,¹ Manuel R. Bermejo,¹ M. Eugenio Vázquez,² Miguel Vázquez López.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, ²Departamento de Química Orgánica y Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Santiago de Compostela. Avda. de las Ciencias SN, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela. E-mail: mvazquez@usc.es

Los péptidos pueden actuar como ligandos efectivos y altamente específicos para una gran variedad de iones metálicos, puesto que disponen de un gran repertorio de átomos dadores y una gran libertad conformacional. Los sistemas naturales aprovechan la arquitectura peptídica para situar de manera precisa las cadenas laterales encargadas de unirse a los centros metálicos y conseguir sistemas coordinantes eficientes. Sin embargo, el uso de aminoácidos no naturales con cadenas laterales coordinantes simplifica enormemente la síntesis de metalopéptidos, ya que facilita la orientación de los átomos coordinantes. Para la aplicación de esta estrategia nos hemos centrado en el estudio de péptidos coordinantes que incluyen el ácido 5-amino-5'-carboxi-2,2'-bipiridina modificado con una Gly para facilitar la reactividad en las reacciones de acoplamiento (Fmoc-G5Bpy-OH, **1**) tal y como se muestra en el esquema siguiente.

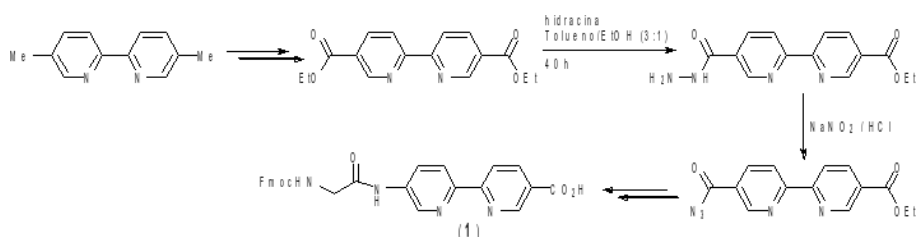


Figura 1. Síntesis del aminoácido coordinante Fmoc-G5Bpy-OH (**1**) para la síntesis de péptidos

El uso del aminoácido coordinante **1** nos permite la aplicación de técnicas de síntesis en fase sólida para acceder a los ligandos peptídicos y obtener múltiples ligandos de forma rápida y eficiente. Hemos utilizado el aminoácido **1** en la síntesis del péptido quelatante H-G5Bpy-(Gly)₃-Pro-(Gly)₂-G5Bpy-Arg-OH que incluye una secuencia (ProGly) que induce un giro β en la secuencia para favorecer la formación del complejo metálico.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2006-01339) y la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB209055PR). M. V. L. y M. E. V. quieren agradecer al MCI la concesión de sus contratos "Ramón y Cajal".

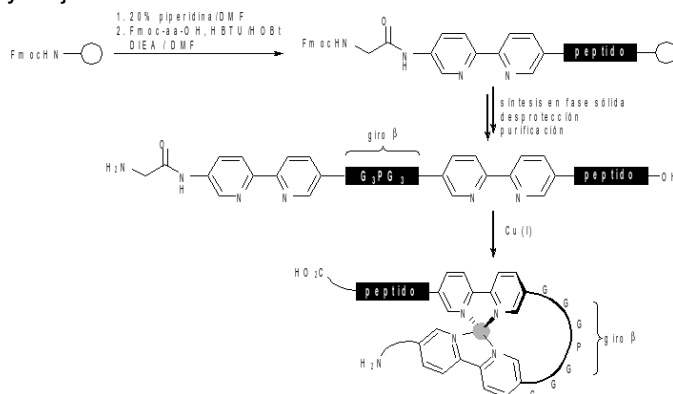


Figura 2. Síntesis de los complejos metálicos de Cu(I) con ligandos peptídicos que incluyen el aminoácido coordinante **1**. El elemento peptídico puede ser variado fácilmente para introducir funcionalidades o reactividad biológica en el sistema.

Nuevas perovskitas dobles de metales de transición: Síntesis, estructura, magnetismo y magnetotransporte

M. Retuerto, M.J. Martínez-Lope, M. García-Hernández, J.A. Alonso

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C., Cantoblanco, E-28049, Madrid, España

Las perovskitas dobles de fórmula general $(AA')(BB')O_6$ (A = cation divalente o tierra rara; B, B' = metales de transición) han sido propuestas como aspirantes para aplicaciones reales en el campo de la spintrónica, desde que fueron publicadas las propiedades de "semi-metal" del Sr_2FeMoO_6 . [1] Este compuesto es ferrimagnético (orden magnético alrededor de 400 K) y presenta valores elevados de magnetorresistencia de bajo campo incluso a temperatura ambiente.

En nuestra investigación se han sintetizado y caracterizado perovskitas dobles con Renio en la posición B, debido a que la introducción de Re aumenta la densidad electrónica en el nivel de Fermi, lo cual puede favorecer las interacciones magnéticas del sistema. Se han preparado los compuestos A_2MReO_6 (A= Ca, Sr y M= Fe, Co, Ni, Zn). Hemos observado que, en el compuesto ferrimagnético Sr_2FeReO_6 , una pequeña proporción de desorden es capaz de aumentar T_C . Estos óxidos presentan propiedades magnéticas muy variadas desde ferromagnetismo (e.j. Sr_2FeReO_6) hasta antiferromagnetismo (e.j. Sr_2CoReO_6 , Sr_2NiReO_6); se ha realizado un estudio estructural y magnético exhaustivo de estos compuestos determinando tanto su estructura y transiciones de fase cristalográficas como su estructura magnética.

Asimismo, se han sintetizado nuevas perovskitas dobles de fórmula A_2MSbO_6 (A= Ca, Sr, Ba y M= Cr, Mn, Fe, Co) ya que la introducción de un elemento "p", el antimonio, en la subred B puede aumentar el orden catiónico en la estructura. Los resultados obtenidos más relevantes han sido el sorprendente ferromagnetismo del óxido Ca_2CrSbO_6 (es la primera vez que se observa este comportamiento magnético en perovskitas dobles con un átomo no magnético en la posición B) frente al antiferromagnetismo del Sr_2CrSbO_6 . [2] La síntesis de las perovskitas Ca_2MSbO_6 (M = Fe, Co) nos ha permitido observar que a pesar del desorden completo que existe entre M y Sb, estos sistemas se ordenan magnéticamente a largo alcance, lo que pensamos que está relacionado con la fuerte interacción antiferromagnética en las zonas ricas en Fe o Mn. Se han sintetizado los compuestos Ba_2MSbO_6 (M= Fe, Co) observando que presentan una estructura hexagonal laminar, donde existen dos tipos de octaedros: unos compartiendo caras formando dímeros, y otro tipo de octaedros que se unen a los primeros a través de los vértices. Su estudio detallado por difracción de neutrones y espectroscopía Mössbauer (en el caso del Fe) nos ha permitido observar que la distorsión axial de los octaedros de los dímeros está muy relacionada con su contenido en Sb^{5+} ; éste es mayor para M= Fe, compuesto en el que Fe y Sb están muy desordenados, mientras la distorsión es muy inferior para M= Co, en el que gran parte del Sb^{5+} se encuentra en los octaedros de las láminas. Se ha explorado su comportamiento magnético observando que no muestran orden magnético a largo alcance, aunque presentan magnetización no nula; lo que sugiere que existe alguna interacción magnética de corto alcance que se puede producir por "canting" de los momentos magnéticos al aplicar un campo magnético externo.

Por último, como observación general en la serie de antimonio, podemos afirmar que las muestras con Sr son más ordenadas que las muestras con Ba y Ca, presentando una correlación clara con la distorsión estructural, y en particular con los ángulos de giro de los octaedros. El carácter fuertemente polarizante del Sb^{5+} tiene mucho que ver con este comportamiento, pues puede actuar como factor adicional impulsor del orden a larga distancia, siempre y cuando los ángulos de enlace Sb-O-M no estén demasiado flexionados y permitan la formación de enlaces covalentes Sb-O.

Referencias

[1] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **1998**, 395, 677

[2] M. Retuerto, M. García-Hernández, M. J. Martínez-Lope, M. T. Fernández-Díaz, J. P. Attfield, J. A. Alonso, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, **2007**, 1-8

Ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and its proton exchange derivatives

A. Orera¹, M.T. Azcondo¹, F. García-Alvarado¹, J. Sanz², I. Sobrados², J. Rodríguez-Carvajal³ and U. Amador¹

¹Dpto. de Química, Universidad San Pablo-CEU, Urb. Montepríncipe, Boadilla del Monte, E-28668, Madrid, Spain. ²ICMM-CSIC, Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain. ³Institut Laue-Langevin. BP 156-38042 Grenoble Cedex 9, France. E-mail: uamador@ceu.es.

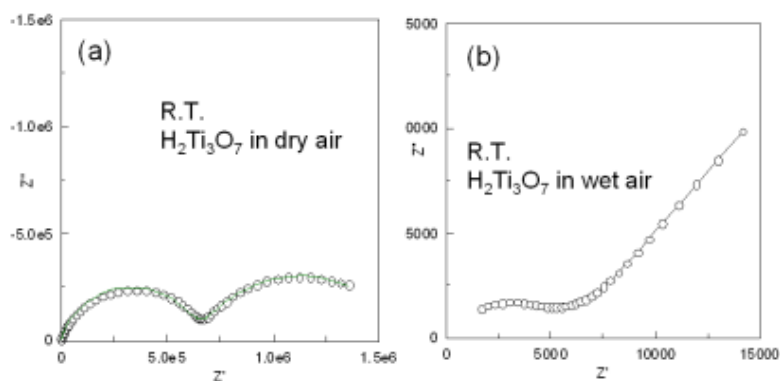
Proton exchange is a suitable method to obtain low temperature proton conductors useful for elaborating membranes for fuel cells. In this contribution we present the study of ramsdellite- $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for such an application. Ramsdellite- $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ was first reported by le Bail and Fourquet [1] and its electrical properties studied by Corcoran et al [2]. Previous works on this material left many open questions worth to study. Thus, we faced a detailed structural determination combining diffraction (XRD and NPD) and spectroscopic techniques (proton and lithium NMR). We also present the effect of different humidity atmospheres on the electrical properties, studied by impedance spectroscopy (IS), and on the structural features (NMR). Also the parent compound deserves some attention, in particular we use high-resolution ^7Li NMR to determine the lithium location in ramsdellite- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Two extreme structural models have been proposed for this compound [3]. In model I all the lithium ions are located in the channels, in distorted tetrahedral sites, whereas 0.57 octahedral cation sites in the framework remain vacant. Referring the material composition to the eight oxygen atoms in the unit cell, the formula for this model writes: $(\text{Li}_{2.29})_c(\text{Ti}_{3.43}\square_{0.57})_f\text{O}_8$; where c, f and \square denote channel, framework and vacancy, respectively. The second model proposes that all the cation sites in the framework are occupied by titanium and lithium: $(\text{Li}_{1.72})_c(\text{Ti}_{3.43}\text{Li}_{0.57})_f\text{O}_8$. The use of complementary techniques such as diffraction and spectroscopic ones, and a number of indirect chemical evidences, allowed us to obtain more convincing supports for the former instead of the latter, more widely accepted.

In $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ramsdellite two kind of proton are present, as evidenced by ^1H MAS-NMR, related to different acidity. This material easily absorbs water, the more acid protons being easily transferred to water (acting as a Brønsted alkali). The less acid protons remain until the amount of absorbed water is high. In this case ^1H NMR suggests a high proton mobility. Thus, proton mobility is enhanced by the presence of absorbed water and could explain the large improvement of electrical conductivity observed for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ in wet atmospheres (Fig. 1b). Indeed, conductivity shows an abrupt change when compared to its behavior under dry conditions (Fig. 1a); it increases by six orders of magnitude. Thus, it seems that water molecules enter the tunnels in the structure providing a vehicle mechanism for proton diffusion.

Acknowledgements

We would like to thank Ministerio de Educación y Ciencia (projects MAT2004-03070-C05 and MAT2007-64486-C07) and CAM (program S05051/PPQ0358) for financial support.



[1] A. le Bail and J.L. Fourquet, *Mat.Res.Bull.* 27, 75-85, (1992).

[2] D.J.D.Corcoran, D.P.Tunstall and J.T.S.Irvine, *Solid State Ionics*, 136-137, 297-303, (2000).

[3] B.Morosin and J.C.Mikkelsen Jr, *Acta Crystallogr.* B35, 798 (1979).

Ferritas nanométricas: influencia de la morfología y tamaño de partícula en las propiedades magnéticas.

V. Blanco Gutiérrez, M. J. Torralvo Fernández, R. Sáez Puche.

Departamento Química Inorgánica, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid. Correo electrónico: veronicabg@quim.ucm.es

Existe un creciente interés sobre las nanopartículas magnéticas de ferrita que cristalizan con el tipo estructural espinela, debido a que presentan distintas características a las de sus homólogos de mayor tamaño de partícula. Ello abre un abanico de nuevas aplicaciones para estos materiales en el campo de los pigmentos, ferrofluidos, catálisis, etc. Sin embargo, sigue siendo un reto poder controlar mediante condiciones de síntesis la morfología y el tamaño de las nanopartículas.

En este trabajo, se han preparado ferritas espinela MFe_2O_4 ($M = Zn, Fe, Ni, Co$) de tamaño nanométrico por el método hidrotermal [1] con distinto tamaño de partícula y diferente morfología. La morfología y tamaño de partícula obtenidos, dependen de varios parámetros empleados en la síntesis hidrotermal como por ejemplo el tiempo de reacción, tipo de disolvente o temperatura [2]. En la figura 1 se observa el efecto del tipo de disolvente en la forma y tamaño de partícula de la muestra.

Por otra parte, las propiedades magnéticas están muy influidas por el tamaño y morfología de las nanopartículas de ferrita. Debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, no es favorable la formación de paredes entre dominios magnéticos por lo que estas se comportan como monodominios. Se observa entre otros fenómenos, que la temperatura de bloqueo de los dominios magnéticos (T_B), disminuye al bajar el tamaño de partícula como indica la figura 2. En el caso de la ferrita $NiFe_2O_4$, las dos muestras con tamaño de partícula de 60 nm y 5 nm presentan comportamiento superparamagnético que contrasta con el ferrimagnetismo presente en las muestras preparadas por el método cerámico y que poseen mayor tamaño de partícula.

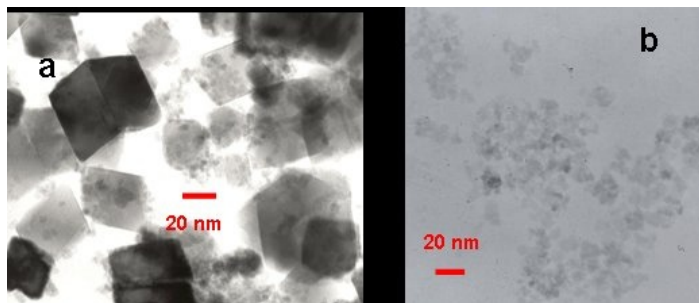


Figura 1. a) muestra de $NiFe_2O_4$ empleando agua como disolvente. b) $NiFe_2O_4$ sintetizada con etilenglicol.

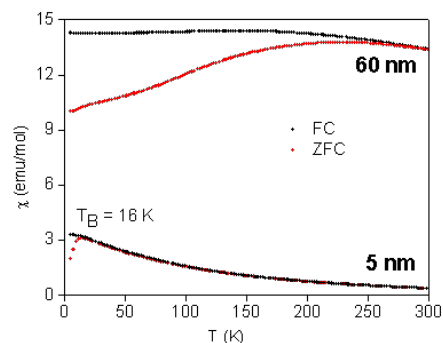


Figura 2. ZFC y FC para dos muestras de $NiFe_2O_4$ con distinto tamaño de partícula.

[1] R. Saez-Puche; M. José Torralvo; V. Blanco; R. Gómez; V. Marquina; M.L. Marquina; J.L. Pérez-Mazariego; R. Ridaura, *BSECV*, in press.

[2] Lijun Zhao; Hongjie Zhang; Yan Xing; Shuyan Song; Shiyong Yu; Weidong Shi; Xianmin Guo; Jianhui Yang; Yongqian Lei; Feng Cao, *Chem. Mater.* 20, 198–204 (2007).

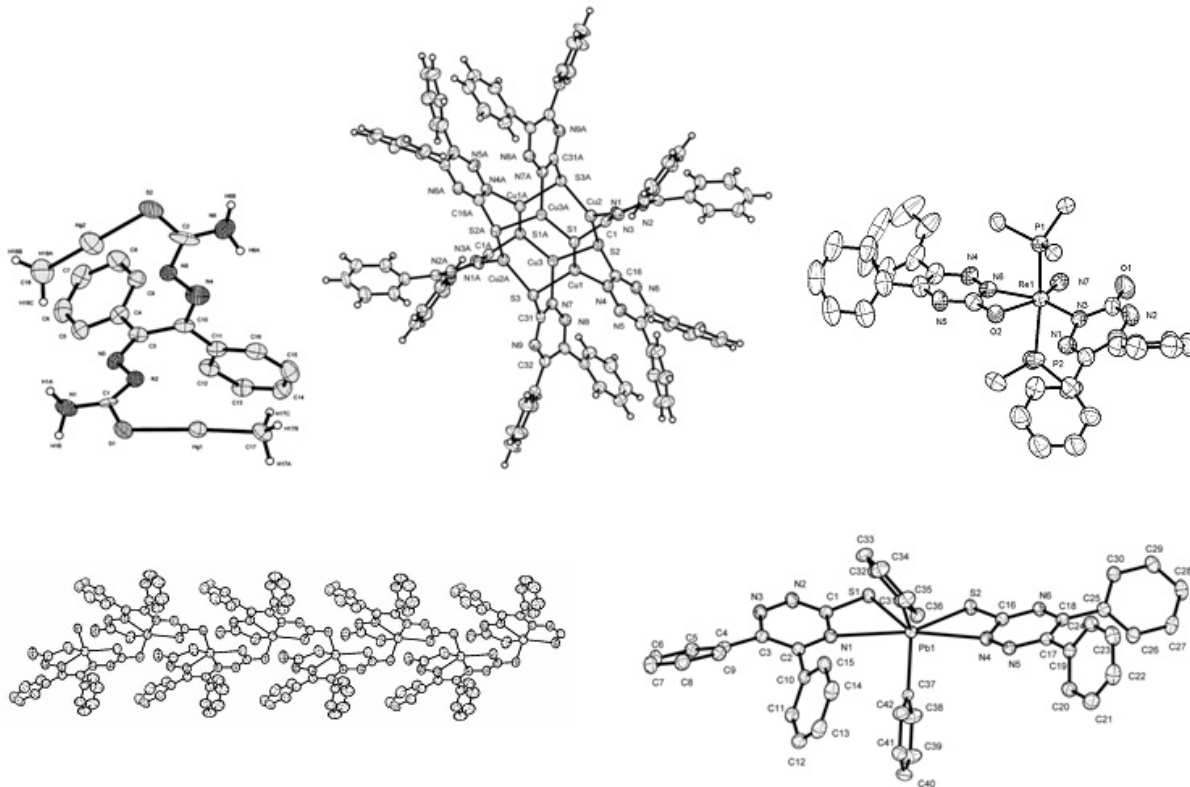
Diversidad estructural en compuestos de coordinación con ligandos derivados de semi y tiosemicarbácidas

Elena López-Torres y M^a Antonia Mendiola

Departamento de Química Inorgánica, Avenida de Tomás y Valiente nº 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Madrid. Correo electrónico: elena.lopez@uam.es

Las tiosemicarbazonas y sus complejos han recibido mucha atención en las últimas décadas debido a las numerosas aplicaciones que les confieren sus propiedades farmacológicas, y han demostrado tener, por ejemplo, actividad bactericida, fungicida y anticancerígena. Las semicarbazonas han demostrado poseer actividad anticonvulsiva, antimicrobiana y antitumoral, siendo su gran ventaja frente a las tiosemicarbazonas su menor toxicidad. La actividad de los complejos es normalmente mayor que la de los ligandos libres y depende en gran medida de su estructura y propiedades, por lo que el estudio estructural de estos compuestos es fundamental para evaluar sus posibles aplicaciones.

Variando condiciones de trabajo como pH y temperatura y teniendo en cuenta las geometrías preferentes y la acidez de Lewis del centro metálico, es posible diseñar rutas selectivas para la obtención de complejos mono y polinucleares con distintas topologías. Se han obtenido complejos poliméricos, mono, di y hexanucleares, con distintas estequiometrías ligando:metal, con grado variable de desprotonación del ligando, así como complejos en los que el ligando muestra distinto modo de coordinación dependiendo del metal [1-4].



[1] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.* 43, 5222-5230 (2004).

[2] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg. Chem.* 45, 3103-3112 (2006).

[3] D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chem.* 46, 10434-10443 (2007).

[4] E. López-Torres, U. Abram, *Inorg. Chem.* 47, 2890-2896 (2008).

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT (proyecto CT2005-07788/BQU).

Síntesis diseñada y propiedades de clústeres de coordinación con ligandos bis- β -dicetona

David Aguilà¹, Guillem Aromí¹, Leoní A. Barrios¹, Simon J. Teat², Olivier Rubeau³

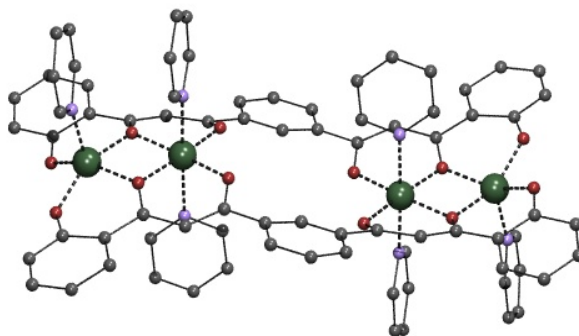
¹Universitat de Barcelona, Departament de Química Inorgànica, Diagonal 647, 08028 Barcelona.

²Advance Light Source, Lawrence Berkeley Lab, 1 Cyclotron Rd, MS2-400, Berkeley, CA 94720, EEUU. ³Université Bordeaux 1, CNRS-CRPP, 115 av. Dr A. Schweitzer, 33600 Pessac, France. Correo electrónico: david.aguilà@qi.ub.es

Los recientes avances en áreas de relevancia para la Nanociencia y la Nanotecnología tales como el Magnetismo Molecular han abierto importantes retos para los químicos dedicados a la síntesis de compuestos de coordinación. Entre esos retos se encuentran la preparación de moléculas capaces de almacenar de forma eficiente información magnética o de dispositivos moleculares para la implementación de la computación cuántica. Para avanzar hacia estos y otros objetivos es importante diseñar estrategias de síntesis que permitan acceder a sistemas moleculares con estructuras y propiedades predeterminadas.

Desde hace algunos años nos hemos dedicado al diseño y síntesis de ligandos polidentados, basados en la presencia de grupos β -dicetona, pensados para facilitar la formación de clústeres de metales de transición en forma de cadenas moleculares donde existan interacciones magnéticas [1]. En la presente comunicación, se muestra la reactividad del ligando 1,3-bis-(3-oxo-3(2-hidroxifenil)propionil)benceno (H_4L), cuya estructura nos ha permitido ejercer control sobre la nuclearidad, topología y selectividad posicional en la formación de compuestos dinucleares, o tetranucleares lineales, estos últimos pudiendo ser homo- o heterometálicos.

El control sobre la nuclearidad se consigue modulando la basicidad de la reacción. Bases débiles dan lugar a compuestos dinucleares con topología $[M\cdots M]$, mientras que con bases fuertes se logra la plena ocupación de las posiciones de coordinación de H_4L , en forma de compuestos tetranucleares del tipo $[M-M\cdots M-M]$. Así, se han podido sintetizar y caracterizar complejos como $[Ni_4(L)_2(py)_6]$ (**1**, figura), $[Co_4(L)_2(py)_6]$ (**2**) o $[Cu_4(L)_2(py)_4]$ (**3**), con la estructura lineal esperada.



Es interesante notar que para **1** y **2**, los metales se muestran en dos modos de coordinación diferentes (hexa y pentacoordinados). Esta observación parece indicar que las restricciones geométricas de H_4L imponen la geometría pentacoordinada en las posiciones exteriores de la cadena. Esto sugiere que este sistema puede ser utilizado para la preparación de compuestos lineales heterodimetálicos, con control sobre la posición específica ocupada por cada tipo de metal, a través de las preferencias de coordinación de los metales empleados. Esta hipótesis se ha podido demostrar mediante la síntesis y caracterización de los complejos $[Ni_2Cu_2(L)_2(py)_6]$ (**4**) o $[Co_2Cu_2(L)_2(py)_6]$ (**5**), en que la posición de los distintos metales ha sido determinada sin ambigüedad por varias técnicas. De esta manera ha podido culminarse una estrategia de control prediseñado de la estructura y selectividad posicional en sistemas tetranucleares heterometálicos lineales.

[1] G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev* 252, 964-989 (2008).

Polímeros de coordinación con nuevos ligandos politópicos. Propiedades estructurales, magnéticas y/o luminiscentes.

Antonio Rodríguez-Diéguez y Enrique Colacio

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. Correo electrónico: antonio5@ugr.es

Los polímeros de coordinación multidimensionales han despertado un gran interés en los últimos años, tanto por sus novedosas topologías y estructuras como por sus potenciales aplicaciones en campos tales como: conductividad eléctrica, magnetismo molecular, adsorción, catálisis, materiales ópticos, etc. Una de las estrategias más usuales para preparar materiales magnéticos moleculares basados en compuestos de coordinación consiste en ensamblar iones de transición paramagnéticos con ligandos puente apropiados. Los iones metálicos son la fuente de los momentos magnéticos, mientras que los ligandos puente permiten que tenga lugar el acoplamiento magnético entre los primeros[1]. En consecuencia, el signo y la magnitud de la interacción magnética depende fundamentalmente de la naturaleza del ligando puente y de los iones metálicos que interaccionan. Debemos puntualizar que sólo algunos ligandos puente poliatómicos (cianuro, oxalato, azida, bispirimidina, carboxilato, etc) son capaces de transmitir de forma eficiente el acoplamiento magnético entre los iones metálicos. Por ello, todavía existe un gran interés en la búsqueda de nuevos ligandos puente que puedan producir novedosos materiales magnéticos con interesantes estructuras y propiedades magnéticas.

En esta comunicación, y como continuación de los resultados obtenidos recientemente en este campo [1,2], presentamos una gran variedad de polímeros de coordinación multidimensionales, que se han sintetizado con nuevos ligandos politópicos derivados de ligandos pirimidínicos (figura 1) y/o tetrazolatos. Para ello, se han empleado metales de transición así como iones lantánidos. Además, se han estudiado tanto sus propiedades magnéticas como luminiscentes.

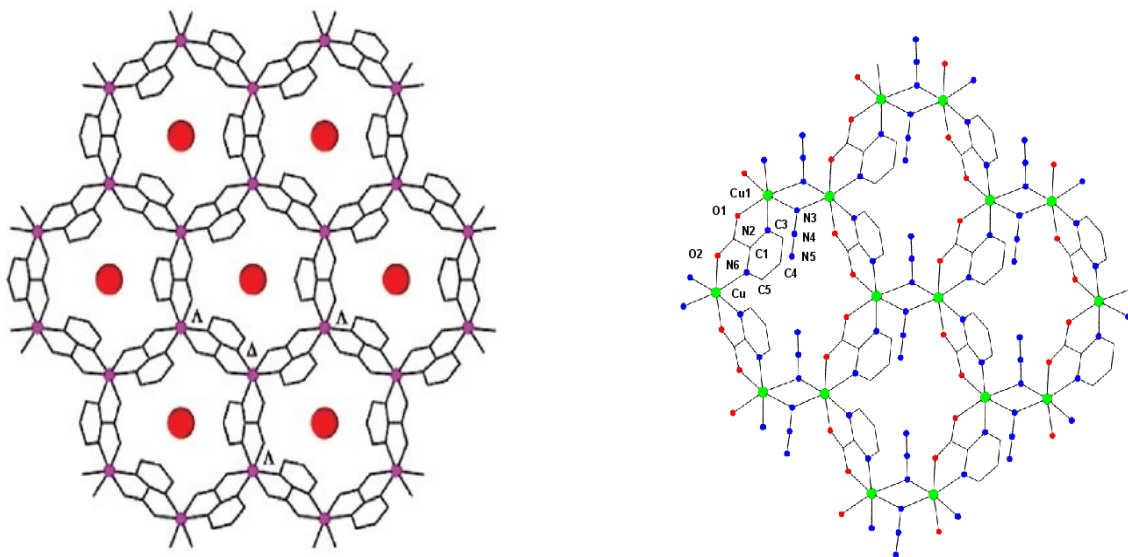


Figura 1. Estructuras cristalinas bidimensionales de tipo “panal de abeja” de compuestos de cobalto y cobre.

- [1] J. S. Miller, *Magnetism: Molecules to Materials* (Wiley- VCH), Weinheim, Germany (2001).
- [2] A. Rodríguez-Diéguez, J. Cano, R. Kivekäs, A. Debdoubi, E. Colacio, *Inorganic Chemistry*, 46, 2503-2510, (2007)
- [3] A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Palacios, A. Sironi, E. Colacio, *Dalton Trans.*, 2887-2893, (2008)

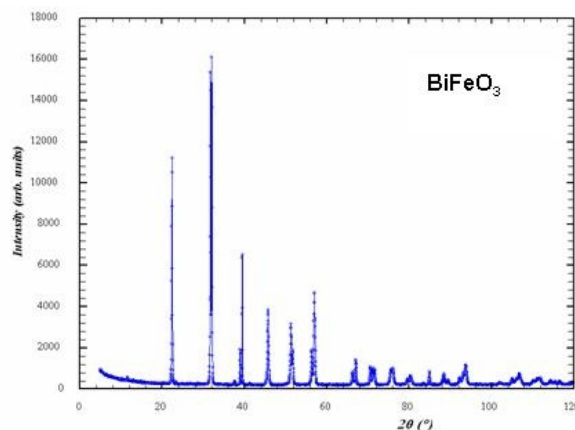
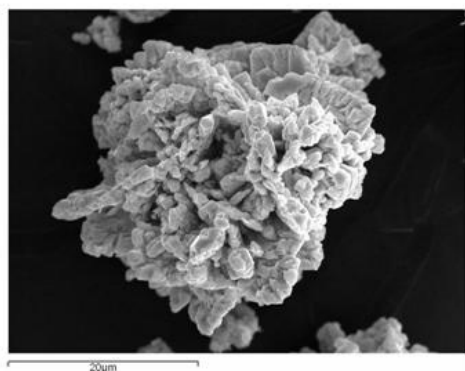
Síntesis por vía hidrotérmal y/o microondas del multiferroico BiFeO₃

Jesús Prado-Gonjal³, María Elena Villafuerte-Castrejón^{1,3}, Luis Fuentes^{2,3} y Emilio Morán³

¹Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. AP 70360 México DF 4510. México. ²Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV. Complejo Industrial M. Cervantes 120. Chihuahua 31109. México. ³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, UCM, 28040 Madrid, España. emoran@quim.ucm.es

Los materiales multiferroicos han despertado gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos magnetoeléctricos o espintrónicos [1]. En nanotecnología es un tema fascinante con aplicaciones prometedoras, se ha previsto la grabación-lectura de información mediante un sistema dual magnetoeléctrico, la creación de una nueva generación de detectores de campo magnético y mecanismos electrónicos de dirección de automóvil sin asistencia de baterías. Uno de los materiales multiferroicos más estudiados es el BiFeO₃, con estructura tipo perovskita [2].

En diversos trabajos se ha reportado la síntesis de este compuesto por diferentes rutas: método cerámico, sol-gel, coprecipitación de ferrioxalatos, método de Pechini de autocombustión [3], etc. En este trabajo se describen tres métodos diferentes para la obtención de policristales de BiFeO₃: hidrotérmal, microondas y la combinación de ambos, esto es método hidrotérmal asistido por microondas. Por vía hidrotérmal, durante varios días, en un medio fuertemente alcalino, no se consigue eliminar por completo las impurezas y con tratamientos prolongados el BiFeO₃ se descompone. Mediante calentamiento por microondas de los nitratos correspondientes en estado sólido se obtiene un compuesto amorfo que con un posterior tratamiento térmico, durante horas, se cristaliza la fase deseada aunque no libre de impurezas. Sin embargo, utilizando el método hidrotérmal asistido por microondas se sintetiza el BiFeO₃ puro a baja temperatura y tiempos cortos (minutos). En las figuras anexas se presenta una micrografía de barrido y el diagrama de difracción de rayos X correspondientes a esta última muestra.



[1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* 442, 759-765 (2006).

[2] F. J. Kubel, H. Schmid, *Acta Cryst.* B46, 698-702 (1990).

[3] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H. S. Maiti, *Materials Research Bulletin* 40, 2073-2079 (2005).

Nuevo método de síntesis del multiferroico $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$

C. Martínez, C. Ostos, L. Mestres, M.L. Martínez-Sarrión.

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franquès, 1-11, 08028, Barcelona. Correo electrónico: cristina.martinez@qi.ub.es.

Desde mediados del siglo XX, un gran número de *composites* han sido estudiados y desarrollados dando como resultado la aparición de los magnetoléctricos. Estos materiales presentan un gran interés tecnológico gracias a sus aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de información, como por ejemplo en las memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM'S), donde la información se almacena y reescribe eléctricamente con una alta velocidad, y se lee magnéticamente, siendo este último un proceso no destructivo de la información.

En este trabajo se han puesto a punto dos métodos de síntesis para la obtención del *composite* BaTiO_3 (BTO)- CoFe_2O_4 (CFO), uno es el método cerámico o de reacción en estado sólido, el cual ha sido utilizado como método de referencia y el otro es un método de química suave conocido como *one-pot process* [1], el cual fue modificado para la optimización de las condiciones de síntesis como son la reducción de la temperatura y el tiempo del proceso. El *composite* se ha obtenido en dos proporciones distintas con la finalidad de realizar un estudio comparativo de las respuestas eléctrica y magnética, una es BTO-CFO (75:25) y la otra es BTO-CFO (70:30).

De acuerdo con los resultados de XRD, se han obtenido las dos fases, la ferroeléctrica y la ferromagnética, como fases cristalinas puras, por cada uno de los métodos utilizados, observándose una mayor intensidad en los máximos correspondientes a la fase ferromagnética de los *composites* preparados en la proporción 70:30. Mediante estudios realizados por TEM se han observado tamaños de partícula nanométricos del orden de los 5nm para los compuestos sintetizados por el método de química suave.

El estudio de la respuesta eléctrica se ha realizado sobre condensadores de Au/BTO-CFO/Au. Al comparar las respuestas obtenidas con una muestra de titanato de bario se observa una modificación de la temperatura de Curie de la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, hacia valores más elevados en el *composite* por la presencia de la fase ferromagnética (CFO) [2].

El estudio de la respuesta magnética de los *composites* ha sido realizado a tres temperaturas diferentes (5 K, 150 K y 300 K) para cada una de las muestras obtenidas por los dos métodos de síntesis. A medida que la temperatura disminuye, los valores de magnetización de saturación (M_s) y de magnetización remanente (M_r), aumentan para un mismo compuesto [3]. Los valores de M_r para los compuestos obtenidos por el método de química suave se mantienen con respecto a los del método cerámico.

El nuevo método de síntesis ha permitido la obtención del material multiferroico con un tamaño de partícula nanométrico, buen comportamiento eléctrico y magnético, y todo ello con un menor requerimiento energético y tiempo de síntesis, siendo viable su escalado a nivel industrial.

[1] S. Q. Ren, L. Q. Weng, S. H. Song, F. Li. Journal of Materials Science, 40 (2005), 4375.

[2] H. Zheng, R. Ramesh. Journal of Material Research, Vol. 22 (2007), Nº5, 1193.

[3] M. Rajendran, R. C. Pullar, A. K. Bhattacharya et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 232 (2001), 71.

Quantum dots-magnetoferritina: nanopartículas decorando nanopartículas

Natividad Gálvez,¹ Belén Fernández, Rafael Cuesta², José M. Domínguez-Vera¹, Ana B. Hungría² y José J. Calvino³

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. ²Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. E.P.S. Linares. Universidad de Jaén. 23700 Linares. ³Departamento Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro, 11510 Cádiz. Correo electrónico: qies08@ugr.es.

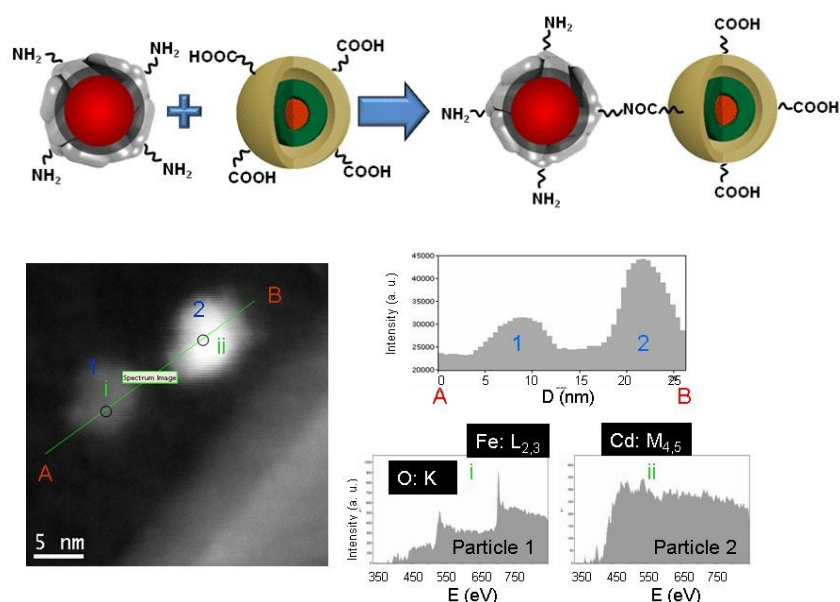
Las nanopartículas magnéticas son de un gran interés por sus numerosas aplicaciones en el campo biomédico: como agentes de contraste en resonancia magnética nuclear (RMN), como coloides para tratamiento del cancer por hipertermia o como vectores en el caso de la liberación de fármacos [1].

La incorporación de una segunda funcionalidad a estas partículas magnéticas puede ampliar el rango de aplicaciones de estas. La combinación de propiedades magneto-ópticas en una misma nanoestructura permitiría la visualización simultánea magneto-óptica, así como la separación y concentración de células marcadas, de gran interés tanto desde un punto de vista de diagnóstico como terapéutico. Si además estas nanoestructuras son solubles en agua, requisito indispensable para su aplicación en biomedicina, el interés si cabe es aún mayor.

Cuando retiramos gradualmente el Fe que contiene la proteína ferritina se forma una fase mayoritariamente de magnetita (MfT) con valores de magnetización a saturación cercanos a los teóricos [2].

Los semiconductores o quantum dots (QD) han surgido como una alternativa a los "clásicos" fluorescentes orgánicos. Esto es así porque presentan estrechos picos de emisión, gran fotoestabilidad y coeficientes de extinción molar de 10 a 15 veces mayores.

Se han sintetizado bioconjugados gracias a los grupos lisina de la capa proteica de la magnetoferritina para enlazar covalentemente QD funcionalizados con grupos carboxilo. De esta forma, hemos preparado bioconjugados magnéticos y fluorescentes Mft-QD, como un nuevo tipo de vectores bifuncionales para la monitorización óptica y magnética. Estas nuevas nanoestructuras se organizan principalmente como dímeros como hemos podido observar por microscopía electrónica.



[1] Sonvico, F.; Dubernet, C.; Colombo, P.; Couvreur, P. *Curr. Pharm. Design.* **2005**, *11*, 2091.

[2] N. Gálvez, B. Fernández, P. Sánchez, R. Cuesta, M. Ceolín, M. Clemente-León, S. Trasobares, M. López-Haro, J. J. Calvino, O. Stéphan, J. M. Domínguez-Vera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *In press*.

Incorporación *in situ* de complejos de Pd en sílice nanoestructurada

A.I. Carrillo, N. Linares, J. García Martínez

Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, E-03690, Alicante, España. Teléfono: 96-5903400 ext.2190.

Correo electrónico: ada.carrillo@ua.es; www.ua.es/grupo/nanolab

El uso generalizado de catalizadores de Pd y otros metales nobles en multitud de procesos industriales, especialmente en química fina, ha dado lugar a que numerosas investigaciones se centren en mejorar su actividad y estabilidad, así como en el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis que permitan la producción de estos catalizadores de una manera más sencilla y eficiente. En los últimos años, la mayoría de los estudios se han centrado en el uso de complejos de Pd solubles con diversos tipos de ligandos con el objetivo de incrementar la actividad y selectividad de estos catalizadores [1]. No obstante, la mejora que los catalizadores homogéneos presentan en términos de actividad y selectividad se ve empañada por las limitaciones que, en la práctica, conlleva el uso de éstos, como son, su difícil manejabilidad, reciclaje y su rápida desactivación, debido a la agregación del metal [2]. Para solventar estos problemas, nuestro grupo propone la incorporación de complejos de Pd con ligandos trietoxisilano terminales a la estructura de un soporte poroso, por ejemplo sílice mesoporosa MCM-41, durante la síntesis de éste, de modo que el complejo quede unido covalentemente a la estructura de la sílice nanoestructurada.

En un primer paso el complejo se sintetiza mediante la reacción de tetracloropaladato de sodio como precursor del metal y ligandos con trietoxisilanos terminales, normalmente mercaptopropiltri-etoxisilano (MPTES) y aminopropiltri-etoxisilano (APTES). Posteriormente, la copolimerización conjunta de estos complejos con precursores de sílice, normalmente tetraetoxisilano (TEOS), da como resultado sílice nanoestructurada tipo MCM-41 con el complejo incorporado en su estructura, ver Figura 1. En un último paso, si se desea, se podría reducir el complejo para obtener nanopartículas del metal consiguiendo así un catalizador heterogéneo con alta dispersión de las nanopartículas en su estructura. Este método es general y puede llevarse a cabo con otros metales y diferentes ligandos con trietoxisilanos terminales.

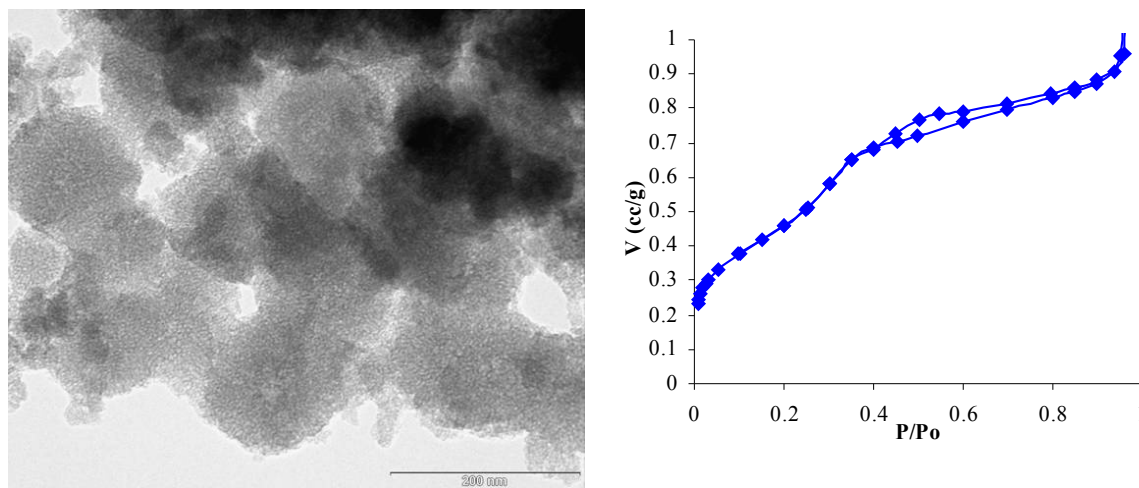


Figura 1. a) Imagen de TEM de una muestra de sílice mesoporosa tipo MCM-41 con el complejo Pd-MPTES, incorporado en su estructura (2% masa en Pd) mediante el método descrito (su dispersión atómica impide que pueda distinguirse). b) Isotherma de adsorción de N₂ de la misma muestra a 77K.

[1] S. Brase et al., *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, 99, 1998.

[2] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, 107, 133, 2007.

Síntesis de nanopartículas y su aplicación a la obtención de capas delgadas superconductoras nanocomposites.

F. Martínez-Julián, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, X. Obradors

Instituto Ciencias de Materiales de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, España

Existen un gran número de materiales funcionales en los que la posibilidad de tener una elevada superficie de contacto entre dos materiales con distintas propiedades o composición mediante una estructura nanométrica les proporciona un alto valor añadido. Las nanopartículas se consideran materiales esenciales en nanotecnología.

Sus propiedades físicas y químicas pueden variarse cambiando su tamaño y morfología. En particular el uso de nanopartículas metálicas ha constituido una aproximación eficiente a la obtención de capas superconductoras nanoestructuradas con altas prestaciones y densidad de corrientes críticas. Hay una relación muy estrecha entre la composición y la forma de las estructuras nanométricas y su efectividad en la mejora de las propiedades del material superconductor.

En la presente comunicación presentamos la preparación de nanopartículas y capas superconductoras nanocomposite por Deposición de Soluciones Químicas (CSD) en la aproximación por Descomposición Metal-Orgánica (MOD). [1]

Existen, en la actualidad, aun relativamente pocas preparaciones de estos materiales nanoestructurados y la mayoría de ellos se basan en métodos físicos como el Pulsed Laser Deposition (PLD) [2].

La aproximación que aquí presentamos está basada en un proceso exclusivamente químico siendo su principal interés el hecho de obtener capas delgadas nanoestructuradas, que contienen nanopartículas previamente sintetizadas "proceso *ex situ*"; o que se forman simultáneamente la matriz de YBCO obtenida por MOD "proceso *in situ*" formando una segunda fase no-superconductora (Au, Ag, BZO). El principio general del proceso MOD es la descomposición de los precursores metal orgánicos a 350°C para obtener una mezcla de fluoruros, óxidos y oxifluoruros que tras un tratamiento térmico a próximo a los 800°C dan lugar a la fase superconductora deseada.

Como ejemplo se han obtenido capas superconductoras de YBCO que contienen nanopartículas de Au previamente formadas (aproximación *ex situ*) así como se han conseguido soluciones adecuadas que han dado lugar a capas nanoestructuradas conteniendo Au, Ag y óxidos como BZO (aproximación *in situ*). Se han estudiado sus propiedades superconductoras así como su estructura.

Estas capas han sido caracterizadas estructuralmente por XRD. La caracterización microestructural se ha realizado por SEM y AFM.

Igualmente se han realizado medidas de densidad de corriente eléctrica, J_c , con un magnetómetro SQUID y medidas de transporte con un PPMS.

[1] X. Obradors et al, *Supercond. Sci. Technol*, 2004, 17, 1055.

[2] J.L. MacManus-Driscoll et al, *Nature Mat.*, 2004, 3 439.

Estudio estructural, microestructural y electroquímico de materiales nanoestructurados de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $0 \leq x \leq 0.2$.

J. Isasi-Marín¹, M. Pérez-Estébanez¹, A. Rivera², C. León², J. Santamaría²

¹Departamento de Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid. E-mail: lsasi@quim.ucm.es. ²Departamento de Física Aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

Los altos valores de conductividad iónica que presenta el compuesto $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a temperatura ambiente ($\sigma \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) han sido objeto de considerable interés en años recientes [1, 2]. Tradicionalmente este compuesto se ha venido sintetizando mediante el método cerámico en el que se requieren altas temperaturas y largos tratamientos. Esta forma de preparación conduce en ocasiones a una pérdida de litio en relación con la estequiometría requerida. Por otra parte, el gran interés que existe por desarrollar nuevos materiales con diferentes propiedades ha estimulado la búsqueda de nuevos métodos de síntesis que permitan un mejor control de su microestructura que en muchos casos condiciona las propiedades de un material.

Se han sintetizado en este trabajo muestras nanoestructuradas de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $0 \leq x \leq 0.2$ utilizando métodos alternativos al tradicional en estado sólido. Se exponen aquí los resultados de la caracterización estructural de estos compuestos y de su estudio microestructural realizado por microscopía electrónica de barrido y transmisión. Todos ellos han revelado el carácter nanoestructurado de los materiales y también nos han permitido evaluar el efecto que la inserción de cromo produce sobre su textura.

Se han realizado medidas de espectroscopia de impedancias en un amplio rango de temperaturas (300- 500 K) y de frecuencias (20 Hz- 1 MHz) utilizando un analizador HP 4284 A. Los resultados muestran la influencia de la microestructura de estos materiales y en concreto, del tamaño de las partículas constitutivas de los mismos, sobre los valores de la conductividad así como de los de la energía de activación característica del proceso de conducción.

[1] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chem. Mater.* 14, 1901-1907 (2002).

[2] M. A. Paris, A. Martínez-Juarez, J. M. Rojo, J. Sanz, *J. Phys. Condens. Matter.* 8, 5355-5366 (1996).

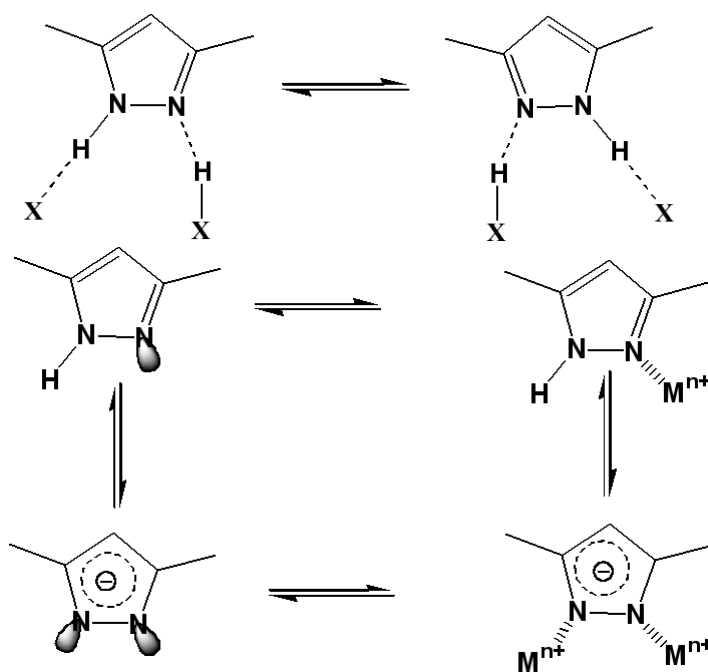
Química de coordinación catiónica y aniónica y procesos de auto-ensamblaje de ligandos con unidades pirazólicas. Modificación superficial de nanopartículas.

Enrique García-España,¹ Pilar Navarro,² Felipe Reviriego,² Francisco Escartí,¹ Carlos Miranda,² M. Teresa Albelda,¹ M. Paz Clares,¹ Juan Carlos Frías,¹ Javier Alarcón³ y Estefanía Delgado Pinar.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Edificio de Institutos de Paterna, Apartado de correos 22085, 46071 Valencia, Spain. ²Instituto de Química Médica, Centro de Química Orgánica Manuel Lora-Tamayo CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain. ³Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, (Valencia) Spain, enrique.garcia-es@uv.es

El diseño de receptores moleculares abióticos capaces de interactuar con substratos de distinta naturaleza es uno de los aspectos claves en Química Supramolecular. Las interacciones sustrato-receptor pueden dar lugar, en algunos casos, a procesos de transporte entre fases o inducir una activación química en el sustrato, catálisis. Otra piedra angular de la Química Supramolecular es la fabricación de entidades moleculares capaces de auto-asociarse de una forma organizada a través bien de fuerzas intermoleculares, como puentes salinos, enlaces de hidrógeno y apilamiento de unidades aromáticas, o bien mediante de enlaces de coordinación utilizando como elemento de construcción estructural la capacidad que tienen los iones metálicos para imponer poliedros de coordinación definidos en su entorno [1].

El anillo heterocíclico de pirazol constituye, en este contexto, una unidad generadora de estructuras supramoleculares muy versátil. El pirazol es capaz de actuar como aceptor o dador de enlaces de hidrógeno a través de sus nitrógenos sp^2 o NH, respectivamente. Por otra el anillo neutro de pirazol puede formar enlaces de coordinación con iones metálicos a través de su átomo de nitrógeno de tipo sp^2 . Finalmente, cuando el anillo de pirazol se desprotona puede actuar como un ligando bis(monodentado) puente entre distintos centros metálicos (Esquema 1) [2].



Esquema 1

En la primera parte de esta comunicación presentaremos algunos de nuestros resultados sobre la química de coordinación catiónica y aniónica de distintos aza-coronandos y aza-oxa-coronandos poniendo un especial énfasis en el diseño de quimiosensores para iones metálicos y cationes orgánicos [3].

A continuación discutiremos la capacidad de los anillo de pirazol para auto-asociarse mediante enlaces de hidrógeno en estado sólido y en disolución formando estructuras helicoidales o cápsulas [4]. Finalmente analizaremos la formación de cajas orgánicas-inorgánicas formadas por iones metálicos y ligandos con unidades pirazolato (Figura 1) [5].

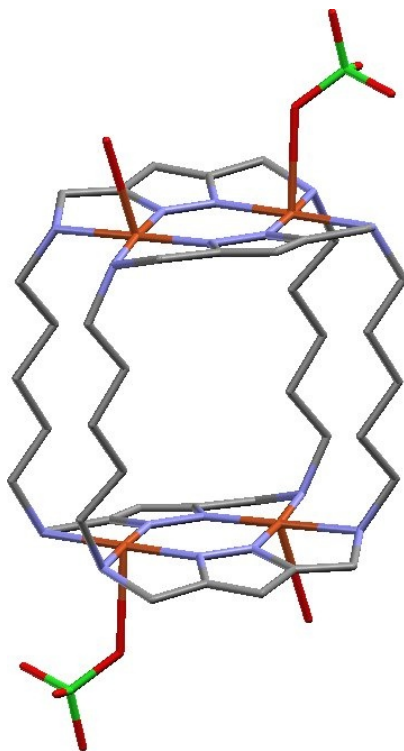


Figura 1

En la última parte de la comunicación con el objetivo de resaltar posibles aplicaciones de esta química, presentaremos resultados recientes sobre la fabricación de nanopartículas modificadas superficialmente con receptores poliamínicos. La matriz inorgánica de las partículas está constituida por oxohidroxos de aluminio en la forma de boehmita o por mullita (Figura 2) [6].

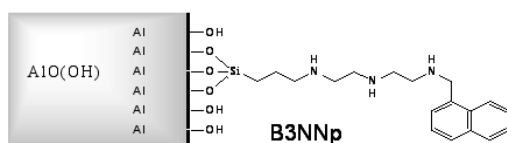


Figura 2

[1] J.-M. Lehn, "Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives", VCH, Weinheim, (1995). A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, (Eds.): "Supramolecular Chemistry of Anions", Wiley-VCH, New York, (1997).

[2] (a) J.Elguero, Pyrazoles en Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. A review of the Literature 1982-1995; Katritzky, A. R., Rees, C. V., Scriven, E. F. V., Eds.; 1997; Vol. 3.; (b) Mukherjee, R. *Coord. Chem. Rev*, 203, 15 (2000).

[3] F. Reviriego, P. Navarro, E. García-España, M. Teresa Abelda, J. C. Frías, A. Domènech, M. J. R. Yunta, *Org. Lett.*, (2008) submitted.

[4] F. Reviriego, M. I. Rodríguez-Franco, P. Navarro, E. García-España, M. Liu-González, B. Verdejo, A. Domènech, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16458-16459.

[5] (a) L. Lamarque, P. Navarro, C. Miranda, V. J. Arán, C. Ochoa, V. J. Arán, C. Ochoa, F. Escartí, E. García-España, J. Latorre, S. V. Luis, J. F. Miravet, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10560-10570 (2001) (b) F. Escartí, C. Miranda, L. Lamarque, J. Latorre, E. García-España, M. Kumar, V. J. Arán, P. Navarro, *Chem. Commun.* 936-937 (2002).

[6] Ricardo Aucejo, Pilar Díaz, Enrique García-España, Javier Alarcón, Estefanía Delgado-Pinar, Francisco Torres, Conxa Soriano, M. Carmen Guillem, *New J. Chem.* 31, 44-51 (2007).

Polímeros de coordinación nanoporosos: Un ejemplo de ‘artesanía molecular’

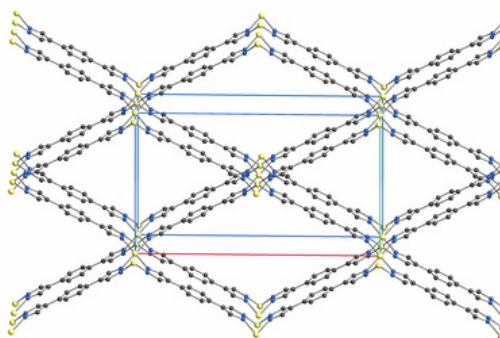
Simona Galli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali, Università dell'Insubria, Via Valleggio 11, 22100 Como, Italia. Correo electrónico: simona.galli@uninsubria.it

Desde los años 90, los polímeros de coordinación porosos (PCP) son objeto de investigación con el objetivo de aislar compuestos rentables que posean estabilidad térmica y química y propiedades funcionales de interés tecnológico e industrial. Los sucesos iniciales de algunos autores como Yaghi y Kitagawa han llevado a numerosos resultados interesantes, enfocados sobre todo en la adsorción y la separación de gases. Uno de los desafíos actuales en este sector es la preparación de PCP que presenten las topologías típicas de las zeolitas inorgánicas microporosas. A la elevada estabilidad térmica de las zeolitas, los PCP añaden una mayor flexibilidad estructural, una modulación más sencilla de la superficie y de las dimensiones de los poros, y aspectos funcionales, tales como propiedades magnéticas, ópticas o eléctricas.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha aislado polímeros de coordinación del tipo $\{[M(5-X-2-pymo)_2]\}_n$ ($M = Co, Ni, Zn, Cu, Pd$), haciendo reaccionar iones metálicos de la primera y segunda serie de transición (M) con el ligando pirimidin-2-olato sustituido en posición 5 (5-X-2-pymo). El estudio de sus aspectos estructurales, del comportamiento térmico y de las propiedades funcionales nos ha permitido individuar especies con estructura tipo sodalita $\{[Pd(5-X-2-pymo)]\}_n$ ($X = H, F$) y gismondita $\{[Cu(5-F-2-pymo)_2]\}_n$, con propiedades de adsorción de H_2 y CO_2 notables [1].

Aumentar la capacidad de coordinación o la longitud y la basicidad del ligando nos ha permitido obtener otros resultados interesantes desde el punto de vista de los aspectos estructurales y de las propiedades funcionales. La versatilidad del ligando pirimidina-4,6-dicarboxilato (pmdc) ha dado lugar a la obtención de polímeros monodimensionales del tipo $\{[M(pmdc)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), así como a una clase de compuestos de Mn(II) que difieren en la estructura local y supramolecular [2]. Entre ellos, es preciso destacar la especie $[Mn(pmdc)]_n$, que posee estructura tipo sodalita y porosidad permanente. Por otra parte, el empleo de los ligandos benceno-1,4-pirazolato (bpz) ha permitido aislar el compuesto tridimensional $[Ni(bpz)]_n$ cuyo volumen vacío alcanza el 50%.



Ejemplos seleccionados permitirán apreciar la amplia variedad de estructuras y aspectos funcionales de los polímeros de coordinación caracterizados por nuestro grupo de investigación, acoplando métodos de difracción de rayos X en polvo a análisis térmicos, estudios espectroscópicos, medidas de magnetismo y de adsorción.

Este trabajo no se habría llevado a cabo sin el esfuerzo, la habilidad y el entusiasmo de todas las personas que han participado. Se agradece también el apoyo económico del Ministero dell'Università e della Ricerca Italiano (PRIN 2006) y de la Fondazione Cariplo (Progetto Cariplo 2007).

[1] J.A.R. Navarro, E. Barea, J.M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C.O. Ania, J.B. Parra *J. Mat. Chem.*, **2007**, *17*, 1939-1946. J.A.R. Navarro, E. Barea, A. Rodríguez-Diéguez, J.M. Salas, C.O. Ania, J.B. Parra, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3978-3984.

[2] G. Beobide, W.-g. Wang, O. Castillo, A. Luque, P. Román, G. Tagliabue, S. Galli, J.A.R. Navarro. *Inorg. Chem.*, **2008**, en prensa.

Are Metal-Organic Frameworks suitable materials for hydrogen storage?

Diego Gómez, Jesús V. Julián, Aldo F. Combarizza, Germán Sastre

Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC. Av. Los Naranjos s/n. Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia.

Metal-Organic Frameworks (MOF) are porous crystalline solids made of two types of molecular building blocks: a metallic cluster and an organic linker [1] which can be combined in a systematic way (see Figure 1) to achieve a reticular synthesis by design.

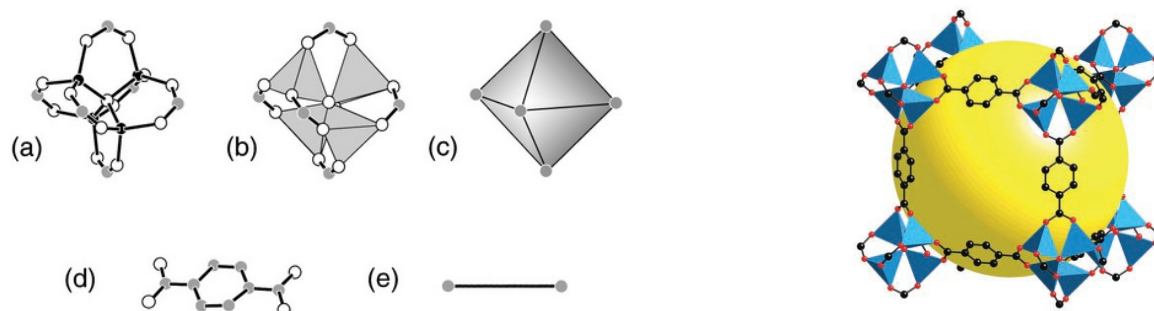


Figure 1. *Left:* (a),(b),(c) Zn_4O cluster (O in white, Zn in black), with 4 dicarboxylate groups (C in grey); (d) organic linker; and (e) its connectivity scheme. *Right:* an example of MOF (MOF-5), made by the building blocks shown in the left. The yellow sphere highlights the micropore space. Taken from refs [1] and [2].

MOFs are amongst the least dense solids ($0.2\text{-}0.4\text{ g/cm}^3$) known to date and with highest surface area ($1000\text{-}4500\text{ m}^2/\text{g}$) which makes them excellent candidates for gas storage, where high gravimetric and volumetric uptake, facile gas release and reproducible cycling properties are required. In the case of hydrogen, the relatively low heats of sorption found mean that uptake at 1 atm is only significant at temperatures as low as 78 K [2] where $\sim 40\text{ H}_2$ molecules are absorbed per unit cell of MOF-5, whilst at 10 bar and room temperature the uptake is only $\sim 15\text{ H}_2$ molecules per u.c.

Current efforts try to increase these values by the synthesis of new MOFs with specific adsorption properties. Computational efforts have tried to explain the nature of the hydrogen-MOF interactions in order to aid the synthesis experiments. Periodic quantum-chemistry calculations reveal the nature of the interactions [3], and atomistic forcefield monte-carlo simulations give adsorption isotherms [4]. We evaluate by using computational techniques the hydrogen adsorption properties of some MOFs.

References

- [1] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, 378, 703-706.
- [2] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* **2003**, 300, 1127-1129.
- [3] T. Mueller, G. Ceder. A density functional theory study of hydrogen adsorption in MOF-5. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17974-17983.
- [4] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9565-9570.

Formación de polímeros de coordinación supramoleculares por autoensamblaje de plata(I) y diaminotriazinas. Interacciones no covalentes

Félix A. Jalón,¹ Blanca R. Manzano,¹ M. Pilar Carranza,¹ M. Carmen Carrión,¹ M. Laura Soriano,¹ Antonio de la Hoz,¹ Ana Sánchez-Migallón,¹ Ana M. Rodríguez² y Kurt Mereiter³

¹Departamento de Q. Inorgánica, Orgánica y Bioquímica, Fac. Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. C. J. Cela, 10, 13071 Ciudad Real. ²Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Avda. C. J. Cela, 3, 13071 Ciudad Real. ³Faculty of Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164 SC, A-1060 Vienna, Austria. Correo electrónico: mariacarmen.carrión@uclm.es.

Últimamente estamos asistiendo a un gran desarrollo del campo de los polímeros de coordinación y de los MOF (metal-organic frameworks). Estos materiales no sólo exhiben nuevas topologías y estructuras fascinantes de diferente dimensionalidad sino que presentan potenciales aplicaciones como sensores, en almacenamiento de gases, en catálisis o en materiales magnéticos u optoelectrónicos. Las características más importantes de estas especies son los bloques de construcción: los ligandos y los centros metálicos que llevan la información codificada para la formación de determinadas macroestructuras. También pueden influir otros factores como las interacciones no covalentes, tipo de anión presente o disolvente. Hemos elegido Ag(I) como ion ya que exhibe una gran flexibilidad estereoquímica de modo que un determinado sistema plata-ligando puede dar lugar a un número de estructuras de estabilidad similar de modo que las interacciones no covalentes puedan influir en la supramolécula formada. Como ligando hemos utilizado 2,6-diaminotriazinas (Fig. 1) debido a su capacidad de formación de enlaces de hidrógeno [1] y a que el anillo de triazina, deficiente electrónicamente, puede dar lugar a interacciones de tipo anión- π [2].

Se han obtenido una serie de nuevos derivados utilizando diferentes sales de plata con aniones de diferente capacidad coordinativa (AgX , $\text{X} = \text{BF}_4^-$, $\text{CF}_3\text{SO}_3^- = \text{OTf}$, ClO_4^-) cuyas estructuras se han determinado por difracción de rayos X. Se han obtenido polímeros de diferente dimensionalidad, por ejemplo, cadenas quirales que a través de enlaces no covalentes generan un sólido poroso (Figura 2) o estructuras tipo escalera (Figura 3) en las que, al comparar dos de ellas, se observa que para generar estructuras tridimensionales juegan el mismo papel un sistema de enlaces dobles de hidrógeno o fragmentos $[\text{Ag}(\text{acetona})_2]^+$. En las diferentes estructuras se han encontrado interacciones de enlace de hidrógeno, de anión- π y de apilamiento- π que serán comentadas.

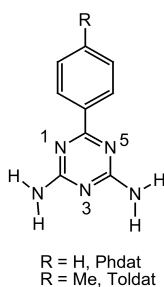


Figura 1

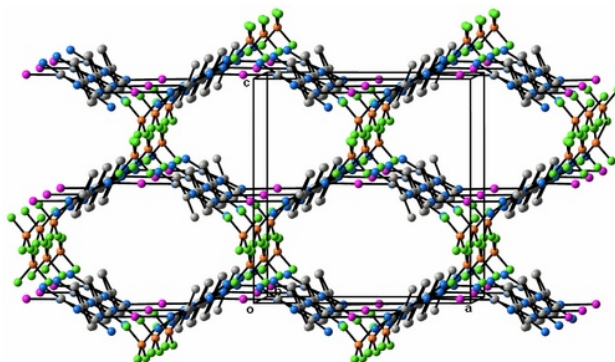


Figura 2

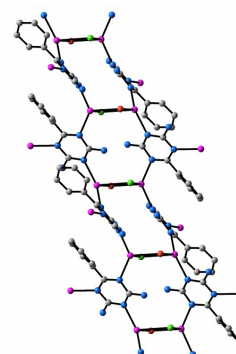


Figura 3

[1] B. R. Manzano, F. A. Jalón, M. L. Soriano, A. M. Rodríguez, A. de la Hoz, A. Sánchez-Migallón, *Cristal Grow. Des.* 8, 1585-1594 (2008).

[2] A. Frontera, P. M. Deyà, D. Quiñonero, C. Garau et al. *Chem. Eur. J.* 11, 6560-6567 (2005).

Estructura y propiedades eléctricas de películas delgadas de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2$) obtenidas mediante ablación láser

Idoia Ruiz de Larramendi, Solange Vivès, Nagore Ortiz, J. Ignacio Ruiz de Larramendi y Teófilo Rojo

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apdo.644, 48080 Bilbao Correo electrónico: idoia.ruizdelarramendi@ehu.es.

Los óxidos con estructura perovskita presentan interesantes propiedades eléctricas y magnéticas. De hecho, varios de ellos resultan óptimos como cátodos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) debido a su buena conductividad mixta, electrónica e iónica [1].

Por otra parte, la técnica de deposición por láser pulsado se ha empleado recientemente para fabricar películas delgadas de La-Sr-Co-O_3 (un importante conductor iónico y electrónico empleado como cátodo en pilas de combustible) para utilizarlas en las SOFC, ya que así se podría reducir el tamaño y coste de las pilas [2].

Las fases $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (LCFN) y $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (LCSFN) fueron sintetizadas empleando el método de sol-gel (vía ácido cítrico – etilenglicol), permitiendo la obtención de los óxidos mixtos a 600°C. Ambos compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X sobre muestra policristalina en un difractómetro Philips X'Pert (radiación $\text{Cu-K}\alpha$) observándose una estructura rómbica sin presencia de fases secundarias.

Las películas delgadas de las fases LCFN y LCSFN fueron depositadas sobre sustratos policristalinos de Ytria estabilizada con Zirconia (YSZ) a 700°C durante 2 horas mediante la técnica de ablación láser para su aplicación como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido. Su estructura fue analizada mediante difracción de rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En las imágenes obtenidas por SEM, se encuentra la presencia de granos piramidales en las capas delgadas que, a diferencia de otros compuestos similares [3], no presentan ningún crecimiento preferencial ni epitaxial.

Adicionalmente, las películas delgadas de las fases $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (LCFN) y $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (LCSFN) han sido caracterizadas electroquímicamente mediante espectroscopia de impedancia (IS) obteniéndose su resistencia de área específica (ASR). Los resultados muestran un valor de ASR de $0,37 \Omega \text{ cm}^2$ para la fase LCSFN a 850°C, mientras que en el compuesto LCFN presenta una mayor resistencia ($\text{ASR} = 1,59 \Omega \text{ cm}^2$ a 850°C). De esta forma, se demuestra que al introducir un 20% de Sr en la posición A de la perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ las propiedades electroquímicas mejoran.

Un estudio detallado del comportamiento de este material será discutido en el Congreso.

[1] Y.H. Chen, Y.J. Wei, H.H. Zhong, J.F. Gao, X.Q. Liu, G.Y. Meng, *Ceramics International* 33, 1237 (2007).

[2] D. Mori, H. Oka, Y. Suzuki, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, Y. Sumiya, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 177, 535-540 (2006).

[3] I. Ruiz de Larramendi, R. López Antón, J.I. Ruiz de Larramendi, S. Baliteau, F. Mauvy, J.C. Grenier, T. Rojo, *J. Power Sources* 169, 35-39 (2007).

Baterías Li-ion de alta energía basadas en nanoespinelas.

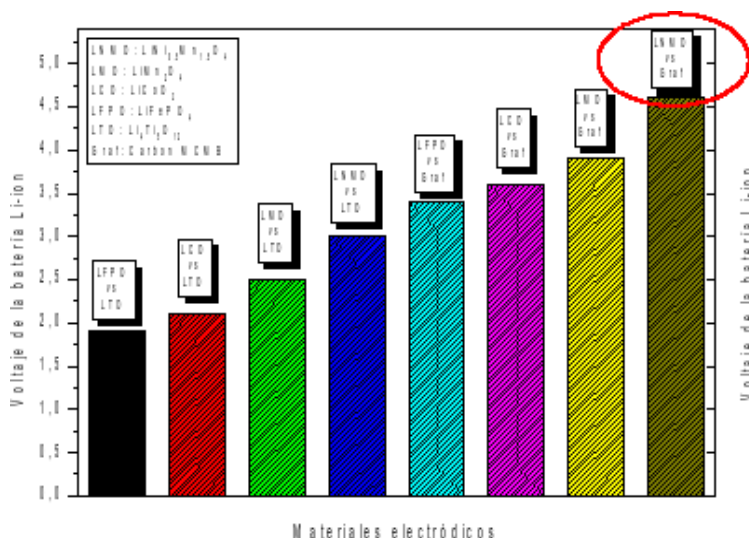
José C. Arrebola, Álvaro Caballero, Lourdes Hernán y Julián Morales

Dpto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Edificio Marie Curie, Universidad de Córdoba (Spain). Correo electrónico: q42caama@uco.es.

El desarrollo de las baterías Li-ion puede ser considerado como uno de los hitos más importantes de la electroquímica moderna. La revista *Materials Today* (Enero-Feb. 2008) ha considerado que esta tecnología merece estar en el Top Ten de los avances en materiales de los últimos 50 años. Las baterías recargables de Litio-ion forman parte de la denominada "tecnología de baterías avanzadas", las cuales presentan importantes ventajas en cuanto a rendimiento respecto a la tecnología basada en el Níquel. Por ejemplo, la tecnología Li-ion multiplica por 3 ó incluso 4 la densidad energética específica suministrada por la batería, triplicando el voltaje respecto a los sistemas basados en Níquel.

En las baterías Li-ion se utiliza habitualmente carbón/grafito en lugar del litio metálico como material anódico. La capacidad teórica del grafito se establece en 372 mAh/g. En este contexto se ha prestado especial atención a un tipo determinado de carbón: microesferas de carbón mesoporoso (MCMB), el cual presenta una estructura basada en el grafito y una capacidad estable de intercalación de litio en torno a 325 mAh/g. Asimismo, como material catódico podemos encontrar que la fase LiCoO_2 (con estructura laminar) es la más común en la fabricación de estas celdas. Las baterías montadas a partir de ambos materiales generan un potencial medio de 3.5 V.

La fase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO, con estructura espinela) es una de las alternativa más prometedoras, sin presencia formal de Mn^{3+} y con unas propiedades electroquímicas en semi-celdas de litio realmente notables [1]. Esta espinela puede suministrar potenciales superiores a la fase LiMn_2O_4 (4.7 frente a 4.2 V, referido al electrodo Li^+/Li), lo cual puede facilitar el desarrollo de una nueva generación de baterías con mayor energía.



En esta contribución hemos examinado las propiedades electroquímicas de esta espinela en baterías Li-ion empleando carbón MCMB como ánodo. La espinela fue sintetizada en forma de nanopartículas de alta cristalinidad, mostrando un excelente comportamiento en un amplio rango de densidades de corriente cuando se analiza como material catódico en semi-celdas de litio. En esta comunicación se discuten las propiedades electroquímicas de baterías LNMO/MCMB haciendo hincapié en los factores que afectan en mayor grado al comportamiento de la celda.

[1] J.C. Arrebola, A. Caballero, M. Cruz, L. Hernán, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, *Adv. Funct. Mater.* 16, 1904-1912 (2006).

XRD2DScan: un nuevo software para el análisis de patrones de difracción 2D de materiales policristalinos

Alejandro B. Rodríguez-Navarro

Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002 Granada, SPAIN, anava@ugr.es

Los detectores bidimensionales o de área de rayos X (p.ej., de tipo Image plate, CCD) se empezaron a utilizar en cristalografía de proteínas y posteriormente su uso se extendió al análisis estructural de pequeñas moléculas y de difracción de polvo. Esta tecnología es especialmente útil para la caracterización de materiales policristalinos ya que permite medir de una sola vez su patrón de difracción. Además de la consiguiente reducción en el tiempo de medida, los patrones de difracción bidimensionales (2D) contienen mucha más información que los patrones lineales (diagramas de intensidad versus ángulo 2θ) registrados con difractómetros de polvo convencionales. Por ejemplo, la aparición de anillos continuos o discretos así como la variación de la intensidad a lo largo de los anillos de Debye proporciona información de la microestructura de la muestra: tamaño de grano, orientación preferencial, mosaicidad, etc. Estas características nos pueden ayudar a diferenciar fases minerales presentes en la muestra que mediante análisis convencionales no sería posible distinguirlas o sería más difícil. Por otra parte, la gran sensibilidad de este tipo de detectores y el pequeño tamaño de haz de rayos X permite hacer microanálisis de muestras muy pequeñas o el análisis de puntos seleccionados de muestras heterogéneas. Adicionalmente, los patrones bidimensionales se pueden convertir en patrones lineales convencionales (p.ej., barridos 2θ), que se pueden utilizar subsiguientemente para análisis rutinarios de identificación de fases minerales, cristalinidad o para análisis más sofisticados usando el método de Rietveld. Sin embargo, para analizar y extraer la información contenida en estos patrones bidimensionales (2D) hay que usar programas informáticos especializados y en algunos casos desarrollar nuevos para análisis más sofisticados. Nosotros hemos desarrollado un programa informático, *XRD2DScan* [1,2] para el sistema operativo Windows, que permite analizar la información contenida en el patrón de difracción 2D medidos con difractómetros que disponen de detectores de área (CCD, Image Plate). Este software permite un mejor aprovechamiento de este tipo de difractómetros, normalmente dedicados al análisis de monocristales, y que carecen de las herramientas informáticas necesarias para procesar la información de los patrones de difracción de muestras policristalinas. *XRD2DScan* permite generar diferentes tipos de barridos a partir de los patrones 2D (barridos 2θ , barridos- ϕ , figuras de polos, etc.) con los que se puede sacar el máximo de información sobre la composición mineral de la muestra y sus características microestructurales (tamaño de grano, cristalinidad, orientación preferencial, etc.). Asimismo dispone de una base de datos para la identificación automática de las fases minerales presentes en la muestra. Además, permite el análisis automático de un número ilimitado de archivos de datos mediante un proceso por lotes. En definitiva, este software permite el uso de difractómetros de monocristal, actualmente disponibles en muchos laboratorios dedicados a la Cristalografía Estructural, como difractómetros avanzados para la caracterización de materiales policristalinos, con lo que se da un uso más amplio a este tipo de equipos tan costosos.

[1] A.B. Rodríguez-Navarro. *Journal of Applied Crystallography* 39, 905-909 (2006).

[2] A. G. Checa, F. J. Esteban-Delgado, A. B. Rodríguez-Navarro. *Journal of Structural Biology* 157, 393-402 (2007).

Hidratación de cementos belíticos estudiados por difracción de rayos X sincrotrón. Preparación y caracterización de los aluminatos de calcio hidratados $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ Y $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

M. C. Martín-Sedeño¹, A. J. M. Cuberos¹, A. G. De la Torre¹, M. Merlini², M. A. G. Aranda¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga. 29071-Málaga, España. ²European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, BP220 F-38043 Grenoble, France. Correo electrónico: carmarse@uma.es

El cemento Portland ordinario es, en la actualidad, el material de construcción más usado. Por cada tonelada de cemento Portland se emiten entorno a 0.97 T de CO_2 , lo que supone el 6% de las emisiones antropogénicas de este gas de efecto invernadero. Éste es sin duda, uno de los problemas medioambientales más graves del sector cementero, siendo necesaria una concienciación global para paliar este fenómeno. Los cementos belíticos (ricos en belita) pueden reducir hasta en un 10% las emisiones de CO_2 . Sin embargo, la cinética de hidratación de la belita es lenta, por lo que estos cementos desarrollan bajas resistencias a edades tempranas. La reactividad de estos materiales se puede aumentar de 2 formas complementarias: I) Con la estabilización de las formas α (de alta temperatura) de la belita y/o II) con la producción de cementos sulfoaluminatobelíticos (CSA), en los cuales las fases principales son belita y sulfoaluminato de calcio. El sulfoaluminato de calcio, $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$, reacciona rápidamente para dar etringita, Aft o $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, lo que mejora las resistencias iniciales. Los cementos CSA pueden disminuir hasta en un 35% las emisiones de CO_2 .

En este trabajo exponemos un estudio de hidratación *in-situ* de los cementos belíticos y sulfoaluminatobelíticos por difracción de rayos-x sincrotrón de polvo. Las muestras se midieron en transmisión en la línea BM08 en el ESRF "European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble", utilizando un detector de área "image-plate". Esta metodología minimiza los errores asociados a la distribución estadística de partículas, lo que es crítico para la obtención de análisis precisos. Los cementos, preparados añadiendo yeso a los clínteres de laboratorio, se han hidratado en una relación agua/cemento de 0.5. La adquisición de datos se llevó a cabo con una resolución temporal de 5 min. Se han obtenido análisis cuantitativos por el método de Rietveld de varios cementos a distintas edades de hidratación. Además se estudiará la influencia de la cantidad de yeso añadida y se correlacionará el ensamblaje de fases con calores de hidratación. Por otro lado, en el estudio de la hidratación de estos materiales, a ciertas edades, se han detectado aluminatos de calcio hidratados: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$. Estos compuestos se conocen desde principios del siglo pasado pero hasta la fecha no se ha publicado ninguna descripción estructural, lo que supone un inconveniente para realizar el análisis cuantitativo por el método de Rietveld. Por este motivo, se presenta un estudio de preparación y caracterización estructural de estas fases usando difracción de rayos-x sincrotrón de polvo.

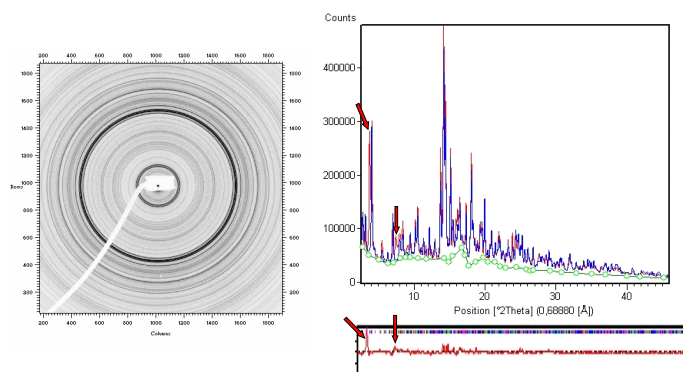


Figura 1. Izquierda: 2D detector de área (image plate) para un cemento CSA tras 17 horas de hidratación. Derecha: 1D difractograma obtenido al integrar la imagen del detector de área. Las flechas indican las reflexiones principales de los aluminatos de calcio hidratados cuya descripción estructural no está publicada.

Isomería geométrica en complejos pentacoordinados de Cu(II): estudios de equilibrio, cinéticos y teóricos sobre la existencia de un equilibrio entre las formas piramidal cuadrada y bipiramidal trigonal en complejos de un ligando derivado del Tren.

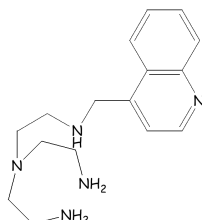
Andrés G. Algarra,¹ Manuel G. Basallote,¹ Carmen E. Castillo,¹ M. Paz Clares,² Armando Ferrer,¹ Enrique García-España,² José M. Llinares,³ M. Ángeles Máñez¹ and C. Soriano.³

¹Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apartado 40. Puerto Real, 11510 Cádiz. Spain. ²Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL), Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de València, Paterna, Spain.

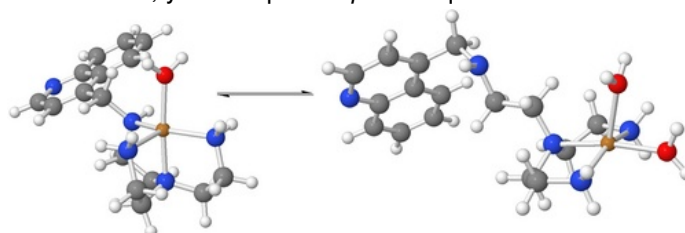
³Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL), Departament de Química Orgànica, Facultat de Farmàcia, Universitat de València, Burjassot, Spain. esther.castillo@uca.es

Mientras los complejos de coordinación de muchos iones metálicos de la serie 3d presentan un número de coordinación seis, se sabe que los complejos de Cu(II) pueden adoptar una gran variedad de números de coordinación. Para el caso de aminas polidentadas, los complejos de Cu(II) son frecuentemente pentacoordinados, aunque pueden adoptar estructuras que pueden ser descritas tanto como pirámides de base cuadrada (*sp*) como bipirámides trigonales (*tbp*) dependiendo de la naturaleza del ligando[1,2,3]. Los ligandos tridentados como tris(2-aminoetil)amina (*tren*) favorecen un entorno de coordinación de bipirámide trigonal, quedando ocupado el sitio de coordinación vacante por una molécula de agua o un ligando auxiliar.

En esta comunicación se presentan evidencias experimentales y teóricas que ilustran el último caso para un ligando de tipo tren monosustituido. Dicho ligando L contiene un grupo quinoleína unido a uno de los grupos amino terminales de la subunidad de *tren* y se ha sintetizado para analizar la posibilidad de una reorganización molecular en los complejos que forma con Cu(II). Además, el átomo donador de la unidad de quinoleína podría estar implicado en dicho proceso.



Sin embargo, durante el transcurso de los estudios cinéticos sobre la formación y descomposición del complejo se ha observado que los complejos Cu-L existen en disolución como una mezcla de dos especies diferentes. Los cálculos DFT indicaron que el grupo amino no participa en la coordinación del ión metálico pero sugieren la existencia de un proceso de hidrólisis de un enlace Cu-N con uno de los nitrógenos de la unidad de *tren*, de manera que se produce un equilibrio entre una especie *tbp* en la que L actúa como tetradentado, y una especie *sp* en la que L es tridentado.



[1] J.-L. Tian, M.-J. Xie, Z.-Q. Liu, S.-P. Yan, D.-Z. Liao and Z.-H. Jiang. *J. Coord. Chem.*, **58**, 833-840 (2005).

[2] N. J. Lundin, I. G. Hamilton and A. G. Blackman. *Polyhedron*, **23**, 97-102 (2004).

[3] J. Luo, X.-G. Zhou, S. Gao, L.-H. Weng, Z.-H. Shao, C.-M. Zhang, Y.-R. Li, J. Zhang and R.-F. Cai. *Polyhedron.*, **23**, 1243- 1248 (2004).

Caracterización del enlace químico mediante el análisis topológico de la densidad electrónica

I. Vidal, S. Melchor, J.A. Dobado

*Grupo de Modelización y Diseño Molecular. Dpto. Química Orgánica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada. Granada 18071 (España)*

Hasta la publicación de los trabajos del profesor Bader [1], la interpretación más habitual del enlace químico se basaba fundamentalmente en el estudio de OM, adoleciendo de una conexión clara y directa con magnitudes experimentales. Desde este punto de vista, es más razonable usar una teoría del enlace que esté fundamentada en magnitudes que en último extremo puedan ser obtenidas experimentalmente, o, al menos, observables físicos bien definidos. Este principio excluye cualquier modelo que intente explicar el enlace químico en términos de orbitales.

Sin embargo, debido a que la densidad electrónica $\rho(r)$ es un observable, e incluso puede ser obtenida experimentalmente, es un excelente candidato para desarrollar dicho modelo de enlace químico, algo que se lleva a cabo mediante la teoría de átomos en moléculas (QTAIM) [1] y el análisis de la función de localización electrónica (ELF) [2].

En la presente comunicación se presentan los últimos resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación sobre la identificación de enlaces C-C anormalmente largos (>2.7 Å) en intermedios organometálicos 1,3-dimetiladiinos [3]. así como en la identificación de enlaces α -agosticos en complejos de titanio [4].

Referencias:

[1] a) Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, **1990**. b) Bader, R.F.W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

[2] Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.

[3] Vidal, I.; Melchor, S.; Dobado, J.A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3414-3423.

[4] Vidal, I.; Melchor, S.; Elguero, J.; Alkorta, I.; Sundberg, M.R.; Dobado, J.A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5638-5647.

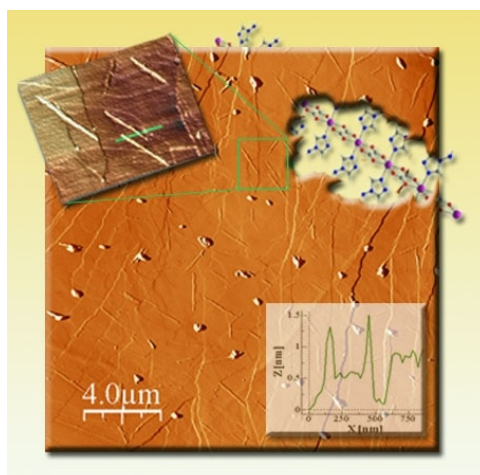
Hilos moleculares basados en polímeros de coordinación

F. Zamora,¹ D. Olea,¹ O. Castillo,² L. Welte,¹ P. Amo-Ochoa,¹ A. Guijarro,¹ R. González-Prieto,¹ P.J.S. Miguel,¹ R. Mas-Balleté,¹ U. García-Couceiro,² A. Luque,² J.L. Priego,³ R. Jiménez-Aparicio³ y J. Gómez-Herrero.³

¹Grupo de Nanomateriales de Baja Dimensionalidad, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid. ²Dpto. Química Inorgánica, Universidad del País Vasco, Ap. 644, E-48080 Bilbao. ³Dpto. Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. Correo electrónico: felix.zamora@uam.es.

La tendencia hacia la miniaturización en múltiples campos de la tecnología, entronca con la necesidad actual del impulso en la nanotecnología. En particular, la nanoquímica esta implicada en la puesta a punto de métodos ascendentes ("bottom-up") con el fin de generar organizaciones de moléculas funcionales a escala nanométrica [1]. Nuestro grupo de investigación se ha centrado en el desarrollo de métodos que permitan aislar, caracterizar y organizar polímeros de coordinación en superficie. El objetivo es probar conducción en estos sistemas ("moléculas aisladas") y que sean útiles como hilos moleculares en futuros nanocircuitos.

En este trabajo presentaremos un resumen de los métodos que hemos desarrollado para depositar polímeros de coordinación monodimensionales en diversas superficies [2-4], así como los resultados preliminares de la caracterización eléctrica de estos sistemas [2]. Revisaremos cálculos DFT [5,6] que nos ayudan a racionalizar estas propiedades eléctricas y el futuro diseño de nuevos polímeros conductores.



Agradecimientos: MEC (MAT2007-66476-C02-01/02, NAN2004-09183-C10-05/06), CAM (S-0505/MAT/0303) y EU (FP6-029192) por su financiación.

Referencias

- [1] Ozin, G. A.; Arsenault, A. C. *Nanochemistry: A chemical approach to nanomaterials*; RSC Publishing: Cambridge, 2005.
- [2] Olea, D.; Alexandre, S. S.; Amo-Ochoa, P.; Guijarro, A.; de Jesus, F.; Soler, J. M.; de Pablo, P. J.; Zamora, F.; Gomez-Herrero, J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1761.
- [3] Mateo-Marti, E.; Welte, L.; Amo-Ochoa, P.; Miguel, P. J. S.; Gomez-Herrero, J.; Martin-Gago, J. A.; Zamora, F. *Chem. Commun.* **2008**, 945.
- [4] Garcia-Couceiro, U.; Olea, D.; Castillo, O.; Luque, A.; Roman, P.; de Pablo, P. J.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8343.
- [5] Alexandre, S. S.; Soler, J. M.; Miguel, P. J. S.; Nunes, R. W.; Yndurain, F.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 193107.
- [6] Calzolari, A.; Alexandre, S. S.; Zamora, F.; Di Felice, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5552.

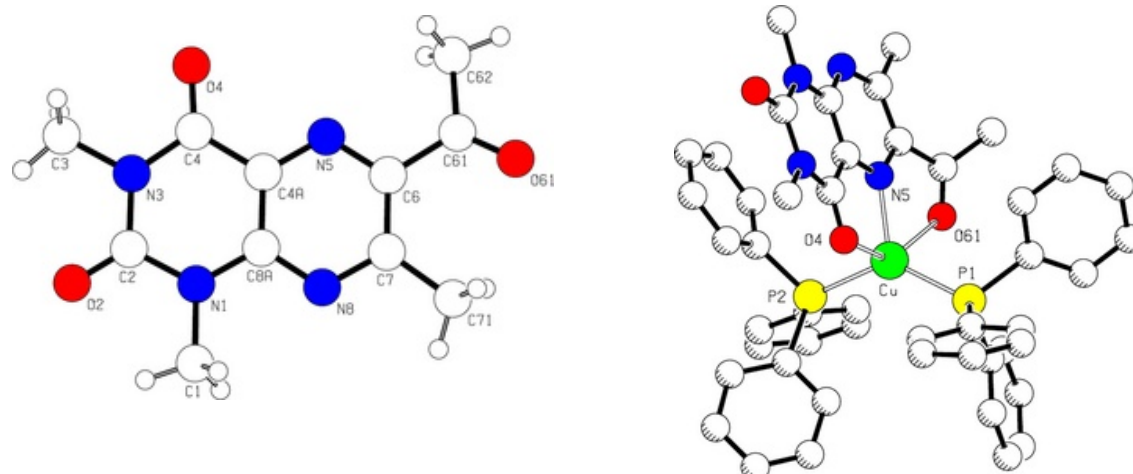
COMUNICACIONES EN FORMA DE PÓSTER

Un nuevo sistema pentacoordinado $\text{Cu}^{\text{I}}\text{P}_2\text{NO}_2$: Caracterización estructural de la 6-acetil-1,3,7-trimetil-pteridina-2,4(1*H*,3*H*)-diona (DLMAceM) y su complejo de $\text{Cu}(\text{I})$ (1+2- $\text{N}^5, \text{O}^{61}, \text{O}^4$)-tridentado con trifenilfosfina. Estudio teórico de la naturaleza de los enlaces metal-ligando

Francisco Hueso Ureña,¹ Nuria A. Illán Cabeza,¹ Sonia B. Jiménez Pulido,¹ M^a Paz Fernández-Liencres,² Manuel Fernández Gómez² y Miguel N. Moreno Carretero¹

¹Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén, 23071 Jaén. ²Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, 23071 Jaén

En la presente comunicación se describe la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{DLMAceM})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (DLMAceM = 6-acetil-1,3,7-trimetil-pteridina-2,4(1*H*,3*H*)-diona), que es el segundo ejemplo descrito en bibliografía de un sistema pentacoordinado del tipo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{P}_2\text{NO}_2$. Se ha llevado a cabo la caracterización estructural tanto del ligando libre (DLMAceM) como del complejo de $\text{Cu}(\text{I})$ mediante IR, ^{13}C y ^1H RNM y DRX. El metal se coordina a las moléculas de PPh_3 (Cu-P 2.224(2) and 2.258(2) Å) y al átomo N(5) del anillo de pirazina (Cu-N(5) 2.058(6) Å) en una disposición trigonal plana; además, se puede observar la presencia de dos posiciones semicoordinadas adicionales (Cu \cdots O(4) 2.479(5) and Cu \cdots O(61) 2.559(5) Å), que dan lugar a un poliedro intermedio entre la BPT y la PC.



Para definir exactamente la naturaleza de estos enlaces de larga distancia y, en general, la de todos los enlaces metal-ligando presentes, se ha realizado un análisis topológico de la densidad electrónica ρ_b dentro del contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) usando los niveles Hartree-Fock y DFT(B3LYP). Se han encontrado cinco puntos críticos de enlace (BCP) cuyas líneas de enlace conectan el átomo metálico con los átomos P(1), P(2), O(4), O(61) and N(5). El tipo de interacción se ha caracterizado en términos de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho_b$, la energía total, H_b , y el índice de deslocalización, δ_{AB} . Los resultados indican que las interacciones Cu-O corresponden a una interacción de capa cerrada, $\nabla^2\rho_b > 0$, con cierto carácter de enlace covalente, $H_b < 0$, y por tanto con propiedades topológicas propias de un enlace dativo.

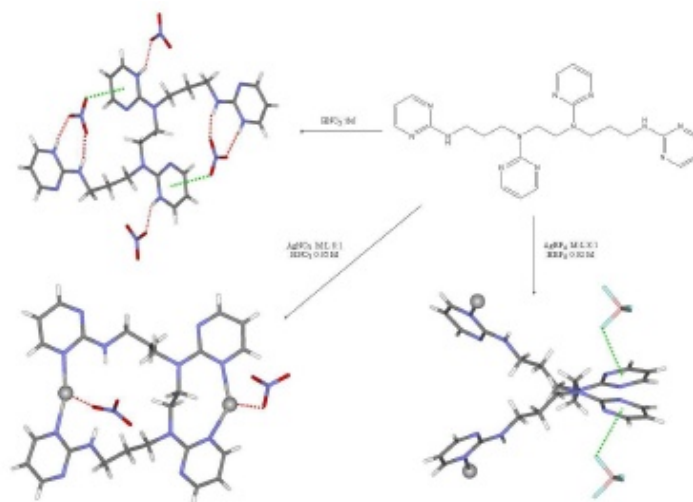
Nuevas estructuras con Ag(I) y 1,5,8,12-tetrakis(2-pirimidil)-1,5,8,12-tetraazadodecano. Interacciones inter- e intramoleculares presentes.

Ángel García-Raso,¹ Juan J. Fiol,¹ Francisca M. Albertí,¹ Andrés Tasada,¹ Miquel Barceló-Oliver,¹ Elies Molins.²

¹Departament de Química, Univ. de les Illes Balears, 07122 Palma de Mallorca. ²Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Campus de la Universitat Autònoma. 08193 Cerdanyola, Barcelona.
Correo electrónico: a018762@uib.es

En trabajos previos se ha comprobado la capacidad de los ligandos N,N'-bis(2-pirimidil)-diazalcanos [pyr₂C_x; x = 2 a 6] para interactuar con Ag(I) generando estructuras macrocíclicas con AgNO₃ y poliméricas con AgBF₄. Asimismo, ciertas sales de estos ligandos protonados y los mencionados complejos muestran, en algunos casos, interesantes interacciones anión-π [1, 2].

En este contexto, se ha preparado el 1,5,8,12-tetrakis(2-pirimidil)-1,5,8,12-tetraazadodecano y se ha procedido a estudiar su comportamiento frente a AgNO₃ y AgBF₄ intentando dar respuesta a las siguientes preguntas: i) ¿se mantiene la tendencia a obtener metalociclos o cadenas poliméricas en función de la sal de plata utilizada?, ii) ¿cómo afecta un aumento de la funcionalidad del ligando en la formación de los complejos?, iii) ¿qué interacciones intermoleculares participan en el empaquetamiento final de estas estructuras?. El aislamiento y caracterización estructural de este ligando, tanto en su forma neutra como tetraprotonada y sus complejos con AgNO₃ y AgBF₄ nos han permitido comprobar que se mantiene la tendencia general antes indicada, por lo que un aumento en la funcionalidad del ligando no se traduce en la obtención de estructuras más complejas. El empaquetamiento final de las estructuras cristalinas viene determinado principalmente por interacciones tipo Ag-anión, enlaces de hidrógeno, anión-π y apilamiento entre anillos de pirimidina.



[1] A. García-Raso, J.J. Fiol, A. Tasada, F.M. Albertí, E. Molins, M. G. Basallote, M.A. Máñez, M.J. Fernández-Trujillo, D. Sánchez, *Dalton Trans*, 3763 (2005); [2] A. García-Raso, F.M. Albertí, J.J. Fiol, A. Tasada, M. Barceló-Oliver, E. Molins, D. Escudero, A. Frontera, D. Quiñero, P.M. Deyà, *Eur. J. Org. Chem.*, 5821 (2007).

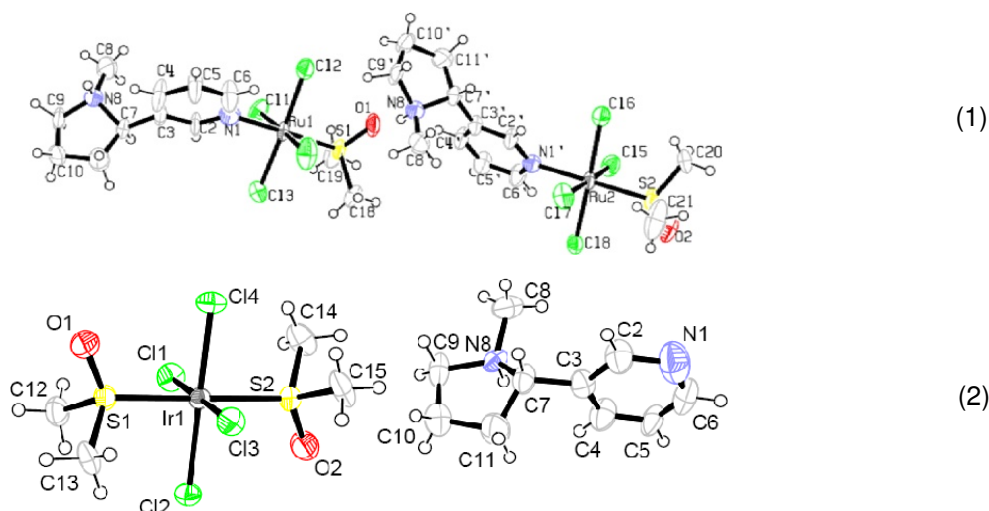
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU 2006-0939). F.M.A. y M.B.O. agradecen una beca predoctoral a la Conselleria d'Economia, Hisenda i Innovació (Govern de les Illes Balears).

Complejos de rutenio e iridio con nicotina

Juan J. Fiol,¹ Ángel García-Raso,¹ Marta Torres Juan,¹ Francisca M. Albertí,¹
Miquel Barceló-Oliver,¹ Elies Molins.²

¹Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, 07122 Palma de Mallorca. ²Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola, Barcelona. Correo electrónico: mtorresjuan@gmail.com

Complejos de Ru(III) del tipo (HL)[trans-RuCl₄L₂] y NAMI-A (HL)[trans-RuCl₄(DMSO)L] (L = base nitrogenada heterocíclica) [1,2], presentan respectivamente actividad anticancerígena y antimetastática. Ello motivó en nuestro grupo la síntesis y caracterización estructural de complejos de Ru(III) [3], Ru(II) e Ir(III) con diversos heterociclos que pueden presentar actividad farmacológica similar. Uno de los ligandos utilizados, la nicotina [3-(2-(N-metilpirrolidinil))piridina], presenta además de efectos adversos que afectan a los sistemas cardiovascular, gastrointestinal y neuromuscular una reconocida actividad biológica beneficiosa sobre enfermedades neurodegenerativas [4]. Por otra parte, se han descrito además complejos de Rh(III)-nicotina con propiedades bactericidas [5]. En esta comunicación se presentan la síntesis y caracterización de los complejos: [RuCl₄(DMSO)[H-(nicotina)]] (1), [IrCl₄(DMSO)₂][H-(nicotina)] (2), [IrCl₄(DMSO)[H-(nicotina)]] (3) y [IrCl₃(DMSO)[H-(nicotina)]₂] (4). Los compuestos (1), (2) y (4) se han podido resolver por difracción de RX. Estudios ¹H-RMN indican que la formación de los complejos más inertes de Iridio(III)-nicotina en medio acuoso parece que transcurre inicialmente con la formación del complejo de esfera externa (2) y posterior sustitución de un ligando DMSO para dar el complejo de esfera interna (3). Se han realizado estudios AFM preliminares de la interacción del plásmido pBR322 con los complejos.



[1] H. Depenbrock, S. Schmelcher, R. Peter, B. K. Keppler, G. Weirich, T. Block, J. Rastetter, A.-R. Hanauske, *Eur. J. Cancer*, **33**, 2404, (1997).

[2] G. Sava, I. Capozzi, K. Clerici, R. Gagliardi, E. Alessio, G. Mestroni, *Clin. Exp. Metastasis*, **371**, (1998).

[3] A. García-Raso, J.J. Fiol, A. Tasada, M.J. Prieto, V. Moreno, I. Mata, E. Molins, T. Bunic, A. Golobic, I. Turel, *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 800, (2005).

[4] G.K. Lloyd, M. Williams, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **292**, 461, (2002); [5] R. D. Gillard, E. Lekkas, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 622, (2000).

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU 2006-0939). F.M.A. y M.B.O. agradecen una beca predoctoral a la Conselleria d'Economia, Hisenda i Innovació (Govern de les Illes Balears)

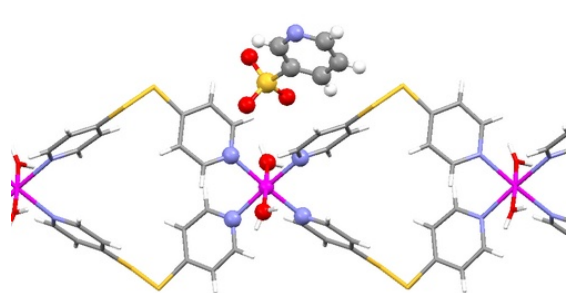
Polímeros de coordinación catiónicos con espaciadores flexibles N,N'-bipiridil. Papel de la segunda esfera de coordinación en la organización supramolecular

Rosa Carballo¹, Berta Covelo¹, Nuria Fernández-Hermida¹, Emilia García-Martínez¹, Ana Belén Lago¹ y Ezequiel M. Vázquez-López¹.

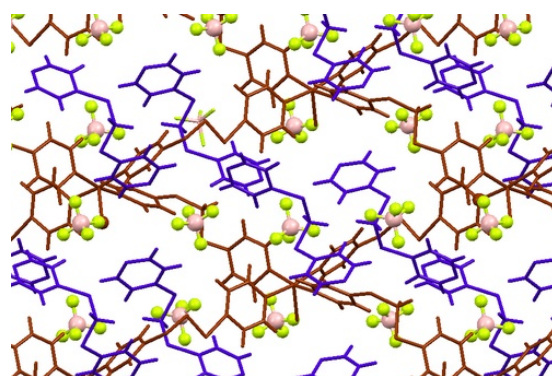
¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Edificio de Ciencias Experimentais, Universidade de Vigo. 36310-Vigo. Correo electrónico: rcrial@uvigo.es

La investigación en el campo de la ingeniería cristalina inorgánica se está desarrollando en dos direcciones: generación de redes extensas basadas en el enlace metal-ligando en combinación con el uso de ligandos polidentados convergentes y materiales moleculares basados en compuestos de coordinación discretos que se asocian mediante interacciones no covalentes propiciadas por la elección de adecuados ligandos orgánicos, produciendo redes supramoleculares.[1] Una opción a medio camino entre las dos señaladas consiste en la generación de polímeros de coordinación de baja dimensionalidad (1D ó 2D) mediante el uso de ligandos divergentes e incremento de la dimensionalidad mediante interacciones no covalente facilitadas por el uso de co-ligandos adecuados. En este sentido una estrategia sintética que hasta el momento no ha recibido mucha atención es la aplicación de la segunda esfera de coordinación para construir arquitecturas supramoleculares esencialmente estabilizadas mediante enlace de hidrógeno con la primera esfera de un polímero de coordinación. A fin de conseguir estos sistemas, algún ligando en la primera esfera de coordinación debe ser capaz de contactar con los aniones de la segunda esfera.

En este trabajo se describe la preparación y caracterización estructural de tres polímeros de coordinación catiónicos construidos con dos ligandos flexibles N,N'-dipiridil y aqua-ligandos en la primera esfera de coordinación y aniones orgánicos e inorgánicos en la segunda esfera de coordinación. Los compuestos de fórmula $^1_{\infty}\{[M(OH_2)_2(SS)_2](3pySO_3)_2 \cdot nH_2O\}$, (1) M = Cu(II) y n = 0, (2) M = Zn(II) y n = 2, son polímeros monodimensionales basados en metalociclos con el ligando SS = 4,4'-dipiridildisulfuro y con el anión 3-piridilsulfonato en la segunda esfera de coordinación. El compuesto (3) $^2_{\infty}\{[Cu(OH_2)_2(SCS)_2](BF_4)_2 \cdot (SCS)\}$ es un polímero de coordinación 2D basado en la capacidad para actuar como puente del ligando SCS = bis(4-piridiltio)metano, en este caso la segunda esfera de coordinación es compleja dado que incorpora BF_4^- y moléculas de SCS libre que participan conjuntamente en la interacción con la primera esfera. En los tres compuestos se forman redes supramoleculares 3D mediante numerosos enlaces de hidrógeno entre ambas esferas de coordinación.



(1)/(2) $^1_{\infty}\{[M(OH_2)_2(SS)_2](3pySO_3)_2 \cdot nH_2O\}$



(3) $^2_{\infty}\{[Cu(OH_2)_2(SCS)_2](BF_4)_2 \cdot (SCS)\}$

[1] D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, *CrystEngComm* 7, 1-19 (2005).

Agradecimientos: El presente trabajo ha sido cofinanciado por ERDF (UE), MEC (España) y Xunta de Galicia (proyectos CTQ2006-05642/BQU y PGIDIT06-PXIB314373PR).

Polímeros de coordinación monodimensionales de cobre(II) con glicolato y 2,2'-dipiridilamina

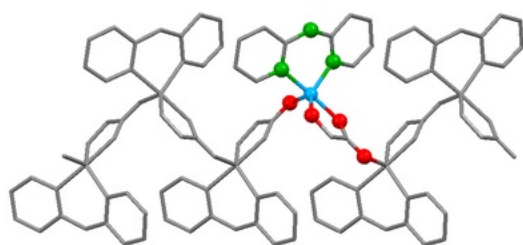
Rosa Carballo,¹ Alfonso Castiñeiras,² Berta Covelo,¹ Juan Niclós³ y Ezequiel M. Vázquez-López.¹

¹Departamento Química Inorgánica, Facultad de Química, Edificio Ciencias Experimentales, Universidade de Vigo. 36310-Vigo. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidade de Santiago de Compostela, 15782-Santiago de Compostela. ³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 18071-Granada. Correo electrónico: bcovelo@uvigo.es

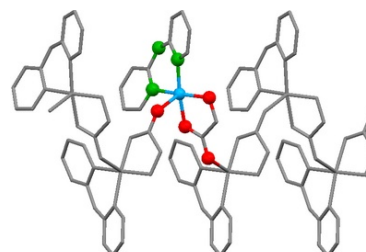
En esta última década se ha incrementado notablemente el interés por el diseño racional y la síntesis controlada de nuevos polímeros de coordinación, ya que éstos presentan un amplio número de aplicaciones en diferentes campos, como por ejemplo, catálisis heterogénea, técnicas de separación y almacenaje a escala nanométrica, magnetismo, materiales fotoeléctricos, sensores, etc.[1] Una de las estrategias empleadas para lograr nuevos sistemas metalosupramoleculares consiste en combinar los enlaces de coordinación con interacciones no-covalentes tipo enlace de hidrogeno, de apilamiento, etc., y así poder aumentar la dimensionalidad del polímero de coordinación inicial.

La diversidad coordinativa de ligandos que contienen grupos carboxilato es bien conocida y ha dado lugar a numerosos nuevos polímeros de coordinación con diferentes estructuras y propiedades [2]. Por ello en este trabajo nos hemos planteado el estudio de las posibilidades coordinativas del ligando glicolato (HG), que además del grupo carboxilato incorpora un grupo hidroxílico potencialmente dador aumentando así los posibles modos de coordinación, frente al cobre(II) combinado con 2,2'-dipiridilamina (dipiam), con anillos aromáticos y el grupo NH que favorecerán la formación de organizaciones supramoleculares mediante interacciones no-covalentes.

Por reacción del hidroxicarbonato de cobre(II) y ácido glicólico en presencia de 2,2'-dipiridilamina se han obtenido los polímeros de coordinación monodimensionales: (1) $\{[\text{Cu}(\text{HG})(\text{dipiam})](\text{HG})\}_n$ y (2) $\{[\text{Cu}(\text{G})(\text{dipiam})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. A pesar de que ambos polímeros tienen bloques constituyentes análogos dan lugar a motivos estructurales diferentes. En (1) se ha generado una estructura quiral (grupo espacial $P2_1$), a pesar de usar unidades aquirales en su formación, constituida por polímeros catiónicos helicoidales y aniones glicolato no coordinados. En cambio, la estructura cristalina de (2) está constituida por moléculas de agua de cristalización y un polímero neutro aquiral (grupo espacial P-1) siendo una cadena tipo zig-zag el motivo estructural encontrado. La polimerización en ambos casos es consecuencia del comportamiento coordinativo del grupo carboxilato del ligando glicolato que actúa como puente presentando una disposición *syn-anti*. En ambos casos el establecimiento de varias interacciones no-covalentes provoca el aumento de la dimensionalidad del sistema generando arquitecturas supramoleculares tridimensionales.



(1) $\{[\text{Cu}(\text{HG})(\text{dipiam})]^+\}_n$



(2) $[\text{Cu}(\text{G})(\text{dipiam})]_n$

[1] Ver por ejemplo: C. Janiak, *Dalton Trans.* 2781-2804 (2003).

[2] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1466-1496 (2004).

Agradecimientos: El presente trabajo ha sido cofinanciado por ERDF (UE), MEC (España) y Xunta de Galicia (proyectos CTQ2006-05642/BQU y PGIDIT06-PXIB314373PR).

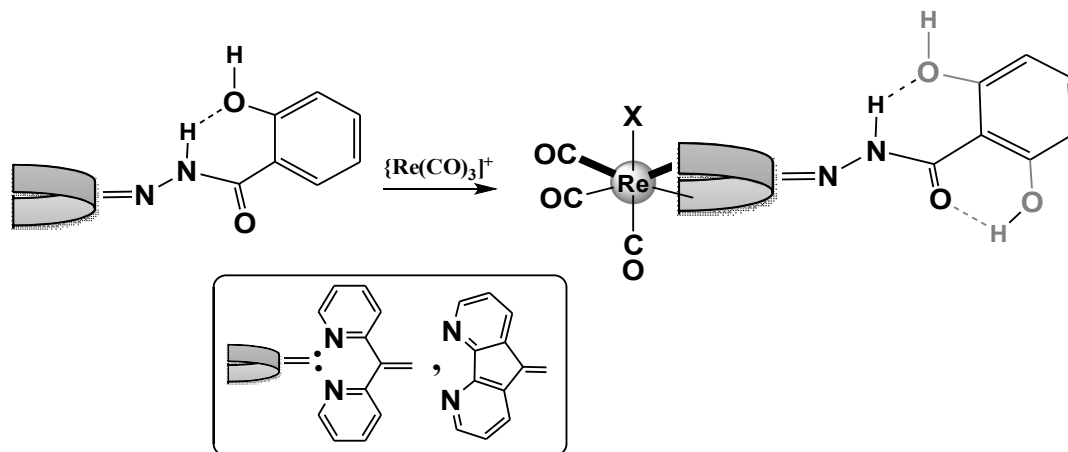
Derivados de renio(I) con hidrazonas funcionalizadas.

Ulrich Abram,¹ Paula Barbazán,² Rosa Carballo,² Berta Covelo² y Ezequiel M. Vázquez-López.²

¹Institut für Chemie-Radiochemie, Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Alemania. ²Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química, Edificio de Ciencias Experimentais. Universidade de Vigo. Campus Universitario, 36310 Vigo. Correo electrónico: ezequiel@uvigo.es.

Los derivados de renio/tecnecio(I) constituyen un reciente objeto de interés en el campo de la radio- y quimioterapia desde el descubrimiento de que presentan constantes de unión con biomoléculas similares a las de agentes con actividad antitumoral como el cisplatino [1]. Sin embargo un aspecto negativo es que el fragmento *fac*-[M(CO)₃]⁺ (M = Tc, Re) se une de forma inespecífica a proteínas del suero [2]. Una posible estrategia para evitar esto último es seleccionar un ligando que además de un grupo quelatante (protector) del fragmento carbonílico, posea otro que pueda a su vez interactuar con biomoléculas.

En el trabajo recogido en la presente comunicación se han seleccionado los derivados de saliciloilhidrazona con 2,2'-dipiridilcetona y 4,5-diazafluoreno-9-ona y se ha ensayado su reacción con diferentes aceptores de renio(I) como etapa previa a la síntesis de los correspondientes derivados de tecnecio (ver Esquema 1).



Esquema 1

Los estudios espectroscópicos y por difracción de rayos X de los productos formados de estequiometría $[\text{ReX(L)(CO)}_3]$ muestra la N(3),N(4)-coordinación del ligando (Figura 1) manteniendo libre para la interacción con biomoléculas o centros metálicos, la totalidad del fragmento hidrazona.

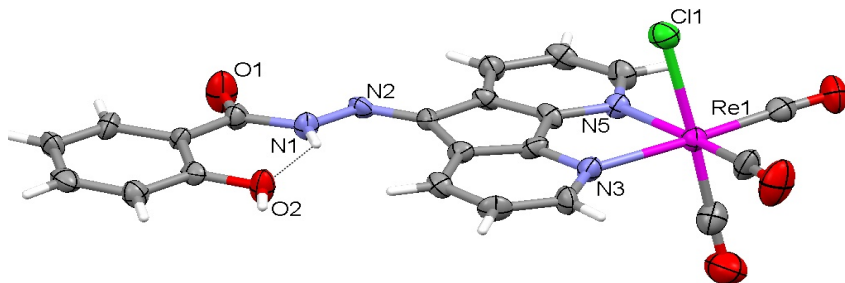


Figura 1

[1] F. Zobi, B. Spingler, T. Fox, R. Alberto, *Inorg. Chem.* 42, 2818-2820 (2003).

[2] F. Zobi, B. Spingler, R. Alberto, *ChemBioChem* 1397-1405 (2005).

Co-cristalización de dos clusters de Ag(I) diferentes derivados de un ligando fosfino-tiosemicarbazona

Rosa Pedrido, Alfonso Castiñeiras

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: qirosapc@usc.es

Los estudios de la Química de Coordinación de los ligandos tiosemicarbazona frente a Ag(I) son todavía escasos, probablemente debido a la inestabilidad y/o a la formación de especies poliméricas altamente insolubles. Hasta la fecha sólo han sido publicados cuatro clústers de Ag(I) con tiosemicarbazonas,[1] algunos tetranucleares $Ag_4N_4S_4$, mientras que otros resultaron ser especies hexanucleares $Ag_6N_6S_6$. En todos los casos se ha encontrado que el ligando tiosemicarbazona debe estar desprotonado. Sin embargo hasta la fecha no se ha hecho ningún estudio en el que se analicen cuales son los factores coordinativos que determinan la nuclearidad de los compuestos clúster autoensamblados. Por otra parte es bien sabido que una de las mejores estrategias para la estabilización de complejos polinucleares de Ag(I) es el uso de fosfinas terciarias como co-ligandos.

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto y con el objetivo de obtener un mejor conocimiento sobre los factores coordinativos implicados en el autoensamblaje de clústers de Ag(I) con ligandos tiosemicarbazona, hemos decidido incorporar la unidad fosfina en la estructura de un ligando tiosemicarbazona, generando así un ligando tridentado [PNS] fosfino-tiosemicarbazona. La reacción de acetato de plata con el ligando fosfino tiosemicarbazona en metanol dio lugar al compuesto tetranuclear de estequiometría $[Ag_4(LPPh)_4] \cdot 4MeOH$ (1), que posteriormente co-cristalizó como dos clústers tetranucleares de plata de dimensiones diferentes $[Ag_4(LPPh)_4]_a \cdot [Ag_4(LPPh)_4]_b \cdot 8MeOH$ (2).

En la presente comunicación presentamos las estructuras de dos clusters tetranucleares derivados de tiosemicarbazona los cuales presentan un novedoso entorno coordinativo $Ag_4N_4S_4P_4$, así como el análisis de los factores implicados en el autoensamblaje de estas especies polinucleares. Se ha intentado además llevar a cabo una correlación entre la estructura del core $Ag_4N_4S_4P_4$ de los clústers con el mecanismo que da lugar a la intensa luminiscencia que exhibe este compuesto.

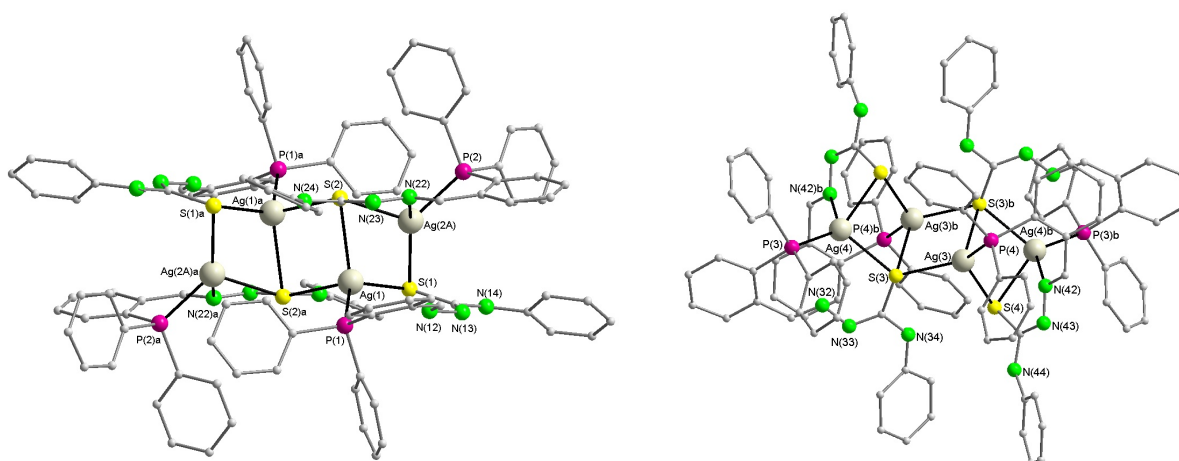


Figura 1: Estructuras cristalinas de los clústers $[Ag_4(LPPh)_4]_a$ y $[Ag_4(LPPh)_4]_b$

[1] L. J. Ashfield, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.* 43, 4121-4123 (2004); M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 117, 4254-4259 (2005); A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron*, 2, 3653-3660 (2006); K. Onodera, N. C. Kasuga, T. Takashima, A. Hara, A. Amano, H. Murakami, K. Nomiya, *Dalton Trans.* 3646-3652 (2007).

Complejos de Pd(II) y Pt(II) con 2-(2-((piridin-2-il)amino-metileno) hidrazono) tiazolidin-4-ona y derivados.

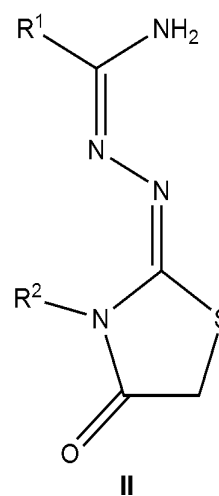
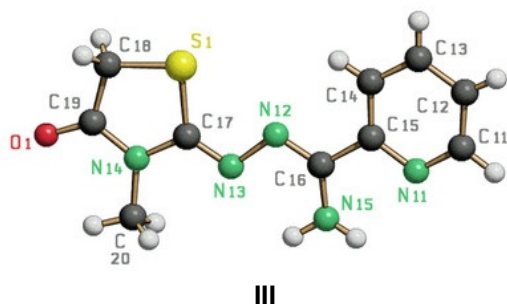
Alfonso Castiñeiras, Isabel García-Santos, Manuel Saa

Universidad de Santiago de Compostela, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, 15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: qiisags@usc.es.

Las tiazolidin-4-onas (I) constituyen un tipo de compuestos que pueden obtenerse mediante un proceso de ciclación inducida a partir de tioamidas. Particularmente, este es el camino a seguir para la obtención de hidrazono-4-oxotiazolidinas (II) a partir de tiosemicarbazonas, las cuales poseen varios átomos de nitrógeno dadores potenciales. Cuando se utilizan tiosemicarbazonas funcionalizadas, como por ejemplo las derivadas de 2-piridiniformamida, es posible obtener dos tipos de tiazolidin-4-onas. Cuando el átomo de nitrógeno del grupo tioamida está monosustituido, se obtienen hidrazono-oxotiazolidinas que, frente a iones metálicos, se comportan normalmente como ligandos bidentados quelatantes neutros (III), mientras que si no está sustituido, entonces se originan ligandos tridentados monoaniónicos.

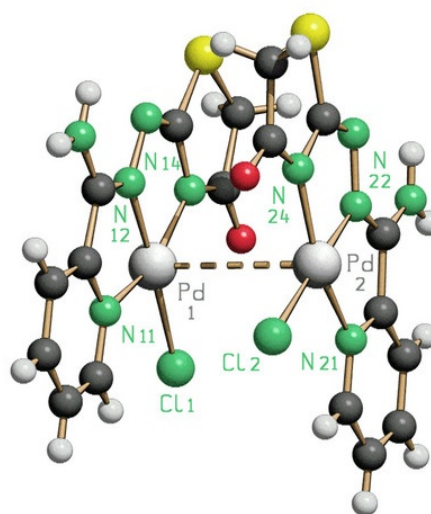


Este comportamiento dual se manifiesta en los complejos obtenidos por reacción entre 2-(2-((piridin-2-il)amino-metileno)hidrazono)tiazolidin-4-ona (HAM4DHotaz) o 3-metil-2-((piridin-2-il)aminometileno)hidrazono)tiazolidin-4-ona (Am4Motaz) con Pd(II) y Pt(II).



Todos los compuestos se han caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas usuales y los ligandos y complejos de fórmulas $[Pd(Am4DHotaz)Cl] \cdot 1/2DMF$ y $[Pt(Am4Motaz)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$ también por difracción de rayos X.

Las estructuras cristalinas $[Pd(Am4DHotaz)Cl] \cdot 1/2DMF$ (IV) y $[Pt(Am4Motaz)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$ contienen unidades monoméricas donde cada átomo metálico posee una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada en la que, en el complejo de paladio, el ligando Am4DHotaz actúa como tridentado a través de los nitrógenos piridínico, azometino y tiazolidínico, mientras que, en el complejo de platino, el Am4Motaz se comporta como bidentado a través de los nitrógenos piridínico y azometino. El empaquetamiento cristalino de ambos complejos está caracterizado por la existencia de numerosos enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares y en el caso del complejo de paladio(II) están presentes interacciones π - π de apilamiento que contribuyen a reforzar la red tridimensional del compuesto (IV).

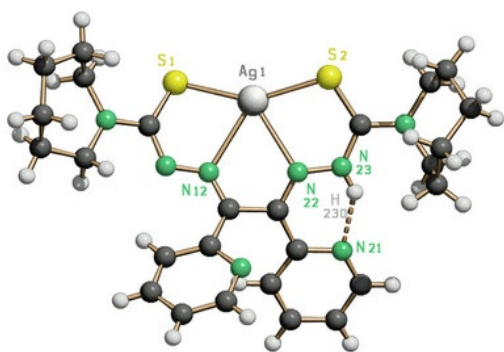


IV

Complejos de plata y oro con ligandos tiona

Alfano Castiñeiras, Isabel García Santos

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, 15782, Santiago de Compostela. Correo electrónico: qiac01@usc.es.



II

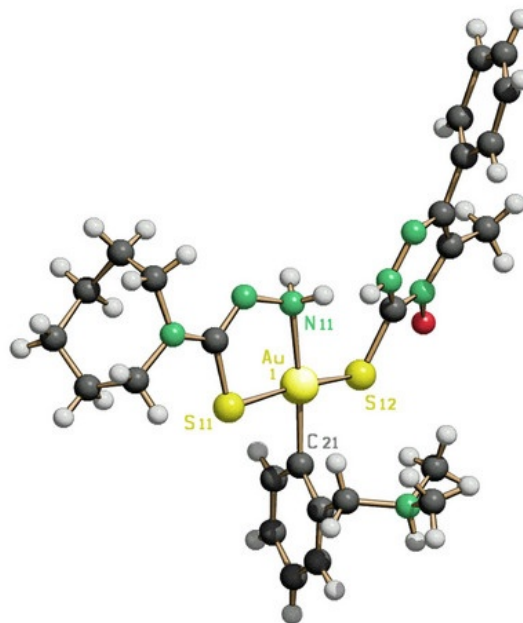
La interacción de tioamidas heterocíclicas y tiosemicarbazonas con metales de transición, postransicionales y de grupos principales es objeto de continua investigación debido a que tales compuestos contienen grupos $-N(H)-C(=S)- \leftrightarrow -N=C(-SH)-$ químicamente activos y se unen a los metales como ligandos neutros o monodesprotonados dando lugar a compuestos mono- o polinucleares. Además, muchos de esos ligandos y algunos de sus complejos encuentran aplicación como fármacos clínicos, antitumorales o presentan actividad biológica.

En esa línea de investigación, de las reacciones de 2-piridiniformamida tiosemicarbazona (HAm4DH) con $HAuCl_4$, previamente reducido con 2,2'-tiodietanol, de piridil-bis(3-hexametilenoiminiltiosemicarbazona) ($H_2Plhexim$) con $AgAcO$ y de 1-fenil-1-(hexametilenoinil-tiosemicarbazona)-2-oximapropano (HPohexim) con $[Au(damp-C^1, M)Cl_2]$ {damp = 2-[(dimetilamino)metil]fenil} se han obtenido los complejos de fórmulas $[Au(H_2Am4DH)_2]Cl_3 \cdot H_2O$ (I), $[Ag(HPohexim)]$ (II) y $2[Au(damp-C^1)(Heximtsc)(HSMpto)](SO_4)Cl_2 \cdot 5H_2O$ (III) {Heximtsc = hexametilenoinil-tiosemicarbazona, HSMpto = 3-mercapto-5-metil-6-phenyl-1,2,4-triazina-N-óxido}, respectivamente.

I es un complejo catiónico de Au^I , en el que existe una coordinación S-Au-S lineal a través de los átomos de azufre de dos moléculas de tiosemicarbazona cuyos átomos de nitrógeno piridínicos se han protonado.

En II, que es un complejo neutro, la geometría de coordinación de Ag^I es tetraédrica muy distorsionada, manteniéndose una de las ramas tiosemicarbazona sin desprotonar.

En III, los ligandos Heximtsc y HSMpto reaccionan con $[Au(damp-C^1, M)Cl_2]$ en un proceso de intercambio de ligandos cloro, ruptura del enlace Au-N y protonación del grupo $N(CH_3)_2$. Se forma así un complejo cuadrado plano de Au^{III} donde la tiosemicarbazona desprotonada coordina a través de los átomos de nitrógeno hidracínico y azufre tiolato para formar un anillo quelato de cinco miembros. Por su parte, el ligando neutro HSMpto, formado por ciclación de HPohexim, parece estar coordinado en su forma zwitter-iónica en lugar de en su forma tiona, dado que la distancia media S-C es de 1.75 Å y se adapta mejor a un enlace sencillo que a uno doble. Esta interpretación está también avalada por el valor del ángulo Au-S-C que es de 108.0° , lo que confirma el carácter tiolato del átomo dador.



III

Complejos de Ru y Pt derivados de ligandos polipiridinas como precursores de sistemas dador-aceptor unidos por interacciones no covalentes.

M. Pilar Carranza¹, Félix A. Jalón¹, Blanca R. Manzano¹, Ana M. Rodríguez², Juan Tejeda¹, Julián Rodríguez¹, Joaquín García¹.

¹Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica. Facultad de Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. C. J. Cela, 10, 13071 Ciudad Real. ²Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Avda C. J. Cela, 3, 13071 Ciudad Real. Correo electrónico: felix.jalon@uclm.es.

La síntesis y caracterización de complejos de rutenio con ligandos derivados de polipiridinas ha atraído un considerable interés en los últimos años, debido a sus interesantes propiedades fotofísicas y fotoquímicas. Por otro lado, el estudio de procesos fotoinducidos en sistemas donador-aceptor unidos covalentemente ha sido uno de los campos dentro de esta química cuyo desarrollo ha sido más notable debido a su aplicación en máquinas moleculares, efecto antena, separación de cargas, y en los últimos años, en su uso para fotocatalisis [1]. En nuestro grupo de investigación nos hemos interesado en esta química, pero desde un punto de vista de la química supramolecular. Nuestros sistemas donador-aceptor no están unidos covalentemente, sino a través de interacciones no covalentes de tipo enlace de hidrógeno entre sistemas dadores de rutenio y aceptores de Pt.

Se han sintetizado diferentes ligandos derivados de piridina con diferentes sustituyentes susceptibles de dar lugar a enlaces de hidrógeno, en concreto: PhterpyCOOH (4'-(4'-carboxifenil)-2,2':6',2"-terpiridina), mbpyCOOH (ácido 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carboxílico), 2pydaT (2-piridil-4,6-diamino-1,3,5-triazina) y HPYHY (5-(2-piridilmetil)imidazolidina-2,4-diona). Es de destacar que se ha desarrollado una nueva síntesis muy novedosa y sencilla para la obtención del ligando phterpyCOOH. A partir de estos ligandos, se han generado un conjunto de nuevos complejos de rutenio y platino: [Ru(bpy)₂(2pydaT)](PF₆)₂, [Ru(bpy)₂(HPYHY)](PF₆), [Pt(phterpyCOOH)Cl₂], [Pt(mbpyCOOH)Cl₂], [Pt(HPYHY)Cl]₂ y [Pt(2pydaT)Cl]₂. En la obtención de este último, se ha conseguido aislar un intermedio de reacción cuya estructura ha podido ser determinada por difracción de rayos X de monocristal y que consiste en el sistema [Pt(2pydaTH)Cl₃]. Estos sistemas presentan la posibilidad de acoplamiento por enlaces de hidrógeno complementarios, con el objeto de completar este estudio se han sintetizado también los derivados ya descritos [Ru(terpy)(PhterpyCOOH)](PF₆)₂ y [Ru(bpy)₂(mbpyCOOH)](PF₆)₂ [2].

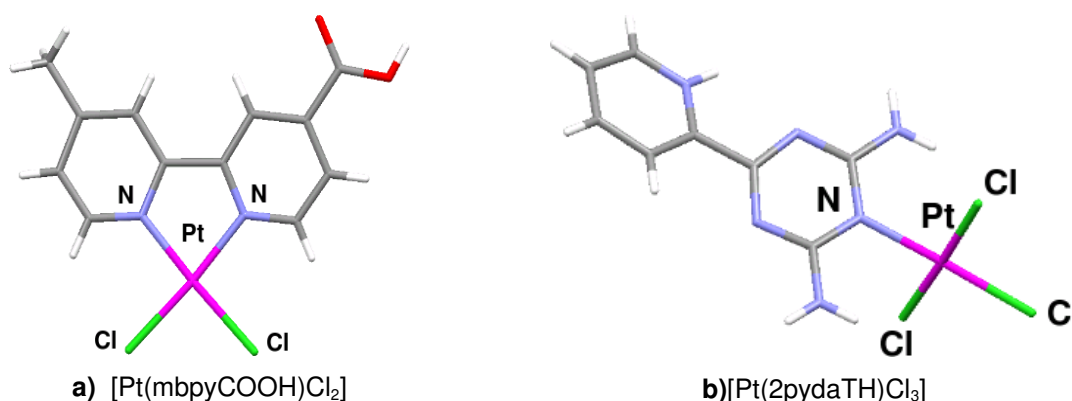


Figura 1

[1] a) J. P. Collin; C. Dietrich-Buchecker; P. Gaviña; M. C. Jimenez-Molero; J. P. Sauvage. *Acc. Chem. Res.* 34, 477 (2001). b) V. Balzani; A. Credi; F. M. Raymo; F. J. Stoddart. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3348 (2000). c) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 14, 376 (1978), d) H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4926 (2006).

[2] a) E. Figgemeier; V. Aranyos; E. C. Constable; R. W. Handel; C. E. Housecroft; C. Risinger; A. Hagfeldt; E. Mukhtar. *Inorganic Chem. Comm.* 7, 117 (2004). b) B. M. Peek; G. T. Ross; S. W. Edwards; G. J. Meyer; T. J. Meyer; B. W. Erickson, *Int. J. Peptide Protein Res.* 38, 113 (1991)

Síntesis y actividad citotóxica de nuevos acetimino y 4-imino-2-metilpentan-2-amino complejos de platino(II)

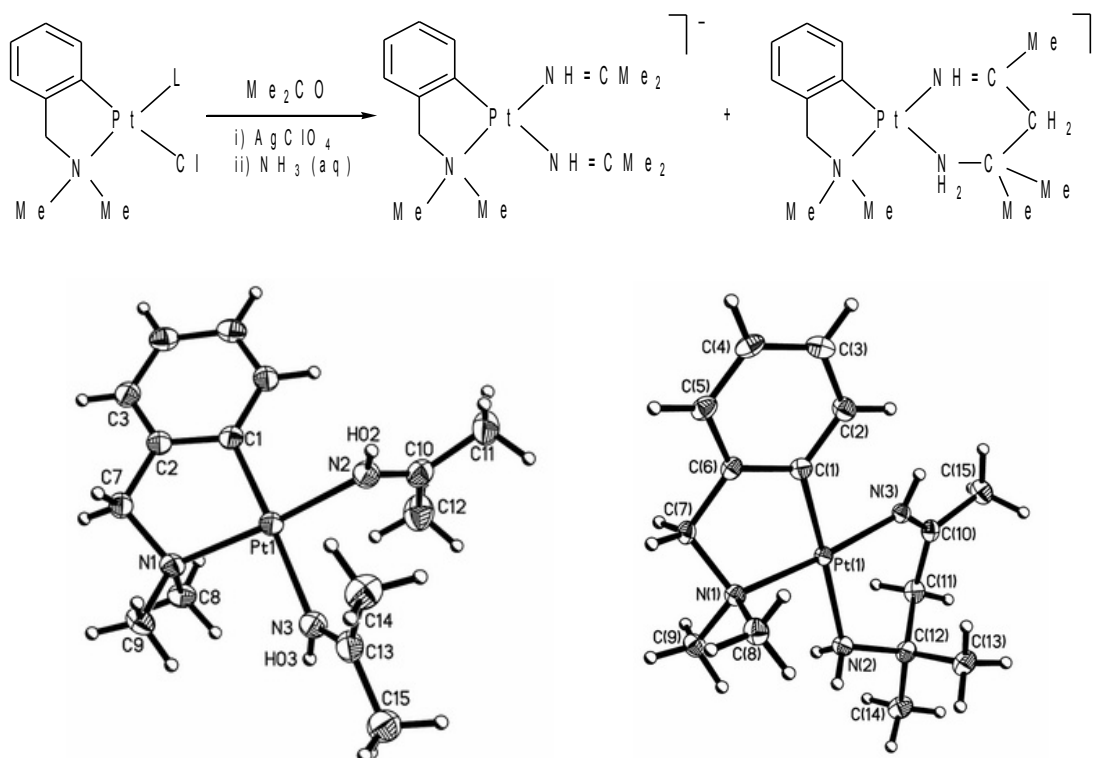
José Ruiz,¹ Venancio Rodríguez,¹ Natalia Cutillas,¹ Gregorio López,¹ y Delia Bautista.²

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071-Murcia.² SUIC., Edificio SACE, Universidad de Murcia, 30071-Murcia. Correo electrónico: jruiz@um.es.

La investigación actual sobre drogas basadas en metales se dirige hacia el desarrollo de nuevos agentes capaces de evitar los severos efectos secundarios y vencer el problema de resistencia adquirida que presenta el uso del cisplatino. [1] En esta línea, el desarrollo de nuevos complejos de platino no clásicos, como por ejemplo, compuestos organometálicos, es una de las áreas de investigación más interesantes. [2]

En este estudio, nuestro objetivo inicial fue la síntesis de complejos organometálicos de platino conteniendo los grupos N,C-quelato 2-(dimetilaminometil)fenil (dmmba) y pentafluorofenilo con acetimina, un ligando inestable, que puede ser convenientemente atrapado por Pt(II) de una disolución de acetona-amoniaco con [3] o sin adición de base. [4]

También hemos estudiado las interacciones de los complejos con el DNA y su actividad citotóxica en la línea celular T47D.



[1] B. Lippert, *Platinum-Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drugs*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

[2] J. Ruiz, N. Cutillas, C. Vicente, M. D. Villa, G. López, J. Lorenzo, F. X. Avilés, V. Moreno, D. Bautista, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7365-7376.

[3] A. Boccarelli, F. P. Intini, R. Sasanelli, M. F. Sivo, M. Coluccia, G. Natile, *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, 829.

[4] J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas G. López, J. Pérez, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4912.

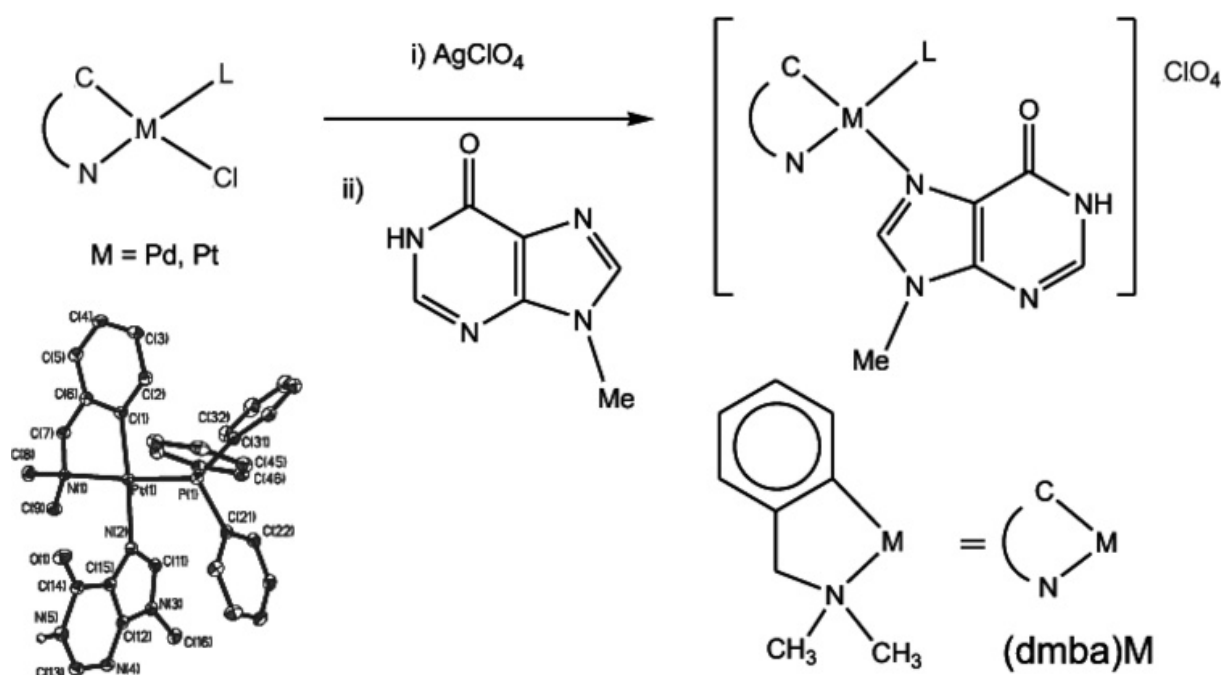
Nuevos complejos de paladio(II) y platino(II) con la nucleobase modelo 9-metilhipoxantina.

Gregorio López,¹ María Dolores Villa,¹ Natalia Cutillas,¹ José Ruiz¹ y Delia Bautista.²

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071-Murcia, ²SAI, Universidad de Murcia, 30071-Murcia. Correo electrónico: gll@um.es.

Los compuestos anticancerígenos de platino se utilizan ampliamente como fármacos en el tratamiento de varios tumores sólidos humanos con ventas anuales superiores a los dos mil millones de euros. Sin embargo, su utilidad clínica está restringida por consideraciones toxicológicas y de resistencia a la droga [1-3].

En esta comunicación presentamos la síntesis y caracterización de nuevos complejos organometálicos de Pd(II) y Pt(II) con la nucleobase modelo 9-metilhipoxantina (6-oxo purina).



Las estructuras cristalinas de $[Pt(dmba)(PPh_3)(9-MehypH)]ClO_4$ y $Pt(dmba)(PPh_3)(9-MehypH)$ se han determinado mediante difracción de rayos X. También hemos estudiado las interacciones de los complejos de platino con el DNA y su actividad citotóxica en la línea celular T47D.

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología (Proyecto No. CTQ2005-09231-C02-01/BQU), y la Fundación Séneca de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (Proyecto No. 00448/PI/04).

[1] B. Lippert, *Cisplatin-Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drugs*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

[2] M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* 183 (2008).

[3] J. Graham, M. Muhsin, P. Kirkpatrick, *Nat. Rev. Drug Discovery* 3, 11 (2004).

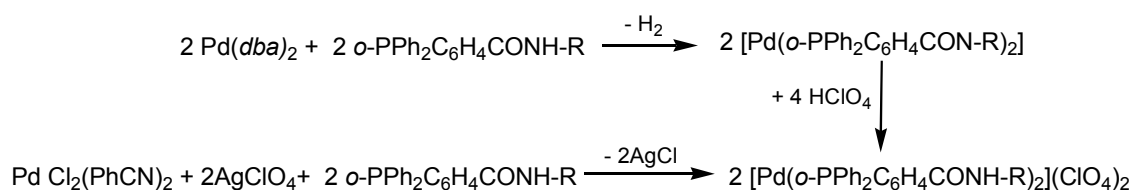
Estudio de la reactividad de compuestos de Pd(0) con fosfinoamidas

Gregorio Sánchez,¹ José Luis Serrano,² Joaquín García,¹ Luis García,² José Pérez,² Gregorio López¹

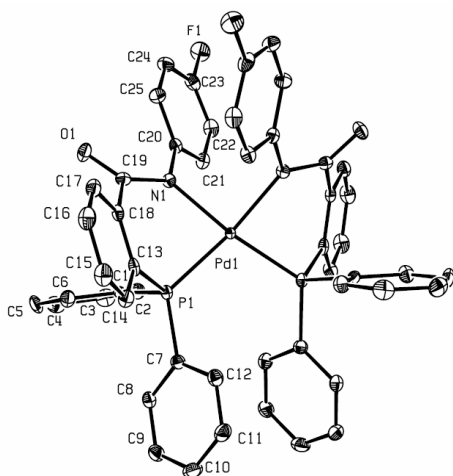
¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071 Murcia. ² Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena. Correo electrónico: gsg@um.es

Ligandos híbridos que contienen funciones químicas diferenciadas que combinan un átomo dador “blando” como fósforo y un átomo dador “duro” (O o N) y sus complejos con metales de transición son objeto de continuo interés por su comportamiento hemilábil, [1] su utilización en síntesis de estructuras supramoleculares, [2] uso como sensores químicos y potencial actividad catalítica. [3]

Nuestro grupo de investigación ha estudiado, recientemente, las propiedades coordinantes de fosfinoamidas con diferentes precursores ortometalados de Pd(II), pentafluorofenil derivados de Ni(II) o Pd(II) y areno-derivados de Ru(II). [4] En esta comunicación, presentamos el estudio de la reactividad de 2-difenilfosfino-benzamidas [*o*-PPh₂C₆H₄CONH-R (R = ⁱPr, Ph, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄)] frente al precursor de Pd(0), Pd(dba)₂, (dba: dibencilidenacetona) y la reactividad de los complejos obtenidos.



La reacción del precursor Pd(dba)₂, con las fosfinoamidas indicadas anteriormente conducen a los complejos de Pd(II) con los ligandos desprotonados y la consiguiente eliminación de hidrógeno. Los complejos neutros con difenilfosfino-amidatos (N,P-dadores) producto de la adición oxidante pueden protonarse con ácido perclórico para dar los correspondientes complejos catiónicos de Pd(II) con los ligandos difenilfosfino-amida neutros O,P-dadores. Alternativamente, se pueden obtener los complejos catiónicos utilizando un precursor lábil como el [PdCl₂(PhCN)₂] y las fosfinoamidas en presencia de una sal de plata.



Los nuevos complejos se han caracterizado por análisis elemental parcial, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹⁹F y ³¹P. La caracterización de los nuevos compuestos incluye la determinación de las estructuras cristalinas de algunos de ellos.

[1] (a) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680 (y referencias citadas); (b) P. Bauntein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3953 (y referencias citadas).

[2] M.S. Khshbin, M.V. Ovchinnikov, C.A. Mirkin, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 496 (y referencias citadas).

[3] (a) M. Kuriyama, K. Nagai, K. Yamada, Y. Miwa, T. Taga, K. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 287. (b) N.W. Boaz, J.A. Ponasik, S.E. Large, S.D. Debenham, *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15*, 2151. (c) V.R. Marinho, A. Rodrigues and A.J. Burke, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 454–458.

[4] (a) G. Sánchez, J. García, D. Meseguer, J.L. Serrano, L. García, J. Pérez, G. López, *Dalton Trans.*, **2003**, 4709. (b) G. Sánchez, J. García, D. Meseguer, J.L. serrano, L. García, J. Pérez, G. López, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 1650. (c) G. Sánchez, J. García, J.J. Ayllón, J.L. Serrano, L. García, J. Pérez, G. López, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2911-2918.

Nuevos complejos de platino(II) con etisterona-N-isoquinolina. Interacción con el DNA y actividad antitumoral

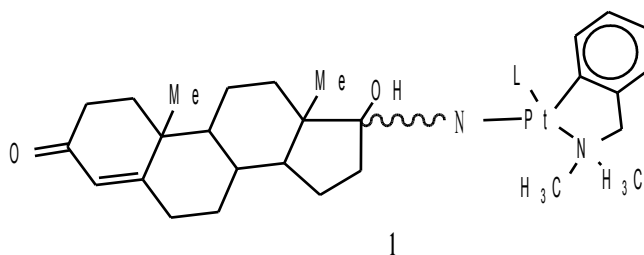
Natalia Cutillas,¹ Michael J. Hannon,² José Ruiz,¹ María Dolores Villa,¹ Gregorio López,¹ Virtudes Moreno³

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071-Murcia. ²School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbastom, Birmingham, UK 15. ³Departament de Química Inorgánica, U.B., Diagonal 647, Barcelona. Correo electrónico: cutillas@um.es.

Cisplatino y sus análogos de segunda y tercera generación, fundamentalmente carboplatino y oxaliplatino, han dado buenos resultados en el tratamiento de diversos tumores sólidos. Sin embargo, todavía persisten problemas como la pobre selectividad entre células malignas y normales, lo que conlleva efectos secundarios severos, y la tendencia a provocar quimioresistencia. Consecuentemente, la búsqueda de nuevas drogas antitumorales ha conducido al desarrollo de nuevos tipos de metalofármacos como por ejemplo compuestos organometálicos. Además, se han desarrollado distintas estrategias para dirigir las drogas de platino a tejidos específicos, como unir al complejo de platino un ligando que posea una proteína receptora en el interior celular. [1-3]

En el presente estudio, nuestro objetivo fue desarrollar una molécula que poseyera un esteroide que facilitase el transporte del fármaco a células específicas de cáncer de mama y un grupo diseñado para interactuar con el DNA (complejo de platino). [4]

Se han preparado cuatro nuevos organocomplejos derivados del grupo N,C-quelato-2-(dimetilamino-metil)fenil con el esteroide modificado derivado de 17-β-etintestosterona (1) para los cuales se ha evaluado su actividad citotóxica frente a la línea T47D.



[1] S. van Zutphen, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, 249, **2005**, 2845-2853.

[2] A. Jackson, J. Davis, R.J. Pitcher, A. Rodger, M. Hannon, *Inorg. Chem.*, **2001**, 3964-3973.

[3] K.R. Barnes, A. Kuitikov, S. Lippard, *Chem. Biol.*, **2004**, 11, 557-564.

[4] M.J. Hannon, P.S. Green, D.M. Fisher, et al, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 8000-8013.

Nanopartículas magnéticas de aleaciones CoNi

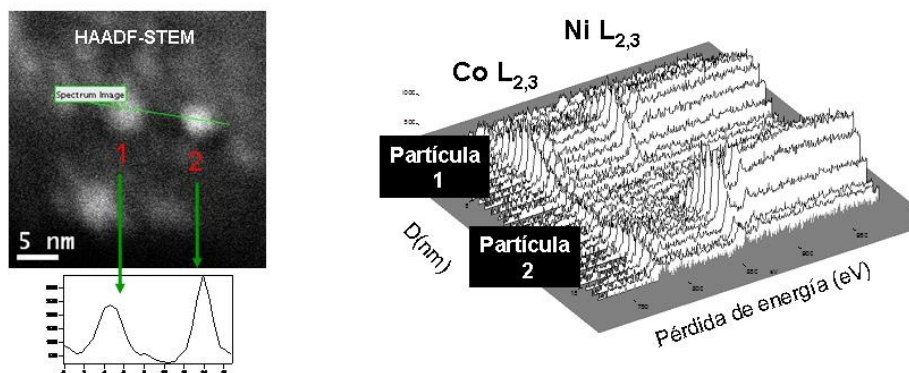
Elsa Valero¹, Natividad Gálvez¹, Purificación Sánchez¹, José Manuel Domínguez Vera¹, Marcelo Ceolín², José Juan Calvino³, Miguel López-Haro³ y Susana Trasobares³

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. ²Instituto de Físico-química Teórica y Aplicada. Universidad de La Plata (Argentina). ³Departamento Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Correo electrónico: elsav@ugr.es.

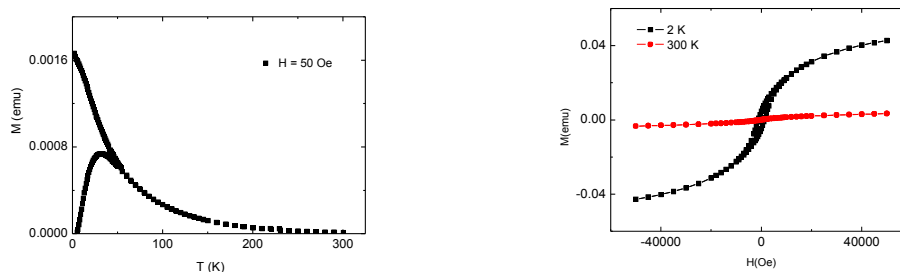
Las nanopartículas magnéticas han sido propuestas para un gran número de aplicaciones como nuevos dispositivos magnéticos en almacenamiento de datos de alta densidad magnética y para diagnóstico médica (como agentes de contraste en resonancia magnética) o en terapia (como transporte de fármacos y en tratamiento de tumores por hipertermia). En el caso de aplicaciones biomédicas un requisito esencial es que las nanopartículas sean solubles en agua.

La habilidad para sintetizar y controlar la estructura y composición de las nanopartículas permite el diseño de materiales con propiedades deseadas. En este trabajo se utiliza la apoferritina (capa proteica de la ferritina, proteína general de almacenamiento de hierro en la mayoría de los seres vivos) como plataforma para la obtención de nanopartículas bimetálicas basadas en aleaciones CoNi en diferentes proporciones.

Los resultados obtenidos mediante los estudios de microscopía, concretamente espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS) indican que ambos metales, Co y Ni, están asociados en la misma nanopartícula formando aleaciones.



Las medidas magnéticas (técnica-SQUID) confirman que se han formado nanopartículas bimetálicas CoNi.



[1] (a) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989. (b) Zeng, H.; Li, J.; Liu, J. P.; Wang, Z. L.; Sun, S. *Nature* **2002**, *420*, 395

[2] (a) Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Duguet, E. *J. Mat. Chem.* **2004**, *14*, 2161. (b) Sonvico, F.; Dubernet, C.; Colombo, P.; Couvreur, P. *Curr. Pharm. Design.* **2005**, *11*, 2091.

Decorando la ferritina

Belén Fernández¹, Natividad Gálvez,¹ Purificación Sánchez,¹ Rafael Cuesta,² Ana Belén Hungria,³ José J. Calvino³ y José M. Domínguez-Vera.

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. ²Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, E.P.S Linares, 2370, Jaén. ³Departamento Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. belenfernandez@ugr.es

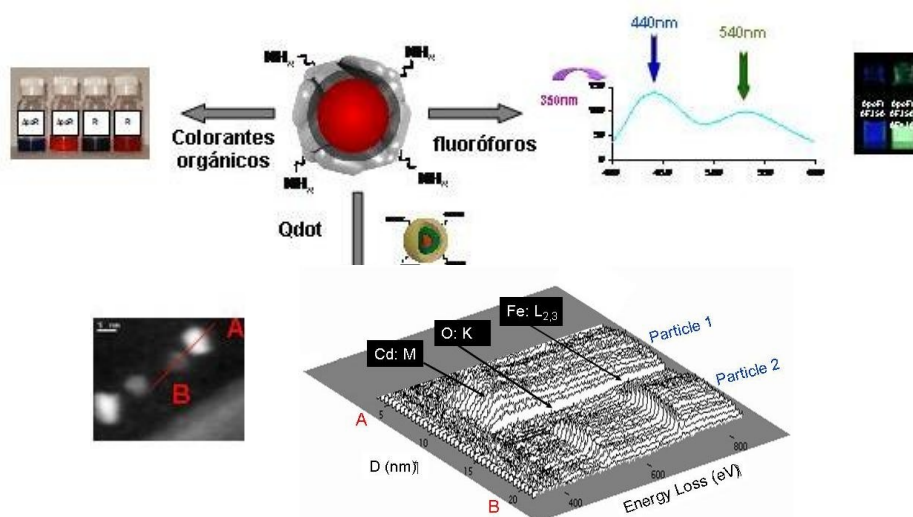
Uno de los principales retos en la nanociencia es crear multifuncionalidad en una misma nanoestructura. La funcionalización de las nanopartículas les confiere una gran aplicación, sobre todo en el campo de la biomedicina, siendo de especial importancia las nanopartículas solubles en agua que combinan propiedades ópticas y magnéticas.

La funcionalización de la ferritina en su capa externa se ha llevado a cabo a través de los grupos amino de los aminoácidos lisina que la apoferritina expone hacia el exterior con compuestos que presentan propiedades ópticas. El método de síntesis desarrollado nos permite obtener una vía flexible y sencilla por la cual podemos preparar numerosos tipos de nanoestructuras bifuncionales solubles.

En un primer paso se unieron covalentemente dos tipos de colorantes orgánicos a la ferritina obteniendo así nanopartículas con propiedades magneto-ópticas [1].

Posteriormente, la incorporación de dos fluoróforos adecuados nos ha permitido obtener FRET [2] (fluorescence resonance energy transfer) en una partícula de ferritina [3].

Finalmente, hemos decorado las nanopartículas de ferritina con nanopartículas metálicas del tipo Qdot, ya que las nanopartículas de semiconductores ofrecen numerosas ventajas frente a los fluoróforos orgánicos tradicionales, debido a su alta fotoestabilidad, alto rendimiento cuántico, estrecha emisión, etc. Los conjugados Qdot-magnetoferritina tienen una gran aplicación como sensores ópticos y magnéticos [4].



[1] B. Fernández et al. *Inorgánica Acta*, 360, 3951-3954 (2007)

[2] James M. Tsay et al. *Jacs*, (2007), doi:10.1021/ja070713i

[3] B. Fernández et al. *JBIC*, (2007), doi:10.1007/s00775-007-0323x

[4] a) S. Nie et al. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 9, 257-288 (2007). b) J. Zhao et al. *J. Appl. Phys.*, 96, 3206-3210.(2004)

Un nuevo enfoque sobre la enfermedad de Alzheimer basado en el estudio de ferritina

José M. Domínguez-Vera,¹ N. Gálvez,¹ B. Fernández,¹ P. Sánchez,¹ R. Cuesta,² M. Ceolín,³ M. Clemente,⁴ S. Trasobares,⁵ M. López-Haro,⁵ J.J. Calvino,⁵ Odile Stéphan⁶

¹Dpto Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. ²Dpto Química Inorgánica, E.P.S. Linares. Universidad de Jaén. ³Instituto Físico-Química Teórica y Aplicada. Universidad Nacional de La Plata, Argentina. ⁴ICMol, Universidad de Valencia. ⁵Dpto Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. ⁶CNRS-UMR8502, Université Paris Sud, France.

Hay dos hechos experimentales que relacionan la ferritina con la enfermedad de Alzheimer: un aumento considerable de la concentración de Fe y cambios muy significativos en la composición del mineral de Fe (aparición de magnetita) de la propia ferritina en el cerebro de enfermos de Alzheimer con respecto al de adultos sanos. El metabolismo de Fe y en particular los procesos de almacenamiento de Fe en la ferritina y su posterior liberación podrían ser una de las claves del desarrollo de enfermedades neurodegenerativas. En particular, todo desarreglo en el metabolismo de Fe que conlleve la existencia de Fe(II) libre, genera radicales OH· mediante la conocida reacción de Fenton. Los radicales OH· son extremadamente oxidantes, capaces de dañar tejido neuronal en gran extensión.

Hemos llevado a cabo un estudio mediante un conjunto de técnicas (TEM, XANES, EELS y medidas magnéticas) de la composición del mineral de Fe en ferritinas sintéticas a las que hemos ido eliminando químicamente y de forma gradual la cantidad de Fe: hemos biomimetizado el proceso natural de eliminación de Fe de la ferritina nativa. Del análisis colectivo de estos datos se puede concluir que el mineral de Fe de la ferritina nativa es de naturaleza polifásica (ferrihidrita, magnetita y hematite) y que las proporciones de cada fase se modifican con el contenido de Fe: concretamente hay un aumento considerable de magnetita conforme disminuye el contenido en Fe.

Por otra parte, esta correlación entre contenido en magnetita y Fe es dependiente de la existencia o no de un ligando quelatante de Fe(II). Concretamente, la ausencia de este ligando aumenta la proporción de magnetita. Además, hemos demostrado que, contrariamente a lo que estaba estipulado, la magnetita no es fuente de Fe(II) libre y por consiguiente tóxico (reacción de Fenton).

Podemos por tanto concluir que, en primer lugar, la presencia de magnetita en el cerebro de enfermos de Alzheimer no es causa de la enfermedad sino consecuencia de un desarreglo en la liberación de Fe de la ferritina, lo que representa una nueva vía para la diagnóstico: el aumento de magnetita cerebral podría ser un sensor del desarrollo de la enfermedad. En segundo lugar, atajar la presencia de Fe(II) tóxico libre, bien mediante la administración de chaperonas apropiadas o evitando un ambiente tan reductor en el cerebro representan un enfoque terapéutico nuevo y prometedor para esta terrible enfermedad.

[Apoferritina/Gd]: Nuevo agente de contraste en Resonancia Magnética Nuclear

Purificación Sánchez,¹ Elsa Valero,¹ Natividad Gálvez,¹ José M. Domínguez-Vera,¹ Massimo Marinone,² Alessandro Lascialfari,^{2,3,4} Giulio Poletti,^{2,3} Maurizio Corti,³

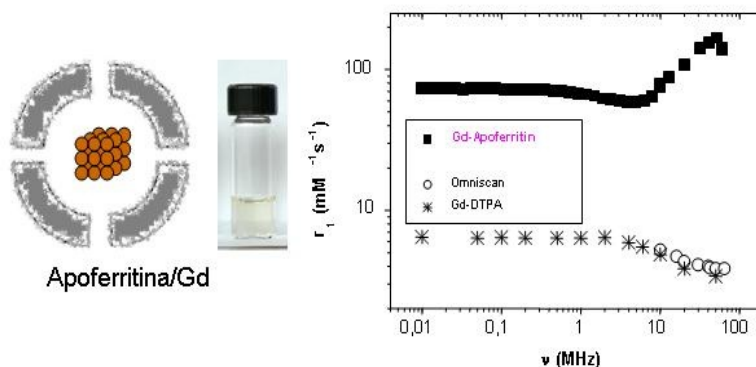
¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071. Spain.

²Istituto di Fisiologia Generale e Chimica Biologica "G. Esposito", Università di Milano, Via Trentacoste 2, I-20134 Milano (Italy). ³Dipartimento di Fisica "A. Volta", Università di Pavia, and CNR-INFM, Via Bassi 6, I-27100 Pavia (Italy). ⁴S3-CNR-INFM, I-41100 Modena (Italy).

Correo electrónico: mpsansan@ugr.es

La resonancia magnética nuclear (IRM) es una potente técnica utilizada en el diagnóstico médico. Más del 30% de los agentes de contraste, actualmente usados en medicina, son complejos paramagnéticos de Gd³⁺ (Omniscan, Magnevist, OptiMark, Multi-Hance, Pro-hance, Dotarem....) [1]. Algunos de estos agentes tienen como efecto secundario inducir NFS (Nephrogenic Systemic Fibrosis), enfermedad diagnosticada en 1997 cuya causa se atribuye a la liberación de gadolinio por parte del agente de contraste. En este sentido es interesante la síntesis de compuestos de gadolinio, bien encapsulados, y así poder evitar la liberación dicho ion.

Nuestro grupo ha sintetizado un nuevo compuesto [2] con propiedades para poder ser utilizado como agente de contraste en (IRM) consistente en nanopartículas de óxido/hidróxido de gadolinio, solubles en agua, encapsuladas en apoferritina.



Las partículas son muy homogéneas con un diámetro medio de 5nm presentando una relaxividad longitudinal y transversal de 10 y 70 veces mayores, respectivamente, que el Omniscan y Magnevist, compuestos comercialmente empleados. Las partículas se comportan como agentes de contraste positivos hasta 30MHz, frecuencia a la cual cambian para comportarse como agentes de contraste negativos. Esto abre la puerta a una clase peculiar y novedosa de agentes de contraste (AC). Presentan además, la ventaja de su alta solubilidad en agua y la posibilidad de modificar la superficie de la proteína con vectores fluoróforos (tipo Alexa) que pueden aumentar más sus posibilidades como agentes de contraste.

[1] Kannie Wai-Yan Chan, Wing-Tak Wong *Coord. Chem. Rev.* 251, 2428 (2007).

[2] P. Sánchez, E. Valero, N. Gálvez, J. M. Domínguez-Vera, M. Marinone, A. Lascialfari, G. Poletti, M. Corti. *Enviado para su publicación.*

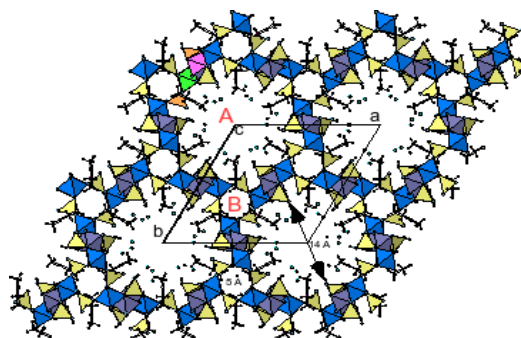
Arseniato-hidrogenoarseniato de vanadilo con 2-metilpiperazina: (C₆H₁₄N₂)[(VO)₃(AsO₄)(HAsO₄)₂(OH)].2H₂O. Síntesis, caracterización, estructura y propiedades catalíticas.

T. Berrocal¹, B. Bazán¹, J. L. Mesa², J. L. Pizarro¹, M. Iglesias³, T. Rojo² y M. I. Arriortúa¹

¹Dpto. de Mineralogía y Petrología y ²Dpto. de Química Inorgánica. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Apdo. 644, 48080 Bilbao. ³Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, CSIC, maribel.arriortua@ehu.es

Los zeotipos “template” con cationes orgánicos se vienen empleando desde hace una década en el campo de la catálisis [1]. Incluido en estos materiales se encuentran los arseniats y fosfatos de metales de transición “templados” con aminas [2], susceptibles de presentar este tipo de propiedades. En esta línea, se ha obtenido un nuevo compuesto, arseniato-hidrogenoarseniato de vanadilo con 2-metilpiperazina como catión orgánico. Se ha sintetizado en condiciones hidrotermales suave (10 bares y 170 °C). Para ello, se ha disuelto, inicialmente, la sal y los óxidos de vanadio y arsénico en agua; seguidamente, y, manteniendo la disolución en agitación, se ha añadido el ácido flurohídrico y, por último, la molécula orgánica hasta alcanzar un pH de 6. El análisis químico permite proponer la fórmula (C₆H₁₄N₂)[(VO)₃(AsO₄)(HAsO₄)₂(OH)].2H₂O. El espectro infrarrojo muestra las bandas de los modos vibracionales de tensión y deformación de la diamina orgánica, de los grupos arseniato [AsO₄]³⁻ e hidrogenoarseniato [HAsO₄]²⁻, del catión vanadilo (VO)²⁺, la molécula de agua y el grupo hidroxilo.

La fase presenta una estructura tridimensional (ver figura) constituida por un esqueleto inorgánico, que se describe como la unión de unidades SBU de 6 poliedros, formada por trímeros de octaedros compartiendo aristas, y estando cada trímero unido a tres tetraedros. Estas unidades SBU se unen entre sí en las tres direcciones del espacio, compartiendo un vértice de cada tetraedro. La unión de estas unidades genera huecos de distintas dimensiones. En la dirección [100] los canales tienen un tamaño de 8 Å, y en ellos se encuentran localizados los cationes orgánicos y las moléculas de agua. En la dirección [001] los canales tienen un diámetro aproximado de 14 Å, situándose, perpendicularmente a ellos, los cationes orgánicos y, en su interior, las moléculas de agua.



El área superficial específica, BET [3], de la fase es de 30.20 m²·g⁻¹ y 11.67 Å el diámetro de poro. Las propiedades catalíticas muestran que el compuesto es muy eficiente y cataliza la formación selectiva de sulfóxidos en pocos minutos. La conversión total se alcanza después de una hora de reacción. Sin embargo, la reacción continua, dando lugar a una sulfona. El análisis de selectividad muestra que el sulfóxido es un producto primario inestable y la correspondiente sulfona es un producto secundario estable, a altos valores de la conversión. El perfil cinético de la reacción revela que después de 25 minutos de reacción tiene lugar la conversión total del sustrato, con un 90 % de selectividad hacia la formación de sulfóxidos.

[1] Loiseau T., Férey G., *J. Fluor. Chem.*, 128, 313-422, **2007**.

[2] Chang J. S., Park S. E., Gao Q., Férey G., Cheetman A. K., *Chem Com*, 859-860, **2001**.

[3] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, **1938**.

Agradecimientos: Los autores agradecen al “Ministerio de Educación y Ciencia” proyecto (MAT 2007-60400) y al Gobierno Vasco “Ayudas para apoyar las actividades de investigación al sistema universitario vasco” y T. Berrocal agradece al “Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco” la financiación de su contrato de investigación.

Síntesis hidrotermal, estudio estructural y de las propiedades físicas del nuevo vanadato híbrido de cobalto (II) $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$.

Eduarne S. Larrea¹, Jose L. Mesa¹, José L. Pizarro², María I. Arriortua², Teófilo Rojo¹

¹Dpto. Química Inorgánica, ²Dpto Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad de País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao. Correo electrónico: edurne.serrano@ehu.es

La introducción de moléculas orgánicas para el diseño de nuevos materiales óxidos ha permitido la obtención de compuestos con importantes aplicaciones tecnológicas [1], ya que, estos híbridos inorgánico-orgánicos, pueden presentar propiedades tanto del componente inorgánico como del orgánico. Debido al versátil comportamiento que presenta el vanadio, hemos empleado este metal para formar óxidos mixtos con metales de transición y moléculas orgánicas, obteniéndose diversas fases. En la presente comunicación presentamos la síntesis y el estudio de la fase $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$.

La síntesis de la fase $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ se ha llevado a cabo utilizando el método hidrotermal, Para ello se ha partido de los reactivos NaVO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Pirimidina ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), los cuales se han disuelto en 30 ml de agua y se han introducido en un recipiente de teflón. La reacción se ha llevado a cabo a 120°C durante 3 días. Se han obtenido cristales de forma acicular de un color rojo oscuro. Se ha realizado la toma de datos de varios cristales, poniéndose de manifiesto que todos ellos constituyen maclas. Por este motivo el proceso de toma de datos, la resolución y el afinamiento de la estructura se ha llevado a cabo considerando un modelo de macla. Esto ha permitido afinar las posiciones de los átomos presentes en la estructura de la fase. Tras la convergencia se obtuvieron los factores de acuerdo $R1 = 0.0394$, $wR2 = 0.0942$.

La fase $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $I2/a$, con parámetros de celda $a=7.051(1)$ Å, $b=9.859(2)$ Å, $c=12,235(3)$ Å, $\beta=101.04(4)^\circ$, $Z= 4$, $V= 834.80$ Å³. El compuesto presenta una estructura tridimensional compuesta por cadenas [100] de poliedros de coordinación VO_5 compartiendo aristas y cadenas [010] de octaedros de cobalto(II) unidos a través de moléculas de pirimidina. Ambos tipos de cadenas se encuentran compartiendo vértices dando lugar al entramado tridimensional que se muestra en la figura 1.

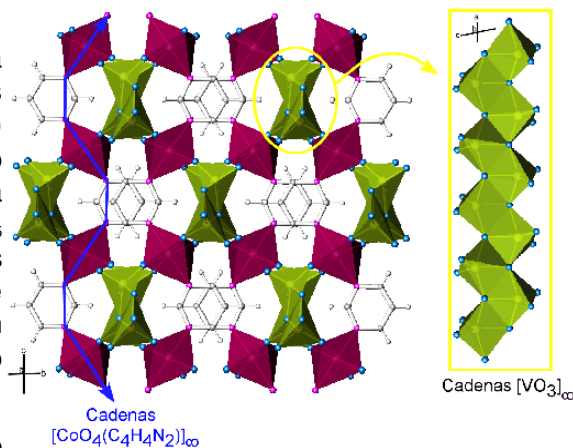


Fig. 1. Entramado tridimensional de la fase $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$

Se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento térmico de la fase, empleando de forma complementaria las técnicas de termogravimetría y termodifracctometría, observándose que el compuesto es estable hasta 370 °C, temperatura a la cual la molécula orgánica se calcina.

También se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento magnético del compuesto. La fase presenta un comportamiento global antiferromagnético, pero a 5 K se produce un ordenamiento ferromagnético, posiblemente debido a un canting de espín, que se manifiesta por un cambio brusco de la pendiente en la curva de la susceptibilidad magnética. La fase cumple la ley de Curie-Weiss desde temperatura ambiente hasta 44 K con una constante $C_m = 3.77$ cm³K/mol y una temperatura de Weiss de -32.19K.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación del Proyecto MAT 2007-60400 y al Gobierno Vasco por las Ayudas para apoyar las actividades de Grupos de Investigación del Sistema Universitario Vasco (IT-177-07). Eduarne S. Larrea agradece a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por la concesión de su contrato predoctoral.

[1] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. de.* 38, 2638-2684 (1999).

Preparación y caracterización de nanopartículas de Au funcionalizadas con ligandos -SR, -OR y -NR.

E. Goikolea¹, M. Insausti¹, J.S. Garitaonandia², I. Gil de Muro¹, L. Lezama¹ y T. Rojo¹

¹Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, U.P.V./E.H.U. Apdo. 644, 48080 Bilbao.

²Dpto. Física Aplicada II, Facultad de Ciencia y Tecnología, U.P.V./E.H.U. Apdo. 644, 48080 Bilbao.

Correo electrónico: eider.goikolea@ehu.es

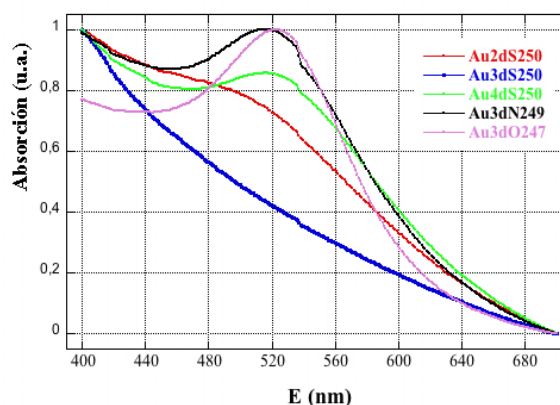
Las propiedades magnéticas de las nanopartículas despiertan un enorme interés no sólo como sistemas modelo para la comprensión del magnetismo, sino también por sus aplicaciones en campos como el almacenamiento de datos, la nanoelectrónica, catálisis o la biomedicina. Además, desde el descubrimiento de que las nanopartículas de oro, plata y cobre, convenientemente funcionalizadas, presentan un comportamiento magnético, el estudio de dichas nanopartículas ha adquirido un interés inusual [1]. La interacción del dodecanotiol, utilizado como agente surfactante, con las nanopartículas de oro genera una transferencia de carga desde los átomos de Au de la superficie a los de S, siendo la responsable del magnetismo.

Con objeto de profundizar en la influencia de dicha interacción metal-ligando en el comportamiento magnético, se han sintetizado diferentes nanopartículas de Au recubiertas con los ligandos dodecanotiol (-SR), dodecanoamina (-NR) y dodecanol (-OR) variando la relación metal/ligando y se han caracterizado mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas. La preparación de las nanopartículas se ha realizado mediante la modificación adecuada del método de Brust [2]. Los aniones AuCl_4^- son transferidos de una disolución acuosa a una orgánica utilizando bromuro de tetraoctilamonio como agente de transferencia y posteriormente, son reducidos con una disolución acuosa de NaBH_4 en presencia del surfactante.

El estudio microestructural de las muestras se ha realizado mediante microscopía electrónica de transmisión. En las microfotografías obtenidas se pueden observar nanopartículas esféricas con un tamaño medio de 2nm para las NPs con -SR y de 8 nm para las NPs con -OR y -NR. Las medidas de M vs H para las NPs se han realizado a 5 y 300K. La presencia de histéresis a ambas temperaturas sólo es observable para las NPs rodeadas de tiol, hecho indicativo de un comportamiento ferromagnético con temperaturas de transición superior a la ambiente.

Los análisis preliminares de los espectros de absorción de rayos-X (EXAFS y XANES) del umbral L_3 del Au registrados en el BM25 del ESRF de Grenoble de las diferentes NPs, comparándolos con el correspondiente al oro 'bulk', muestran una mayor transferencia de carga Au-ligando en las NPs con -SR que en las -NR ó -OR. En estas últimas la densidad de huecos de la banda 5d sería similar a la que muestra el Au en estado bulk.

Los espectros de UV-visible realizados permiten mostrar el carácter de la carga electrónica en superficie. La presencia de una banda alrededor de 520 nm, observada para algunas NPs, asociada a una resonancia plasmónica es característica de electrones no localizados. Sin embargo, la ausencia de dicha banda para la muestra Au-SR pondría en evidencia como la interacción ligando-Au generaría una localización de los electrones 5d.



Referencias:

[1] P. Crespo et al, *Phys. Rev. Lett.* 93(8), 87204 (2004); J.S. Garitaonandia et al, *Nanoletters*, 8(2), 661 (2008).

[2] M. Brust et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801 (1994).

Evolución del comportamiento magnético en las fases $\text{Co}_{1,7}\text{M}_{0,3}(\text{OH})(\text{PO}_4)$ (M = Mn, Ni, Cu)

I. de Pedro^{1,3}, J.M. Rojo¹, J. Rodríguez Fernández³, J. Sánchez Marcos³, M.I. Arriortua² y T. Rojo¹

¹Departamento de Química Inorgánica y ²Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, 48080 Bilbao, (España). ³CITIMAC, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, (España). josemaria.rojo,@ehu.es.

Los minerales del grupo adamita $\text{M}_2(\text{O}/\text{OH})(\text{XO}_4)$ (M= Co, Mg, Mn, Fe, Cu.; X= P, As..) se conocen desde hace años aunque muchos de ellos no han podido ser preparados como fases puras en el laboratorio. Recientemente, utilizando técnicas hidrotermales, se han obtenido fases puras tanto de fosfatos como de arseniatos de metales de transición, lo que ha permitido llevar a cabo el estudio de sus propiedades físico-químicas [1-3].

El compuesto $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ [1] se caracteriza por ser el primer fosfato con ordenamiento antiferromagnético que presenta un comportamiento tipo de vidrio de espín por debajo de la temperatura de orden. Esta fase cristaliza en una estructura ortorrómbica con un grupo espacial Pnnm, la cual esta constituida por dos tipos de poliedros de coordinación; una coordinación octaédrica distorsionada $|\text{Co}(2)\text{O}_6|$ y otra de bipirámide trigonal $|\text{Co}(1)\text{O}_5|$. Los octaedros $|\text{Co}(2)\text{O}_6|$ comparten aristas dando lugar a cadenas lineales que se propagan en la dirección del eje c, mientras que los grupos pentacoordinados constituyen entidades dímeras compartiendo una arista. La existencia de cadenas de octaedros y especies dímeras compartiendo aristas dentro de la red, favorece la presencia de interacciones ferromagnéticas en un ordenamiento global antiferromagnético. La gran anisotropía del ion Co^{2+} junto con la competencia de interacciones dentro del sistema son las responsables del complejo comportamiento magnético de esta fase.

La sustitución parcial de cationes metálicos con distinto espín dentro de la fase $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (Co^{2+}) = 3/2 por (Cu^{2+}) = 1/2; (Ni^{2+}) = 1 o (Mn^{2+}) = 5/2 favorece la aparición de ordenamientos magnéticos de diferente naturaleza debido a un incremento de la frustración dentro de la estructura. La sustitución por estos cationes produce una irreversibilidad magnética a partir de la T_N . En el caso de las fases Ni^{2+} y Mn^{2+} se mantiene un comportamiento tipo vidrio de espín a bajas temperaturas mientras que la inclusión de Cu^{2+} en la fase $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ origina la desaparición de este comportamiento "inusual", mostrando un ordenamiento 3D antiferromagnético.

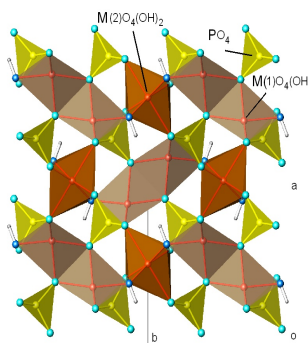


Figura 1. Estructura tridimensional de las fases $\text{Co}_{1,7}\text{M}_{0,3}(\text{OH})(\text{PO}_4)$ (M= Mn, Ni, Cu).

[1] J.M. Rojo, J.L. Mesa, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, J. Rodríguez Fernández, G.E. Barberis, T. Rojo, *Physical Review B* 66, 094406 (2002).

[2] I. de Pedro, J.M. Rojo, J.L. Pizarro, J.Sánchez Marcos, J. Rodríguez Fernández, M.T. Fernández-Díaz, M.I. Arriortua, T.Rojo *J. Phys. Condens. Mater* 18, 3767 (2007)

[3] I. de Pedro, J.M. Rojo, J.L. Pizarro, J.Sánchez Marcos, J. Rodríguez Fernández, M.T. Fernández-Díaz, M.I. Arriortua, T.Rojo., *J. Mater. Chem* 17, 3915 (2007)

Síntesis solvotermal de nanopartículas MFe_2O_4 (M= Mn, Co o Ni)

S. Yáñez-Vilar¹, C. Gómez-Aguirre¹, M. Sánchez-Andújar¹, S. Castro-García¹, J. Mira² y M. A. Señarís-Rodríguez¹.

¹Dpto. Química Fundamental, Universidade da Coruña, 15071 A Coruña, España. ²Dpto. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España. Correo electrónico: syanez@udc.es.

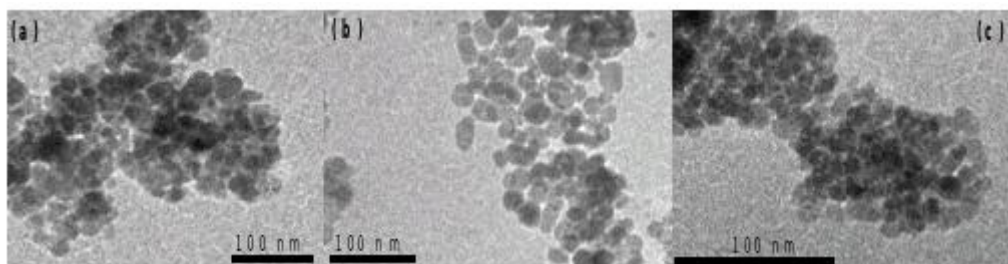
La síntesis de materiales magnéticos nanoestructurados se ha convertido en una importante área de investigación en los últimos años, debido a las aplicaciones que estos materiales pueden presentar en ferrofluidos, materiales magnéticos avanzados y diagnóstico médico [1].

Las ferritas MFe_2O_4 (M= Mn, Fe, Co,...), que han sido ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos y para almacenamiento de información [2], son unos de los materiales magnéticos de mayor importancia tecnológica. Para la síntesis de estos compuestos se han venido empleando diversos métodos, como por ejemplo: sol-gel, coprecipitación, procesado mecanoquímico y microemulsiones. Pero dos de las rutas más económicas para la producción de grandes cantidades de nanopartículas de estas ferritas son la precipitación química y la síntesis solvotermal [3].

En esta contribución presentamos una adaptación del procedimiento empleado para la síntesis de Fe_3O_4 descrito por N. Pinna [4] para la preparación de nanopartículas de MFe_2O_4 (M= Mn, Co, Ni). Esta síntesis consiste en una reacción solvotermal, que ofrece interesantes ventajas con respecto a otros métodos tales como su simplicidad, la cristalinidad de los productos obtenidos a temperaturas relativamente bajas ($T \sim 180^\circ C$), la capacidad de controlar el crecimiento de las nanopartículas sin el empleo de surfactantes y la de obtener cantidades de muestra relativamente elevadas.

Hemos realizado la síntesis de las nanopartículas de MFe_2O_4 en un autoclave a temperaturas $\sim 180^\circ C$ usando un alcohol como disolvente y ligante, con lo cual no es necesario la adición de un surfactante.

Detallaremos en este trabajo las condiciones empleadas para obtener nanopartículas cristalinas, cuyo tamaño de partícula se ha controlado mediante el tiempo de reacción y la temperatura de síntesis. Mostraremos asimismo una detallada caracterización morfológica, estructural y magnética de las nanopartículas obtenidas.



Micrografías MET de las nanopartículas de (a) $MnFe_2O_4$, (b) $CoFe_2O_4$ y (c) $NiFe_2O_4$.

Agradecimientos: Este estudio ha sido financiado por Consolider-Ingenio 2010 (CSD2006-00012). Además S. Y-V quiere agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca FPI.

Referencias

- [1] F. Caruso, M. Spasova, A. Susa, M. Giersig, R. A. Caruso, Chem. Mater 13, 109-116 (2001).
- [2] M. Schaefer, G. Dietzmann, H. Wrieth, J. Magn. Mater. 101, 95-96 (1991).
- [3] A. López-Delgado, F. A. López, J. L. M. De Vidales, E. Vila, J. Mater. Res. 14, 3427-3432 (1999).
- [4] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti and M. Niederberger. Chem. Mater. 17, 3044-3049 (2005).

Propiedades dieléctricas de $\text{PrMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$: Influencia del tamaño de partícula

S. Yáñez-Vilar¹, M. Sánchez-Andújar¹, S. Presedo¹, S. Castro-García¹, J. Rivas² y M. A. Señarís-Rodríguez¹.

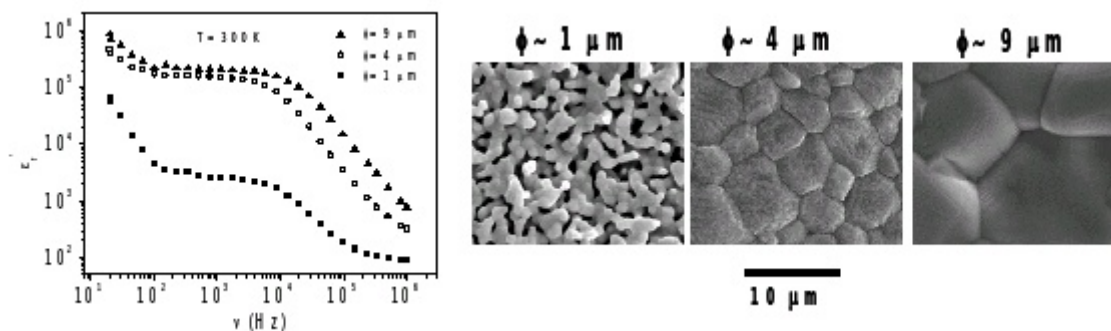
¹Dpto. Química Fundamental, Universidade da Coruña, 15071 A Coruña. ²Dpto. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: [sprsedo@udc.es](mailto:spresedo@udc.es).

Los materiales dieléctricos han sido ampliamente estudiados durante las últimas décadas debido a sus importantes aplicaciones tecnológicas para el desarrollo condensadores de alta capacidad que tienen un interés doble: por un lado como almacenadores de energía y, por otro, como elementos capacitivos en circuitos miniaturizados [1].

En la búsqueda de materiales alternativos que presenten permitividades dieléctricas muy elevadas, nuestro grupo de investigación se ha centrado en el estudio de óxidos mixtos que presenten el fenómeno de orden de carga (OC) [2] a temperatura ambiente o superior. En este contexto, en trabajos previos sobre la perovskita $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$, que presenta la transición de orden de carga a 400 K, hemos encontrado elevados valores de constante dieléctrica ($\epsilon'_r > 10^3$) a temperatura ambiente [3].

En esta contribución analizaremos el comportamiento dieléctrico de diferentes muestras de $\text{PrMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ con distinto tamaño de partícula. Estas muestras han sido preparadas empleando el método de descomposición de nitratos y sometiendo el polvo precursor a tratamientos térmicos a distintas temperaturas finales, entre 1000 y 1300 °C.

Hemos realizado una detallada caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X en polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, hemos estudiado las propiedades dieléctricas de estos materiales en función del tamaño de partícula, desde 110 K hasta 350 K, en el rango de frecuencias comprendido entre 20 Hz y 1 MHz. Como se muestra en la figura, estas muestras presentan elevadas constantes dieléctricas a temperatura ambiente ($\epsilon'_r > 10^3$) y este valor aumenta muy marcadamente al aumentar el tamaño de partícula.



Influencia del tamaño de partícula (ϕ) sobre la constante dieléctrica (ϵ'_r) a temperatura ambiente.

Para intentar comprender los factores que originan este comportamiento dieléctrico hemos recurrido al análisis de los diagramas de impedancia compleja y a la obtención de los correspondientes circuitos equivalentes.

Agradecimientos: Este estudio ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXB103298PR) y el Ministerio Español de Educación y Ciencia (MAT2007-66696-C02-01).

[1] R. J. Cava, *J. Mater. Chem.* 11, 54-62 (2001).

[2] E. J. W. Verwey, *Nature* 144, 327-328 (1939).

[3] S. Yáñez-Vilar, A. Castro-Couceiro, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, M. A. Señarís-Rodríguez, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631, 2265-2272 (2005).

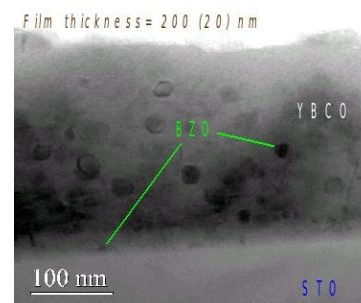
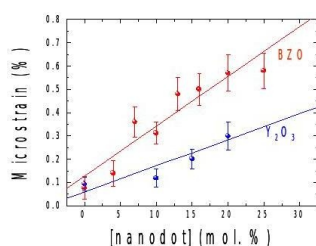
Capas *nanocomposite* superconductoras de alta eficiencia obtenidas por métodos químicos: de la solución precursora a la nanoestructura

Anna Llordés,¹ Joffre Gutiérrez¹, Jaume Gàzquez¹, Alberto Pomar¹, Patricia Abellán¹, Felip Sandiumenge¹, Susagna Ricart¹, Teresa Puig¹ y Xavier Obradors¹

¹Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), 08193 Bellaterra, (Catalunya). Correo electrónico: allordes@icmab.es

Alrededor de un 10% de la energía se pierde en su distribución por la red eléctrica. Las cintas superconductoras basadas en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) transportan hasta 5 veces más corriente que los cables conductores convencionales y sin pérdidas de energía. Asimismo y a diferencia del Cu, las cintas de YBCO son compatibles con aplicaciones que requieran elevados campos magnéticos tales como motores, generadores, equipos de resonancia magnética o sistemas de almacenamiento de energía. No obstante, la corriente máxima transportada sin disipación (corriente crítica) disminuye significativamente a altos campos (0,1-5T) debido al movimiento de vórtices de flujo magnético en el interior del superconductor. Estos vórtices pueden ser anclados en defectos no superconductores y nanométricos mejorándose así las prestaciones del superconductor. El primer nanocomposite que mostró gran eficiencia en el anclaje de los vórtices fue obtenido por métodos físicos, mediante la técnica de depósito de láser pulsado (PLD). La introducción de BaZrO_3 (BZO) en el blanco condujo al crecimiento heteroepitaxial de nanopartículas de BZO en la matriz de YBCO. El gran desajuste entre los parámetros de red de ambas fases ($\epsilon=9,4\%$) genera una alta densidad de dislocaciones muy efectivas en los mecanismos de anclaje de vórtices a lo largo de la dirección del eje *c* de la capa [1].

En esta comunicación presentamos dos sistemas nanocomposite superconductores (YBCO-BZO y YBCO- Y_2O_3) obtenidos *in-situ* con una nueva metodología química de bajo coste y fácil escalado industrial como es la descomposición metaloorgánica de trifluoracetatos (MOD-TFA) [2]. La distinta naturaleza del proceso de crecimiento en el MOD-TFA conduce a resultados muy diferentes tanto desde el punto de vista microestructural como de propiedades. En el caso del *nanocomposite* YBCO-BZO las nanopartículas de BZO (10-20nm) están embebidas y distribuidas al azar en la matriz de YBCO tal como muestra la micrografía de TEM de baja resolución. Un ~85% de BZO no exhibe ninguna relación epitaxial con la estructura perovskita del YBCO. La interfase no coherente induce una alta densidad de nanodefectos isotrópicos dentro del superconductor dando lugar a una microestructura única y al más eficiente de los mecanismos de anclaje de vórtices jamás reportados [3].



El segundo de los *nanocomposites* que presentamos es el YBCO- Y_2O_3 que a diferencia del caso anterior, sí muestra una relación epitaxial $(001)\text{Y}_2\text{O}_3 // (001)\text{YBCO}$ y $[110]\text{Y}_2\text{O}_3 // [100]\text{YBCO}$ habiendo un -2.6% de desajuste entre los parámetros de red. Esto provoca una menor densidad de defectos eficientes para el anclaje de los vórtices. En la figura se observa que la deformación de la estructura cristalina del YBCO es menor en el caso del Y_2O_3 .

Se presentará el estudio detallado y comparativo de ambos *nanocomposites* a nivel de síntesis, procesado y caracterización. El conocimiento de las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y la red cristalina del YBCO así como la determinación y cuantificación de los defectos inducidos es crucial para poder correlacionar las mejoradas propiedades superconductoras con la microestructura.

[1] J.L. MacManus-Driscoll, S.R. Foltyn, *et al.*, *Nature Materials*, **3**, 439-443, (2004)

[2] N. Romà, S. Morlens *et al.*, *Supercond. Sci and Technol.*, **19**, 521-527 (2006)

[3] J. Gutiérrez, A. Llordés, *et al.*, *Nature Materials*, **6**, 367-373, (2007)

Preparación de capas delgadas mesoporosas de TaON y Ta₃N₅ mediante amonólisis de Ta₂O₅

A. Belén Jorge¹, Cedric Boissière², David Grosso², Clément Sanchez², Amparo Fuertes¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) CSIC, Campus UAB, 08193, Bellaterra, Barcelona. ²Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), UPMC, 4 place Jussieu, T.54-55, 75252 Paris Cedex 05. Correo electrónico: abelen@icmab.es

El campo de los materiales mesoporosos ha experimentado una gran actividad en los últimos años. La mayor parte de la investigación se ha dirigido hacia materiales basados en sílice [1-3], que son muy versátiles para la funcionalización con grupos orgánicos y presentan estabilidad térmica elevada. La síntesis de materiales mesoporosos basados en metales de transición presenta una mayor dificultad debido a la elevada reactividad de los cationes frente a la hidrólisis y condensación, así como a la existencia de estados de oxidación e índices de coordinación variables. Entre todos los métodos que se han desarrollado, el denominado EISA (*Evaporation-Induced Self-Assembly*) [4,5] es muy adecuado para la preparación de materiales porosos de metales de transición [6]. En este método se utilizan los cloruros disueltos en medio acuoso como fuente de los metales de transición, y como agentes estructurantes se emplean surfactantes no iónicos basados en óxido de poli-etileno o *block*-co-polímeros [7]. El control de la humedad relativa en la preparación de estas capas es clave para la obtención de capas de buena calidad óptica y altamente ordenadas. La estabilización de la red inorgánica se consigue con la eliminación gradual de los componentes volátiles previa a la eliminación del surfactante. Esta red puede ser posteriormente tratada, a temperaturas moderadas para dar lugar a capas delgadas mesoporosas nanocristalinas inorgánicas organizadas.

Los fotocatalizadores basados en semiconductores oxídicos se están investigando activamente en los últimos años para aplicaciones en diversos procesos de interés industrial como la mineralización total o parcial de contaminantes en agua y aire o la disociación de agua. [8] La introducción de nitrógeno en redes oxídicas disminuye el gap óptico hasta 1 eV y el dopaje con este elemento puede desplazar la longitud de onda en la que es activo el fotocatalizador desde el UV hasta el visible. Recientemente hemos llevado a cabo la preparación de capas delgadas mesoporosas de anatasa, TiO₂, dopadas con nitrógeno, que son activas en el visible para procesos de degradación de moléculas orgánicas. [9] El TaON y el Ta₃N₅ son materiales con conocidas propiedades fotocatalíticas en el visible para la disociación de agua y pueden obtenerse mediante amonólisis de Ta₂O₅ a alta temperatura. En este trabajo, presentamos la preparación de capas delgadas mesoporosas de Ta₂O₅ cristalinas y amorfas de elevada superficie específica, preparadas por el método EISA, su caracterización mediante porosimetría elipsométrica y su posterior nitruración mediante amonólisis, para la obtención de capas de los fotocatalizadores Ta₃N₅ y TaON.

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992)
- [2] A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997)
- [3] J.Y. Ying, C. Mehnert and M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 57 (1999)
- [4] Y.Lu, R.Ganguli, C.A.Drewien, C.J.Brinker, W.Gong, J.I.Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997)
- [5] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, **11**, 579 (1999)
- [6] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Nature*, **395**, 583 (1998)
- [7] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem.Mater.* **20**, 682 (2008)
- [8] A. Mills, R.H. Davis and D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 417 (1993)
- [9] E. Martínez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissière, D. Grosso, A. Fuertes, J. Fraxedas, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3348 (2007)

Crecimiento y caracterización de capas delgadas del *composite* BLZT-CFO

L. Mestres¹, C. Ostos¹, M. L. Martínez-Sarrión¹, E. Delgado²⁻³, D. Lederman³ y P. Prieto⁴.

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franquès, 1-11, 08028, Barcelona. ²Departamento de Física, Universidad del Valle, Edificio 320-3001, Cali (Colombia).

³Department of Physics, West Virginia University, Morgantown, WV 26506 (USA). ⁴Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali (Colombia). Correo electrónico: lourdes.mestres@qi.ub.es.

Los materiales ferroeléctricos son candidatos para la fabricación de memorias no volátiles de acceso aleatorio (FRAM) [1]. De estos materiales podemos citar los BLnZT (Ln = La, Nd) que poseen altos valores de la constante dieléctrica y buena respuesta ferroeléctrica [2,3]. Los avances en el campo de los materiales magnéticos también han supuesto una mejora en el almacenamiento de datos en los últimos años [4]. En este trabajo, hemos explorado una familia de materiales llamados multiferroicos magnetoeléctricos, donde el acoplamiento de la polarización eléctrica y la magnética permite un grado de libertad adicional en el diseño y desarrollo de un dispositivo [5,6].

El nuevo *composite* BLZT-CFO se obtuvo a partir de un blanco de composición mixta de $\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (0.68:0.32), compuestos que se obtuvieron a partir del método peroxo-oxalato, y por reacción en estado sólido, respectivamente. Las capas delgadas se depositaron mediante la técnica de RF-magnetron sputtering a alta presión de oxígeno en dos sustratos diferentes: $\text{SrTiO}_3\text{-Nb } 0.1\%$ monocristalino – $\text{STO}(100)$ – y $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ – $\text{Pt}(111)$ –. La temperatura de deposición y de recocido se fijó a 760 °C.

De acuerdo con los resultados de XRD y AFM, las capas delgadas presentaron un crecimiento heteroepitaxial y homogéneo para un tiempo máximo de deposición de 60 minutos. Los estudios de morfología realizados mediante la técnica SEM mostraron que la fase magnética (CFO) se encuentra aleatoriamente dispersada en la matriz de la fase ferroeléctrica (BLZT). Los análisis llevados a cabo mediante XPS realizados con diferentes tiempos de decapado con iones argón, confirmaron la presencia de cada uno de los elementos constituyentes del blanco utilizado, así como la distorsión favorable del octaedro TiO_6 debido al cambio del entorno químico del titanio con respecto al BaTiO_3 .

Los estudios eléctricos y magnéticos se realizaron sobre el condensador Au/BLZT-CFO/sustrato. El dispositivo mostró una respuesta favorable de histéresis de polarización frente al campo eléctrico ($P_r = 4.2 \mu\text{C cm}^{-2}$ and $E_c = 65.1 \text{ kV cm}^{-1}$) y de la curva de magnetización frente al campo magnético ($M_s \sim 348 \text{ emu cm}^{-3}$ and $M_r \sim 45 \text{ emu cm}^{-3}$) a temperatura ambiente. La naturaleza magnetoeléctrica del material multiferroico se demostró a través de la variación de la polarización ferroeléctrica con la aplicación de un campo magnético externo.

[1] J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, *Science* 246, 1400 (1989).

[2] C. Ostos, M. L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, A. Cortes, E. Delgado, P. Prieto, *Braz. J. Phys.* 36, 1062 (2006).

[3] E. Delgado, C. Ostos, M. L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, P. Prieto, *Phys. Status Solidi C* 4(11), 4099 (2007).

[4] H. Coufal, L. Dhar, C. D. Mee, *MRS Bull* 31(5), 374 (2006).

[5] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).

[6] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science* 303, 661 (2004).

Electrones en la mayenita: Desorden local inducido por el anión electruero. DRX sincrotrón de monocristal a baja temperatura.

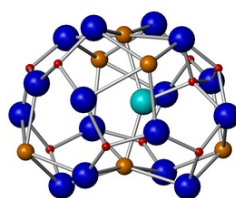
María Martínez-Lara, Luis Palacios, Aurelio Cabeza, Sebastián Bruque, Miguel A.G. Aranda,

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071-Málaga;
Correo electrónico: mmartinez@uma.es.

Los electrueros son materiales iónicos cristalinos en los que los electrones están localizados en un sitio cristalográfico sin estar asociados a un átomo particular, y se comportan como aniones [1]. Estos materiales exhiben propiedades útiles para aplicaciones en química, dispositivos electrónicos, etc. Los electrueros de mayenita consisten en estructuras antizeolita nanoporosas que contienen concentraciones variables de electrones $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]^{2+}\square_{5-\delta}\text{O}_{1-\delta}^{2-}e_{2\delta}^{-}$ ($0 < \delta \leq 1$), en la que \square indica vacantes [2]. La estructura de la oxi-mayenita contiene cajas cargadas positivamente, en las que se alojan los aniones óxido compensadores. Estos oxígenos se pueden remover para dar materiales cargados con electrones. Estos electrones atrapados en las cajas se comportan como aniones (electrueros), cuando la tasa de cambio es baja ($\delta < 0.5$). Aquí presentamos la síntesis y estructura cristalina de tres mayenitas: blanca ($\delta = 0$), verde ($\delta < 0.5$) y negra ($\delta > 0.5$).

Mayenita estequiométrica (blanca) se prepara por reacción cerámica entre CaCO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1623 K y subsiguiente templado a 1373 K en atmósfera seca para impedir la hidratación. Los monocristales de oxi-mayenita se han crecido por enfriamiento lento de un fundido desde 1773 K y posterior recocido a 1623 K, enfriando después bruscamente hasta 1373 K, para eludir la retención de oxígeno extra. Los cristales verdes y negros se obtuvieron por reducción de cristales de oxi-mayenita transparente envueltos en papel de titanio metálico introducidos en una ampolla de cuarzo sometida a vacío y calentada a 1223 K (ver en la figura monocristales de mayenita con diferentes cargas de electrones).

Las estructuras cristalinas de los cristales de mayenita se han resuelto con datos de difracción de rayos X sincrotrón sobre muestras a 90K. Se han probado 3 diferentes modelos para ($\delta = 0$): (1) un modelo base con solo 6 átomos en la parte asimétrica de la celda unidad: Ca1, Al1, Al2, O1, O2, y "oxígeno extrareticulador" O3 situado en el centro de la caja; (b) un modelo con desorden en las posiciones de los Ca (Ca1 y Ca2) el cual se propuso a partir de datos de difracción de neutrones de polvo, desplazando los O3 fuera del centro de la caja²; y (c) un modelo más complejo altamente desordenado con 3 átomos de calcio (Ca1, Ca2 y Ca3) y 2 átomos de aluminio Al1 (Al1 y Al1b) que concuerda con los datos de sincrotrón [3]. Este desorden procede de la interacción electrostática entre los aniones enfriados en las cajas y los iones calcio y aluminio de las paredes de las cajas llenas. Estos 3 modelos se han comprobado para las dos mayenitas reducidas (verde y negra). En la comunicación se describen y discuten los cambios en los parámetros cristalográficos, el desorden atómico, los factores de ocupación y distancias de enlace en las diferentes cavidades. Las propiedades de estos materiales basados en mayenita están influenciadas por el entramado estructural y aspectos locales reticulares.



[1] J.L. Dye, *Science*, 301, 607, 2003.

[2] L. Palacios, A.G. de la Torre, S. Bruque, J.L. Garcia-Muñoz, S. García-Granda, D. Sheptyakov, M.A.G. Aranda; *Inorg. Chem.* 46, 4167, 2007.

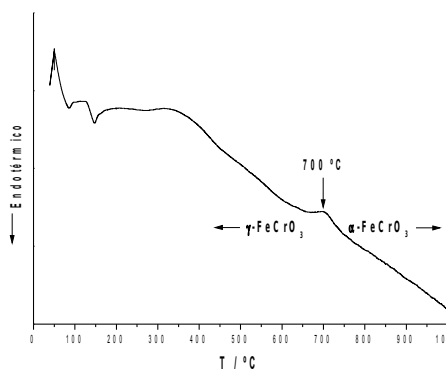
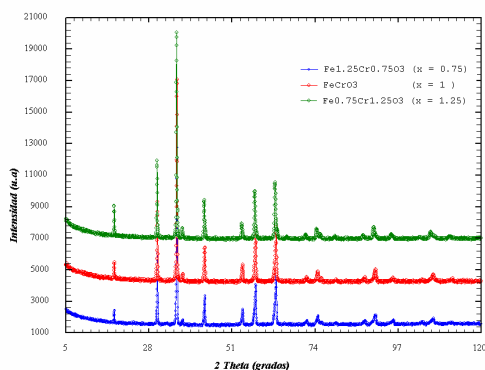
[3] L. Palacios, A. Cabeza, S. Bruque, S. García-Granda, M.A.G. Aranda; *Inorg. Chem.* 47, 2661-2667, 2008.

Estabilidad térmica y propiedades magnéticas de $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.25$) con estructura maghemita

Marco García Guaderrama¹, Miguel Alario Franco¹, Óscar Blanco Alonso², Emilio Morán Miguélez¹

¹Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid. España. ²Centro de Investigación en Materiales DIP-CUCEI, Universidad de Guadalajara. Av. Revolución 1500, Col. Olímpica. Guadalajara, México. Correo electrónico: marclgar@pdi.ucm.es

El óxido de hierro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) ha sido utilizado como medio de grabación magnético por sus propiedades ferrimagnéticas [1] y como sensor de gases debido a su resistencia eléctrica dependiente del tipo de atmósfera en contacto con el material [2]. La principal desventaja del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para esta aplicación es la transformación en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) a temperaturas moderadas (de 300 a 500 °C dependiendo del método de síntesis) [3,4]. Existen diversos trabajos en donde el Fe^{3+} es sustituido parcialmente por cationes divalentes [2,5]: Co^{2+} , Zn^{2+} o trivalentes [6]: Y^{3+} en un intento por aumentar esta temperatura de transformación. De acuerdo a nuestro conocimiento, no existen trabajos relativos a la sustitución de Fe^{3+} por Cr^{3+} en la maghemita, posiblemente debido a que los métodos de síntesis utilizados para ello resultan en soluciones sólidas con estructura hematita [7]. En este trabajo nuestro grupo reporta la síntesis por combustión de la solución sólida $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.25$). Los resultados indican que: 1) las composiciones $0.75 \leq x \leq 1.25$ únicamente contienen la fase maghemita, mientras que valores de sustitución $x < 0.75$, resultan en una mezcla de maghemita y hematita, aumentando la cantidad de ésta última fase conforme disminuye el contenido de Cr^{3+} , 2) como era de esperarse debido al tipo de coordinación de los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} , la magnetización disminuye al aumentar el contenido de Cr^{3+} y 3) la sustitución de Fe^{3+} por Cr^{3+} tiene el efecto de incrementar la temperatura de transición maghemita \rightarrow hematita hasta 700 °C para las composiciones $\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$, FeCrO_3 y $\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_3$. Estos resultados demuestran que la sustitución investigada estabiliza la estructura maghemita hasta temperaturas relativamente altas, reteniendo en parte sus propiedades magnéticas, lo que posibilitaría a estos materiales ser usados como sensores de gases en condiciones más extremas.



[1] S.F. Mater, G. Demazeau. 1991. *Mater. Lett.* **11**:301-304.

[2] Z. Jing, S. Wu. 2006. *Mater. Lett.* **60**:952–956.

[3] C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet. 1995. *Nanostruct. Mater.* **6**:715-718.

[4] Z. Jing. 2006. *Mater. Lett.* **60**:2217–2221.

[5] Z. Jing. 2006. *Materials Science and Engineering A.* **441**:176–180.

[6] S. Tao, X. Liu, X. Chu, Y. Shen. 1999. *Sensors and Actuators B.* **61**:33–38.

[7] A. Hartridge, A.K. Bhattacharya, C.K. Majumdar, D. Das, S.N. 1998. Chintalapudi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **183**: L1-L4.

Caracterización estructural y magnética de oxinitruros R-W-O-N (R= Pr³⁺ y Nd³⁺)

F. Fernández¹, N. Taira², J. Hernández³, P. Porcher¹, E. Climent⁴, y R. Sáez Puche⁴

¹Dpto. de Química Industrial y Polímeros, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, Universidad Politécnica de Madrid, E-28012 Madrid Spain, e-mail: francisco.fernandezm@upm.es.

²Chemistry Department, Gunma College of Technology, 580 Toriba-machi, Maebashi, Gunma, 371-8530 Japan. ³Instituto Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28040-Madrid.

⁴Departamento de Química Inorgánica, Facultad Químicas Universidad Complutense Madrid, Ciudad Universitaria, 28040- Madrid

Los oxinitruros R-M-O-N, donde R es una tierra rara y M un elemento de transición constituyen una amplia familia de compuestos inorgánicos que se pueden considerar derivados de los óxidos ternarios R-M-O en los que el oxígeno se ha reemplazado parcialmente por átomos de nitrógeno. La electronegatividad del nitrógeno menor que la del oxígeno da lugar a importantes cambios en las estructuras de los oxinitruros resultantes así como en las propiedades que estos últimos materiales presentan [1-3].

Los diferentes oxinitruros R-W-O-N (R= Pr³⁺ y Nd³⁺) objeto del presente trabajo se han preparado a partir de la nitruración en corriente de NH₃ de los óxidos R₂W₂O₉ a temperaturas comprendidas entre 973 K y 1123K utilizando diferentes tiempos de reacción. El análisis de los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las fases RW(O,N)₄, R= Pr³⁺ y Nd³⁺, muestra que cristalizan con el tipo estructural scheelita, grupo espacial *I*₄/a (# 88). Además, en el caso del praseodimio ha sido posible la preparación de la fase PrW(O,N)₃ que cristaliza con el tipo estructural perovskita, grupo espacial *Fm*-3*m* (# 225). El estudio llevado a cabo en las fases tipo scheelita mediante difracción de neutrones indica que los átomos de nitrógeno y oxígeno están distribuidos al azar en la estructura.

Las medidas de susceptibilidad magnética muestran un comportamiento paramagnético para los oxinitruros tipo scheelita RW(O,N)₄ en amplios márgenes de temperatura. Las desviaciones encontradas en la ley de Curie a bajas temperaturas han sido interpretadas teniendo en cuenta la influencia que el campo del cristal de simetría S₄ ejerce sobre los estados fundamentales ³H₄ y ⁴I_{9/2} asociados a Pr³⁺ y Nd³⁺ respectivamente. En el caso del oxinitruro tipo perovskita PrW(O,N)₃ las medidas de susceptibilidad magnética indican la existencia de W⁵⁺ que a baja temperatura enmascara el efecto del campo del cristal del Pr³⁺ dando lugar a un paramagnetismo independiente de la temperatura característico del estado fundamental campo del cristal de este ion. En ninguno de los oxinitruros estudiados se ha detectado la existencia de interacciones magnéticas hasta 2 K.

Bibliografía

- [1] M. Jansen, H.P. Letschert, Nature 404, 980 (2000).
- [2] R. Pastrana, J. Isasi, C. Cascales y R. Sáez Puche, J. Solid State Chem. 180, 92 (2007).
- [3] E. Climent, V. Blanco, M. Subda y R. Sáez Puche, Solid State Sciences, in press (2008).

Transiciones de fase inducidas por presión en óxidos RCrO_4 (R=tierra rara)

H. Fernández, J. Romero, J.M. Gallardo Amores, E. Climent, N. Taira y R. Sáez Puche

Departamento de Química Inorgánica, Facultad Químicas Universidad Complutense Madrid, Ciudad Universitaria, 28040- Madrid

Los óxidos RCrO_4 forman una familia de compuestos que cristalizan en dos tipos estructurales dependiendo del tamaño de la tierra rara R. Los dos primeros miembros de la serie RCrO_4 (R= La y Pr) adoptan la estructura tipo monazita, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$; mientras que el resto de los óxidos cristalizan con el tipo zircón presentando simetría tetragonal, grupo espacial $\text{I4}_1/\text{amd}$.

Recientemente, se ha puesto de manifiesto que la fase zircón tratada a altas presiones y temperaturas se transforma en la fase scheelita que presenta el grupo espacial $\text{I4}_1/\text{a}$ [1]. La Figura 1 muestra el diagrama de difracción de rayos X obtenido para el TbCrO_4 .

La coexistencia de dos iones paramagnéticos Cr^{5+} y R^{3+} hace de estos óxidos el escenario ideal para el estudio de las interacciones magnéticas 3d-4f, así como el papel que desempeña la tierra rara en las propiedades que presentan los diferentes óxidos. En este sentido, la mayoría de los óxidos RCrO_4 -zircón presentan un comportamiento ferromagnético [2]; mientras que la familia RCrO_4 -scheelita son antiferromagnéticos [1]. La presencia de un máximo a 29 K en la susceptibilidad magnética para el caso del TbCrO_4 -scheelita indica la existencia de antiferromagnetismo en este compuesto, Figura 2a. La figura 2b recoge las curvas de magnetización obtenidas a varios campos y en ella se observa la existencia de una transición metamagnética con un valor del campo crítico de 2.5 T.

Fig.1

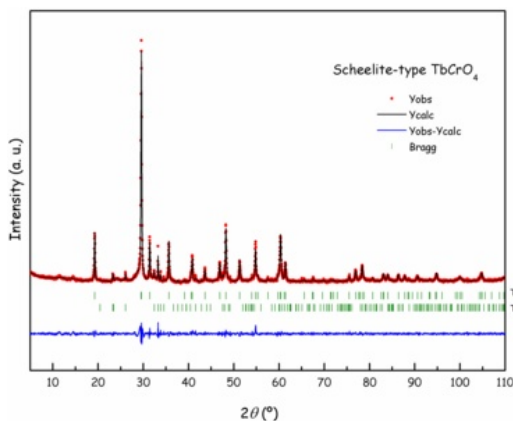
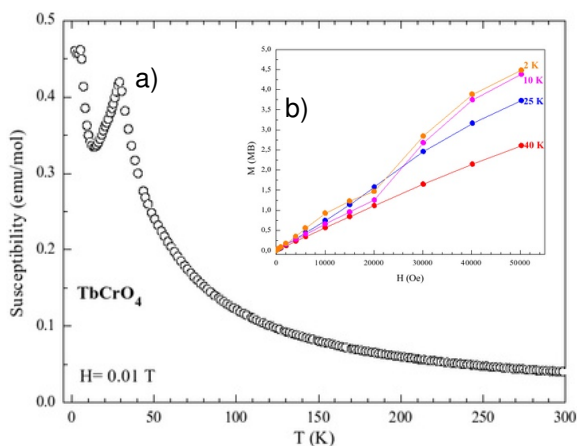


Fig. 2



Los datos de difracción de neutrones obtenidos a diferentes temperaturas en ISIS y en ILL han permitido realizar un estudio completo de las propiedades magnéticas de estas nuevas scheelitas y en última instancia la determinación de las estructuras magnéticas que presentan.

[1] E. Climent, J. Romero, J.M. Gallardo Amores, R. Sáez Puche, *Solid State Sciences* 9, 574 (2007).

[2] R. Sáez Puche, E. Jiménez, J. Isasi, M.T. Fernández Díaz, J.L. García Muñoz, *J. Solid State Chem.* 171, 161(2003).

Metalomesógenos iónicos de plata basados en ligandos pirazol y contraiones voluminosos. Propiedades luminiscentes.

M. José Mayoral Muñoz,¹ Paloma Ovejero Morcillo,¹ José Antonio Campo Santillana,¹ José Vicente Heras Castelló,¹ Elena Pinilla Aguilar,^{1,2} M. Rosario Torres,² Laura Rodríguez Raurell,³ Carlos Lodeiro Espiño,³ y Mercedes Cano Esquivel.¹

¹Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid. ²Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid. ³REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516, Monte de Caparica, Portugal. Correo electrónico: epinilla@quim.ucm.es.

El continuo avance en las nuevas tecnologías exige que los dispositivos electrónicos y fotónicos se adapten cada vez mejor a los requerimientos de sus aplicaciones prácticas. En este contexto, los cristales líquidos emisores de luz son considerados materiales de alta utilidad [1].

Bajo estas perspectivas nuestro trabajo de investigación se dirige hacia la consecución de nuevos complejos de Ag(I) con potencialidad para exhibir ambas propiedades, **cristal líquido** y **luminiscencia**. En esta línea, complejos iónicos de plata con ligandos pirazol 3- o 3,5-sustituidos con grupos R (Hpz^{R(n)} y Hpz^{2R(n)}, respectivamente; R = C₆H₄OC_nH_{2n+1}), de fórmula [Ag(Hpz^X)₂][A] (Hpz^X = Hpz^{R(n)}, Hpz^{2R(n)}; A⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻) (**I**) han sido diseñados y probados como especies metalomesogénicas exhibiendo mesofases SmA cuyos rangos de existencia y estabilidad son dependientes del contraión. Adicionalmente, mientras los derivados con ligandos Hpz^{2R(n)} fueron mesomórficos en todos los casos (n = 12-18), los análogos con Hpz^{R(n)} se restringen a aquellos con cadenas de 12 átomos de carbono. Las respectivas formas moleculares en 'H' o 'U' (Figura 1), procedentes de una distribución *cis* de los grupos NH de los ligandos pirazol, son determinantes del empaquetamiento molecular, lamelar o columnar, respectivamente, que parecen ser responsables del mencionado comportamiento [2].

El trabajo actual extiende el estudio a la utilización de contraiones A voluminosos, de diferente capacidad coordinativa. La influencia del contraión se evidencia en el comportamiento mesomórfico de los nuevos compuestos [Ag(Hpz^X)₂][A] (Hpz^X = Hpz^{R(n)}, Hpz^{2R(n)}; A⁻ = CH₃-*p*-C₆H₄SO₃⁻, CF₃SO₃⁻) (**II**), que se mantiene para los derivados con Hpz^{2R(n)}, mientras que los análogos con Hpz^{R(n)} no son cristales líquidos. En el primer caso exhiben mesofases SmC y SmA con temperaturas de fusión y clearing superiores a las de los análogos **I** con aniones menores BF₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻. El análisis de la estructura cristalina en el derivado [Ag(Hpz^{R(1)})₂][O₃SC₆H₄-*p*-CH₃] muestra una forma molecular en Z con una configuración *trans* de los grupos NH de los ligandos pirazol, que da lugar a una organización supramolecular bidimensional polimérica en el sólido a través de enlaces de hidrógeno e interacciones coordinativas entre las unidades catiónicas y los contraiones (Figura 2).

En todo caso las especies **I** son fotoluminiscentes en sólido y en disolución a temperatura ambiente. Estudios a temperatura variable en especies seleccionadas muestran que la luminiscencia se mantiene en la mesofase. Estudios paralelos de los compuestos **II** están actualmente en curso.

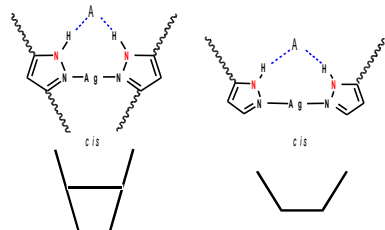


Figura 1

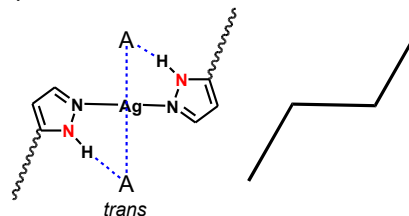


Figura 2

[1] M. O'Neill, S.M. Nelly, *Adv. Mater.* 14, 1135 – 1146 (2003).

[2] M.J. Mayoral, P. Ovejero, J.A. Campo, J.V. Heras, E. Pinilla, M.R. Torres, C. Lodeiro, M. Cano, *Dalton Trans.*, enviado.

Estructuras mono y poliméricas de Cu(II) con ligandos carboxilato y pirazol. Polímeros de cadena lineal y cristales líquidos.

Paula Fernández Tobar,¹ José Antonio Campo Santillana,¹ José Vicente Heras Castelló,¹ Elena Pinilla Aguilar,^{1,2} M. Rosario Torres,² y Mercedes Cano Esquivel.^{1,*}

¹Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid. ²Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid. Correo electrónico: jvherasc@quim.ucm.es.

La incorporación de las propiedades físicas de los cristales líquidos en materiales unidimensionales ópticos, eléctricos o magnéticos constituye un método de utilidad para el desarrollo de estos materiales, en los que la máxima anisotropía requiere dominios perfectos, por lo que a efectos prácticos son limitados por la dificultad de crecimiento de cristales sencillos del material.

Estratégicamente se diseñan nuevos compuestos con ligandos que produzcan la requerida geometría molecular (disk-like, rod-like), retransmitiendo interacciones intermoleculares ($\pi \cdots \pi$, dipolo – dipolo, etc.) para inducir al alineamiento molecular de las fases cristal líquido.

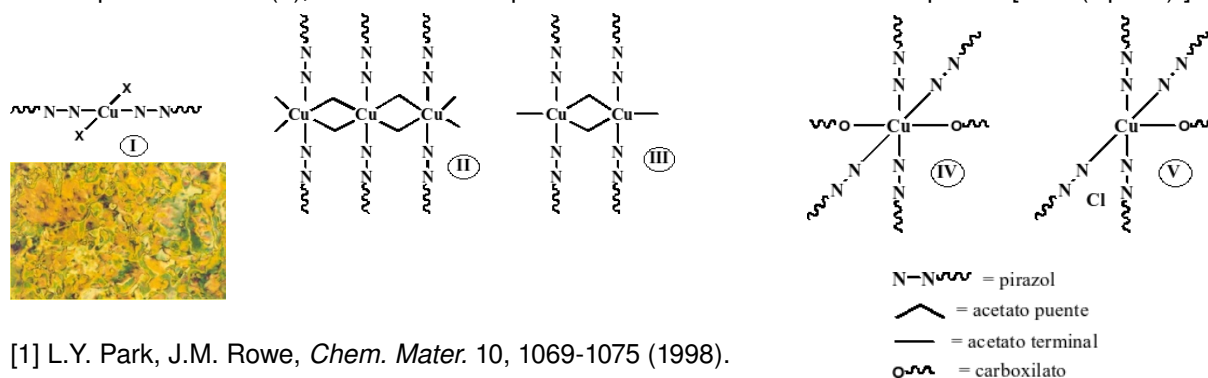
Otra posibilidad deriva de considerar que en lugar de formar metalomesógenos discretos, cuyo alineamiento en las fases fluidas conduzca a la agregación de las moléculas individuales, se produzca comportamiento mesogénico en cadenas de complejos metálicos.

En este contexto, y sobre la base de las conocidas estructuras en cadenas poliméricas del tipo $[\text{CuX}_2\text{L}_2]$ (X = Cl, Br; L = piridina) [1], nuestro objetivo actual se centró en lograr la consecución de propiedades mesogénicas en polímeros de Cu(II) mediante la utilización estratégica de ligandos pirazol portadores de cadenas extensas, de probada eficiencia para inducir mesomorfismo, y grupos puente haluro o carboxilato.

Por reacción de especies CuX_2 (X = Cl, Br) y ligandos $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})}$ ($\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})} = 3\text{-(4-alkiloxifenil)pirazol}$; R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) en estequiometría 1/2, se han aislado compuestos mononucleares de composición $[\text{CuX}_2(\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})})_2]$ (I), que exhiben un comportamiento enantiotrópico mostrando mesofases esmécticas o nemáticas. Sin embargo, los análogos con X = Ac presentan estructuras poliméricas en cadena tipo “ribbo-like” $[\text{Cu}(\mu\text{-Ac})_2(\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})})_2]_x$ (II) o diméricas del tipo $[\text{Cu}(\mu\text{-Ac})(\text{Ac})(\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})})_2]_2$ (III), que no muestran comportamiento cristal líquido.

La utilización en este tipo de reacciones de carboxilatos mesogénicos derivados de ácidos grasos y ligandos pirazol no mesogénicos $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})}$ produce nuevos compuestos mononucleares, hexacoordinados $[\text{Cu}(\text{OOCR}')_2(\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})})_4]$ (IV) o pentacoordinados $[\text{Cu}(\text{OOCR}')(\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})})_4]\text{Cl}$ (V), y estructuras supramoleculares basadas en interacciones débiles.

Se describen en este trabajo las estrategias sintéticas y el análisis estructural de los diferentes tipos de compuestos de Cu(II), así como el comportamiento mesomórfico de las especies $[\text{CuX}_2(\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})})_2]$.



[1] L.Y. Park, J.M. Rowe, *Chem. Mater.* 10, 1069-1075 (1998).

Compuestos de adición de MoO_2Br_2 . Estructura molecular de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$

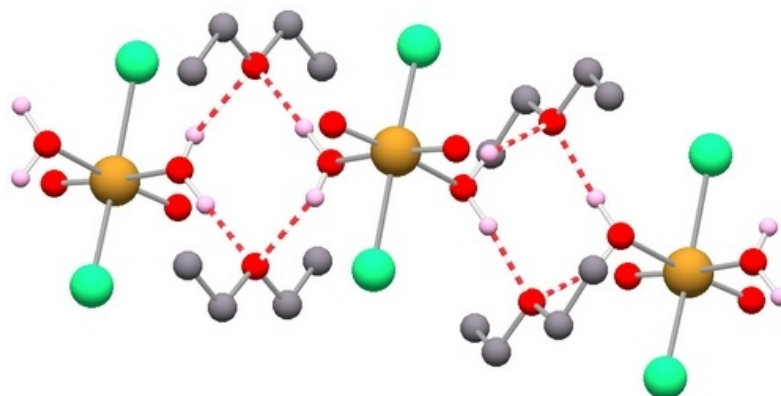
F. J. Arnáiz,¹ M. R. Pedrosa,¹ R. Aguado,¹ J. Escribano,¹ V. Díez,¹ R. Sanz¹ y N. García¹

¹Departamento de Química, Universidad de Burgos, Pl Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos. Correo electrónico: farnaiz@ubu.es

Los compuestos de adición de MoO_2Br_2 son de interés actual porque se hallan en la frontera de estabilidad de los estados de oxidación +5 y +6 del molibdeno, son útiles en la preparación de otros complejos vía sustitución de halógeno u oxígeno, y en algunos casos muestran actividad catalítica en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno [1]. Habitualmente se obtienen a partir de MoO_2Br_2 , difícil de preparar y manipular, en medios apróticos [2].

Durante el estudio del comportamiento de extractos orgánicos de disoluciones de molibdatos en HBr (c) hemos encontrado que $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ puede aislarse en forma de aductos de esfera externa con poliéteres lineales sencillos. La estructura molecular de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{diéter})_2$ se muestra en la figura, siendo el miembro más ligero de la serie de aductos con éteres conocidos hasta la fecha [3].

El entorno de coordinación del molibdeno es octaédrico distorsionado (*cis-trans-cis*- $\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{L}_2$) con distancias y ángulos de enlace similares a los encontrados en los pocos bromocomplejos bien caracterizados.



Cada molécula de éter se halla unida mediante enlace de hidrógeno a dos moléculas de agua de dos grupos $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ distintos, al tiempo que cada unidad de molibdeno se encuentra interaccionando por puente de hidrógeno con cuatro moléculas de éter simultáneamente.

Resulta así una disposición en la que la estequiometría del compuesto es de dos ligandos éter por unidad de molibdeno, con una estructura en cadenas en zig-zag tal como se muestra en la figura.

El compuesto es muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, y estas disoluciones permiten el anclaje homogéneo de MoO_2Br_2 en numerosos soportes del tipo zeolita, polianilina, poliamida y polisulfóxido, algunos de los cuales han merecido atención recientemente en la oxidación catalítica selectiva de hidrocarburos con aire [4].

Referencias

[1] ver, por ejemplo: H.K. Lee, Y.L. Wong, Z.Y. Zhou, Z.Y. Zhang, D.K.P. NG, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 539-544 (2000), y refs. incluidas.

[2] T.V. Iorns, F.E. Stafford, *J. Am. Chem. Soc.* 88/21, 4819-4822 (1966).

[3] F.J. Arnáiz, R. Aguado, M.R. Pedrosa, J. Mahía, M.A. Maestro, *Polyhedron* 20(23), 2781-2785 (2001).

[4] F. Li, G. Yuan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6541-6544 (2006).

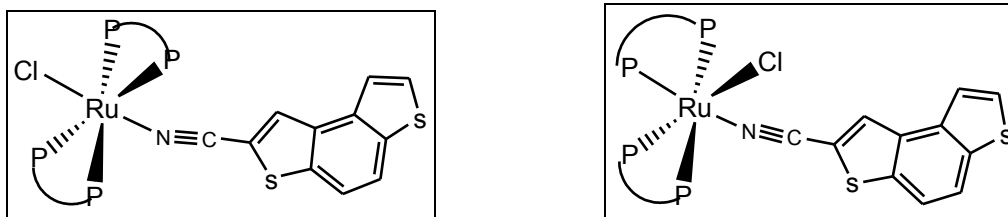
Complejos de rutenio(II): síntesis, caracterización estructural, ensayos de reactividad con el DNA y comportamiento antiproliferativo.

Montserrat Montaña^{1,3}, Virtudes Moreno¹, Verónica Noe², Carlos Ciudad², M. Helena García³

¹Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona. ²Departament de Bioquímica y Biología Molecular, Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona, Diagonal 643, 08028 Barcelona. ³Centro de Ciências Moleculares e Materiais, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal. Correo electrónico: virtudes.moreno@qi.ub.es

La era de los compuestos antitumorales de platino(II), que comenzó con el descubrimiento casual del cisplatino por Rosenberg[1], está dejando poco a poco paso a la nueva era de los compuestos de rutenio(II) que han mostrado tener una actividad antitumoral muy prometedora y que algunos de ellos han llegado ya a fases clínicas. Los efectos secundarios producidos por estos compuestos, menores que los causados por los compuestos de platino, y su comportamiento antimetastático, han hecho que la investigación en compuestos de rutenio haya crecido enormemente en los últimos años[2].

En esta comunicación, se presenta la síntesis de dos compuestos isómeros hexacoordinados *cis* y *trans* de Ru(II) con el ligando tieno[3,2-e][1]benzotiofeno-2-carbonitrilo, (tbc) y la difosfina 1,2bis(difenilfosfino)etano, (dppe):



Los compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X, y RMN de ¹H y de ³¹P. La interacción con el DNA se comprobó mediante electroforesis en gel de agarosa y se visualizó por microscopia de fuerzas atómicas (AFM). Ambos compuestos presentan una notable interacción.

Se realizaron ensayos antiproliferativos “in vitro” con tres líneas celulares tumorales HeLa (cérvix), MiaPaca (páncreas) y LoVo (colon). Ambos compuestos presentan una destacada actividad antiproliferativa con valores de IC₅₀ (μM) de 1.23 para el isómero *cis* y de 0.77 para el isómero *trans* en la línea celular HeLa. Con la línea celular MiaPaca, el isómero *cis* presenta un IC₅₀(μM) = 1.6 y el *trans* un valor de IC₅₀(μM) = 0.4. Finalmente, en la línea celular LoVo, los resultados fueron para el *cis* IC₅₀(μM) = 1.5 y para el *trans* IC₅₀(μM) = 0.9. Se confirma la mayor actividad del isómero *trans* en las tres líneas celulares tumorales ensayadas aunque ambos compuestos presentan resultados muy prometedores.

[1] B.Rosenberg, L. Van Camp, T. Trigas, Inhibition of cell division in E. Coli by electrolysis products from a platinum electrode, *Nature* 205, 698-699 (1965).

[2] W.H. Ang, P.J.Dyson, Classical and Non-classical Ruthenium-based Anticancer Drugs: Towards Targeted Chemotherapy (review), *Eur. J. Inorg. Chem.* 20, 4003-4018 (2006).

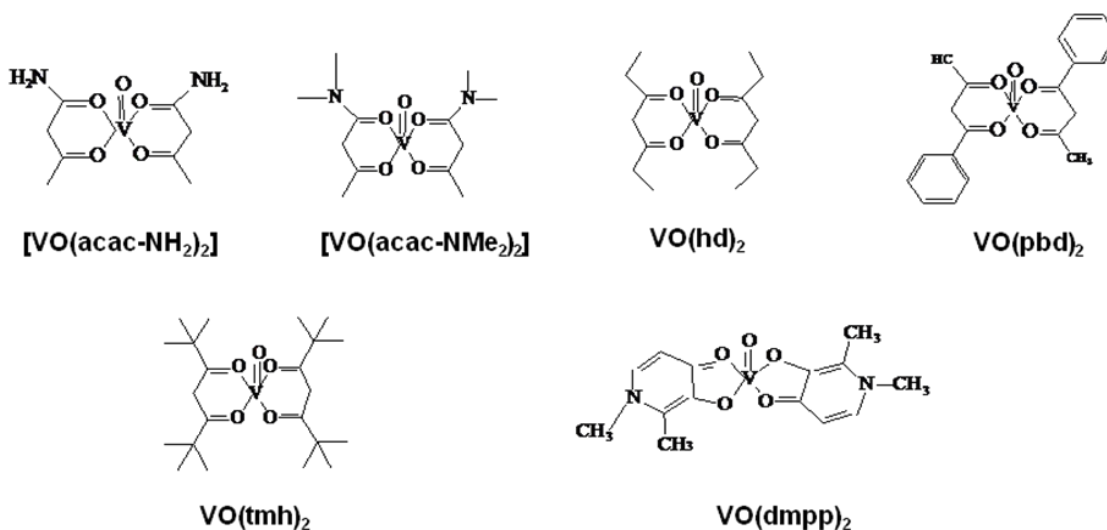
Síntesis y actividad biológica de familias de compuestos de vanadio(IV)

Esther Escribano¹, Virtudes Moreno¹, Henrique Faneca^{2,3}, Margarida Castro², Isabel Cavaco⁴ y João Costa Pessoa⁵.

¹Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona. ²Departamento de Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Box 3126, Universidade de Coimbra, 3001-401 Coimbra, Portugal. ³Centro de Neurociência e Biologia Celular, Universidade de Coimbra, Portugal. ⁴Departamento de Química, Bioquímica e Farmácia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal. ⁵Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, TU Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal. Correo electrónico: estherana@hotmail.com

El descubrimiento de que las sales de vanadio (IV) favorecen el transporte de glucosa hacia el interior celular y que su oxidación a Vanadio(V) en los adipocitos estimula la síntesis de glucógeno en el hígado[1], disminuye los niveles de glucosa en la sangre de pacientes con diabetes tipo II [2] e inhibe la gluconogénesis en los hepatocitos[3], ha motivado el amplio desarrollo de la investigación en compuestos de vanadio(IV) y Vanadio(V) como insulino-miméticos. Por otra parte, estudios más recientes apuntan a la posible actividad citotóxica de algunos de los compuestos.

En esta comunicación se presenta, en primer lugar, el estudio de la estabilidad de una familia de compuestos de V(IV) en diversos medios, en función del pH, mediante espectroscopia de RMN de ⁵¹V. Se seleccionó el compuesto VO(dmpp)₂ para un estudio comparativo con el vanadato sódico, del grado de consumo de glucosa por fibroblastos de la línea celular 3T3-L1 diferenciados a adipocitos, mediante un ensayo bioquímico espectrofotométrico del NADPH como prueba preliminar de actividad insulino-mimética.



Finalmente, se describe la síntesis, caracterización y estabilidad de una familia de complejos de VO (IV) cuya actividad frente al DNA fue estudiada por electroforesis en gel de agarosa y microscopía de fuerzas atómicas con objeto de evaluar posibles riesgos en su uso como antidiabéticos si paralelamente muestran citotoxicidad.

[1] Y. Shechter, S.J.D. Karlsh, *Nature*, 284, 556-558 (1980)

[2] H.Sakurai, S. Fujimoto, H.Yasuri, T. Takino, *J. of Trace Elements in Experimental. Med.* 12, 393-401 (1999)

[3] D.C.Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L.Yang, *Chem. Rev.*, 104, 849-902 (2004)

Compuestos dinucleares de manganeso con ligandos puente 2-ClC₆H₄COO. Estudio de las propiedades magnéticas y de la actividad catalasa

Verónica Gómez, Julia Klanke, Montserrat Corbella, Gabriel Aullón

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona. Correo electrónico: veronica.gomez@qi.ub.es

Las catalasas son enzimas que catalizan la reacción de desproporción del peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno. En algunos microorganismos, el centro activo de estas enzimas está formado por dos iones manganeso unidos mediante puentes carboxilato. Durante el proceso catalítico, el estado de oxidación del centro activo pasa de la forma oxidada (Mn^{III}Mn^{III}) a la reducida (Mn^{II}Mn^{II}) alternadamente.

Se han sintetizado tres nuevos compuestos dinucleares de Mn(III) de fórmula general $[\{Mn(H_2O)(NN)\}_2(\mu_{1,3}\text{-}2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](ClO_4)_2$, siendo NN = bpy **[1]** y NN = phen; en este caso se han obtenido dos compuestos cristalografía y magnéticamente diferentes **[2]** y **[3]**. Los tres compuestos han sido caracterizados por difracción de rayos X (figura 1).

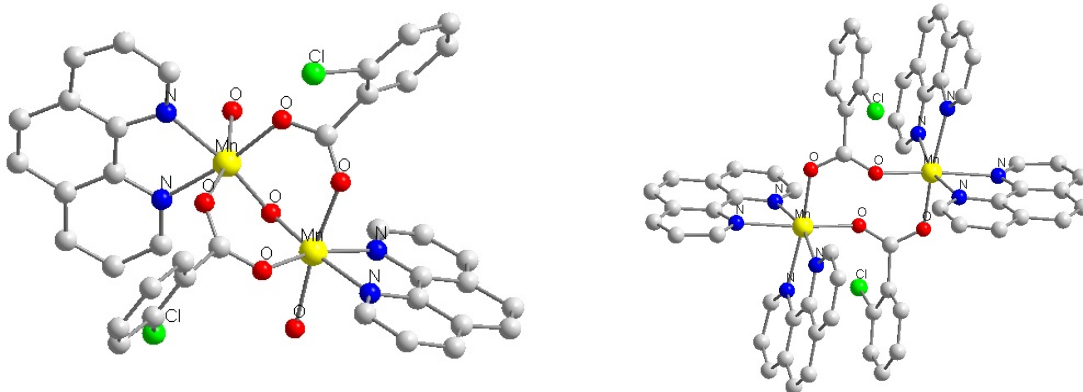


Figura 1. Estructura del catión del compuesto **[2]** Figura 2. Estructura del catión del compuesto **[5]**

Los tres compuestos muestran actividad catalasa y al finalizar la reacción con el H₂O₂ se obtienen compuestos dinucleares de Mn(II) de fórmula general $[Mn(NN)_4(\mu_{1,3}\text{-}2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2](ClO_4)_2$ donde NN = bpy **[4]** y phen **[5]**. Ambos compuestos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X (figura 2).

Se han estudiado las propiedades magnéticas tanto de los compuestos de Mn(III) como de los de Mn(II).

Se han realizado cálculos DFT con el objetivo de explicar el distinto comportamiento magnético observado en los compuestos **[2]** y **[3]**, ambos con fórmula $[\{Mn(H_2O)(phen)\}_2(\mu_{1,3}\text{-}2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](ClO_4)_2$, ya que el compuesto **[2]** presenta un acoplamiento antiferromagnético y el compuesto **[3]** un acoplamiento ferromagnético (figura 3).

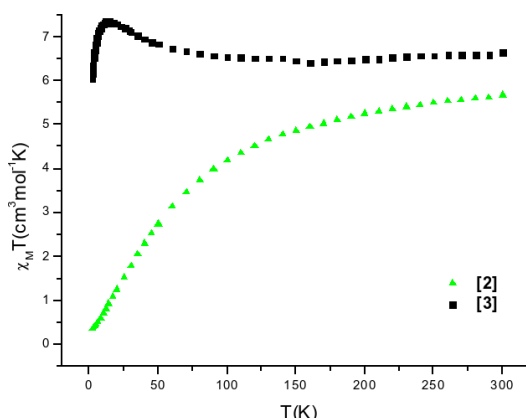


Fig. 3. $\chi_M T$ vs. T de los compuestos **[2]** y **[3]**

Conformación del ligando quelante en $[\text{Ni}(\text{FBIDA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Dheerendra K. Patel,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Josefa María González-Pérez,¹ Alfonso Castiñeiras³ y Juan Niclós-Gutiérrez.²

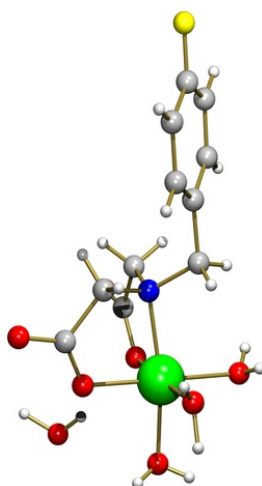
¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, , Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: jniclos@ugr.es

La conformación del ligando iminodiacetato IDA en quelatos de Cu(II) cambia de *fac*-NO+O(apical) en $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a *mer*-NO₂ en compuestos tipo $\text{Cu}(\text{IDA})(\text{L1})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, para ser de nuevo *fac*-NO+O(apical) en compuestos $\text{Cu}(\text{IDA})(\text{L2})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, siendo L1 y L2 heterociclos N-dadores monodentados (como imidazol) o bidentados (como 2,2'-bipiridina), respectivamente. Estos cambios conformacionales permiten usar tales compuesto para la modelización estructural de los propios en una cuproproteína enzimática nativa $[\text{Cu}(\text{Prot})]$ y los correspondientes complejos ternarios enzima + sustrato $[\text{Cu}(\text{Prot})(\text{Him})]$ o enzima + inhibidor $[\text{Cu}(\text{Prot})(\text{bpy})]$ [1]. Estas modelizaciones son posibles cuando se establecen las estructuras moleculares y cristalinas de un grupo adecuado de compuestos.

Lamentablemente, este no es el caso de complejos de Cu(II) con quelantes tipo N-bencil-IDA por carecerse de datos de los complejos binarios, en ausencia de ligandos auxiliares L1 o L2.

Con el ánimo de extender estas utilidades a complejos de Ni(II), se aporta la estructura del compuesto indicado en el título, donde FBIDA es el quelante *p*-fluoro-bencil-IDA. El cristal del nuevo compuesto (293(2) K, sistema ortorrómbico, grupo espacial Pca2₁, R₁ final 0.033) contiene moléculas $[\text{Ni}(\text{FBIDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ y agua no coordinada (ver Figura). Los enlaces coordinados en el entorno octaédrico del Ni(II) respetan el orden Ni-O(carboxilato FBIDA, 2.008 y 2.040(2) Å) < Ni-O(aqua, 2.042, 2.070 y 2.028(2) Å) < Ni-N(amino, FBIDA 2.140(2) Å. Es particularmente interesante notar que esta larga distancia Ni-N(FBIDA) se produce siendo la conformación de FBIDA *fac*-NO₂.



[1] J. Niclós Gutiérrez y J.M. González Pérez, *Cuadernos de Prácticas de Aspectos Inorgánicos de Procesos Biológicos*, Catálogo de Libre configuración de la UGR 2007-2008, Asignatura 999 00 L1 de LCE, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada.

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral. DKP agradece una beca predoctoral de la AECI-MAE.

Interacciones anión-cación en la sal del anión bis-quelato $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ (pdc = anión 2,6-piridina-dicarboxilato) con 2,6-diaminopurinio(1+).

Josefa María González-Pérez,¹ María del Pilar Brandi Blanco,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Alfonso Castiñeiras,³ y Juan Niclós-Gutiérrez.²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 18100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: jmgp@ugr.es

La reacción entre el complejos ácidos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{pdc})(\text{pdc})]$ y bases nitrogenadas como imidazol (Him) o 2-metil-imidazol (H2Meim) produjo series isoestructurales de sales de H_2im^+ [1] o H_2Meim^+ [2], respectivamente. En este sentido, nosotros establecimos una serie iso-estructural de sales de adeninio(1+), $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M =Mn, Co, Ni, Cu o Zn), donde existen pares de cationes tautómeros A y B, casi coplanares protonados en N9 y N1 o en N7 y N3, y asociados entre sí por dos enlaces de hidrógeno [1].

Este estudio aporta los resultados estructurales de la sal $(\text{H}_2\text{dap}_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1) donde los cationes 2,6-diaminopurinio(1+) están protonados en N3 y N7, sin formar tautómeros diferentes, pero que también se asocian en pares, constituyendo escaleras, con un ángulo diedro entre pares de bases de 80.8° (Figura 2). Además, sólo la mitad de los cationes Hdap^+ y de los ligandos pdc, establecen una razonable interacción π - π , entre el anillo de cinco átomos de H_2dap^+ y el de piridina de un ligando pdc^{2-} , con parámetros de apilamiento: $\alpha = 5.7^\circ$, β o $\gamma = 24.8$ ó 28.5° , $d_{\pi,\pi} \sim 3.4 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-C}} = 3.78 \text{ \AA}$.

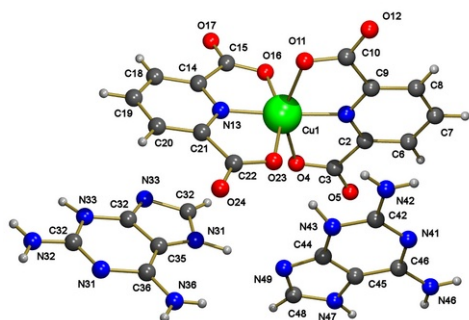


Figura 1

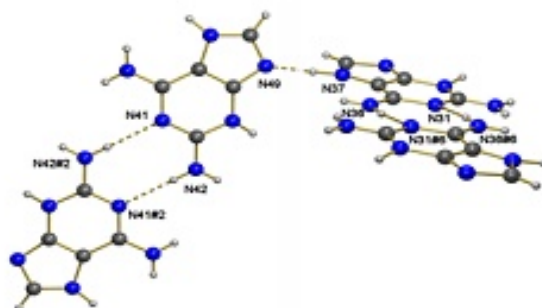


Figura 2

[1] M.P. Brandi Blanco, Tesis doctoral, Universidad de Granada, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Granada, 2007.

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). MPBB agradece a la *Fundación Ramón Areces* una Beca post-doctoral. DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral.

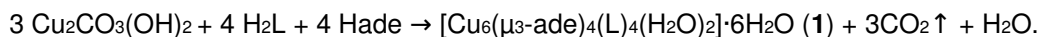
Expansión del core $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-N3,N9-ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ con $\text{Cu}(\text{pmda})$ en el compuesto tetranuclear $\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-N3,N7,N9-ade})_4[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})]_2\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Duane Choquesillo-Lazarte,¹ Carolina Alarcón Payer,² Alfonso Castiñeiras,³ Josefa María González-Pérez² y Juan Niclós-Gutiérrez.²

¹Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada) ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada.

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico:duanec@ugr.es

El quelato $\text{Cu}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})$ es capaz de coordinarse a un core dinuclear $\text{Cu}_2(\text{ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [1] para dar un compuesto molecular hexanuclear $\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-N3,N7,N9-ade})_4[\text{Cu}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1], donde ade es adeninato(1-) y oda es oxidiacetato(2-). El core contiene cuatro puentes $\mu_2\text{-N3,N9}$. En la molécula hexanuclear, cada anion adeninato(1-) actúa como puente $\mu_3\text{-N3,N7,N9}$ y cada unión del quelato $\text{Cu}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})$ al core dinuclear representa un enlace coordinado $\text{Cu-N7}(\text{ade})$ y un refuerzo mediante la interacción $\text{N6-H}\cdots\text{O}$ (coordinado, oda). La función tridentada-puente $\mu_3\text{-N3,N7,N9-ade}$ fue también establecida para un polímero relacionado, con oxalato como quelante bidentado del cobre(II) [2]. Compuestos supuestamente hexanucleares pueden obtenerse con quelatos periféricos de $\text{Cu}(\text{II})$ con otros ácidos iminodiacéticos (H_2L) como *N*-metil-, *N*-bencil- o *N*-(2-piridilmetil)-iminodiacetato (MIDA, NBzIDA o pmDA, respectivamente) de acuerdo con la reacción general:



Aunque la obtención de cristales únicos no les permite crecer como para su estudio cristalográfico. Repetidas recristalizaciones en agua, del compuesto (supuestamente hexanuclear) con L pmDA, condujeron a cristales únicos, cuyo estudio cristalográfico conducen la fórmula $\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-N3,N7,N9-ade})_4[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})]_2\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ignorando el agua no coordinada, se estableció la estructura de la molécula (100(2) K, monoclinico, C2/c, R_1 final 0.070; ver figura 1). En el cristal, los ligandos $\mu_2\text{-N3,N9-ade}$ se asocian por pares, mediante dos interacciones $\text{N6-H}\cdots\text{N7}$, generando cadenas de la molécula tetranuclear (figura 2).

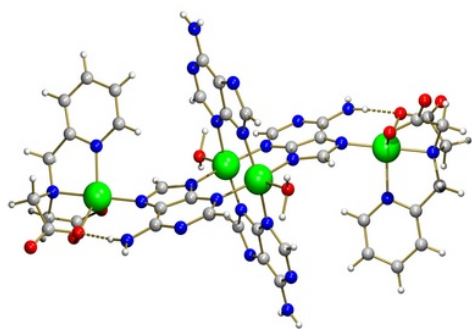


Figura 1

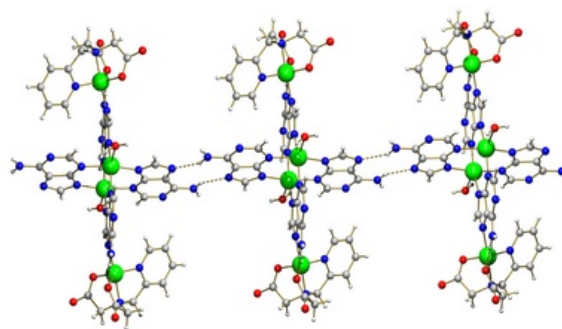


Figura 2

[1] J.M. González-Pérez, C. Alarcón-Payer, A. Castiñeiras, T. Pivetta, L. Lezama, D. Choquesillo-Lazarte, G. Crisponi y J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* 45 877-882(2006).

[2] J.P. García Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García Cruceiro, P. Román, *Inorg. Chem.* 43 4549-4551(2004).

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral.

Reconocimiento molecular entre 2,6-diaminopurina y el quelato Cu(oda) en el cristal de [Cu(oda)(Hdap)(H₂O)]·2H₂O [oda = oxidiacetato(2-)].

Alicia Domínguez Martín,¹ Carolina Alarcón Payer,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Alfonso Castiñeiras³
Josefa María González-Pérez¹ y Juan Niclós-Gutiérrez.²

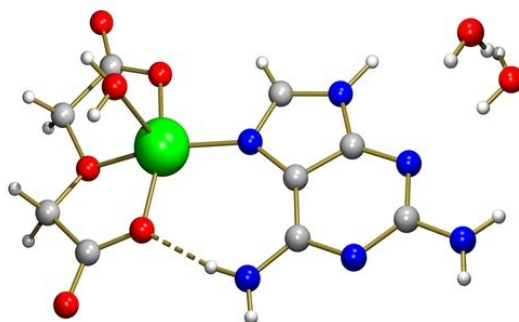
¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: jniclos@ugr.es

El quelato Cu(oda)(H₂O) es capaz de coordinarse a un core dinuclear Cu₂(ade)₄(H₂O)₂ para dar un compuesto molecular hexanuclear [1] donde cada adeninato(1-) actúa como puente μ₃-N3,N7,N9. El core contiene cuatro puentes μ₂-N3,N9. Cada unión del quelato Cu(oda)(H₂O) al core dinuclear representa un enlace coordinado Cu-N7(ade) y un refuerzo mediante la interacción N6-H...O(coordinado, oda).

No se conoce la estructura de un compuesto ternario de tipo Cu(oda)(Hade)·nH₂O, aunque disponemos de información estructural del compuesto ternario [Co^{II}(oda)(Hade)(H₂O)₂]·Hade·3H₂O que es, además, Hade solvato [2]. En este caso, la adenina coordinada por N7 y la solvato mantienen una interacción-π,π. Asimismo, el enlace Co-N7(Hade) se refuerza con la interacción intra-molecular interligandos N6-H...O(coordinado, oda).

Este trabajo aporta la estructura de [Cu(oda)(Hdap)(H₂O)]·2H₂O (100(2) K, sistema triclinico, P-1, R₁ final 0.061; ver figura). En el nuevo compuesto, que tiene Cu(II) penta-coordinado tipo 4+1, el reconocimiento quelato-nucleobase representa, también, el enlace coordinado Cu-N7(Hdap) (1.967(4) Å), que se refuerza por la interacción intra-molecular interligandos N6-H...O(coordinado, oda) (2.723(5) Å, 170.6°).



Es interesante notar que, en el cristal, pares de moléculas complejas se asocian por enlaces de hidrógeno inter-moleculares O-H...N1(#1) implicando al ligando agua apical de una con el dador N1(Hdap) de la otra, ambas relacionadas por la operación de simetría #1 = -x+1, -y, -z+1.

[1] J.M. González-Pérez, C. Alarcón-Payer, A. Castiñeiras, T. Pivetta, L. Lezama, D. Choquesillo-Lazarte, G. Crisponi y J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* 45 877-882(2006).

[2] C. Alarcón Payer, D. Choquesillo Lazarte, J.M. González Pérez, A. Castiñeiras y J. Niclós Gutiérrez, *V Reunión de Bioinorgánica*, Santiago de Compostela, 2007. Cartel P51.

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). ADM agradece al MEC una Beca-Colaboración. DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral.

Síntesis y estructura de la sal $[\text{Ni}(\text{Him})_6][\text{Ni}(\text{MOBIDA})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

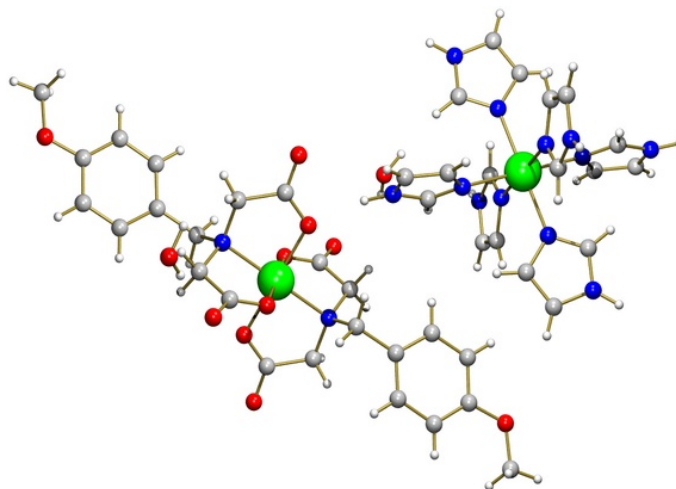
Antonio Matilla Hernández,¹ Dheerendra K. Patel,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Josefa María González-Pérez,¹ Alfonso Castiñeiras³ y Juan Niclós-Gutiérrez.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: amatilla@ugr.es

El carácter tridentado quelante del iminodiacetato (IDA, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$) y derivados *N*-R-IDA, donde R carece de dadores implicables en la quelación de iones metálicos, hace pensar en la posibilidad de obtener complejos de tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{IDA o } N\text{-R-IDA})(\text{Him})_3]$ (M^{II} = catión de favorable estereoquímica octaédrica, Him = imidazol), aunque con posibles dificultades estéricas. Asumiendo la ley de Bjerrum, parece lógico forzar la formación de este tipo de complejos ternarios operando con exceso de Him. Sobre esta base, se practicó la reacción: $[\text{Ni}(\text{MOBIDA})(\text{H}_2\text{O})_3] + (3+x) \text{Him}$, donde x representa un exceso y MOBIDA es *N*-(*p*-metoxi-bencil)iminodiacetato.

A pesar de que la formación de complejos ternarios está favorecida por un factor estadístico, los resultados de tal proceso condujeron, por lenta evaporación, a la cristalización de un producto cuyo estudio cristalográfico (293(2) K, R_1 final 0.042) descartó la formación de un complejo ternario y reveló la composición de la sal indicada en el título. Se trata de un cristal del sistema triclinico, grupo espacial P-1 (ver figura) conteniendo anión y catión centrosimétricos, además de agua no coordinada.



En la base CSD, existen referencias a 29 diferentes sales del catión hexaquis(imidazol)níquel(II), en su mayor parte con aniones orgánicos o inorgánicos no complejos, pero también a la sal $[\text{Ni}(\text{Him})_6][\text{Ni}(\text{MIDA})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1], con características cristalográficas muy similares al compuesto que se aporta en este trabajo. Además, Polyakova y cols. [1] aportan las estructuras de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Him})_2][\text{Ni}(\text{NBzIDA})_2]$ (NBzIDA = *N*-bencil-IDA) y del complejo ternario $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{Him})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

[1] I.N. Polyakova, A.L. Poznyak y V.S. Sergienko, *Kristallografiya*, 45 833-841 (2000).

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral. DKP agradece una beca predoctoral de la AECl-MAE.

Estructura cristalina y molecular de [Cu(NBzIDA)(Hbim)(H₂O)]·3H₂O.

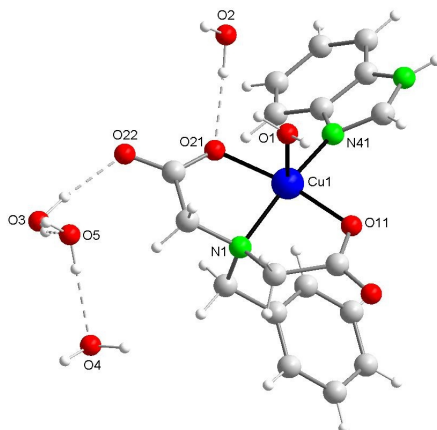
Cristina Jiménez Johansen,¹ Antonio Matilla Hernández,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Josefa María González-Pérez,¹ Alfonso Castiñeiras³ y Juan Niclós-Gutiérrez.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: crisjj@correo.ugr.es

La reacción entre quelatos binarios CuL con una nucleobase N produce con frecuencia compuestos ternarios CuLN, de cuya estructura molecular y/o cristalina se pueden deducir aspectos relativos a interacciones inter-ligandos implicadas en los modos de reconocimiento molecular [1]. Un enfoque más amplio consiste en reacciones de CuL con N y N', donde L es un quelante tridentado, como iminodiacetato (IDA) o glicilglicinato (glygly), N es una nucleobase y N' es un diaza-derivado de N. De estas disoluciones (CuL+N+N') pueden cristalizar CuLN o CuLN', por la competencia ente N y N' para unirse con CuL.

Como parte de este tipo de estudios, con el quelato Cu(N-bencil-IDA) y adenina (Hade) o diversas diaza-adeninas, preparamos y estudiamos el compuesto formulado en el título (ver figura) Las moléculas de agua con O2 y O5 ocupan posiciones espaciales en la red, contando la mitad para la unidad asimétrica y la fórmula. Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2/c (T 100 K, R1 final 0.07). En el complejo, el Cu(II) adopta una coordinación 4+1, poco distorsionada ($\tau = 11.48\%$), con aqua como ligando apical. Esta nueva estructura resulta estrechamente relacionada con la de [Cu(NBzIDA)(Hade)(H₂O)]·H₂O [2], donde, además, existen cadenas de moléculas con un multi-apilamiento inter-molecular tipo "bencilo-adenina adyacente". En claro contraste, el cristal del nuevo compuesto carece de interacciones- π,π entre anillos aromáticos y muestra, además de abundantes enlaces de hidrógeno, sólo evidentes interacciones hidrofóbicas entre grupos bencilo de ligandos NBzIDA de moléculas complejas pertenecientes a cadenas adyacentes (que están estabilizadas por enlaces de hidrógeno).



[1] D. Choquesillo-Lazarte, M.P. Brandi-Blanco, I. García-Santos, J. M. González Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Coord. Chem. Rev.* 252, 1241-1256 (2008).

[2] E. Bugella Altamirano, D. Choquesillo Lazarte, J.M. González Pérez, M.J. Sánchez Moreno, R. Marín Sánchez, J.D. Martín Ramos, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras y J. Niclós Gutiérrez, *J. Inorg. Biochem.*, 339160-170 (2002).

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral. CJJ agradece al MEC una Beca-Colaboración (2007-08).

Estructura cristalina y molecular de $[\text{Ni}(\text{MEpheida})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

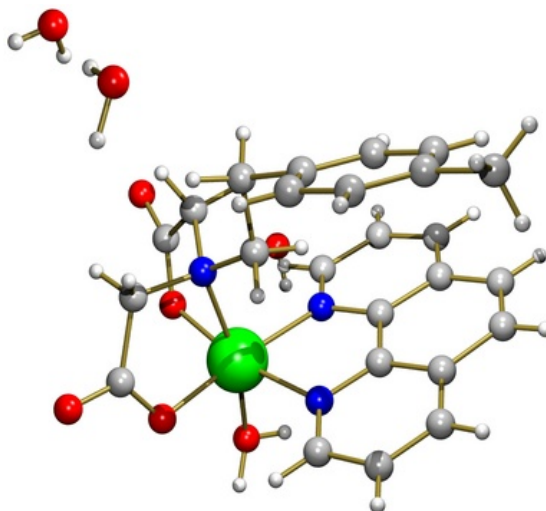
Dheerendra K. Patel,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Josefa María González-Pérez,¹ Alfonso Castiñeiras³ y Juan Niclós-Gutiérrez.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 18100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: patel@ugr.es

La preparación de compuestos ternarios MAB, por reacción de MA con B está favorecida por un factor estadístico, frente a la obtención de una sal $[\text{MA}_2][\text{MB}_2]$, aunque la posibilidad de que ambas cosas sucedan no puede descartarse. Como parte de nuestros estudios sobre compuestos ternarios de Cu(II), iminodiacetatos N-sustituídos (N-R-IDA) y heterociclos nitrogenados, investigamos derivados del quelante pheida², $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)$, o diversos derivados *para*-sustituídos de éste. Con anterioridad [1], obtuvimos cristales de la sal $[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{Cu}(\text{pheida})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y del compuesto ternario, dinuclear, $[\text{Cu}(\text{Npheida})(\text{phen})]_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pheida = N-fenetil-IDA, Npheida = *p*-nitro-pheida).

Como parte de estas investigaciones, iniciamos un estudio similar con Ni(II) como metal que, con los ligandos mencionados, debe dar una química octaédrica. Así, preparamos y caracterizamos estructuralmente el compuesto ternario $[\text{Ni}(\text{MEpheida})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MEpheida = N-*p*-metil-pheida). Cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-1 (T 293 K, R1 final 0.038). La unidad asimétrica (ver figura) contiene la molécula octaédrica y las correspondientes tres moléculas de agua, que refleja su fórmula. Interesa notar la conformación fac-NO₂ de MEpheida y la disposición fac-N₃/O₃ de los átomos dadores, como consecuencia de la coordinación del ligando aqua en *trans* al dador N(MEpheida). En el cristal, pares de unidades complejas se apilan con participación de uno de los anillos NC₅ de cada fenantrolina ($\alpha = 0.03$, $\beta = \gamma = 24.75$, $d_{\pi,\pi} = 3.384$, $d_{\text{C-C}} = 3.726$ Å).



[1] M.J. Sánchez Moreno, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Granada, 2002.

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral. DKP agradece una beca predoctoral de la AECl.

Un complejo ternario de cobre(II) con quelante dinucleante de espaciador ciclohexano e imidazol: $[\text{Cu}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{Him})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

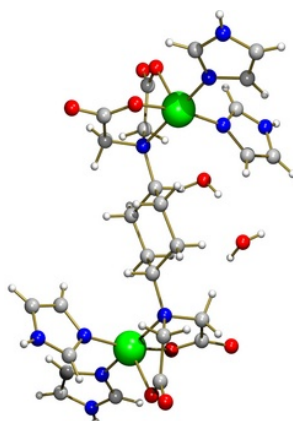
Ricardo Navarrete Casas,¹ Josefa María González-Pérez,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Alfonso Castiñeiras³ y Juan Niclós-Gutiérrez²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela.

El ácido *trans*-1,2-ciclohexanodiaminotetraacético (*trans*-1,2- H_4CDTA) es uno de los quelantes más investigados por el potencial carácter hexadentado de su anión tetravalente. En claro contraste, se carece de datos estructurales de su isómero *trans*-1,4- H_4CDTA , de cuya estructura puede esperarse un comportamiento dinucleante, donde sendas agrupaciones iminodiacéticas (IDA) actúen como tridentadas para otros tantos centros metálicos. En estos ligandos, el isómero *trans* contiene los sustituyentes, en el anillo espaciador ciclohexano, de la misma categoría, ambos axiales o ambos ecuatoriales.

Este trabajo informa de la síntesis, estructura (molecular y cristalina) y propiedades (espectrales y térmicas) del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{Him})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (293(2) K, sistema monoclinico, grupo espacial C2/c, R_1 final 0.041). El cristal contiene moléculas dinucleares ternarias y agua no coordinada, acorde con la estequiometría indicada la fórmula. El complejo (ver figura) es centrosimétrico. Cada centro metálico presenta una coordinación tipo 4+1, con la agrupación tipo IDA en conformación *fac*-NO+O(apical). Los ligandos Him de cada centro metálico definen ángulos de 22.9 y 86.1° con el plano basal P(1) definido por los cuatro dadores más próximos al metal. La *cis*-coordinación de dos ligandos Him a cada Cu(II) representa un notable impedimento estérico. Esta circunstancia y la implicación de los enlaces N-H imidazólicos en enlaces de hidrógeno con aceptores O-carboxilato de ligandos *trans*-1,4-CDTA adyacentes se reflejan en el ángulo diedro de 79.9°, que definen sus planos medios. El quelante *trans*-1,4-CDTA muestra su agrupaciones tipo IDA como sustituyentes en posiciones ecuatoriales del anillo ciclohexano espaciador, lo que conduce a una separación inter-metálica de 8.51 Å. En la base de datos CSD se hace referencia a seis complejos ternarios relacionados con el nuevo compuesto, entre los que cabe destacar $[\text{Cu}_2(\text{EGTA})(\text{Him})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1].



[1] C. Alarcón-Payer, E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, A. Castiñeiras, J.M. González-Pérez y J. Niclós-Gutiérrez, Inorg. Chem. Commun. 9 903-906 (2006).

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía). DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral.

Reconocimiento molecular entre 2,6-diaminopurina y el quelato Zn(pdc) en el cristal de $[Zn(pdc)(Hdap)(H_2O)_2] \cdot H_2O$; pdc = 2,6-piridinadicarboxilato(2-).

Celia Sánchez de Medina Revilla,¹ María del Pilar Brandi Blanco,¹ Duane Choquesillo-Lazarte,² Alfonso Castiñeiras,³ Josefa María González-Pérez¹ y Juan Niclós-Gutiérrez.²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Campus Cartuja, Universidad de Granada, E-18071 Granada. ²Laboratorio de Estudios Cristalográficos – IACT-CSIC, Edificio Inst. López-Neyra, P.T. Ciencias de la Salud, Avenida del Conocimiento s/n, E- 8100 Armilla (Granada).

³Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: jniclos@ugr.es

En un estudio reciente [1] establecimos la formación de diferentes hidratos de complejos ternarios tipo $[M^I(pdc)(Hade)(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ [$M = Co$ y $n = 0, 1$ ó 3 ; $M = Zn$ y $n = 0$ ó 3] donde la adenina se coordina por su dador N7 y el enlace M-N7(Hade) se refuerza por un enlace de hidrógeno intra-molecular interligandos N6-H(Hade)···O(pdc, coordinado). La formación de tales hidratos guarda relación con la temperatura de cristalización, siendo notable que, en todos estos casos, el reconocimiento molecular quelato-nucleobase se mantenga invariable. De manera que podemos referirnos a un grupo de compuestos que producen hidratos de “alta ($n = 0$), media ($n = 1$) o baja temperatura ($n = 3$)”.

El objetivo de este estudio es iniciar investigaciones análogas, con 2,6-diaminopurina (Hdap) en vez de adenina (Hade). En este sentido, disponemos de resultados cristalográficos del compuesto $[Zn(pdc)(Hdap)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (ver Figura) con una composición equivalente al compuesto Co-pdc-Hade que corresponde al hidrato de media temperatura. El nuevo compuesto (298(2) K, monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, R_1 final 0.031) pone de manifiesto que, también en este caso, el reconocimiento molecular quelato-nucleobase representa la formación del enlace coordinado Zn-N7(Hdap) (2.101(1) Å) y del refuerzo intra-molecular interligandos N6-H(Hdap)···O(pdc, coordinado) (2.864(2) Å, 173.4°). Enlaces de hidrógeno que implican a ligandos aqua y grupos amino y carboxilato generan capas 2D que se extienden paralelas al plano ac del cristal. Éstas se refuerzan por interacciones de apilamiento- π, π entre anillos de cinco átomos de Hdap. En el cristal, capas 2D se asocian mediante enlaces de hidrógeno, implicando al agua no coordinada.

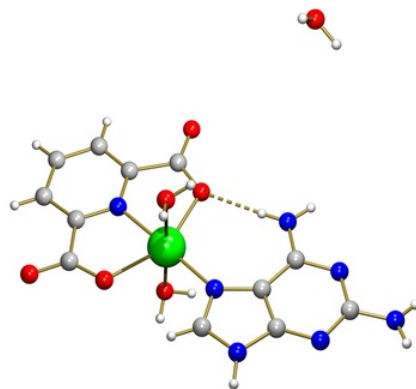


Figura. Unidad asimétrica de $[Zn(pdc)(Hdap)(H_2O)_2] \cdot H_2O$.

[1] M.P. Brandi Blanco, Tesis doctoral, Universidad de Granada, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Granada, 2007.

Financiado por el Proyecto CTQ2006-15329-C02/BQU y el Grupo FQM283 (Junta de Andalucía).

DChL agradece al CSIC-EU por un contrato de investigación post-doctoral. CSMR agradece al Consejo Andaluz de Colegios Oficiales de Farmacéuticos (CACOF) una beca de investigación.

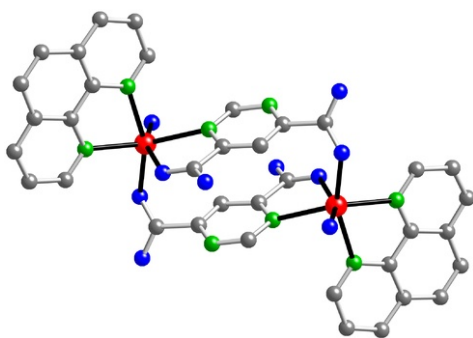
Truncamiento de la estructura polimérica del sistema Mn/pirimidina-4,6-dicarboxilato mediante el uso del ligando bloqueante 1,10-fenantrolina.

Garikoitz Beobide,^{1,2} Óscar Castillo,¹ Javier Cepeda,¹ Antonio Luque,¹ Sonia Pérez-Yáñez¹ y Pascual Román.¹

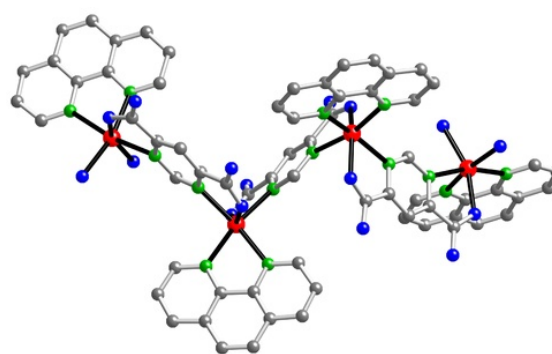
¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apdo 644, E-48080 Bilbao. ²Departamento de Procesos de Fabricación, Fundación Tekniker, Av. Otaola 20, E-20600 Eibar. Correo electrónico: pascual.roman@ehu.es.

Los sistemas metal/pirimidina-4,6-dicarboxilato (pmdc) dan lugar a sistemas poliméricos, generalmente 1D pero también 2D.[1] El objeto del presente trabajo es comprobar si el uso del ligando bloqueante 1,10-fenantrolina (phen) permite la obtención de especies discretas. El resultado ha sido el aislamiento de dos familias de compuestos con diferente grado de nuclearidad.

El compuesto $[\text{Mn}(\mu\text{-pmdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ está compuesto por complejos dinucleares centrosimétricos donde los centros metálicos se unen a través de un doble puente formado por dos ligandos pmdc. Si durante la síntesis de dicho compuesto se añade una disolución acuosa de NaBF_4 , NaClO_4 o KNO_3 se obtienen en forma policristalina nuevos compuestos que contienen el complejo catiónico tetranuclear $[\text{Mn}_4(\mu\text{-pmdc})_3(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. La recristalización de las muestras policristalinas permite crecer cristales en los dos primeros casos. Su estructura cristalina está formada por moléculas de agua de cristalización, aniones inorgánicos ($\text{BF}_4^-/\text{ClO}_4^-$) y complejos catiónicos tetranucleares con una disposición en zigzag de fórmula $[\text{Mn}_4(\mu\text{-pmdc})_3(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, en los que cada ligando pmdc une dos centros metálicos de manera bis-bidentada. Estas entidades catiónicas se unen entre ellas por medio de una extensa red de enlaces no covalentes generando canales a lo largo de las direcciones [100] y [010], en los que se alojan los aniones inorgánicos y las moléculas de agua de cristalización. El volumen de los canales es aproximadamente del 27% del volumen total de la celda unidad. Por ello, con el fin de analizar cualitativamente la capacidad de intercambio iónico del compuesto se han sumergido diferentes muestras de estos compuestos en disoluciones acuosas de NaX ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$) monitorizándose el proceso de intercambio iónico mediante espectroscopía infrarroja.



Compuesto dimérico $[\text{Mn}(\mu\text{-pmdc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2$



Complejo tetranuclear catiónico
 $[\text{Mn}_4(\mu\text{-pmdc})_3(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

[1] (a) G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, J.P. García-Terán, P. Román, *Dalton Trans.*, 2669-2680 (2007). (b) G. Beobide, W.G. Wang, O. Castillo, A. Luque, P. Román, G. Tagliabue, S. Galli, J.A.R. Navarro, *Inorg. Chem.* (2008) en prensa .

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación del Gobierno Vasco (IT-280-07) y del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2005-03047). Sonia Pérez-Yáñez agradece a la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea la concesión de una beca predoctoral (PIFA01/2007/021).

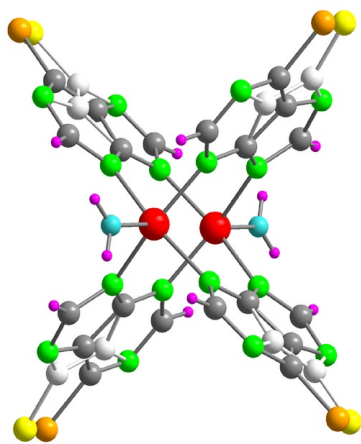
Estructura dimérica de Cu(II) y 6-cloropurina con forma de molino de viento.

Sonia Pérez-Yáñez, Javier Cepeda, Óscar Castillo, Antonio Luque y Pascual Román.

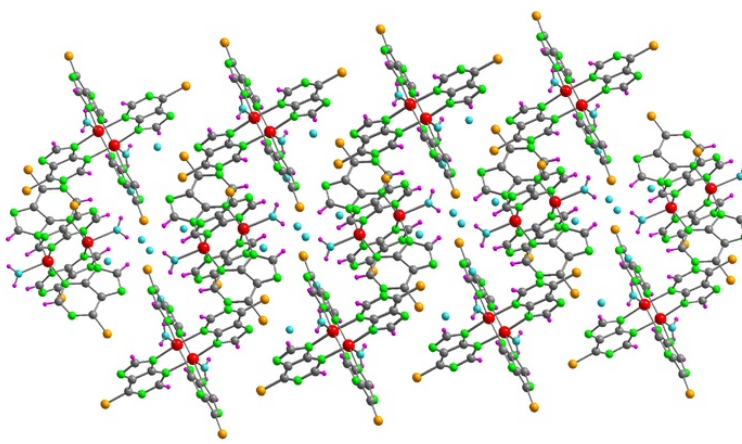
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apdo 644, E-48080 Bilbao. Correo electrónico: sonia.perez@ehu.es.

Los complejos metálicos con nucleobases derivadas de la purina resultan especialmente interesantes debido a que éstas se encuentran presentes en sistemas biológicos tales como hormonas, neurotransmisores o coenzimas [1]. Por otro lado, las especies dinucleares de Cu son especialmente representativas dentro de la Química Bioinorgánica, ya que se encuentran presentes en multitud de centros activos de enzimas que participan básicamente en procesos de oxidación-reducción [2].

El compuesto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-6ClPur})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (donde 6ClPur = 6-cloropurina) se obtiene, en forma de cristales violetas, mediante la lenta difusión de la disolución acuoso-metanólica del ligando sobre la disolución del metal y cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial C2/c. En la estructura cristalina se distinguen dos bases cristalográficamente independientes, cada una de ellas presenta un desorden entre los anillos imidazólicos y pirimidínicos de la 6-cloropurina que se han refinado para dar factores de ocupación del 86 y 50%, respectivamente. Este tipo de desorden es común para estos sistemas [3]. La estructura se compone de entidades diméricas centrosimétricas $[\text{Cu}_2(\mu\text{-6ClPur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ en las que cada molécula de 6-cloropurina actúa de puente intermetálico. Cada átomo de Cu(II) presenta un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, cuya base está formada por átomos de nitrógeno N3 y N9 del ligando 6-cloropurina, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo de oxígeno de una molécula de agua. Las distancias Cu–N son cercanas a los 2,0 Å, mientras que la distancia Cu–O es algo mayor (2,133(3) Å). Las entidades diméricas interactúan entre sí mediante enlaces de hidrógeno que involucran a las moléculas de agua de solvatación y mediante otras interacciones no covalentes.



Entidad dimérica mostrando el desorden



Proyección a lo largo de la dirección [1-10] mostrando la diferente orientación de las entidades diméricas

[1] D. Taddei, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins *Org. Biomol. Chem.* 2, 665–670 (2004).

[2] Y.-Y. Wang, Q. Shi, Q.-Z. Shi, Y.-C. Gao, X. Hou *Polyhedron* 19, 891-898 (2000).

[3] (a) F.-Z. Zhu, H.W. Schmalle, E. Dubler *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 54, 773-776 (1998). (b) P. Stachova, J. Monkol, D. Valigura, T. Lis *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 62, m375-m377 (2006).

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación del Gobierno Vasco (IT-280-07) y del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2005-03047). Sonia Pérez-Yáñez agradece a la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea la concesión de una beca predoctoral (PIFA01/2007/021).

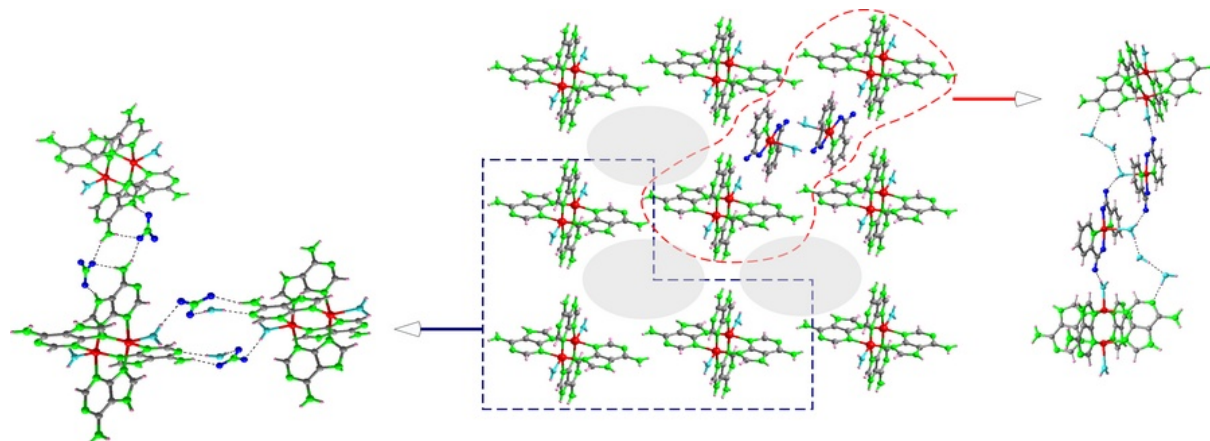
**Estructura supramolecular basada en dímeros catiónicos
[Cu₂(μ-adenina)₄(H₂O)₂]⁴⁺ con canales donde se albergan entidades complejas
neutras [Cu(picolinato)₂(H₂O)]**

Javier Cepeda, Oscar Castillo, Antonio Luque, Sonia Pérez-Yáñez y Pascual Román.

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco,
Apdo 644, E-48080 Bilbao. Correo electrónico: jcepeda003@ehu.es.*

La unidad estructural [Cu₂(μ-Hade)₄(H₂O)₂]⁴⁺ (donde Hade = adenina) presenta gran versatilidad en cuanto a su empaquetamiento en función de la presencia de otras especies en el medio de cristalización. Estas moléculas pueden interaccionar directamente con la unidad dimérica para dar lugar a sistemas de mayor dimensionalidad [1] o bien actuar como contraiones o moléculas de cristalización ejerciendo un efecto "plantilla" [2]. Este segundo aspecto es el que se pretende resaltar con el compuesto que se presenta en esta comunicación.

El compuesto [Cu₂(μ-Hade)₄(H₂O)₂](NO₃)₄·[Cu(pic)₂(H₂O)]·6H₂O (donde pic = anión picolinato) cristaliza en el grupo espacial P-1 y se compone de entidades diméricas catiónicas [Cu₂(μ-Hade)₄(H₂O)₂]⁴⁺, fragmentos monoméricos neutros [Cu(pic)₂(H₂O)], aniones nitrato y moléculas de agua de solvatación. Las entidades diméricas [Cu₂(μ-Hade-κN3:κN9)₄(H₂O)₂] exhiben una disposición en forma de "molino de viento", con los átomos de Cu(II), separados por 3,001(1) Å. Los centros metálicos poseen un entorno de coordinación piramidal de base cuadrada, en la que el plano basal se encuentra ocupado por dos átomos de nitrógeno N3 y otros dos átomos de nitrógeno N9 de las moléculas de adenina puente con distancias Cu-N cercanas a los 2 Å. La posición apical, en cambio, está ocupada por una molécula de agua algo más alejada, 2,169(2) Å. Los dímeros interaccionan entre sí mediante enlaces de hidrógeno en los que intervienen moléculas de agua y aniones nitrato, de manera que se forma una estructura que genera canales a lo largo de la dirección [100]. Los huecos dejados por esta disposición (en torno al 67,7%) están ocupados por las especies monoméricas, en las que el Cu(II) se halla en el centro de una pirámide cuadrada al coordinarse a dos ligandos picolinato mediante los nitrógenos del anillo piridínico y un átomo de oxígeno del grupo carboxilato. Los monómeros se agrupan de dos en dos a través de enlaces de hidrógeno.



[1] J.P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román, L. Lezama *Inorg. Chem.* 43, 4549–4551 (2004).

[2] C.J. Kepert, T.J. Prior, M.J. Rosseinski *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5158-5168 (2000).

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación del Gobierno Vasco (IT-280-07) y del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2005-03047). Sonia Pérez-Yáñez agradece a la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea la concesión de una beca predoctoral (PIFA01/2007/021).

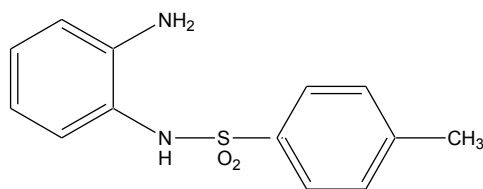
Estudio de la química de coordinación de N-tosil-1,2-diaminobenceno

María L. Durán-Carril, Cristina Gómez, Antonio Sousa-Pedrares, Jaime Romero, J. Arturo García, Antonio Sousa.

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, 15782-Santiago de Compostela. Correo electrónico: qimldc@usc.es

La aplicación del procedimiento de síntesis electroquímica para la preparación de complejos metálicos con ligandos que presentan grupos ácidos ha sido muy estudiada en nuestro grupo de investigación [1]. Este sistema permite partir del metal como ánodo de una celda electrolítica que contiene el ligando en un disolvente apropiado. Los ligandos sulfonamida presentan mucho interés debido al hecho de que pueden prepararse fácilmente y su presencia incrementa el carácter ácido del grupo NH y favorece el proceso de desprotonación.[2]

Esta comunicación pretende ser una extensión de trabajos anteriores con la intención de comprender el comportamiento coordinativo del ligando: N-tosil-1,2-diaminobenceno, (A-1).



Así, se han preparado diversos complejos de este ligando con diversos metales transicionales y no transicionales en ausencia y en presencia de ligandos nitrogenados de naturaleza quelatante: 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, obteniéndose los correspondientes complejos de formulaciones: $[M(A-1)_2]$ y $[M(A-1)_2L']$, en que M es Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, In y L' =bipy, phen. Los compuestos fueron caracterizados por análisis elemental, punto de fusión, espectroscopia IR, espectroscopia de masas y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de 1H .

Los compuestos etiquetados como $[Ag(A-1)_2phen]$, $[Zn(A-1)_2bipy]$ y $[Cd(A-1)_2phen]$ se obtuvieron bajo la forma de monocristales aptos para estudios por difracción de rayos X. A partir del estudio de los datos obtenidos se concluye que el ligando A-1 se puede comportar como ligando monoaniónico y mono- y/o bidentado. Además, los complejos de cinc y cadmio presentan una geometría octaédrica con dos ligandos sulfonamida bidentados y se completa la esfera de coordinación del metal con los dos átomos de nitrógeno de los ligandos bipiridina o fenantrolina en cada caso. En el complejo de plata, el ligando se comporta como monodentado en un entorno trigonal muy distorsionado.

[1] M. L. Durán, J. A. García-Vázquez, C. Gómez, A. Sousa-Pedrares, J. Romero, A. Sousa, *Eur. J. Inorg. Chem.* 678-686 (2003)

[2] C. A. Otter, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, K. L. V. Mann, E. Psillakis, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta* 278, 178- (1998)

Síntesis y estructura cristalina del compuesto ciclotmetalado mononuclear de Pd(II) con dppm-*P* [$\{\text{Pd}[2\text{-BrC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Et}]\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-P})$].

Javier Martínez,¹ M^a Teresa Pereira,¹ y José M. Vila.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, Avenida de las Ciencias s/n, 15782, Santiago de Compostela. Correo electrónico: qjavier@usc.es

En la presente comunicación se describe la preparación y caracterización de compuestos ciclotmetalados de paladio(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona en los que éste actúa como ligando tridentado [C, N, S]. Asimismo, se describe la reactividad de los compuestos tetranucleares de paladio(II) con ligandos fosfina en distintas relaciones molares, lo que conduce a especies mono- y dinucleares, en función del tipo de nucleófilo utilizado en la reacción.

La reacción de la tiosemicarbazona 2-BrC₆H₄C(Me)=NN(H)C(=S)N(H)Et con K₂[PtCl₄] en etanol conduce a la formación del compuesto ciclotmetalado tetranuclear [Pd{2-BrC₆H₃C(Me)=NN=C(S)N(H)Et}]₄ (**1**).

La reacción de **1** con bis(difenilfosfina)metano (dppm) en relación molar 1:4 conduce al compuesto ciclotmetalado mononuclear [$\{\text{Pd}[2\text{-BrC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Et}]\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-P})$] (**2**) en el que el ligando difosfina actúa como ligando monodentado [1].

La estructura cristalina del compuesto **2** ha sido resuelta mediante difracción de rayos X. El compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, con $a = 10,7529(5)$, $b = 11,9801(6)$, $c = 15,9998(8)$ Å, $\alpha = 89,3630(10)$, $\beta = 80,5180(10)$, $\gamma = 69,6490(10)^\circ$, $Z = 2$, $U = 1903,67(16)$ Å³, $R_1 = 0,0566$, $wR_2 = 0,1059$, para 9102 reflexiones independientes con $I > 2.0\sigma(I)$.

[1] J. Martínez, L. Adrio, J. Antelo, M. Pereira, J. Fernández and J. Vila, *Polyhedron* 25, 2848-2858 (2006).

AGRADECIMENTOS: Los autores agradecen la ayuda financiera recibida de la DGESIC (Ministerio de Ciencia y Tecnología) Proyecto CTQ2006-15621-C02-01/BQU. J. Martínez agradece a la Xunta de Galicia el contrato Ángeles Alvario.

Nuevo complejo dinuclear de cobre(II) con el ligando macrocíclico Py₂N₄S₂

Rufina Bastida de la Calle,¹ Cristina Núñez González,¹ Alejandro Macías Luaces,¹ Adolfo Rodríguez Rodríguez,¹ Anxela Aldrey Villar,¹ Laura Valencia Matarrán² y Carlos Lodeiro Espiño.³

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. de las Ciencias s/n 15782, Santiago de Compostela, España. ²Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Vigo, Lagoas-Marcosende, s/n. 36200 Vigo, España.

³REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal. Correo electrónico: gibastid@usc.es.

Las metaloenzimas de cobre catalizan diversas reacciones en los seres vivos y presentan al menos un ion cobre(II) en su centro activo, siendo éste el principal responsable de su actividad catalítica. Entre las reacciones más importantes catalizadas por dichas enzimas se encuentran las reacciones de oxidación-reducción, siendo uno de los ejemplos más conocido y estudiado el de la superóxido dismutasa [1].

Con el fin de sintetizar *sistemas modelo* se han desarrollado compuestos de coordinación que presentan propiedades fisicoquímicas semejantes a las del centro activo de estas enzimas y que simulan su actividad catalítica.

En esta comunicación se presenta la síntesis, caracterización y complejación de un ligando macrocíclico (L) Py₂N₄S₂ con Cu(II). El ligando L, se obtiene por medio de una reacción de condensación [2+2] entre el precursor dicarbonílico 2,6-diformilpiridina y el precursor aminico 1,5-diamino-3-tiopentano, seguido de una reducción *in situ* con NaBH₄ [2].

La síntesis del complejo dinuclear se llevó a cabo haciendo reaccionar tetrafluoroborato de Cu(II) con el ligando L en nitrometano en una relación molar 2:1 metal:ligando. La caracterización de dicho complejo metálico se realizó mediante análisis elemental, espectrometría de masas (FAB), espectroscopia IR, espectroscopia UV-VIS y difracción de Rayos X.

Agradecimientos: Xunta de Galicia (España) (Proyeto PGIDT07PXIB209039PR). "Acciones Integradas Hispano-Portuguesas (HP2006-0119)".

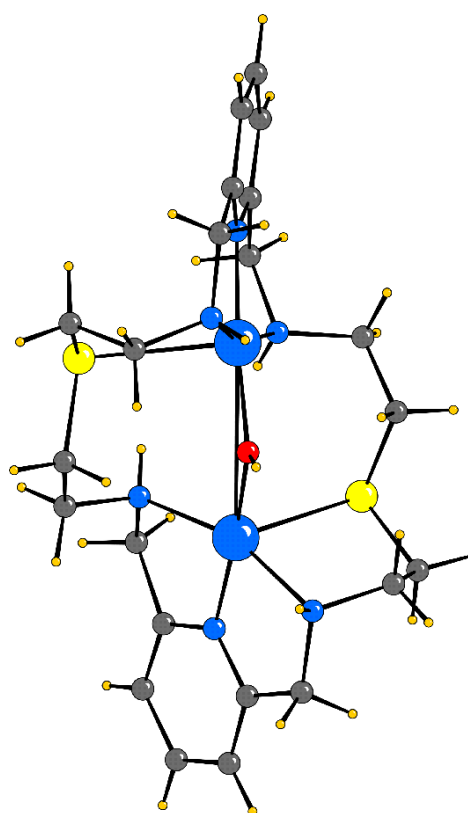


Figura 1. Estructura cristalina del complejo Cu₂L(μ-OH)(BF₄)₃.

[1] B. Meunier. Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes. Imperial college Press. London, 2000.

[2] M.W.A. Steenland, W. Lippens, G.G. Herman, A.M. Goeminne, A. M. Bull. Soc. Chim. Belg. 102 (4), 239 (1993).

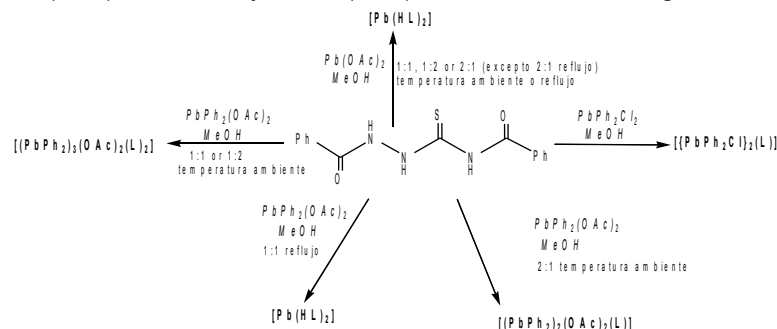
Comportamiento coordinativo de 1,4-dibenzoil-tiosemicarbazida frente a sales de Pb(II) y PbPh₂(IV)

José. S. Casas¹, Eduardo E. Castellano², Javier Ellena², María S. García-Tasende¹, Agustín Sánchez¹, José Sordo¹ y Ángeles Touceda¹

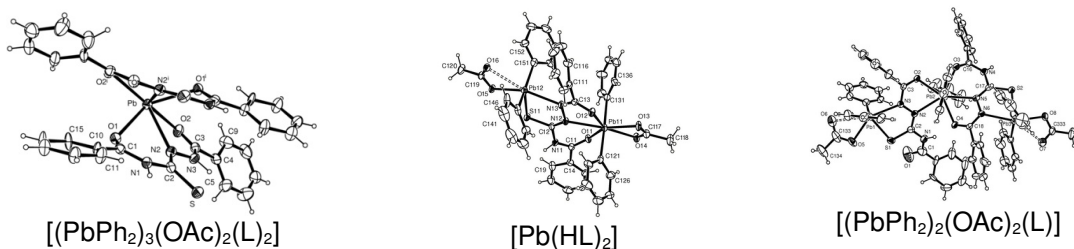
¹Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Farmacia, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Galicia, Spain. ²Instituto de Física de Sao Carlosede, Universidad Sao Paulo, Caixa Postal 369, CEP 13560, Sao Carlos, SP, Brazil. Correo electrónico: qiatv@usc.es

Los derivados de la tiourea, tales como las tiosemicarbazidas, presentan un interés considerable debido a sus propiedades para formar quelatos estables cuando se unen a cationes metálicos, pudiendo enlazarse por medio de dos o más átomos dadores. Debido a su actividad antiviral, antibacteriana y antitumoral [1] dichos sistemas tienen un gran interés farmacológico. Los derivados N-fenil y N-benzoil han atraído nuestra atención porque muestran además una baja toxicidad [2], lo que los convierte en interesantes agentes quelatantes para ser utilizados frente a metales tóxicos como el plomo.

Los resultados del estudio de la interacción de 1,4-dibenzoiltiosemicarbazida (H₂L) con las sales de plomo Pb(OAc)₂, PbPh₂Cl₂ y PbPh₂(OAc)₂ se resumen en el siguiente esquema.



Estos compuestos han sido caracterizados mediante análisis elemental, RMN de ¹H, ¹³C y ²⁰⁷Pb y para [Pb(HL)₂], [(PbPh₂)₂(OAc)₂(L)] y [(PbPh₂)₃(OAc)₂(L)₂] mediante difracción de rayos X.



En el complejo de Pb(II) el metal presenta NC 6 y un entorno de coordinación [N₂O₄]. La unidad asimétrica, en el complejo dinuclear, incluye dos moléculas de complejo muy similares, y los átomos metálicos de cada molécula presentan números de coordinación y entornos diferentes. Así, en las unidades [Pb(12)Ph₂]²⁺ y [Pb(22)Ph₂]²⁺ el entorno de coordinación del metal es [C₂NO₂S] y el NC es seis; mientras que para [Pb(11)Ph₂]²⁺ y [Pb(21)Ph₂]²⁺ el metal presenta NC siete y un entorno de coordinación [C₂NO₄]. En el complejo trinuclear, las dos unidades difenilplomo(IV) situadas en los extremos Pb(1) y Pb(3) presentan un NC y un entorno análogo al observado en el complejo dinuclear para Pb(12) y Pb(22). La unidad central Pb(2) presenta NC siete y el entorno del metal es [C₂NO₄].

[1] U.A. Baltabaev et al., *Pharm. Chem. J.*, 36(2), 77-79 (2002)

[2] S. Cunha et al., *Monatshefte für Chemie*, 138, 511-516 (2007).

Agradecemos al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación de esta investigación mediante el proyecto CTQ2006-11805/BQU.

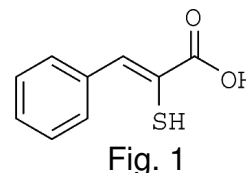
Reacciones del ácido 3-fenil-2-sulfanilpropenoico con plomo(II) y difenilplomo(IV)

José S. Casas,¹ M^a Victoria Castaño,¹ M^a D. Couce,² Agustín Sánchez,¹ José Sordo,¹ y M^a Dolores Torres.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Vigo, 36310 Vigo. Correo electrónico: madoctr@usc.es.

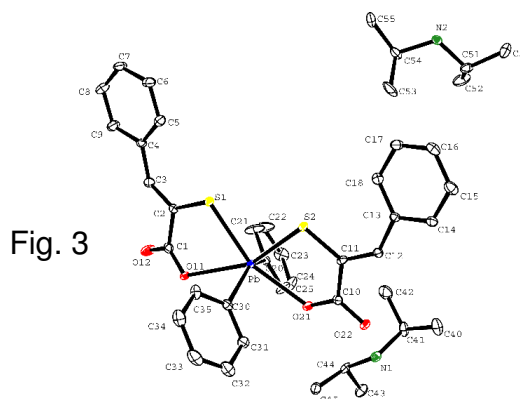
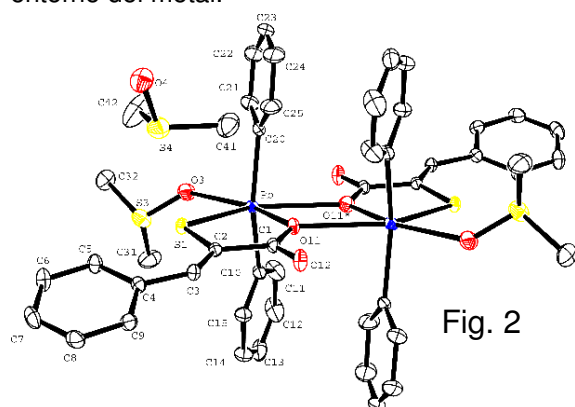
Los esfuerzos por comprender los mecanismos de toxicidad de los compuestos de plomo, así como la búsqueda de nuevos antidotos eficaces para neutralizar sus efectos, han contribuido a acrecentar el interés por la química de coordinación del metal. La atención investigadora en este campo se ha centrado, fundamentalmente, en el estudio de los complejos de Pb(II) habiendo sido los compuestos de coordinación de los cationes organoplúmbicos mucho menos explorados. Ligandos cuyos átomos dadores sean oxígeno y azufre parecen ser óptimos para la formación de complejos muy estables con Pb(II) [1] y probablemente con RnPb⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺.

El ligando O,S dador utilizado en este trabajo es el ácido 3-fenil-2-sulfanilpropenoico (H₂pspa) cuya estructura aparece representada en la Fig. 1. Estos ácidos forman complejos con metales divalentes que poseen una elevada constante de formación, siendo su gran capacidad quelatante consecuencia directa de la reactividad y disposición de sus dos átomos dadores O y S. Compuestos que tengan estas propiedades se ha observado que son antidotos efectivos contra la intoxicación producida por metales pesados [2].



En el presente trabajo se prepararon los complejos de Pb(II) y Ph₂Pb²⁺ con el ácido 3-fenil-2-sulfanilpropenoico aislándose dos tipos de compuestos: unos que presentan una estequiometría 1:1 y otros, preparados en presencia de diisopropilamina, y que presentan una estequiometría 1:2:2, en donde por cada átomo metálico hay dos moléculas de ligando y dos de diisopropilamina.

Mediante difracción de rayos X se han determinado las estructuras de los complejos de difenilplomo: [Ph₂Pb(pspa)(DMSO)](DMSO) (Fig. 2) y [Ph₂Pb(pspa)₂](HQ)₂ (Fig. 3). En el primero se forman dímeros al actuar el oxígeno del grupo carboxilato como puente entre dos átomos de plomo. En el compuesto [Ph₂Pb(pspa)₂](HQ)₂ cada Ph₂Pb²⁺ se une a dos moléculas de ligando presentando un número de coordinación 6. La red del primero contiene especies dimeras que se originan a través de uno de los oxígenos del grupo carboxilato. Las tres uniones así formadas por el ligando pspa²⁻ con el fragmento Ph₂Pb se completan con un enlace adicional de éste con una molécula de DMSO. En el complejo aniónico, dos aniones pspa²⁻ O,S-enlazados ocupan, junto con los carbonos fenílicos, el entorno del metal.



[1] Jana A. Lewis and Seth M. Cohen; *Inorg. Chem*, 2004, 43, 6534-6536.

[2] B.L. Sharma, S.K. Tandon; *Journal of Applied Toxicology*, 1986, vol 6(4), 253-257.

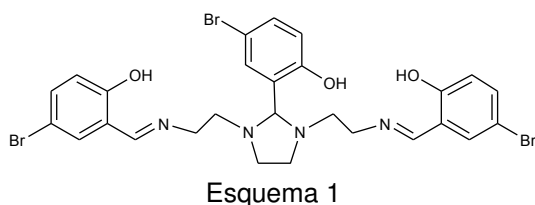
Un nuevo complejo dinuclear de cobalto de valencia mixta

Matilde Fondo,¹ Ana M. García-Deibe,¹ Noelia Ocampo,¹ Jesús Sanmartín² y Manuel R. Bermejo²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, 27002 Lugo. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela. E-mail: qimattf69@usc.es

Los complejos de cobalto de valencia mixta siguen despertando gran interés en química de coordinación. Ello es debido a que las propiedades asociadas con el carácter localizado/deslocalizado de su valencia y las posibles transiciones electrónicas entre los iones Co(II)/Co(III) son de relevancia en el campo del magnetismo [1] y de los materiales electrocromáticos [2].

En esta comunicación se describe la síntesis y caracterización del nuevo complejo $[\text{Co}^{\text{II/III}}_2\text{L}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\cdot 0,75\text{MeOH}$, $\mathbf{1}\cdot 10\text{H}_2\text{O}\cdot 0,75\text{MeOH}$ (H_3L en esquema 1), el cual se obtiene por reacción de $\text{Co}(\text{acac})_2$ con H_3L en presencia de ácido malónico. Su recristalización en MeOH/EtOH permite aislar cristales de $\mathbf{1}\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}\cdot 0,25\text{EtOH}\cdot 0,75\text{MeOH}$, adecuados para su estudio por difracción de RX de monocristal.



La estructura cristalina muestra que $\mathbf{1}\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}\cdot 0,25\text{EtOH}\cdot 0,75\text{MeOH}$ contiene en su celda unidad moléculas del complejo dinuclear $[\text{Co}^{\text{II/III}}_2\text{L}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\mathbf{1}$), además de metanol, etanol y agua como solvatos. En $\mathbf{1}$, cada átomo de cobalto se encuentra en un entorno N_2O_4 , con una geometría octaédrica distorsionada. Dicho entorno es

suministrado por la base de Schiff heptadentada L^{3-} , un ligando malonato y una molécula de agua (Figura 1). La base de Schiff aloja un centro metálico en cada uno de sus compartimentos NNO , a la vez que el átomo de oxígeno fenólico central (O103) actúa como puente entre ambos iones metálicos. Las esferas de coordinación de los iones cobalto se completan con una molécula de agua y con un ligando malonato puente, coordinado en un modo $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-O,O'}$. Las distancias Co-N y Co-O (Tabla 1) ponen de manifiesto que el estado de oxidación de ambos centros metálicos es distinto, hallándose Co11 en estado de oxidación II y Co12 en estado de oxidación +III.

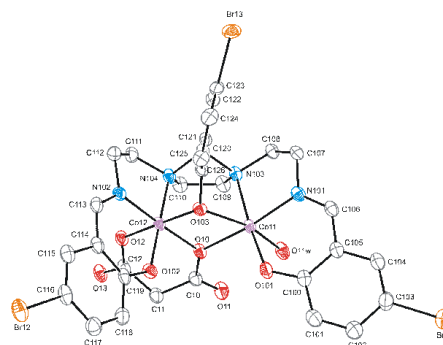


Figura 1

Tabla 1. Principales distancias de enlace (Å) para $\mathbf{1}\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}\cdot 0,25\text{EtOH}\cdot 0,75\text{MeOH}$

Co11-O101	1,9738(13)	Co12-O102	1,8874(13)
Co11-N101	2,0244(14)	Co12-N102	1,8790(14)
Co11-O103	2,1882(11)	Co12-O103	1,9058(11)
Co11-O10	2,1110(12)	Co12-O10	1,9243(12)
Co11-N103	2,2268(14)	Co12-N104	2,0176(15)
Co11-O11w	2,0986(13)	Co12-O12	1,9051(12)

[1] R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdager, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 1483-1486 (2003).

[2] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13, 783-793 (2001).

Un malonato-complejo tetranuclear de cobre(II) ensamblado a partir de bloques dinucleares

Noelia Ocampo,¹ Matilde Fondo,¹ Ana M. García-Deibe,¹ Jesús Sanmartín,² Manuel R. Bermejo.²

¹Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Santiago de Compostela, 27002 Lugo. ²Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: qinoelia@lugo.usc.es

Un campo de estudio aún poco explorado es el uso de complejos bimetalicos, especialmente los derivados de ligandos compartimentales, como nodos en la obtención de compuestos polinucleares. Como continuación de nuestro trabajo en esta línea [1], en esta comunicación se describe la síntesis y caracterización estructural y magnética de $[(Cu_2L)_2(O_2C-CH_2-CO_2)] \cdot 5,5H_2O \cdot 1,5,5H_2O$ ($H_3L = 2-(5-bromo-2-hidroxifenil)-1,3-bis[4-(5-bromo-2-hidroxifenil)-3-azabut-3-enil]1,3-imidazolidina$).

$1 \cdot 5,5H_2O$ se obtiene por reacción de $[Cu_2L(OH)] \cdot 1,25MeOH$ [2] con ácido malónico, y su recristalización en metanol conduce a la formación de monocristales de $1 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,25MeOH$. La estructura cristalina (Fig. 1) pone de manifiesto que **1** es un complejo tetranuclear, formado por la unión de dos tectones $[Cu_2L]^+$ mediante un ligando malonato, que actúa como puente μ_4 . En ambos tectones, L^{3-} suministra un entorno N_2O_2 a cada centro metálico. Así, cada átomo de cobre se halla finalmente pentacoordinado, con una geometría de pbc distorsionada, donde los oxígenos del ligando malonato ocupan posiciones apicales. Ello conduce a la disposición que se muestra en el esquema 1.

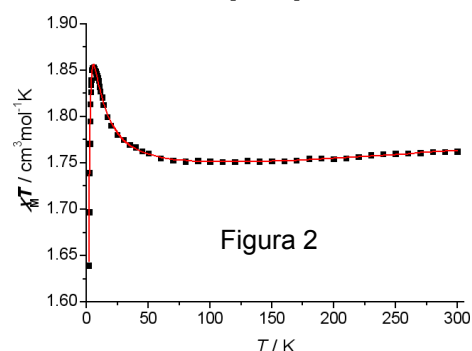


Figura 2

rinde los valores: $J_1 = 3,34 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 1,44 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 0,39 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,14$, $zJ' = -0,63 \text{ cm}^{-1}$ y $TIP = 1,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 1,0 \times 10^{-6}$).

[1]. M. Fondo, A.M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro, *New J. Chem.* 32, 247-257 (2008).

[2] M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, M. Corbella, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 3785-3794 (2005).

[3] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* 38, 6081-6088 (1999).

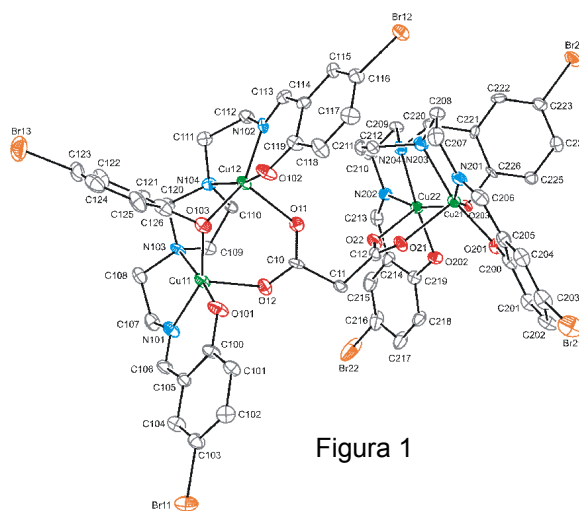
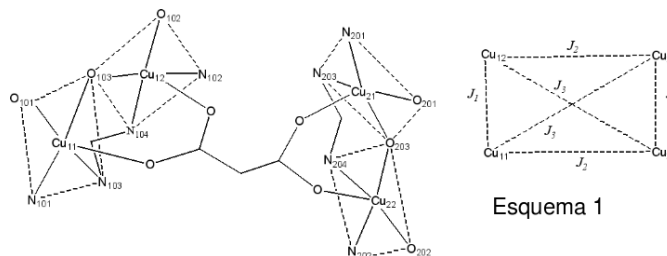


Figura 1

El estudio magnético muestra que $1 \cdot 5,5H_2O$ es ferromagnético, con un estado fundamental $S = 2$. El mejor ajuste de la curva $\chi_M T$ vs T (Fig. 2) con el programa MAGPACK [3], utilizando un modelo de $3Js$ (esquema 1) e incluyendo zJ' ,



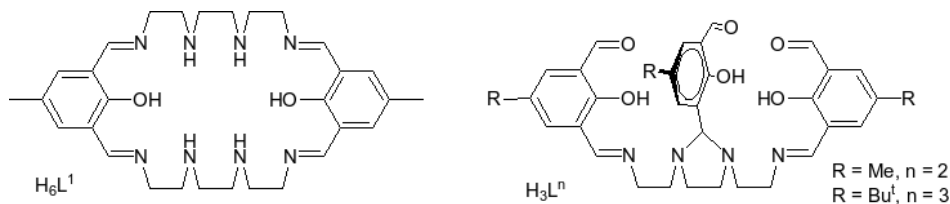
Esquema 1

Influencia de algunas condiciones de reacción sobre la obtención de complejos de zinc(II) tetra- y dinucleares con bases de Schiff derivadas de 2,6-diformil-4-alkil-fenoles

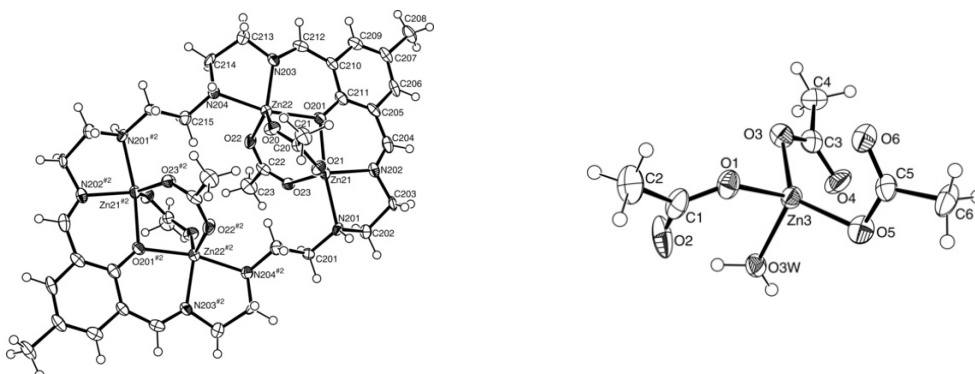
Jesús Sanmartín¹, Matilde Fondo,² Ana M. García-Deibe² y Noelia Ocampo²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela. 15782 Santiago de Compostela. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela. 27002 Lugo.

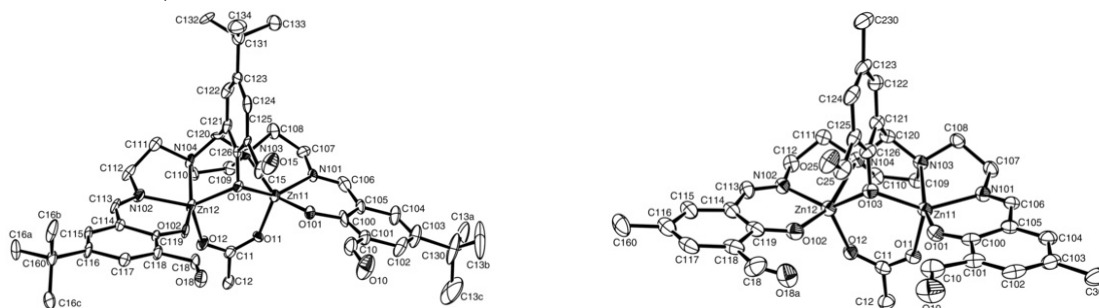
Se ha estudiado la influencia de algunas condiciones de reacción, como relaciones molares y orden de adición de reactivos, en la formación de complejos de zinc(II) con ligandos compartimentales derivados de la condensación de 2,6-diformil-4-metil-fenol y trietilentetramina. A continuación se muestra un esquema de estos ligandos.



Mediante una condensación “template” de 2,6-diformil-4-metil-fenol, trietilentetramina y acetato de zinc(II), en relación molar 2:2:4, se obtuvo como resultado $\{[Zn_4(H_4L^1)(OAc)_4]\{Zn(OAc)_3(H_2O)\}(OAc)\} \cdot 7H_2O$. Donde el macrociclo H_6L^1 se comporta como diprótico y tetranucleante, con sus dos grupos fenolato actuando como puente (ver figura inferior). Dada su naturaleza catiónica, el complejo macrocíclico cocrystaliza con el complejo aniónico $[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$ (ver figura inferior) y con un grupo acetato libre.



Sin embargo, los mismos reactivos en diferentes condiciones, pero también usando el método “template” dieron lugar a complejos del tipo $Zn_2(L^n)(OAc) \cdot xH_2O$ ($n = 2, 3$). Estos ligandos acíclicos derivan de la condensación 3:1 del correspondiente 2,6-diformil-4-alkil-fenol (alkil = Me ó Bu^t) y trietilentetramina. La recrystalización de los productos de reacción permitió la resolución mediante técnicas de difracción de RX de monocristal de $Zn_2(L^2)(OAc) \cdot 1.25H_2O \cdot 0.5MeCN$ y $Zn_2(L^3)(OAc)$ (figuras inferiores).



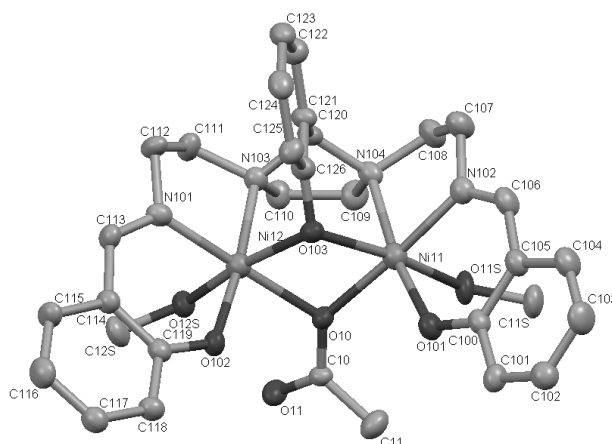
Isomería conformacional controlada por enlaces de H en un complejo dinuclear de Ni(II) con estructura cristalina homoquiral

Ana M. García-Deibe,¹ Matilde Fondo,¹ Noelia Ocampo¹ y Jesús Sanmartín²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela. 27002 Lugo. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela. 15706 Santiago de Compostela.

[Ni₂(L)(OAc)(MeOH)₂]**3**·H₂O·3MeOH contiene en su celda unidad moléculas del complejo dinuclear neutro que se presenta en la figura, en la que un ligando base de Schiff dicompartimental aloja dos iones Ni^{II}, a una distancia de unos 3,13 Å, también conectados a través de uno de los átomos de O con un grupo acetato. Las esferas de coordinación pseudo-octaédricas se completan con una molécula de metanol coordinada a cada centro metálico.

Sin duda, lo más reseñable de la estructura cristalina de este complejo es su homoquiralidad, ya que cristaliza en el grupo espacial quiral *P*2₁2₁2₁ del sistema ortorrómbico. Esta circunstancia puede resultar extraña dada la total simetría no sólo de los ligandos, sino también de los entornos metálicos en el complejo dinuclear. Sin embargo la orientación que adopta el átomo de O no coordinado del ligando acetato puente, para formar un enlace H con una de las moléculas de metanol coordinadas, hace que el complejo presente quiralidad, aunque tan sólo en estado sólido, tratándose pues en este caso de isomería conformacional, y no de estereoisomería.



Asimismo, y pese a la falta de predisposición a la quiralidad del compuesto, en el cristal estudiado tan sólo interviene uno de los dos conformeros (en este caso el que muestra interacción entre el acetato puente y la molécula de MeOH de la izquierda, manteniendo base de Schiff orientada tal y como se muestra en la figura), razón por la cual el cristal es homoquiral, y lógicamente, resultado de la resolución espontánea del correspondiente racemato durante la cristalización [1]. El hecho que la quiralidad del complejo esté basada en enlaces de H, es un fenómeno que puede considerarse como muy poco común, como lo es que este tipo de interacción sea la base de la homoquiralidad de la estructura cristalina de moléculas aquirales [2], pero algo más frecuente, si se trata de moléculas quirales *per se* [3].

[1] U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 302 (1999).

[2] L. J. Prins, F. De Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature*, 408, 181 (2000).

[3] (a) K. Matsumoto, T. Ozawa, K. Jitsukawa, H. Einaga, H. Masuda, *Chem. Commun.*, 978 (2001); (b) J. H. K. Ky Hirschberg, R. A. Koevoets, R.P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, 9, 4222 (2003); (c) S. Takahashi, T. Katagiri, K. Uneyama, *Chem. Commun.*, 2005, 3658. (d) M. Enamullah, A. Sharmin, M. Hasegawa, T. Hoshi, A.-C. Chamayou, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2146 (2006); (e) C. T. Brewer, G. Brewer, R. J. Butcher, E. E. Carpenter, A. M. Schiemiedekamp, C. Viragh, *Dalton Trans.*, 295 (2007).

Nueva vía de obtención de mesocatos de Zn(II).

Manuel R. Bermejo,¹ Ana M. González-Noya,² Miguel Martínez-Calvo,¹ Rosa Pedrido,¹ María J. Romero¹ y M. Vázquez.

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, 27002, Lugo. Correo electrónico: qianagn@usc.es.

Uno de los mayores retos en el campo de la química supramolecular sigue siendo el desarrollo de rutas que permitan controlar la arquitectura de los sistemas metalosupramoleculares artificiales. Recientemente, las tiosemicarbazonas, bien conocidas por su versatilidad y amplia actividad terapéutica [1], han sido consideradas ligandos adecuados para formar interesantes estructuras supramoleculares [2].

En esta comunicación se presenta la síntesis y caracterización de dos nuevos complejos supramoleculares de Zn(II) con ligandos bistiosemicarbazona tetradentados, que contienen como espaciador el 1,3-diacetilbenceno, y sustituidos en la posición 4-*N* por un grupo metilo (H₂L) o fenilo (H₂L'). Los ligandos se han obtenido con un elevado rendimiento y alta pureza. La oxidación electroquímica de un ánodo de zinc en una disolución de los ligandos en acetonitrilo generó especies dímeras neutras de fórmulas [Zn₂(L)₂] **1** y [Zn₂(L')₂] **2**. Los datos de análisis elemental y de espectrometría de masas son consistentes con esta formulación. Estos complejos también se han caracterizado mediante IR y RMN de ¹H.

La recristalización de estos compuestos, **1** en acetonitrilo y **2** en cloroformo, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Las estructuras de los mismos (Figuras 1 y 2) muestran que se trata de complejos dinucleares de Zn(II), formados por dos unidades de ligando dianiónico puente, que coordinan de forma tetraédrica a ambos centros metálicos a través de un sistema dador [N₂S₂]. Estos complejos de Zn(II) son dos de los pocos ejemplos de mesocatos que se conocen. Se observan ligeras variaciones en las distancias y ángulos de enlace entre ambos complejos, que dan lugar a un distinto ordenamiento de la red cristalina, más ordenada en el caso del complejo **2**, debido a interacciones π-stacking entre los grupos fenilo del espaciador.

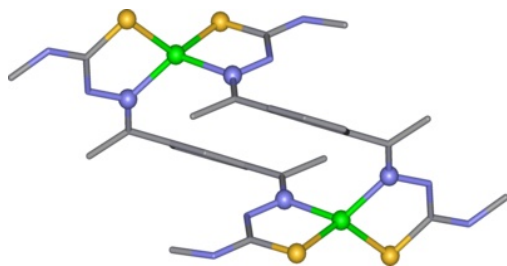


Figura 1. Estructura cristalina del complejo 1

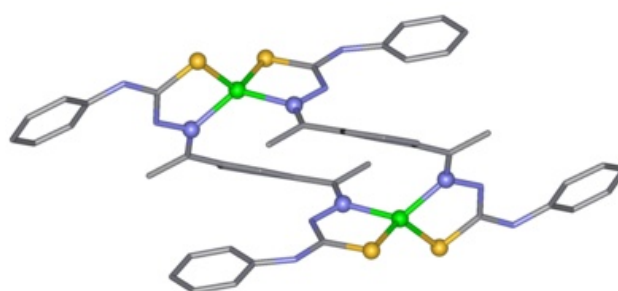


Figura 2. Estructura cristalina del complejo 2

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB209043PR e INCITE07PXI209140ES) y por el Ministerio de Educación y Ciencia-ERDF (UE) (CTQ2007-62185).

[1] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, 209, 197 (2000).

[2] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4182 (2005).

Formación de complejos de Mn(III) supramoleculares con ligandos ambidentados como agentes autoensamblantes.

M. Ángeles Vázquez-Fernández, M. Isabel Fernández, M. Jesús Rodríguez-Doutón, Marcelino Maneiro, Beatriz Fernández-Fernández, Manuel R. Bermejo

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 27002, Lugo. Correo electrónico: angelesv@usc.es.

La preparación de complejos de manganeso supramoleculares ha suscitado gran interés en los últimos años, debido a su aplicación tanto en la ciencia de materiales como en la química bioinorgánica. Para la obtención de estructuras supramoleculares o multi-dimensionales extendidas con metales de transición se sigue la estrategia "complejos como ligandos", en la que complejos mononucleares con grupos potencialmente dadores pueden interactuar con otro ion metálico¹. Se pueden utilizar así ligandos ambidentados como el tiocianato que actuaría de puente entre complejos.

El objetivo de este trabajo ha sido la obtención de este tipo de complejos, para lo que se han utilizado dos bases de Schiff potencialmente hexadentadas, dianiónicas y dicompartmentales (H_2L y H_2L^1) y el ligando ambidentado SCN^- . ($H_2L = N,N'$ -bis-(3-metoxisaliciliden)-1,3-diamino-2,2'-dimetilpropano; $H_2L^1 = N,N'$ -bis-(3-etoxisaliciliden)-1,3-diamino-2,2'-dimetilpropano).

Los complejos de manganeso(III) preparados se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas, momentos magnéticos, conductividad y difracción de rayos X.

En la **Figura 1** se muestra la estructura cristalina del complejo $[MnL(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$. En el plano ecuatorial se sitúa una molécula de ligando, con un entorno N_2O_2 (2 $O_{fenólicos}$ y 2 $N_{imínicos}$) unidos al átomo de manganeso, con una conformación tipo bote, y completando la coordinación en posición axial se encuentran el nitrógeno del anión SCN^- y el oxígeno de una molécula de disolvente (etanol).

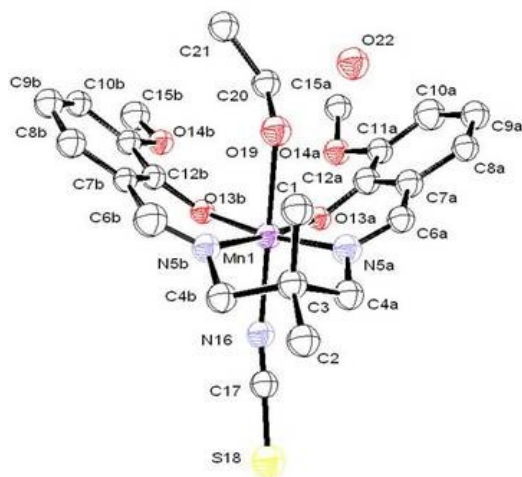


Figura 1

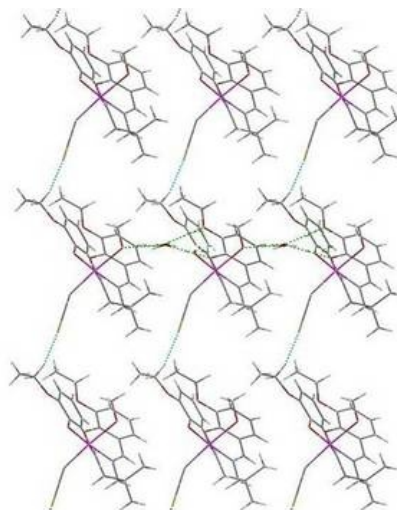


Figura 2

Los complejos forman cadenas a través de enlaces de hidrógeno, lo que sumado a las fuerzas intermoleculares de van der Waals entre átomos de azufre y de hidrógeno da lugar a un agregado con crecimiento tridimensional (**Figura 2**).

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06TAM26201PR e INCITE07PXI209140ES).

[1] M.R. Bermejo, M.I. Fernández, E. Gómez, A.M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3789-3797 (2007).

Estructuras supramoleculares de complejos metálicos de Mn(III) ensambladas a través de aniones nitrato. Estudio de su actividad peroxidasa.

M. Jesús Rodríguez-Doutón, Ángeles Vázquez-Fernández, M. Isabel Fernández, Marcelino Maneiro, Ana M. González-Noya y Esther Gómez-Fórneas.

Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, E27002 Lugo. Correo electrónico: esthergo@lugo.usc.es.

En esta comunicación se presenta la obtención de los complejos de Mn(III) de fórmula general $[MnL(H_2O)_2]_2(NO_3)_2$, donde L son bases de Schiff dianiónicas obtenidas por condensación de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído o 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído con cuatro diaminas diferentes (etilendiamina, 1,2-diaminopropano, fenilendiamina y 1,3-diaminopropano). Los complejos se han caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas de electrospray, espectroscopia infrarroja, RMN de 1H , medidas de susceptibilidad magnética, conductividades molares y estudios de voltametría cíclica.

Se han obtenido las estructuras cristalinas de seis de los complejos sintetizados, observándose que consisten en estructuras dimeras a través de puentes μ -aquo. Los aniones nitrato, que se sitúan en la segunda esfera de coordinación, actúan como aceptores múltiples de enlaces de hidrógeno, ensamblando dichos dímeros, en una forma de pegamento supramolecular (Figura 1).

El estudio de la actividad peroxidasa de estos complejos muestra que se puede correlacionar dicha actividad con la proporción entre distancias axiales y ecuatoriales del octaedro del catión complejo, según los datos obtenidos por difracción de rayos X. A mayor distorsión de este octaedro, mayor actividad peroxidasa. Este comportamiento se relaciona con la facilidad de estas especies para generar una vacante en su entorno de coordinación debido a la labilidad de los ligandos en las posiciones axiales y, de esta forma, permitir que se enlace la molécula de sustrato y que se produzca la catálisis.

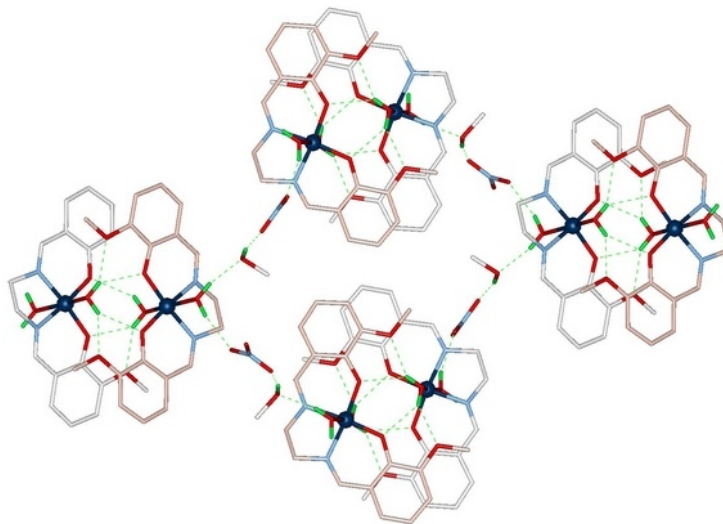


Figura 1

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06TAM26201PR e INCITE07PXI209140ES).

Primer dihelicato de cadmio con un ligando base de Schiff bistiosemicarbazona.

Manuel R. Bermejo,¹ Ana M. González-Noya,² Miguel Martínez-Calvo,¹ Rosa Pedrido,¹ María J. Romero¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, 27002, Lugo. Correo electrónico: qimigmc@usc.es.

El ensamblaje de complejos de coordinación arquitectónicamente sofisticados mediante reacciones de ligandos sencillos con los centros metálicos adecuados ha recibido una considerable atención en los últimos años.[1] Sin embargo, predecir el resultado del autoensamblaje no es todavía sencillo, ya que depende de múltiples factores como: la coordinación y la estequiometría preferida por los centros metálicos; la estructura del ligando; o la existencia de interacciones no covalentes inter o intramoleculares, como enlaces de hidrógeno o interacciones entre grupos aromáticos.[2] En este trabajo hemos estudiado el proceso de ensamblaje de un ligando base de Schiff bistiosemicarbazona con diversos centros metálicos (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd y Pb) con el fin de determinar su influencia en el resultado final.

El ligando base de Schiff utilizado, 4-*N*-feniltiosemicarbazona-1,3-diacetilbenceno (H_2L), se ha obtenido por condensación de 1,3-diacetilbenceno con 4-*N*-fenil-3-tiosemicarbazida, en etanol absoluto utilizando catálisis ácida, con un elevado grado de pureza y rendimiento. Para la síntesis de los complejos se ha utilizado un método electroquímico. Estos se caracterizaron por las técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR, espectrometría de masas (electrospray), medidas de momentos magnéticos y de conductividad, RMN de 1H para los complejos diamagnéticos y RMN de ^{107}Ag , ^{113}Cd y ^{207}Pb . También se han realizado estudios de difracción de rayos X de monocristal en los casos en que ha sido posible.

El resultado más relevante de este estudio ha sido la obtención de un compuesto dihelicato de cadmio(II). En la estructura cristalina del complejo Cd_2L_2 (Figura 1) se observa que cada centro metálico está tetracoordinado tetraédricamente por dos átomos de nitrógeno imínicos y dos átomos de azufre tioamídicos de dos hebras de ligando dianiónicas (L^{2-}). Esta coordinación se consigue porque ambas hebras de ligando se cruzan simétricamente alrededor del eje helicoidal $Cd \cdots Cd$.

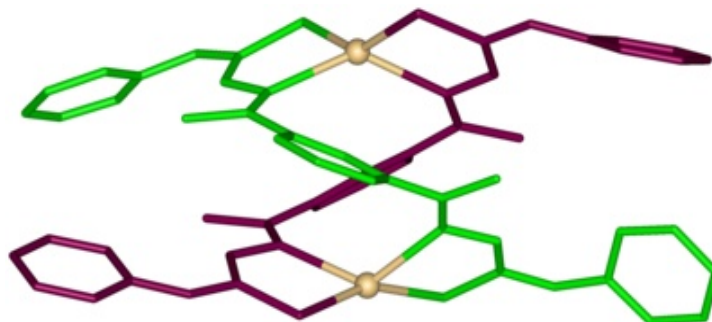


Figura 1. Estructura cristalina del complejo Cd_2L_2 .

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB209043PR e INCITE07PXI209140ES) y por el Ministerio de Educación y Ciencia-ERDF (UE) (CTQ2007-62185).

[1] M. Isola, F. Balzano, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, G. Uccello Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1363–1375 (2008).

[2] M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Licchelli, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, C. Sangregorio, L. Sorace, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3479–3490 (2005).

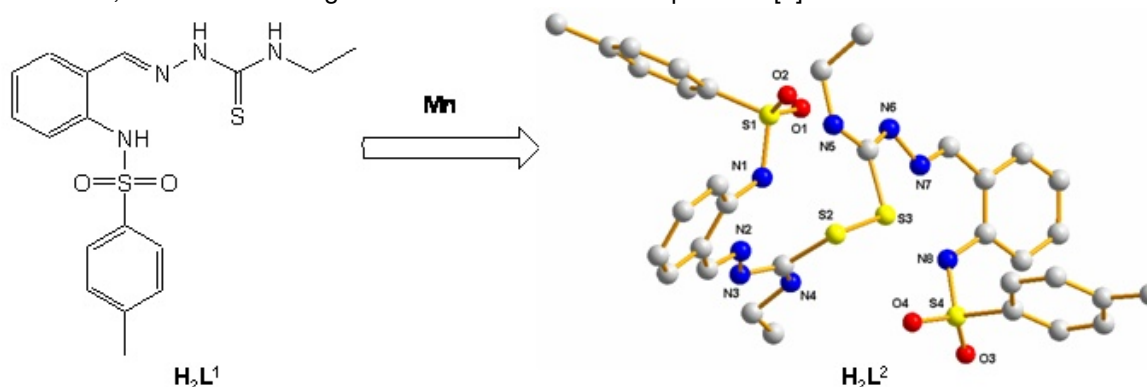
Formación de un ligando disulfuro mediante la oxidación de una tiosemicarbazona catalizada por manganeso

M^a José Romero,¹ Manuel R. Bermejo,¹ Ana M. González-Noya,² Rosa Pedrido,¹ Miguel Martínez¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, España. ²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, España. Correo electrónico: qiserc77@usc.es

La oxidación de tioamidas y organotioles catalizada por iones metálicos, principalmente por cobre (II) y hierro(III), son procesos bien conocidos y de interés tanto bioquímico como tecnológico [1]. En estas reacciones la formación del enlace S-S podría producirse después de la reducción de algún oxidante externo o de iones metálicos. Por otro lado, la interconversión entre el disulfuro y el correspondiente tiolato es un proceso redox muy importante a nivel biológico [1,2], aunque los factores que controlan este proceso aún no han sido completamente establecidos.

A partir del ligando base de Schiff tiosemicarbazona H₂L¹ (Esquema 1) se obtuvo mediante síntesis electroquímica el complejo neutro de manganeso(II), [Mn(L¹)₂], cuya formación se ha confirmado mediante las técnicas habituales de caracterización. De las aguas madres procedentes de la síntesis de este complejo, se consiguió aislar un ligando disulfuro que denominamos H₂L². El mecanismo de obtención del nuevo ligando disulfuro podría implicar la formación del complejo dímero de manganeso(II) y el posterior acoplamiento de dos unidades de ligando mediante la formación del enlace S-S, actuando el manganeso como catalizador del proceso [3].



Esquema 1. Formación del ligando disulfuro H₂L² mediante catálisis de manganeso.

La determinación de la estructura cristalina del ligando disulfuro H₂L² mediante difracción de rayos X de monocristal y su completa caracterización con las restantes técnicas nos ha permitido realizar un estudio comparativo estructural con el ligando de partida, H₂L¹.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB209043PR e INCITE07PXI209140ES) y por el Ministerio de Educación y Ciencia y ERDF de la Unión Europea (CTQ2007-62185).

[1] a) S. Patay, *The chemistry of thiol group*, Ed. John Wiley and Sons; London, 1984; Parts 1 and 2; b) E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*; American Chemical Society, Washington DC, 1996.

[2] a) E. G. Ferrer, P. A. M. Williams, E. C. Castellano, O. E. Piro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1979-1984 (2002); b) S. Itoh, M. Nagagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4087-4088 (2001).

[3] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.*, **14**, 500-512 (2008).

Autoensamblaje 1D de un ligando N₄-tetradentado funcionalizado con dos grupos naftaleno, en presencia de iones dihidrógeno fosfato.

Vanesa Suárez,¹ Miguel Vázquez,¹ Rosa Pedrido,¹ Manuel R. Bermejo,¹ Gustavo Rama,¹ Guillermo Zaragoza²

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, ²Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, España. Correo electrónico: vanesasuaresgomez@yahoo.es

En los últimos años se ha desarrollado enormemente la Química Supramolecular, y particularmente el área relativa a los heli-catos supramoleculares, puesto que las propiedades que éstos presentan pueden ser de gran importancia en campos muy diversos como la Química de Materiales y la Biología Molecular. Es por ello que resulta especialmente importante el diseño de ligandos con una estructura adecuada para la formación de heli-catos, comúnmente llamados heli-candos [1].

En esta comunicación presentamos el diseño, la síntesis y caracterización de un nuevo ligando N₄ tetradentado con dos grupos amina y dos grupos amida en sus dominios enlazantes, estando además funcionalizado en sus extremos con dos grupos naftaleno. El ligando se sintetizó utilizando una ruta sintética sencilla en tres etapas, tras lo cual se caracterizó mediante las técnicas habituales: AE, IR, ESI y RMN de ¹H, ¹³C y DEPT.

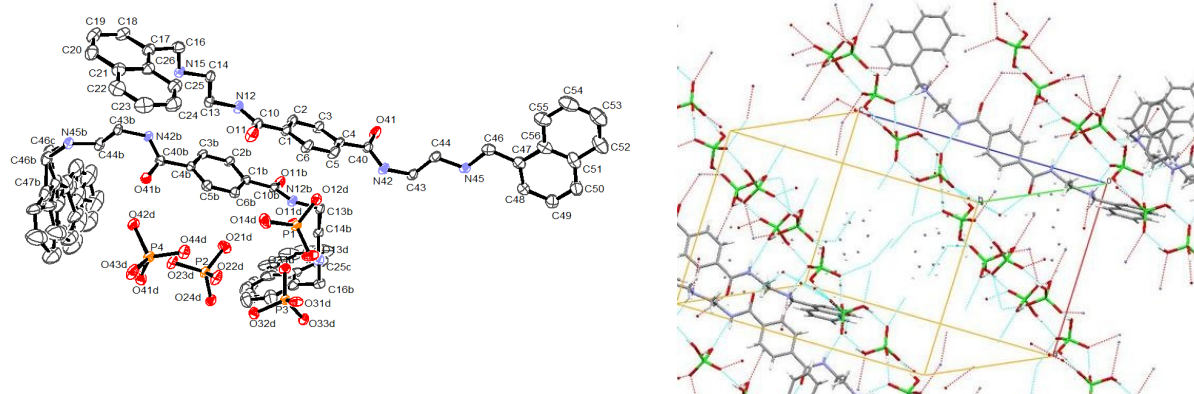


Figura 1. Estructura cristalina (izda) y autoensamblaje 1D en la red cristalina del ligando (dcha)

La recristalización del ligando en metanol y en presencia de ácido fosfórico permitió la obtención de cristales válidos para su estudio por Difracción de Rayos X de monocristal. La celdilla unidad del ligando (Figura 1) está constituida por dos moléculas diferentes de ligando junto con cuatro iones dihidrógeno fosfato H₂PO₄⁻. La principal diferencia entre las dos unidades de ligando co-cristalizadas radica en la conformación adoptada por los grupos naftaleno terminales. En una de ellas, las dos ramas del ligando están en disposición abierta y antiparalela, por lo que puede ser denominada *anti-open*. Sin embargo en la otra hebra, los dominios enlazantes adoptan una disposición cerrada, con los grupos naftaleno terminales orientados en direcciones casi paralelas, por lo que podremos denominarla *syn-close*.

Como consecuencia de la existencia en estado sólido de múltiples interacciones pi-stacking y de enlaces de hidrógeno, el ligando se autoensambla en forma de cadenas lineales 1-D formadas por moléculas de ligando y aniones hidrógeno fosfato (Figura 1).

Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB209055PR e INCITE07PXI209140ES) y por el Ministerio de Educación y Ciencia y ERDF de la Unión Europea (CTQ2007-62185).

[1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, (1995).

Agregación supramolecular de monohelicatos de Pd(II) dirigida por clústers octaméricos de agua

Manuel R. Bermejo,¹ Gustavo Rama,¹ Rosa Pedrido,¹ Marta Otero,² Guillermo Zaragoza,³ Miguel Vázquez López.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, ²Departamento de Química Física y ³Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de Santiago de Compostela. Avda. de las Ciencias SN, Campus Sur, 15782 Santiago de Compostela. E-mail: mvazquez@usc.es

Existe gran interés científico por el estudio teórico y experimental de clústers oligonucleares de agua [1] $[(H_2O)_n, n=2-16]$ debido a que estas estructuras supramoleculares son consideradas modelos ideales para profundizar en el conocimiento de las propiedades del agua macroscópica que aún hoy permanecen sin explicación. Entre estos clústers, el octámero es uno de los menos estudiados y del mismo sólo se conocen algunos ejemplos embebido en redes orgánicas o metalo-orgánicas [2].

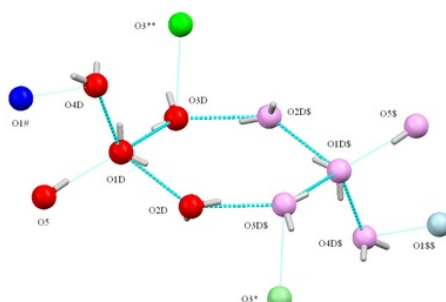


Figura 1. Octámero de agua encontrado en la red cristalina de **1**.

En esta comunicación aportamos la primera evidencia estructural de un clúster octamérico de agua con una conformación hexamérica de silla axialmente disustituida. Estos octámeros actúan como pegamento supramolecular en la agregación tridimensional de unidades discretas del monohelicato de Pd(II) derivado del ligando N,N'-bis-(2-tosylaminobenciliden)-1,3-diamino-2-propanol (**1**).

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2006-01339) y la Xunta de Galicia (PGIDIT06PXIB209055PR). M. V. L. quiere agradecer al MCI la concesión de su contrato "Ramón y Cajal".

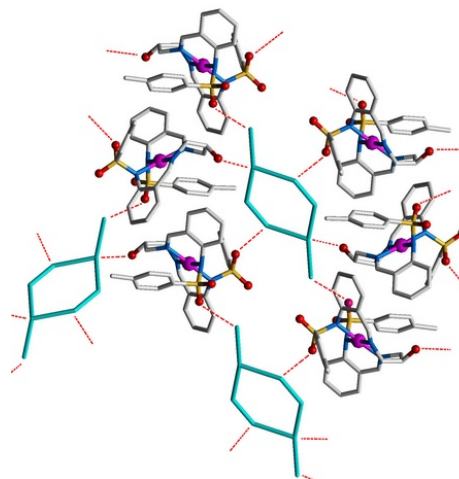


Figura 2. Sección de la celda cristalina de **1**.

[1] Carballo, R.; Covelo, B.; Fernández-Hermida, N.; García-Martínez, E.; Lago, A. B.; Vázquez, M.; Vázquez-López, E. M. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 629.

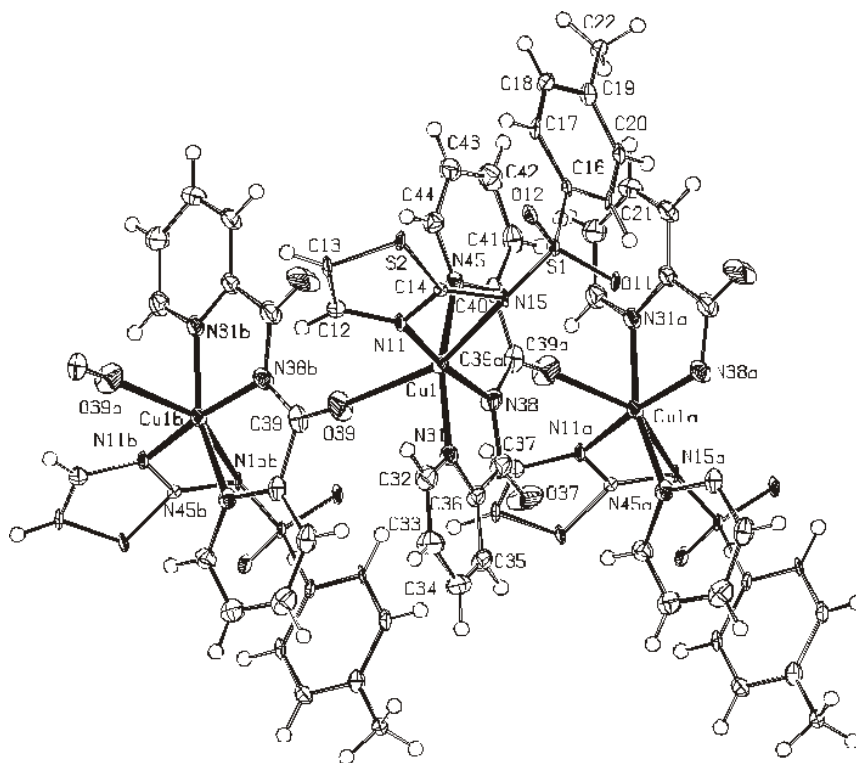
[2] Prasad, T. K.; Rajasekharan M. V. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 488.

Complejos ternarios de cobre(II) con sulfonamidas N-derivadas y un producto de hidrólisis de la 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina

Joaquín Borrás Tortonda,¹ Gloria Alzuet,¹ Marta González-Alvarez,¹ Alfonso Castiñeiras Campos²

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, 46100 Burjassot (Valencia), ²Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Universitario Sur, E-15782 Santiago de Compostela. Correo electrónico: joaquin.borras@uv.es

La 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina(ptz) presenta gran interés por su capacidad como espaciador para el diseño de complejos metálicos multinucleares. Aunque las triariltriazinas son habitualmente estables a la hidrólisis, Lerner y Lippard [1,2] demostraron que el ptz en presencia de Cu(II) sufre reacciones de hidrólisis en medio acuoso, dando lugar a distintas especies, siendo la más estable el *bis*(2-piridilcarbonil)amina. En trabajos previos hemos descrito las estructuras de complejos de *bis*(2-piridilcarbonil)amina con carboxilatos de cobre y hemos demostrado la capacidad nucleasa oxidativa de los mismos [3]. En la presente comunicación se describen las estructuras y propiedades de varios complejos ternarios de cobre(II) con la *bis*(2-piridilcarbonil)amina y sulfonamidas N-derivadas.



[1] E.I. Lerner, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5397-5398 (1976).

[2] E.I. Lerner, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* 16, 1546-155 (1977).

[3] J. Borrás, G. Alzuet, M. González-Álvarez, J.L. García-Giménez, B. Macías, M. Liu-González, *Eur. J. Inorg. Chem.* 822-834 (2007).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la CYCIT(CTQ2007-63690/BQU).

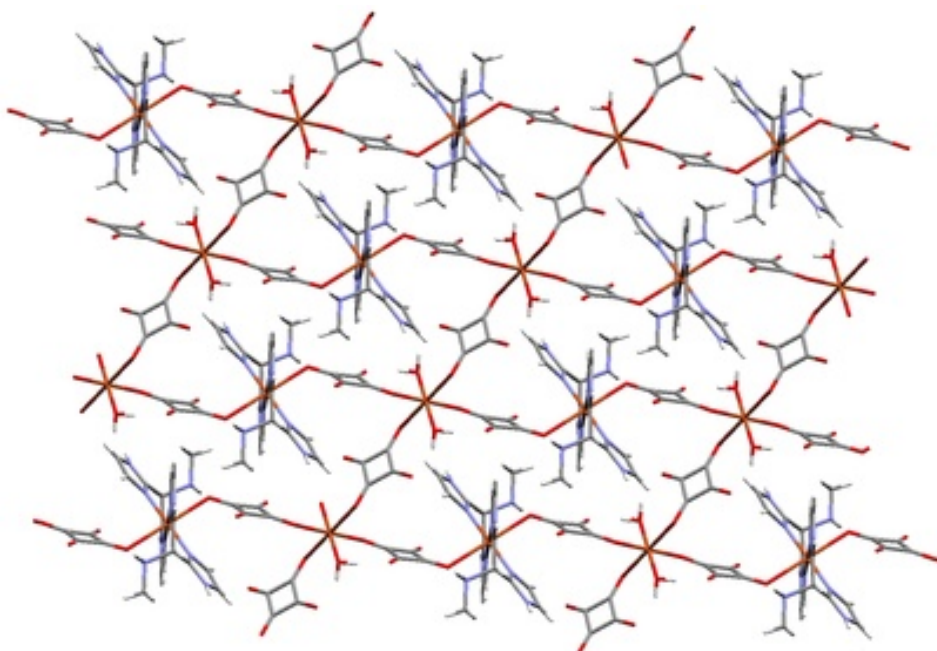
Nuevo compuesto bidimensional formado por el sistema BIMAM/Cu(II)/ Escarato (BIMAM=bis(imidazolil)metilaminometano).

Nailett Ruiz¹, Juan Server-Carrió², Emilio Escrivà², Julia García-Lozano², Amparo Sancho² y Lucía Soto².

¹Departamento de Química, Universidad de Oriente Patricio Lubumba s/n, 90500 Santiago de Cuba, Cuba. ²Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, c/Vicent Andrés Estellés, s/n, 46100 Burjassot (València), Spain. Correo electrónico: Lucia.Soto@uv.es

El interés por el diseño de nuevas estructuras supramoleculares ha estimulado extraordinariamente la búsqueda de sistemas de diferente dimensionalidad, contruidos mediante el ensamblaje de sencillos compuestos de coordinación que implican ligandos polifuncionales. El desarrollo de un programa de síntesis de ligandos bis-imidazólicos, ha permitido sintetizar la especie dadora: bis(imidazolil)metilaminometano (BIMAM). Manteniendo como ligando terminal esta especie y variando la naturaleza de los ligandos puente entre los centros metálicos, se han obtenido estructuras poliméricas con interesantes entramados tridimensionales, donde los enlaces de coordinación se complementan con interacciones no covalentes tales como enlaces de hidrogeno e interacciones π - π entre los anillos imidazólicos [1,2].

El compuesto $[\text{Cu}_2(\text{HBIMAM})_2(\text{SQ})_3(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es un original sistema cuya estructura está constituida por entidades dinucleares, donde los iones Cu(II) están enlazados a través de iones escarato. La característica más notable es la existencia de dos diferentes tipos de entorno para los iones Cu(II), de modo que los bloques estructurales que forman el compuesto pueden describirse como: $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})_2(\text{SQ})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{SQ})_4(\text{OH}_2)_2]$. El empaquetamiento de estas entidades genera una estructura polimérica 2-D constituida por cadenas de diferente naturaleza tal como se muestra en la Figura.



[1] L. Soto, N. Ruiz, H. Núñez, J. Server-Carrió, E. Escrivà, A. Sancho, J. García-Lozano, *Inorg. Chim. Acta*, 359, 3221 (2006)

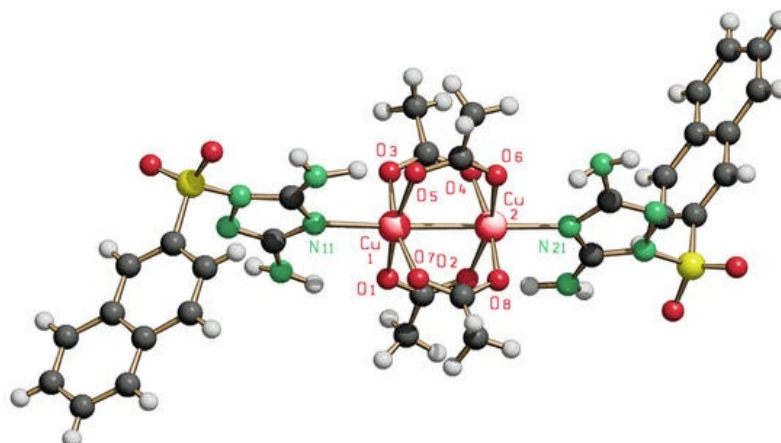
[2] A. Recio, J. Server-Carrió, E. Escrivà, R. Acerete, J. García-Lozano, A. Sancho, Lucía Soto, *Cryst. Growth Des.*, en prensa.

Estructura del compuesto dinuclear $[\text{Cu}(\text{nsdatrz})(\mu\text{-acetato})_2]_2 \cdot 2(\text{nsdatrz})$. Caracterización y estudio de su actividad nucleasa.

Javier Hernández-Gil,¹ Sacramento Ferrer,¹ Rosa Ortiz,¹ María Pilar López-Gresa,² Nuria Cabedo,³ Alfonso Castiñeiras,⁴ Joaquín Borrás.¹

¹Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, 46100 - Burjassot (Valencia). ²Instituto de Biología Molecular y Celular de Plantas, CSIC - UPV, Ciudad Politécnica de la Innovación, 46022 - Valencia. ³Centro de Ecología Química Agrícola - Instituto Agroforestal del Mediterráneo, Universidad Politécnica de Valencia, 46022-Valencia. ⁴Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 - Santiago de Compostela. Correo electrónico: jahergil@hotmail.com

La interacción con los iones metálicos puede controlar la asociación y conformación de moléculas biológicamente activas y, por tanto, afectar sus propiedades químicas y biológicas. Las sulfonamidas son compuestos de especial interés debido a sus propiedades farmacológicas. Los derivados del anillo triazol presentan un amplio rango de aplicaciones biológicas y farmacéuticas entre las que destaca su uso como analgésicos, antibacterianos, antivirales o antitumorales [1]. Así pues, la obtención de sulfonil-1,2,4-triazoles puede suponer un interesante campo de estudio por la posible sinergia entre ambos grupos. En esta comunicación se presenta la síntesis de un nuevo ligando, el 1-naftalensulfonil-3,5-diamino-1,2,4-triazol (nsdatrz), en el que además se ha incorporado un sustituyente aromático, y de un compuesto dinuclear de éste con Cu(II): el $[\text{Cu}(\text{nsdatrz})(\mu\text{-acetato})_2]_2 \cdot 2(\text{nsdatrz})$ (ver figura).



La estructura muestra la existencia de 2 iones Cu(II) enlazados por 4 puentes acetato y coordinados al ligando, que actúa de forma monodentada a través del N4 del anillo triazol. La distancia Cu...Cu' es de 2.67 Å. En el estado sólido dos ligandos de cristalización contribuyen a estabilizar la estructura. Dos fuertes puentes de H, uno *intra* y otro *intermolecular*, dan lugar a una estructura supramolecular formada por capas alternas, con una parte *metálica-inorgánica* y otra parte *orgánica*, y con importantes interacciones de apilamiento.

Dado el importante papel que el enlace de H juega en los mecanismos de reconocimiento molecular en los sistemas biológicos, y al potencial efecto cooperativo entre ambos centros metálicos [2], se estudiará la capacidad de rotura del ADN de este compuesto a través de distintas técnicas.

[1] N. Dermibas, R. Ugurluoglu, A. Derribas, *Bioorg. Med. Chem.* 10, 3717-3723 (2002).

[2] Q. Jiang, N. Xiao, P. Shi, Y. Zhu, Z. Guo, *Coord. Chem. Rev.* 21, 1951-1972 (2007).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la CYCIT (CTQ2007-6369/BQU)

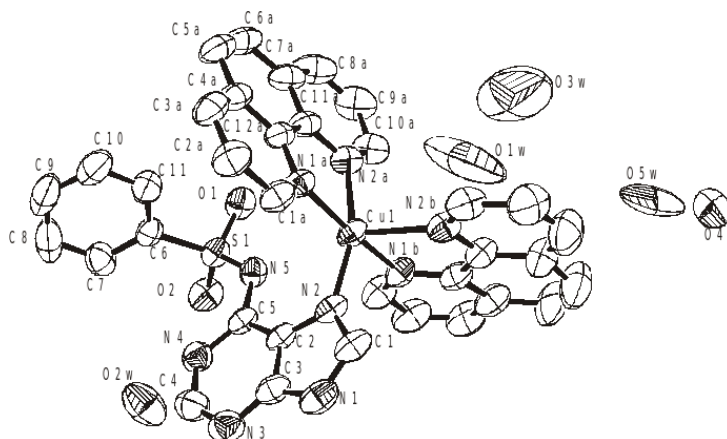
Capacidad nucleasa oxidativa y actividad antitumoral del complejo [Cu(BSA)(phen)₂] \cdot 3.6H₂O [H₂BSA= N-9-(bencenosulfonil)adenina]

Gloria Alzuet,¹ José Luis García-Giménez,¹ Marta González-Álvarez,¹ Malva Liu-González,² Joaquín Borrás¹

¹Departament de Química Inorgànica. Facultat de Farmàcia. Universitat de València. 46100- Burjassot (Valencia). ²SCSIE, Universitat de València. 46100- Burjassot (Valencia). Correo electrónico: gloria.alzuet@uv.es

La investigación sobre nucleasas artificiales ha suscitado un enorme interés por su posible aplicación en biología molecular y en el desarrollo de nuevos agentes quimioterapéuticos. El ADN es la diana principal de drogas anticancerígenas por lo que los complejos de metales de transición capaces de interaccionar con las nucleobases del ADN son de gran interés en la investigación de agentes antitumorales. En particular, los complejos de Cu(II) pueden actuar como nucleasas químicas porque poseen potenciales redox accesibles biológicamente y afinidad relativamente alta por las nucleobases [1].

En los últimos años, parte de la investigación realizada por nuestro grupo se dirige a la obtención de complejos de Cu(II) con sulfonamidas capaces de producir la ruptura oxidativa del ADN [2]. Estos compuestos son especialmente atractivos puesto que diversas sulfonamidas sustituidas son capaces de producir muerte celular programada (apoptosis) [3].



En esta comunicación se describe el complejo [Cu(BSA)(phen)₂] \cdot 3.6H₂O [H₂BSA= N-9-(bencenosulfonil)adenina] (ver figura). Se estudia su interacción con el ADN. Se determina su capacidad de provocar la ruptura oxidativa del ácido nucleico. Finalmente, se evalúa su capacidad antitumoral en células humanas de adenocarcinoma de colon (Caco-2) y linfoma (Jurkat T).

[1] S. Mathur, S. Tabassum, *Biometals* 2, 299-310 (2008).

[2] a) M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. Borrás, B. Macías, A. Castiñeiras, *Inorg. Chem.* 42, 2992-2998 (2003). b) M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. Borrás, M. Pitié, B. Meunier, *J. Biol. Inorg. Chem.* 86, 644-652 (2003). c) M. González-Álvarez, G. Alzuet, L. del Castillo, J. Borrás, M. Liu-González, *Eur. J. Inorg. Chem.* 19, 3823-3834 (2006).

[3] T. Owa, H. Yoshino, T. Okauchi, K. Yoshimatsu, Y. Ozawa, N.H. Sugi, T. Nagasu, N. Koyanagi, K. Kitoh, *J. Med. Chem.* 42, 3789-3799 (1999).

Agradecimientos: los autores agradecen la financiación recibida de la CICYT(CTQ2007-63690/BQU).

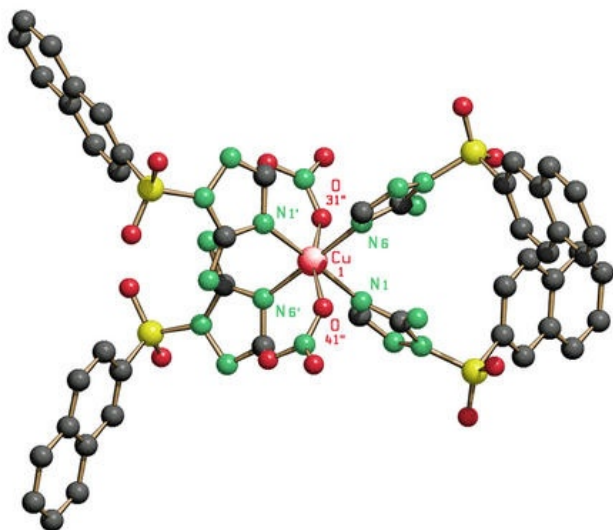
Estructura y estudio de la interacción con el ADN del complejo [Cu(nstrz)₄(NO₃)₂].4CH₃OH.

Sacramento Ferrer,¹ Javier Hernández-Gil,¹ Lourdes Perelló,¹ Nuria Cabedo,²
María Pilar López-Gresa,³ Alfonso Castiñeiras,⁴ Joaquín Borrás.¹

¹Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, 46100 - Burjassot (Valencia). ²Centro de Ecología Química Agrícola - Instituto Agroforestal del Mediterráneo, Universidad Politécnica de Valencia, 46022-Valencia. ³Instituto de Biología Molecular y Celular de Plantas, CSIC - UPV, Ciudad Politécnica de la Innovación, 46022 - Valencia. ⁴Departamento de Química Inorgànica, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 - Santiago de Compostela.
Correo electrónico: Sacramento.Ferrer@uv.es

El diseño racional de especies capaces de interaccionar de forma específica con al ADN produciendo rotura química controlada es de gran interés por su potencial aplicación en biología y farmacología. Los complejos metálicos son agentes atractivos debido a su potencial actividad nucleolítica derivada de su diversidad estructural y de sus propiedades redox. Se han descrito complejos de Fe, Cu, Ni, Pt, Ru, Rh, V, Cr, Co, Mn, Os y Pd que producen rotura oxidativa del ADN en presencia de oxidantes o reductores o sin necesidad de estos agentes [1]. Los más conocidos y mejor caracterizados agentes nucleolíticos son: [Fe(EDTA)]²⁻, [Cu(phen)₂]⁺, Fe-bleomicina, metaloporfirinas, sistemas Ni-péptidos, y compuestos metal-salen [1]. Son complejos típicamente mononucleares.

El ligando juega un papel crucial en el diseño de las metalonucleasas. La planaridad de ligando y/o la presencia de sistemas aromáticos son factores que favorecen su capacidad de rotura del ADN por la posibilidad de intercalación. Nuestro grupo viene estudiando sistemas derivados del anillo triazol [2] y sistemas con sulfonamidas *N*-sustituidas [3]. Recientemente hemos iniciado el estudio de especies que combinan ambos grupos funcionales y que incluyen además sustituyentes aromáticos.



En este trabajo describimos la preparación de un ligando nuevo de este tipo: el 1-naftalensulfonil-5-amino-1,2,4-triazol (nstrz). Los primeros ensayos con Cu(II) en medio metanólico nos han permitido aislar el compuesto [Cu(nstrz)₄(NO₃)₂].4CH₃OH (ver figura), cuya síntesis, estructura y caracterización presentamos aquí. Se evaluará su capacidad de interacción con el ADN haciendo uso de diversas técnicas, entre ellas estudios de rotura de plásmido mediante electroforesis en gel de agarosa y medidas hidrodinámicas de viscosidad.

[1] Q. Jiang, N. Xiao, P. Shi, Y. Zhu, Z. Guo, *Coord. Chem. Rev.* 21, 1951-1972 (2007).

[2] S. Ferrer, R. Ballesteros, A. Sambartolomé,

M. González, G. Alzuet, J. Borrás, M. Liu, *J. Inorg. Biochem.* 98, 1436-1446 (2004).

[3] J. L. García-Giménez, G. Alzuet, M. González-Álvarez, A. Castiñeiras, M. Liu-González, J. Borrás, *Inorg. Chem.*, 46, 7178-7188 (2007).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la CYCIT (CTQ2007-6369/BQU)

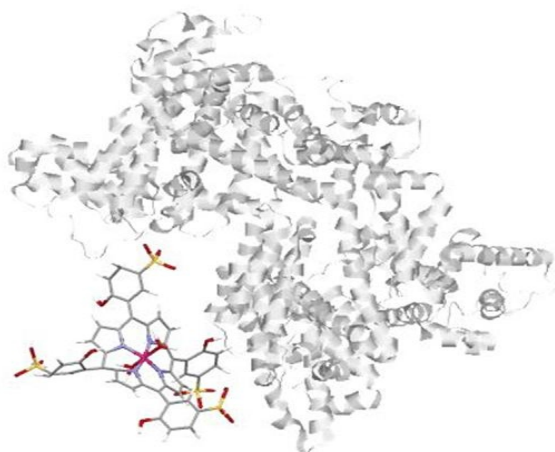
Interacción de proteínas con metaloporfirinas: estudio mediante ^1H -RMN de paramagnéticos de una porfirina de hierro(III) sulfonada y albúmina bovina.

Hermas R. Jiménez y José M. Moratal

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia. Correo electrónico: Hermas.Jimenez@uv.es.

La química de las porfirinas de hierro ha experimentado un considerable desarrollo por sus implicaciones en sistemas biológicos. Otro aspecto muy importante es la aplicación de metaloporfirinas en distintos tratamientos terapéuticos, antitumorales y fotoradioterapia. En este sentido, son importantes los estudios de los fenómenos de agregación metaloporfirina-proteína para el transporte sanguíneo de metaloporfirinas terapéuticas por albúminas [1]. Estudios previos realizados con la metaloporfirina superestructurada α -5,15-[2,2'(dodecametileneoxi),(5-sulfonato)difenil]-10,20-bis(2-hidroxi,5-sulfonatofenil)porfirinato hierro(III), Fe^{III} -(e-HSP(C_{12}))), sugieren la formación de un aducto estable con albúmina [2]. La estructura de la albúmina sérica humana complejada con la protoporfirina IX de Fe se ha determinado recientemente por difracción de RX [3].

En esta comunicación se investiga la interacción de la metaloporfirina más simple 5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxi-5-sulfonatofenil)porfirinato hierro(III), Fe^{III} -(TPPSOH) [4], con la proteína albúmina bovina. La albúmina es una holoproteína grande (73 kDa) que desempeña funciones de transporte de otras moléculas.



Hemos registrado los espectros ^1H -RMN de paramagnéticos, medido los tiempos de relajación longitudinal, T_1 , y transversal, T_2 ; y analizado la dependencia de los desplazamientos químicos con la temperatura. Los desplazamientos isotrópicos cambian en régimen de canje rápido en la escala de tiempos de RMN a $\text{pH}=7$. Los resultados ponen de manifiesto la formación de un aducto estable en el tiempo entre la porfirina de hierro, Fe^{III} -(TPPSOH) y la albúmina (Ver Figura). Estos resultados han sido confirmados mediante espectros electrónicos.

[1] T.T. Tominaga, V.E. Yushmanov, I.E. Borissevitch, H. Imasato, M. Tabak, *J. Inorg. Biochem.* 65, 235-244 (1997).

[2] H.R. Jiménez, J.M. Moratal, M. Arbona, *J. Inorg. Biochem.* Enviado a publicar.

[3] M. Wardell, Z. Wang, J.X. Ho, J. Robert, F. Ruker, J. Ruble, D.C. Carter, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 291, 813-819 (2002).

[4] H.R. Jiménez, J.M. Moratal, M.I. Alpuente, QIES-2006, PO-88.

Actividad *in vitro* de derivados de las flavonas obtenidas de *Consolida oliveriana* frente a *Trypanosoma cruzi*.

S. Boutaleb-Charki¹, Ó. Huertas¹, J. G. Diaz², C. Marín¹, S.S. Longoni¹, M.J. Rosales¹ y M. Sánchez-Moreno¹.

¹Departamento de Parasitología. Universidad de Granada, 18071, Granada. papioda@correo.ugr.es.

²Instituto Universitario de Bio-Orgánica "Antonio González" La Laguna, Tenerife

La enfermedad de Chagas o Tripanosomiasis americana fue descubierta en el año 1909 en Brasil, por el Dr. Carlos Chagas. El parásito causante es *Trypanosoma cruzi* que es transmitido principalmente por vectores (más del 80% de los casos), y en menor medida por transfusión sanguínea, transmisión congénita y trasplante de órganos. Catalogada en el cuarto lugar de enfermedades de impacto socioeconómico (AVADS) en América Latina, después de las infecciones respiratorias, enfermedades diarreicas y SIDA. La estrategia de control de la enfermedad de Chagas está basada en la interrupción de la transmisión vectorial y en el tamizaje sistemático de la sangre de donadores en todos los países endémicos, en la detección y tratamiento de la transmisión congénita y en la administración de tratamiento a los casos agudos y a los niños. Estas intervenciones han contribuido a la interrupción de la transmisión en amplias regiones endémicas. Para el tratamiento sólo existen dos medicamentos (Benznidazol y Nifurtimox) disponibles en el mercado desde hace varias décadas pero con eficiencia limitada, y graves efectos secundarios adversos. Su eficacia tripanosomicida está validada cuando se utilizan en infectados menores de 16 años. La eficacia en los adultos y su papel en detener la progresión de la enfermedad siguen siendo debatidos. No existe suficiente evidencia para recomendar el tratamiento de individuos adultos infectados con la forma indeterminada de la fase crónica. Por lo que, el esfuerzo científico debe dirigirse hacia la meta del tratamiento específico contra la infección por *T. cruzi* para eliminar al parásito de las personas infectadas y, por consiguiente, disminuir la probabilidad de desarrollar patología cardíaca o digestiva, cortar la cadena de transmisión de la enfermedad, disminuir los niños nacidos con el protozoario y aumentar el número de donantes de sangre y órganos sanos.

Actualmente, una de las líneas de investigación de quimioterapia es el uso de productos naturales. Entre las grandes ventajas que aportan este tipo de productos se encuentra su inocuidad para los pacientes, la facilidad de conseguir su purificación a partir de precursores abundantes así como la posibilidad de administrarlos en forma de los denominados alimentos funcionales o probióticos. Hay grandes expectativas en este campo aún en desarrollo que requieren de mucha inversión y dedicación así como del apoyo de grupos de químicos dedicados al estudio, aislamiento y síntesis de estos productos.

En este sentido nuestro grupo ha aislado una serie de flavonas de la parte aérea de *Consolida oliveriana*, estos compuestos han sido ensayados para determinar su IC₅₀ frente a epimastigotes de *T. cruzi*. Algunas de ellas Hyperoside acetate, Kaempferol tetraacetate y Trifolin heptacetate presentan un marcado efecto inhibitorio frente al parásito muy superior al de la droga utilizada como referencia, sin ser citotóxicos frente a células *Vero*. El mecanismo de acción presenta una marcada acción frente al metabolismo energético del parásito y evidentes efectos estructurales. Por lo que, estos compuestos naturales podrían formar parte del tratamiento de la enfermedad de Chagas.

Caracterización mediante RMN de ^{113}Cd de la Metalotioneína MTC de *Callinectes sapidus*

Montserrat Serra Batiste¹, Antonio Donaire², Luis A. Alcaraz³, Neus Cols Coll⁴ y Pilar González Duarte¹.

¹Dpto. de Química, Fac. de Ciencias, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus de Bellaterra 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona). ²Dpto. de Q. Inorgánica, Univ. de Murcia. Campus Universitario de Espinardo. Apdo. 4021, 30100 Espinardo (Murcia). ³IBMC, Universidad Miguel Hernández. 03202 Elche (Alicante). ⁴Dpto. de Genética, Fac. de Biología, Univ. de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona. Correo electrónico: adonaire@um.es

Las metalotioneínas (MTs) son proteínas de bajo peso molecular con un elevado contenido de cisteínas y con una gran capacidad para unir iones metálicos [1]. Las MTs se encuentran en todos los seres vivos y coordinan, tanto iones esenciales para la vida -cobre(I), cinc(II)-, como tóxicos -cadmio(II), plata(I), mercurio(II). Participan en la homeóstasis de los primeros y en la detoxificación de los segundos, así como en otras funciones esenciales como el control metabólico de la producción de energía en la célula, propiedades antioxidantes y antiapoptóticas.

El crustáceo *Callinectes sapidus* posee tres MTs, siendo MTC una isoforma singular, filogenéticamente separada de las otras dos [2]. Entre otras características, en su estructura primaria posee tripletes de cisteína consecutivos (CysCysCys) por duplicado. También presenta una mayor afinidad por el ion cobre(I). Nuestro grupo se ha planteado el estudio de MTC de *C. sapidus* con el fin de determinar el papel de estos tripletes de cisteína, el modo de unión de MTC a los diversos iones metálicos y su estructura tridimensional. Para ello, hemos caracterizado ampliamente esta metalotioneína mediante diversas técnicas instrumentales. Aquí presentamos su caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{113}Cd .

Diversas muestras de MTC fueron estudiadas mediante RMN de ^{113}Cd directo y mediante experimentos de correlación heteronuclear (HMQC) ^1H - ^{113}Cd . También hemos caracterizado el péptido sintético MP10, con secuencia primaria idéntica a los primeros 31 aminoácidos de MTC. De las comparaciones entre los espectros obtenidos hemos deducido la estequiometría de unión a cada dominio de MTC, así como la existencia de dos clústers (A, B) en MTC, uno de los cuales (B) une claramente cuatro iones Cd, mientras que el otro (A) une 3 con mayor afinidad y otro(s) sitio(s) de menor afinidad.

Agradecimientos

El trabajo se está realizando gracias a la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto núm. CTQ2004-04163 y CTQ2005-00360) y la Fundación Séneca de la Región de Murcia (05716/PI/07).

Referencias

[1] Vasak, M., Romero-Isart, N., *Metallothioneins* In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006, Vol. V, pp 3208-3221.

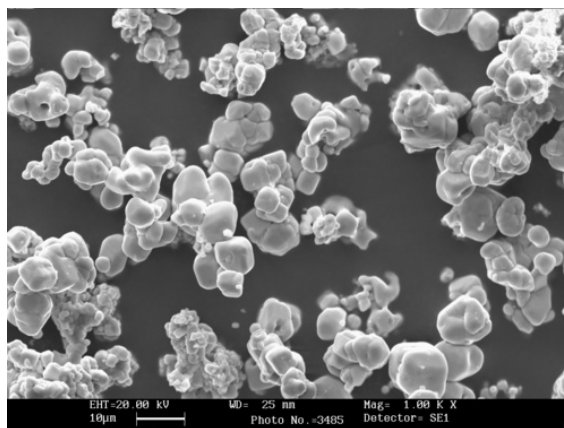
[2] Brouwer, M., Syring, R., Hoexum Brouwer T., *J. Inorg. Biochem.* 2002, 88, 228-39.

Pigmentos cerámicos nanoestructurados de perovskitas de neodimio autogenerados obtenidos por sonocoprecipitación acuorgánica

C. Gargori, R. Galindo, J. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Campus Riu Sec s/n, 12071-Castellón

La búsqueda de nuevos sistemas pigmentantes cerámicos requiere para las nuevas prestaciones requeridas, tales como la tecnología ink jet, además de una alta estabilidad térmica y resistencia a los vidriados fundidos, el desarrollo de precursores cerámicos nanoestructurados con baja porosidad, de manera que permitan desarrollar agregados de nanopartículas que permitiendo una óptima densidad de puntos pigmentantes resistan el ataque degradativo de los fundidos vítreos. Asimismo las aplicaciones Ink-Jet por metodología piezoeléctrica requieren propiedades específicas tales como: (a) una alta estabilidad, ya que la precipitación, aglomeración o cambios en la viscosidad pueden obstruir las boquillas, (b) se necesita un alto poder colorante debido a la reducción del peso de tinta depositada, de lo contrario, se produce la difusión y debilitamiento del color obtenido dando origen a una pobre decoración, (c) se requiere de un pH neutro con el fin de prevenir efectos de corrosión en las boquillas, sin embargo no se requiere conductividad necesaria en la metodología Ink-Jet térmica clásica [1]. En el presente trabajo se presenta la síntesis de pigmentos verdes, rojos y grises basados en la sonocoprecipitación amoniacal en medio acuorgánico agua-DEG (dietilenglicol) [2] de perovskitas [3] FeNdO_3 (sin mineralizar para las coloraciones rojas, CrNdO_3 sin mineralizadores para coloraciones verdes y CrNdO_3 modificado con alcalinotérreos Ca, Ba introducidos como fluoruros mineralizadores, respectivamente, con los polvos calcinados a 1000, 1100 y 1200°C durante 6 horas y mezclados al 5% en vidriados convencionales. Asimismo la tinta obtenida depositada sobre soporte esmaltado porcelánico cocido a 1200°C en ciclo térmico de 50 minutos cold to cold produce buenos rendimientos colorimétricos rojos en autogeneración. La caracterización mediante microscopía electrónica evidencia la formación de materiales nanoestructurados cuyo rendimiento colorimétrico y reactividad depende de la porosidad entre las micropartículas y tamaño de nanopartícula desarrollada, en la figura se presenta una micrografía SEM de la perovskita CrNdO_3 calcinada a



1000°C.

[1] G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena en *El Color de la Cerámica*, Pub. Universitat Jaume I, 2003.

[2] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fièvet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié, M. Danot, Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium, *J. Mater. Chem.*, 11,186-189 (2001).

[3] H. P. Rooksby, E. A.D. white, S.A. Langston, Perovskite-Type Rare-Earth Niobates and Tantalates, *J. of Amer. Ceram. Soc.* 48,9,447-449 (1965)

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de los proyectos de investigación MAT2005-00507 del Ministerio de Educación de España y del P1-1B2005-06 de la Fundación Bancaja Caja Castellón-Universidad Jaume I.

Síntesis de pigmentos cerámicos rojos de Tb-CeO₂ por coprecipitación, método hidrotermal y rutas asistidas por microondas o ultrasonidos.

Lucie Vitáscová,¹ Petra Šulcová,¹ Guillermo Monrós,² M^a Ángeles Tena,² José Antonio Badenes² y Mario Llusar.²

¹Institute of Chemical Technology, University of Pardubice, Legions Sq. 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic. ²Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, 12071, Castellón, España. Correo electrónico: mllusar@qio.uji.es

La ceria (CeO₂) posee una estructura tipo fluorita en la cual el Ce puede encontrarse tanto en estado de oxidación +3 o +4, siendo esto la causa principal de su conductividad iónica (vacantes de oxígeno) y de sus buenas propiedades catalíticas. Dichas propiedades pueden modularse con el dopado con tierras raras o con otros metales de transición o post-transición, resultando materiales funcionales para diversas aplicaciones avanzadas [1]: *i*) como soportes de catalizadores o catalizadores activos en importantes reacciones redox, *ii*) como conductores iónicos (en bombas de oxígeno, sensores de gases, pilas de combustible, etc.), *iii*) como materiales fotoluminiscentes, electrocerámicos, etc. Por otra parte, la ceria se emplea también en la industria cerámica como opacificante de vidriados y como pigmento cerámico. Desde 1960 se utiliza la ceria dopada con Pr (Ce_{1-x}Pr_xO₂) como pigmento cerámico rojo [2], de muy baja toxicidad frente a otros pigmentos rojos basados en la inclusión de α-Fe₂O₃ o CdS_{1-x}Se_x en la red de circón (ZrSiO₄), en el Pb₃O₄ en matrices de óxido de Sn, o las perovskitas de Ln_x(Al_{2-x-y}Cr_y)O₃ [3a]. Existen muchos estudios sobre la síntesis de ceria dopada con Pr por la ruta cerámica o mediante otros métodos de baja temperatura (coprecipitación, sales fundidas, rutas de combustión, pirólisis, etc.) [1a-b,3c-e]. No obstante, pese a que es posible obtener tonalidades rojizas interesantes dopando la ceria con otras tierras raras distintas al Pr (por ej. con Tb) y/o con otros metales de transición (Nb, Cr o Ti) o post-transición (In) [3a-b], los estudios en estos sistemas son más bien escasos y centrados especialmente en sus aplicaciones catalíticas [1c-e].

Con el objetivo de desarrollar pigmentos cerámicos rojos a base de ceria, alternativos a los de Pr-CeO₂, en este trabajo se han preparado disoluciones sólidas de Ce_{1-x}Tb_xO₂ (con x= 0,1, 0,2 o 0,3) y Ce_{0,9}Tb_{0,05}Y_{0,05}O₂ por la ruta clásica de coprecipitación de hidróxidos (con NH₄OH), así como por la ruta cerámica. Posteriormente, se ha analizado (en una composición optimizada, Ce_{0,9}Tb_{0,1}O₂) el efecto del empleo de otras rutas de síntesis alternativas sobre la homogeneidad de la disolución sólida y sobre su rendimiento colorimétrico como pigmento cerámico rojo (en una matriz vítrea convencional de bicocción). Frente a la coprecipitación clásica con hidróxidos (empleando cloruros y nitratos como precursores), se han utilizado también otros métodos de coprecipitación (con oxalatos y precipitación homogénea con urea), la ruta hidrotermal, así como vías de síntesis asistidas por ultrasonidos (sonoprecipitación) o mediante microondas. La caracterización cristalquímica y morfológica de las disoluciones sólidas se ha realizado mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con microanálisis (SEM/EDX), mientras que las propiedades ópticas se han analizado mediante espectroscopia UV/VIS, con medida de los parámetros colorimétricos (CIE-L*a*b*).

[1] a) T.C. Rojas, M. Ocaña, *Scripta Materialia* 46, 655-660 (2002); b) M. Rajendran, K.K. Mallick, A.K. Bhattacharya, *J.Mater. Sci.* 33, 5001-5006 (1998); c) S. Zhao, R.J. Gorte, *Applied Catalysis A* 248, 69-18 (2003); d) M. O'Connell, M.A. Morris, *Catalysis Today* 59, 387-393 (2000); e) S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, P. Corchado, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, H. Vidal, *Studies in Surface Sci. and Cat.* 116, 611-618 (1998).

[2] a) *Rhône Poulenc Fr. Patent*, 1.257.078, 1960; b) *Rhône Poulenc Patent* N^o. 85.08611.

[3] a) A. García, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *Green Chemistry* 3, 238-242 (2001); b) P. Šulcová, M. Trojan, *Dyes and Pigments* 40, 87-91 (1998); c) N. Masó, H. Beltrán, R. Muñoz, B. Julián, J.B. Carda, P. Escribano, E. Cordoncillo, *J. Am. Cer. Soc.* 86, 425-430 (2003); d) F. Bondioli, A. Bonamartini-Corradi, T. Manfredini, *Chem.Mater.* 12, 324-330 (2000); e) Z.F. Zhu, Y. Zhou, R.L. Wang, *Key Engineering Materials* Vols. 336-338 (2007).

Síntesis, caracterización estructural y propiedades magnéticas y eléctricas de las perovskitas dobles $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($0.2 \geq x \geq 0$)

M.T. Azcondo¹, G. Saura¹, J. Romero de Paz², U. Amador¹ y F. García-Alvarado¹

¹Dpto. de Química, Univ. San Pablo-CEU, 28668 Madrid. ²CAI Técnicas Físicas, Facultad de CC. Físicas, Univ. Complutense de Madrid, 28040 Madrid. Correo electrónico: azcondo@ceu.es

En este trabajo se presenta la caracterización estructural detallada de la serie $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($0.2 \geq x \geq 0$), así como el estudio de la conductividad eléctrica. Se estudia también el comportamiento magnético de estos compuestos.

Se han preparado muestras policristalinas de fórmula $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$, con $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ y 0.2 , mediante reacción en estado sólido. Estos óxidos de color blanco presentan estructura tipo perovskita distorsionada, con simetría monoclinica y grupo espacial $P2_1/n$ [1]. Las posiciones octaédricas B se encuentran ocupadas de forma ordenada por los cationes $\text{Nb}^{5+}/\text{Ti}^{4+}$ y Eu^{3+} , que se alternan en las posiciones B. Mediante difracción de rayos-X se determina que existe una variación de la celdilla unidad asociada al contenido en ion Ti^{4+} . La sustitución de Nb^{5+} ($r^{\text{VI}} = 0.64 \text{ \AA}$) por Ti^{4+} ($r^{\text{VI}} = 0.60 \text{ \AA}$) da lugar a una disminución tanto de la distorsión monoclinica como del volumen de celda; cuya explicación requiere tener en cuenta tanto el menor tamaño del Ti^{4+} como la formación de vacantes oxígeno.

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética entre 2 y 300 K revela, en todos ellos, un comportamiento paramagnético característico del ion Eu^{3+} . En este sentido, el momento magnético efectivo obtenido a 298 K es de $3.63 \mu_B$, en perfecto acuerdo con el momento magnético esperado para el ion Eu^{3+} , $3.61 \mu_B$ [2]. (Ver Fig.1).

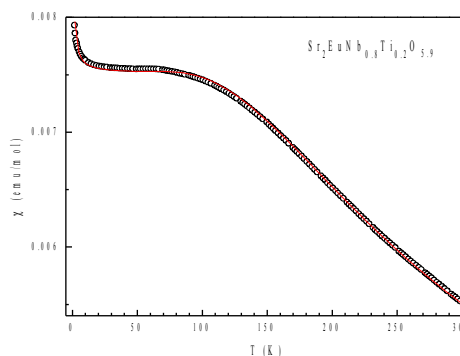
Teniendo en cuenta la ausencia de Nb^{4+} , el mecanismo de compensación de cargas de la sustitución $\text{Nb}^{5+}/\text{Ti}^{4+}$ parece ser la formación de vacantes oxígeno. Su aumento con la cantidad de sustituyente justifica el aumento de la conductividad eléctrica, determinada mediante espectroscopía de impedancia compleja, que alcanza un valor máximo para la muestra con composición nominal $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ ($x = 0.15$).

Fig.1: Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{6.6}$

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación recibida del MEC y CAM a través de los proyectos MAT2007-64486-C07-01 y S-0505/PPQ/0358 respectivamente.

[1] V. Trunov et al. *Zh. Neorg. Khim.* **28** 622 (1983).

[2] B.N.Figgis and M.A.Hitchman, "Ligand Field Theory and Its Applications". In Special Topics in Inorganic Chemistry, Wiley-VCH. 2000.



Propiedades físicas de nuevas perovskitas de Co-Ti.

Inmaculada Álvarez Serrano,¹ María Ángeles Arillo Aranda,¹ María Luisa López García,¹ Cristina Martín Álvarez,¹ Patricia Martín Puig,¹ Carlos Pico Marín¹ y María Luisa Veiga Blanco.¹

¹*Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid. Correo electrónico: pmartinp@quim.ucm.es.*

Las cobaltitas de lantano sustituidas con estroncio presentan un gran interés en la actualidad debido a su posible aplicación en el campo de las SOFC ("solid oxide fuel cells"). Uno de los requisitos fundamentales para la comercialización de estos dispositivos (SOFC) es la reducción de la temperatura de operación y, por tanto, el coste de los materiales y mantenimiento de la celda sin detrimento de la eficacia de la misma.

En este sentido, las investigaciones van encaminadas a encontrar nuevos materiales con valores de resistencias más bajas a temperaturas moderadas que cumplan con todos los requisitos de estos dispositivos. En el campo de los materiales catódicos, estos pueden ser óxidos con conductividad mixta elevada, iónica y electrónica (MIEC, mixed ionic-electronic conductors) a temperaturas intermedias. Estos sólidos proporcionan no solo los electrones para la reducción del oxígeno sino también los requisitos de conductividad iónica adecuados para asegurar el transporte de los iones oxígeno formados entre la doble interfase y el electrolito, permitiendo así la reducción de la temperatura de operación. La perovskita SrCoO_{3-d} adopta diferentes tipos estructurales, y es la fase cúbica obtenida a alta temperatura la que muestra los valores más altos de conductividad iónica y electrónica (se ha publicado un máximo de conductividad total de 160 S.cm⁻¹ a 950 °C). Sin embargo, esta fase presenta una transición a una estructura hexagonal que es casi no permeable al transporte de oxígeno. Además, esta transición provoca una variación significativa en el coeficiente de expansión que conduciría a problemas de ruptura durante la operación de la celda.

El propósito de esta trabajo es la síntesis de nuevas perovskitas de Sr-La-Co-Ti que presenten buenas propiedades como conductores mixtos con valores de conductividad total alta a temperaturas intermedias. En la comunicación presentamos la síntesis y la caracterización estructural de nuevas perovskitas pertenecientes a este sistema y con potenciales aplicaciones SOFC, estudiadas por difracción de neutrones, análisis térmico y propiedades eléctricas y magnéticas.

Comportamiento electroquímico de varios polimorfos de fórmula $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$.

Inmaculada Álvarez Serrano,¹ María Ángeles Arillo Aranda,¹ María Luisa López García,¹ Patricia Martín Puig,¹ Carlos Pico Marín¹ y María Luisa Veiga Blanco.¹

¹Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid. Correo electrónico: narillo@quim.ucm.es.

En las baterías de ion litio comerciales, el electrodo negativo utilizado es el grafito (cuya capacidad específica teórica es de 370 mAh.g^{-1}). Con objeto de mejorar tanto la capacidad como el comportamiento cíclico de este ánodo, se investigan diferentes compuestos inorgánicos con diferente dimensionalidad estructural [1], dentro de los cuales los más estudiados son los materiales con estructura tipo espinela y ramsdellita.

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico del material $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ con estructura tipo espinela y de su polimorfo de alta temperatura, que presenta estructura tipo ramsdellita; dicha transición de fase se alcanza a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. La caracterización estructural realizada mediante difracción de neutrones indica que los iones Cr^{3+} ocupan las posiciones octaédricas mientras que los Ti^{4+} y los Li^+ se encuentran distribuidos al azar en posiciones octaédricas y tetraédricas (estructura tipo espinela) [2] mientras que para el polimorfo con estructura tipo ramsdellita los iones $\text{Cr}^{3+}/\text{Ti}^{4+}/\text{Li}^+$ se sitúan en las posiciones octaédricas y las posiciones tetraédricas están únicamente ocupadas por iones Li^+ .

La caracterización electroquímica en todos los casos se ha realizado utilizando como ánodo litio metal y a diferentes regímenes y ventanas de potencial. En la ventana de bajo potencial (1-3.5 V) el material con estructura tipo espinela inserta un mayor contenido de litio y una mejor ciclabilidad [3] que el otro polimorfo. Sin embargo, en la ventana de alto potencial únicamente el material con estructura ramsdellita es capaz de desinsertar aproximadamente 0,2 moles de litio por fórmula unidad a un potencial medio de 4 V.

En esta comunicación se presenta la relación entre la estructura y las características de inserción/desinserción de litio en ambos tipos estructurales.

[1] H. Wang, T. Umeno, K. Mizuma, M. Yoshio, *Journal of Power Sources* 175, 886-890 (2008).

[2] P. Martín, M. L. López, C. Pico, M. L. Veiga, *Solid State Sciences* 6, 325-331 (2004).

[3] P. Martín, M. L. López, C. Pico, M. L. Veiga, *Solid State Sciences* 9, 521-526 (2007).

Efecto que produce el método de preparación sobre la microestructura de polvos de ZrO_2 y TiO_2 dopados con tierras raras

J. Isasi-Marín¹, M. Pérez-Estébanez¹, M. R. Cuervo-Rodríguez², J. Fernández Castillo³, V. Correcher⁴, M^a C. Carbajo-Moreno⁵ and J. A. Molina-Arjona⁵

¹Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid (España). Correo electrónico: Isasi@quim.ucm.es.

²Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid (España). ³Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid (España). ⁴CIEMAT, Dpto de dosimetría de radiaciones, Ciudad Universitaria s/n 28040 Madrid (España). ⁵Fundación Neurociencias y Envejecimiento, Emilio Carrere 7, 28015, Madrid (España).

En la actualidad suscita un gran interés la síntesis de nuevos materiales constituidos por partículas cuyo tamaño se encuentra dentro de la escala nanométrica [1]. Se ha encontrado que la estructura electrónica que éstos presentan así como su conductividad, su reactividad, su temperatura de fusión y sus propiedades mecánicas varía cuando el tamaño de las partículas constituyentes de estos materiales alcanza valores inferiores a un valor crítico. Precisamente, es el estudio de la dependencia del comportamiento de los materiales con el tamaño de la partícula lo que va a permitir el diseño de sus propiedades en base a sus futuras aplicaciones.

Dentro de este contexto, se han preparado nanopartículas de ZrO_2 and TiO_2 dopados con tierras raras utilizando dos métodos diferentes: el método Pechini y un método relativamente novedoso, que está experimentado un rápido avance dentro del amplio campo abarcado por la ciencia de los materiales, el método del ópalo inverso.

En todas las experiencias que se han llevado a cabo durante el transcurso de este trabajo el molde utilizado ha sido de PMMA. La síntesis de polvo nanocristalino utilizando este último método de preparación permite fabricar materiales macroporosos o mesoporosos de alta área superficial, que pueden ofrecer un gran número de sitios activos donde se haga posible llevar a cabo reacciones catalíticas y en los que se permita ensayar a la vez nuevas propiedades fotocatalíticas.

Por estos motivos, en este trabajo se exponen los resultados obtenidos en muestras dopadas tierras raras tanto de ZrO_2 , con aplicación en catálisis como del TiO_2 en su fase anatasa que están siendo evaluadas en orden a su posible utilidad práctica como materiales fotocatalíticos.

[1] M. Pérez- Estébanez, J. Isasi-Marín, M. R. Cuervo-Rodríguez, M. C. Carbajo-Moreno and J. A. Molina-Arjona, *J. Solid State Chem.* Enviado, 2008.

Caracterización de hidroxiapatitas sintéticas y de tejido óseo de origen animal: influencia de la cristalinidad y la porosidad en las propiedades físicas y mecánicas.

V. Sáenz de Viteri,¹ A. Igartua,¹ E. Fuentes,¹ L. Tomppo,² A. M. Tikkanen,² R. Lappalainen,² R. Martinetti,³ y G. Barandika.⁴

¹Fundación Tekniker, Avda. Otaola 20, 20600, Eibar. ²University Kuopio, Yliopistonranta 1F, FI-70211, Kuopio, FINLAND. ³Fin-Ceramica Faenza S.p.A., Via Ravegnana 186, 48018- Faenza, Italy, ⁴Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Paseo de la Universidad, 7. 01006, Vitoria-Gasteiz. Correo electrónico: gotzone.barandika@ehu.es.

En los últimos años se han realizado numerosos avances en la consolidación de hidroxiapatitas para aplicaciones biomédicas. En este contexto, las dificultades más importantes en la fabricación de materiales se concentran en la cristalinidad de los materiales sintéticos y la obtención del tamaño de grano y la porosidad deseada, tanto en cuanto a su tamaño medio como en cuanto a su distribución.

En este trabajo se han caracterizado cuatro muestras de hidroxiapatita de calcio. Dos de ellas son sintéticas (producidas por Fin-Ceramica Faenza); y las dos restantes, naturales (vacuno y bovino). En todas ellas se ha determinado la influencia de diversos parámetros cristalográficos y microestructurales sobre las propiedades mecánicas y físicas más relevantes en cuanto a la utilización de los materiales para su aplicación como injertos óseos.

Las técnicas utilizadas para la caracterización estructural incluyen difracción de RX, microtomografía computerizada y topografía de superficie. Asimismo, se han realizado mediciones de impedancia eléctrica, propagación de ultrasonidos, ultra-microindentación y comprensión.

Los resultados obtenidos indican que la cristalinidad y el tamaño de grano tiene una influencia mayor sobre la respuesta mecánica que el grado de porosidad de las muestras. Estos resultados vienen avalados por la selección de materiales sintéticos con porosidad en torno al 70%.



[1] J. R. Jones, L. L. Hench, *Surfaces and Interfaces for Biomaterials*, 545-572 (2005).

[2] Th. Leventouri, *Biomaterials* 27, 3339-3342 (2006).

Ensayos comparativos de propiedades mecánicas, cristalográficas y microestructurales de huesos e injertos de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada

V. Sáenz de Viteri¹, A. Igartua¹, E. Fuentes¹, L. Tomppo², A-M. Tikkanen², R Lappalainen², R. Martinetti³, G. Barandika⁴

¹Fundación Tekniker, Avda. Otaola 20, Eibar, España. Correo electrónico: vsaenzdeviteri@tekniker.es.

²University Kuopio, Yliopistonranta 1F, FI-70211 Kuopio, FINLAND. ³Fin-Ceramica Faenza S.p.A., Via Ravegnana 186, 48018 - Faenza, Italy. ⁴Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Paseo de la Universidad, 7, 0100-Vitoria-Gasteiz

Con el paso de los años, los huesos humanos sufren deterioro, roturas y otras circunstancias que provocan desgaste. Una de las formas de solucionarlo es mediante implantes óseos o injertos cerámicos, lo que genera la necesidad de caracterizar y seleccionar las alternativas más prometedoras. En el trabajo que se presenta, se ha realizado una caracterización exhaustiva de varios injertos sintéticos de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada, al objeto de establecer correlaciones entre las propiedades microestructurales y mecánicas. Se destaca la mayor dureza plástica, resistencia a la compresión y menor porosidad del hueso de cordero. El mayor módulo de elasticidad y resistencia de la hidroxiapatita comparada con la hidroxiapatita carbonatada se refleja tanto en la permitividad relativa como en la velocidad de la transmisión del sonido de las muestras ensayadas. Basándose en este análisis preliminar, todos los métodos ensayados (μ CT, E-SEM, espectroscopía de impedancia, ensayo de ultrasonidos, ultramicroindentación y ensayos de compresión) proporcionan información relevante sobre la estructura y propiedades de los injertos y huesos.

Modificación de la química superficial de un grafito

Eloísa Fernández López¹, Laura Méndez Liñan¹, Manuel Pérez Mendoza¹, María Domingo García¹,
Amelia Martínez Alonso², F. Javier López Garzón¹.

¹Dpto de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. 18071, Granada. ²Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo. Correo electrónico: flopez@ugr.es.

En esta comunicación se da cuenta de los resultados obtenidos al tratar un grafito comercial (G2, Sigma Aldrich) mediante diversos procedimientos con objeto de introducir grupos oxigenados en su superficie. Tres tratamientos se han utilizado: ozono, plasma de oxígeno y una mezcla HNO₃/H₂SO₄. El primero se ha llevado a cabo durante 2 horas a 20°C, [O₃]= 40 mg/L, Qg=15 L/h, dando lugar a la muestra G2O3. El plasma de oxígeno se ha generado a una presión de gas de 0.1 atm, exponiéndose la muestra durante 10 y 20 minutos (muestras G2P10 y G2P20). El tratamiento con la mezcla HNO₃/H₂SO₄=1v/2v se efectuó a temperatura ambiente durante 10 horas (muestra G2NS). Las modificaciones producidas se han analizado mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, difracción de rayos X, análisis químico, FTIR y XPS.

El área superficial no es modificada por ninguno de los tratamientos (oscila entre 0.99± 0.01 y 1.16± 0.01 m²/g). Solamente la muestra G2NS presenta en su difractograma desplazamiento hacia un valor de 2θ= 26.3 inferior al del grafito, que se atribuye a la formación de un compuesto de intercalación.

Resultados de análisis químico volumétrico y XPS.

	G2	G2O3	G2P10	G2P20	G2NS
C (%)	98.99	97.23	94.82	98.99	79.99
O ₂ (%)	1.01	2.66	3.75	1.01	13.98
N ₂ (%)		0.11	0.21		1.44
S (%)					3.98
Grupos ácidos (meq/g)	0.133		0.237	0.240	0.712

Los datos de la tabla muestran que el grafito original tiene un contenido muy bajo en grupos oxigenados, los cuales dan lugar a un pequeño contenido en grupos de naturaleza ácida. Los tratamientos con ozono y con plasma aumentan el contenido en oxígeno, pero el tratamiento que tiene un efecto más relevante es con HNO₃/H₂SO₄ (muestra G2NS), que da lugar a un contenido en grupos oxigenados próximo al 14%. Como consecuencia, dicha muestra presenta un contenido en grupos ácidos bastante elevado. Respecto a la naturaleza de los grupos químicos, las cuatro muestras obtenidas mediante los tratamientos presentan un pico mayoritario O_{1s} a valores de BE comprendidos entre 532.36 y 532.97 eV, asociados con funcionalidades tipo alcohol, fenol y grupos ácido carboxílico. Estos grupos aparecen en los espectros de FTIR como una banda en torno a 3450 cm⁻¹ asociada a la vibración de tensión de dichos grupos. Análogamente la banda a 1723 cm⁻¹ se asigna a vibración de tensión de grupos C=O cetónicos, aldehidos, lactonas o grupos carboxílico, pero asociadas a las bandas a 1660 y 1250-1200 cm⁻¹, sugieren que la primera de ellas es debida a grupos carboxílicos. Además, las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasma y la preparada mediante la mezcla HNO₃/H₂SO₄ presentan en XPS una banda O_{1s} a valores de BE de 532.5 eV que se atribuye a cetonas, grupos C-O-C de éteres y C=O de ácidos. Como consecuencia del tratamiento en medio ácido, la muestra G2NS presenta un contenido relativamente significativo de N₂ y S. El primero de ellos aparece en el espectro de XPS a valores de BE de 401.45 (75.9%), 402.42 (11.29%) y 399.66 (12.78 %) correspondientes al N_{1s}. Estos datos significan que la mayoría del nitrógeno introducido lo ha sido en la forma de grupos nitroso, pirrólicos, o piridonas [1]. En el caso del azufre el pico mayoritario (86.5 %) aparece a 169.19 eV, debido a sulfonas y sulfatos, y otro minoritario (13.5 %) a 168.39 eV, debido a sulfóxidos.

[1] T. Grzybek, R. Pietrzak, H. Wachowa, *Fuel Processing Technology* 77, 1 (2002).

Agradecimientos: A la Junta de Andalucía y AECL (Proyectos P06-FQM-01585 y A/9644/07). M.P.M. agradece al MEC un contrato Ramón y Cajal, y L.M.L. al plan propio de la Universidad de Granada.

Intercambio molecular H₂O/NH₃ en fosfosiderita sintética

C. Trobajo,¹ B.F. Alfonso,² J.A. Blanco,² J.R. García.¹

Departamentos de ¹Química Orgánica e Inorgánica y ²Física, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo.
Correo electrónico: ctf@uniovi.es

Varias formas cristalinas del fosfato de hierro(III), FePO₄, han sido propuestas como componentes de baterías de litio [1], lo que ha estimulado la síntesis y caracterización de nuevos fosfatos férricos, previamente a su reducción a compuestos de hierro(II) por litio metálico. Entre ellos, algunos materiales amorfos hidratados, FePO₄·nH₂O, presentan reacciones redox estables y reversibles [2]. El efecto beneficioso de las moléculas de agua, promotoras de una conductividad iónica más elevada, propició el estudio de otros sistemas, incluyendo fases minerales bien conocidas, entre las que se encuentran la estrengita (rómbrica, *Pbca*) y la metaestrengita o fosfosiderita (monoclínica, *P2₁/n*), ambas de composición FePO₄·2H₂O, demostrándose la influencia que, en su comportamiento, presentan la estructura y la morfología de los materiales empleados, en adición a su composición [3].

El compuesto Fe(NH₃)₂PO₄ (rómbrico, *Pnma*), relacionado composicional y estructuralmente con la estrengita [4], presenta una modificación monoclinica a baja temperatura de características análogas a la fosfosiderita [5]. Sin embargo, a pesar de que el fosfato de hierro(III) dihidratado con estructura fosfosiderita puede prepararse fácilmente en el laboratorio, los intentos de estabilizar a temperatura ambiente la forma monoclinica del fosfato de diaminhierro(III) se han mostrado ineficaces. En esta comunicación se describen los resultados obtenidos cuando se utiliza FePO₄·2H₂O (fosfosiderita sintética) como precursor en la síntesis solvotérmica de Fe(NH₃)₂PO₄, empleando urea como fuente de amoníaco, en presencia de diversos disolventes (xileno, hexano, acetona, *n*-alquilaminas, ciclohexilamina, piperidina, piridina, benzilamina) a una temperatura de reacción de 180 °C (7 días, presión autogenerada). En medios de baja polaridad (xileno, hexano, *n*-alquilaminas de cadena larga) se produce la sustitución molecular H₂O/NH₃ en los canales de la estructura de la fosfosiderita, de forma que el entorno de coordinación de hierro cambia de [FeO₄(O_w)₂] a [FeO₄N₂]. Aunque se preserva la morfología de los microcristales, la sustitución molecular en la fosfosiderita no consigue estabilizar la forma monoclinica del fosfato de diaminhierro(III) a temperatura ambiente. Cuando aumenta la polaridad del disolvente, los cambios sufridos por el material son más profundos, ya que a través de un mecanismo de disolución-cristalización, evoluciona hacia un compuesto de valencia mixta, NH₄Fe₂(PO₄)₂, con cambios radicales en la esfera de coordinación del elemento metálico. Este material, además, se ordena antiferromagnéticamente por debajo de 18 K. Las medidas de imanación a 1.8 K alcanzan un valor del momento magnético a saturación de 2.8 μ_B (los valores del ion libre de Fe³⁺ e Fe²⁺ son 4 y 5 μ_B, respectivamente) para un campo magnético aplicado de 140 kOe.

[1] Y. Song; S. Yang; P.Y. Zavalij; M.S. Whittingham *Mater. Res. Bull.* 37, 1249 (2002).

[2] C. Wurn; M. Morcrette; G. Rousse; L. Dupont; C. Masquelier *Chem. Mater.* 14, 2701 (2002).

[3] P. Reale; B. Scrosati; C. Delacourt; C. Wurn; M. Morcrette; C. Masquelier *Chem. Mater.* 15, 5051 (2003).

[4] M.A. Salvadó; P. Pertierra; S. García-Granda; A. Espina; C. Trobajo; J.R.García *Inorg. Chem.* 38, 5944 (1999).

[5] B.F. Alfonso, C. Trobajo, M.A. Salvadó, P. Pertierra, S. García-Granda, J. Rodríguez-Fernández, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Blanco, J.R.García, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20, 104227 (2008).

Estudio de las transiciones de fase estructural y magnética con la temperatura en $\text{Fe}(\text{ND}_3)_2\text{PO}_4$

B.F. Alfonso,¹ C. Trobajo,² C. Piqué,¹ M.T. Fernández-Díaz,³ J. Rodríguez-Fernández,⁴ M.A. Salvadó,⁵ P. Pertierra,⁵ S. García-Granda,⁵ J.R. García,² J.A. Blanco.¹

Departamentos de ¹Física, ²Química Orgánica e Inorgánica y ⁵Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo. ³Institute Laue-Langevin, B. P. 156X, F-38042, Grenoble, France.

⁴CITIMAC, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander. Correo electrónico: mbafernandez@uniovi.es

Recientemente, la observación de dos transiciones de fase desacopladas, una estructural y otra magnética, por diferentes técnicas experimentales ha estimulado el interés por el sistema $\text{Fe}(\text{ND}_3)_2\text{PO}_4$, primer sólido tridimensional caracterizado estructuralmente por poseer enlaces Fe-ND₃ [1].

El $\text{Fe}(\text{ND}_3)_2\text{PO}_4$, sintetizado por vía hidrotermal, presenta a temperatura ambiente una estructura cristalina rómbica que cambia a monoclinica a través de una transición de fase continua caracterizada por una histéresis térmica reducida en un rango de temperatura entre 250 K y 150 K (el ángulo β monoclinico pasa progresivamente de 90° a T=250 K a 92.5° a T=150 K).

A partir de experimentos previos de difracción de neutrones a 2 K se resolvió la estructura magnética del sistema sugiriendo un ordenamiento antiferromagnético $-G_y G_z$ (notación de Bertaut) [2], conmensurable con la red cristalina, con un vector de propagación $\mathbf{k}_{\text{con}}=(1/2, 0, 0)$, siendo el valor del momento magnético de los iones Fe^{3+} cercano a $3.7 \mu_B$ en el plano yz de la celda cristalina [3]. Sin embargo, experimentos de difracción de neutrones de mayor precisión ponen de manifiesto que la estructura magnética es no colineal, con un vector de propagación inconmensurable $\mathbf{k}_{\text{inc}}=(1/2-\tau, 0, \tau)$ siendo $\tau \sim 0.04$ (rlu) y una magnitud del momento del Fe^{3+} próximo a $4.5 \mu_B$. Ambas transiciones de fase son detectadas también en medidas de capacidad calorífica, la transición estructural está asociada con una anomalía reducida y extendida en temperatura (150K-250K), mientras que la transición magnética está caracterizada por la existencia de una anomalía tipo lambda a la temperatura de Néel del compuesto, $T_N=23(1)$ K. La entropía correspondiente a la transición de fase magnética es $\Delta S/R = 1.68$, muy cercano al valor teórico $\Delta S/R = 1.70$ para el valor del momento magnético $\mu = 4.5 \mu_B$ obtenido con neutrones.

[1] M.A. Salvadó, P. Pertierra, S. García-Granda, A. Espina, C. Trobajo, J.R.García, *Inorg. Chem.* 38, 5944-5947, (1999).

[2] E. F. Bertaut, *Acta Crystallogr., A*, 24, 217-31, (1968).

[3] B.F. Alfonso, C. Trobajo, M.A. Salvadó, P. Pertierra, S. García-Granda, J. Rodríguez-Fernández, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Blanco, J.R.García, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20, 104227(6pp) (2008).

Análisis estructural y propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2\text{bpe}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{bpe}$ (bpe=1,2-bis(4-piridil)-eteno).

Lorena M^a Callejo Piedra,¹ M^a Luz Fidalgo Mayo,¹ Luis Lezama Diago,² Gotzon Madariaga Menéndez³ y Roberto Cortés Montero.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia UPV/EHU, 01080, Vitoria-Gasteiz.

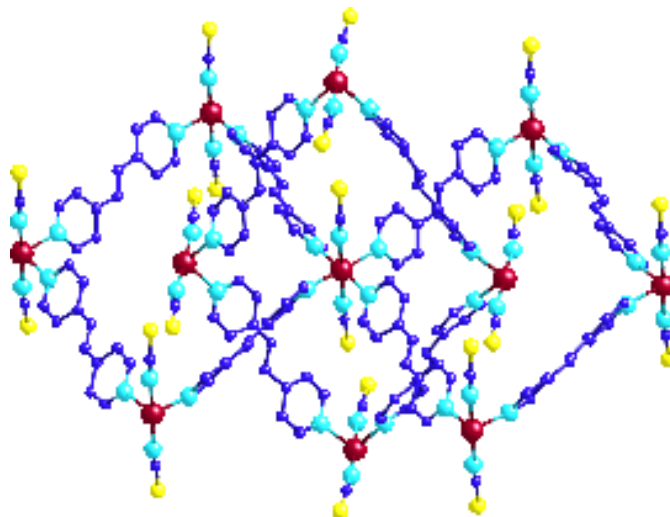
²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología UPV/EHU, 48080, Bilbao.

³Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencia y Tecnología UPV/EHU, 48080, Bilbao. Correo electrónico: roberto.cortes@ehu.es

La síntesis y caracterización del sistema tridimensional $[\text{Fe}(\text{NCS})_2\text{bpe}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{bpe}$ se inscribe dentro del creciente interés por los compuestos de coordinación poliméricos [1] y que además presenten multipropiedades. Se ha conseguido estabilizar una red tridimensional interpenetrada de carácter poroso, mediante la inclusión en la misma de disolventes más estables y del propio ligando coordinante empleado.

La estructura está basada en dos redes bidimensionales mutuamente interpenetradas de modo perpendicular. Este tipo de concatenación da origen a la formación de amplios canales de geometría cuadrada, donde se encuentran alojadas las moléculas de disolvente, y una molécula del propio ligando bpe, que forman parte de la esfera de cristalización de estos sistemas. La definición de dicha estructura, así como su extensión en el espacio, se debe al modo de coordinación que adopta el ligando bpe enlazando a dos centros metálicos en la forma de un rombo $\text{M}^{\text{II}}_4(\text{bpe})_4$. Este tipo de conexión es responsable, a su vez, de las interacciones débilmente antiferromagnéticas que presenta el compuesto.

La presencia del ion Fe^{II} , confiere al compuesto la particularidad de presentar un comportamiento magnético singular, debido a la propia naturaleza de dicho ion metálico y al entorno en que participa en la estructura.



Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2005-05778) y a la Universidad del País Vasco (Proyecto UPV00169.125-15828/2004) su financiación. L.M. Callejo agradece a la UPV/EHU su beca de investigación predoctoral.

[1] M. M. Turnbull, T. Sugimoto, L. K. Thomson, Molecule-Based Magnetic Materials, American Chemical Society, Washington, DC, (1996).

Compuestos híbridos inorgánico-metalorgánico basados en polioxowolframatos y complejos de cobre-bipiridina

Leire San Felices,¹ Pablo Vitoria,¹ Santiago Reinoso,² Luis Lezama,¹ y Juan M. Gutiérrez-Zorrilla.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao. ²Instituto de Ciencia Molecular, Edificios Institutos de Paterna, Polígono la coma s/n, 48980 Paterna, Valencia. Correo electrónico: juanma.zorrilla@ehu.es.

La Química de Polioxometalatos ha experimentado un creciente interés durante las dos últimas décadas, en particular dentro del área de la preparación de materiales híbridos inorgánico-metalorgánico, que se basan en la interacción entre polioxometalatos y complejos de coordinación clásicos. El ensamblaje supramolecular de ambas partes permite combinar las diferentes propiedades de cada uno de los componentes. Esto les hace útiles en áreas tan diversas como pueden ser catálisis, fotoquímica o magnetismo.

En esta comunicación presentamos la síntesis, caracterización química y estructural y propiedades de una serie de compuestos híbridos: $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**2**), $[\{\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2]$ (**3**), $[\{\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2]$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{K}_6[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**), todos ellos obtenidos mediante síntesis hidrotermal.

Los compuestos **1** y **2** son isoestructurales y su empaquetamiento cristalino puede describirse como una sucesión a lo largo del eje *c* de capas de complejos de cobre que unen entre sí mediante interacciones π - π de los anillos aromáticos. Los polioxometalatos α -Keggin quedan incrustados en las cavidades generadas por dicho ordenamiento. Los compuestos **3** y **4** también son isoestructurales y el empaquetamiento ha sido descrito por Lisnard et al. [1] para el compuesto **3**.

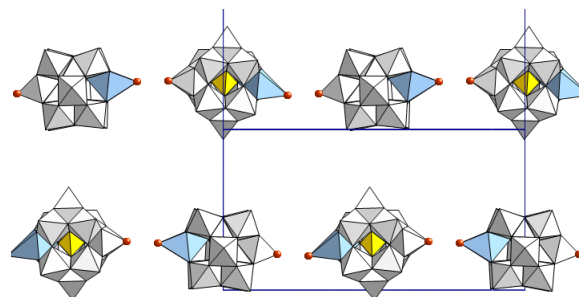


Figura 1. Cadenas de POM en el compuesto **5**.

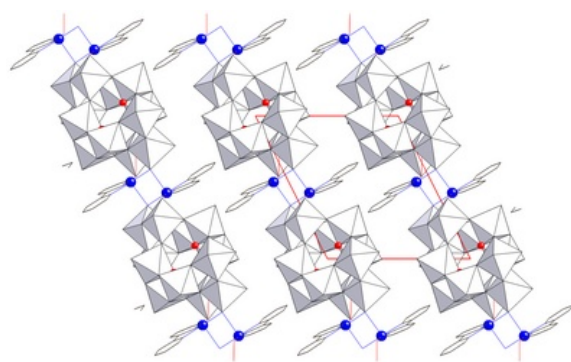


Figura 2. Empaquetamiento del compuesto **6**.

El empaquetamiento cristalino del compuesto **5** está formado por cadenas antiparalelas de polianiones unidos mediante enlaces de hidrógeno que involucran a la molécula de agua unida al cobre. Estas cadenas están incrustadas en unos canales que forman los complejos $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$. El compuesto **6** está formado por cadenas híbridas $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_n]^{6n-}$, en la que los aniones B-parawolframato aparecen conectados por las unidades binucleares $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2^{2+}$ a través de los oxígenos terminales del polianión. La esfera de coordinación de los iones potasio cementa estas cadenas transversalmente.

[1] L. Lisnard, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Codjovi, F. Secheresse, *Dalton Trans.* 2913-3920 (2005).

Compuestos supramoleculares a partir de succinato de cobre

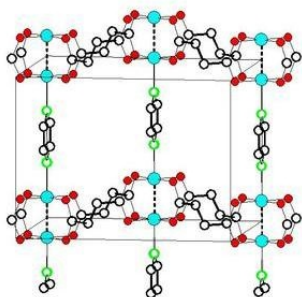
José M. Seco Botana¹, María J. González Garmendia¹, Virginia San Nacienceno¹ y F. Javier Zúñiga²

¹Grupo de Q. Inorgánica, Facultad de C. Químicas, Apartado 1072, 20080 San Sebastián,

²Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencia y Tecnología, Apartado 644, 48080 Bilbao. Correo electrónico: josemanuel.seco@ehu.es

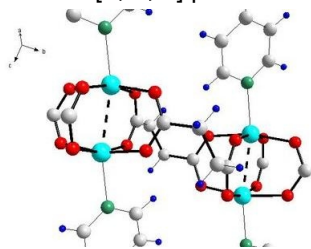
El succinato de cobre, $\text{Cu}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta una estructura en cadenas de dímeros de Cu análogos a los del acetato de cobre. Entre cada dos agrupaciones Cu_2 de la cadena hay dos grupos succinato puente que se coordinan a cada uno de los grupos Cu_2 por uno de sus dos grupos carboxilato [1]. Partiendo de $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se han obtenido compuestos $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2\text{L}$, donde L = piracina (**1**), 4,4'-bipiridina (**2**), 1,2-bis(4-piridil)etano (**3**) y 1,3-bis(4-piridil) propano (**4**).

En todos ellos se presentan las unidades dimeras Cu_2 . En **1**, **3** y **4** se mantienen las cadenas del succinato de Cu, con dos grupos succinato puente entre cada dos grupos Cu_2 . Los ligandos dinitrogenados se coordinan por sus dos átomos de N a átomos de Cu de cadenas distintas, dando lugar a extensas láminas bidimensionales.

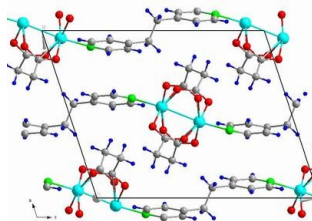


Secuencia, en **1**, de capas de succinatos con configuración alternada.

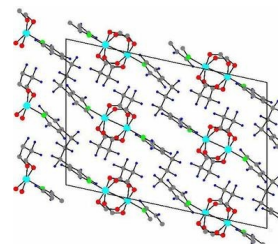
En el compuesto **1** las moléculas de piracina, dispuestas a lo largo del eje **a**, unen cadenas de succinato que se extienden a lo largo de **c**, formándose láminas según el plano **ac**. Los grupos succinato pueden adoptar dos configuraciones distintas a lo largo del eje **c**. La estructura real puede describirse como una sucesión de capas de una anchura de 6.56 Å (según **c**). En cada capa las columnas $-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\text{piracina}-\text{Cu}\dots$ se empaquetan según un centrado C ($\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$) y todos los grupos succinato (a lo largo de **a**) tendrán la misma configuración, estableciéndose determinadas secuencias con las configuraciones de las capas vecinas. Las configuraciones de los grupos succinato no son aleatorias, sino que se ordenan dando lugar a una estructura con un diagrama de difracción con dos tipos de reflexiones: principales, características de la celda de base definida por una capa, y satélites, que reflejan la secuencia de ordenamiento de los grupos succinato. En los compuestos **3** y **4** las cadenas $-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\text{py}(\text{CH}_2)_n\text{py}-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\dots$ adoptan una dirección $[0, 0, 1]$ para $n = 2$ (**3**) y $[1, 0, -1]$ para $n = 3$ (**4**).



Detalle de la cadena de succinato en el compuesto **3**.



Vista a lo largo de **b** de las cadenas $-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\text{py}(\text{CH}_2)_n\text{py}-\text{Cu}\dots$ en **3** y **4**



En **2** cada dímico de Cu se une a otros cuatro dímeros a través de grupos succinato, formándose una red bidimensional cuadrada, en el plano **bc**. En la dirección de **a** se coloca el ligando uniéndose a dos átomos de Cu de planos distintos. A lo largo del eje **a**, se ven columnas $-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\text{bipiridina}-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\text{bipiridina}-$ y canales de sección cuadrada. En el conjunto del cristal se dan dos estructuras de este tipo, interpenetradas, de modo que las columnas $-\text{Cu}\dots\text{Cu}-\text{bipiridina}-\text{Cu}\dots\text{Cu}-$ de una de ellas (a lo largo de **a**) se sitúan en los canales de la otra, coincidiendo el centro de una molécula de bipiridina de la primera con el centro de cada cuadrado de la red plana de Cu y succinato de la segunda.

Se ha realizado el estudio de susceptibilidad magnética y EPR de los compuestos presentados.

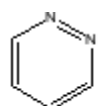
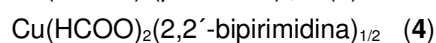
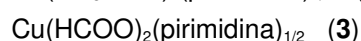
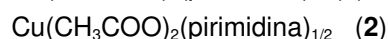
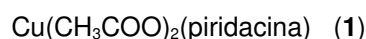
[1] B.H. O'Connor, E.N. Maslen, Acta Cryst. 20, 824-835 (1966).

Algunos complejos de acetato y formiato de cobre con diversos ligandos nitrogenados

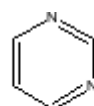
Montserrat Barquín¹, Nerea Cocera¹, María J. González Garmendia¹, Liher Larrinaga¹, Elena Pinilla^{2,3} y M^a Rosario Torres³

¹Grupo de Q. Inorgánica, Facultad de C. Químicas, Apartado 1072, 20080 San Sebastián, ²Dpto. Q. Inorgánica, Facultad de C. Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, ³CAI Rayos-X, Facultad de C. Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid. Correo electrónico: montserrat.barquin@ehu.es.

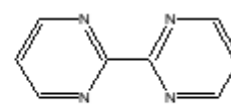
Se han preparado los compuestos de composición:



piridacina



pirimidina



2,2'-bipirimidina

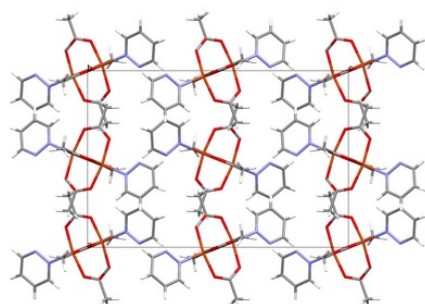
En los tres primeros se mantiene la estructura de los grupos Cu_2 propios del acetato de Cu. El compuesto **1** está formado por dímeros $[\text{Cu}_2(\text{rOAc})_4(\text{piridacina})_2]$. Estos dímeros se disponen en el cristal formando columnas, a lo largo de "b", según dos orientaciones distintas.

En los compuestos **2** y **3** la pirimidina actúa como puente entre dos dímeros del carboxilato de Cu, formando cadenas de dímeros en zig-zag. Las cadenas se disponen de manera distinta en los dos casos, dando lugar a cristales de características distintas.

Datos cristalográficos

compuesto	1	2	3	4
sistema	ortorrómbico	triclínico	monoclínico	monoclínico
grupo	Pbca	P-1	C2/c	P2 ₁ /n
a (Å)	12,9960	8,241	13,920	9,0681
b (Å)	8,6403	9,361	6,858	7,9226
c (Å)	19,2330	10,965	13,078	11,135
α (°)	---	92,529	---	---
β (°)	---	97,745	101,885	110,691
γ (°)	---	102,845	---	---
Z (1Cu)	8	4	8	4

Disposición, a lo largo de "b", de los dímeros en **1**.



En el compuesto **4** la estructura se puede describir como formada por cadenas ...-Cu(HCOO)-HCOO-Cu(HCOO)-HCOO... a lo largo de "b", en las que hay grupos formiato puente *syn-anti* y grupos formiato monodentados coordinados a un solo átomo de Cu. Las moléculas de 2,2'-bipirimidina actúan como bis-bidentadas, puente entre dos átomos de Cu de cadenas distintas. Resulta así una capa o lámina de espesor aproximado de 6.8 Å, paralela a (-1 0 1). Se establecen, entre las láminas, enlaces de hidrógeno C-H...O entre C-H de ligando y átomos de O. La coordinación en el Cu es pentagonal, según pirámide de base cuadrada, con un factor de trigonalidad $\tau = 0,22$.

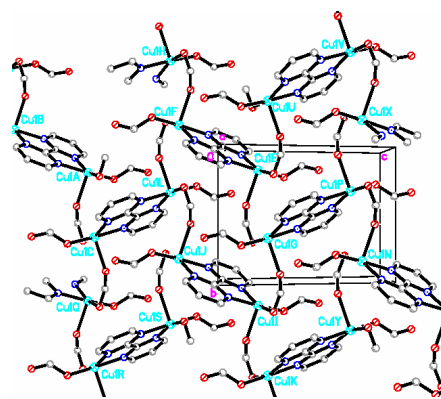


Lámina de **4**, vista a lo largo de "a".

Polímeros de coordinación funcionales con ligandos simétricos de tipo 1,3,5-triazina. Propiedades estructurales, térmicas, magnéticas y adsorbentes.

G. Tagliabue,^{1,2} W. G. Wang,¹ L. Mendez,¹ F. J. López-Garzón,¹ E. Barea,¹ J. A. R. Navarro,¹ S. Galli,² N. Masciocchi²

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18071 Granada. ²Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali, Via Valleggio 11, 22100 Como, Italia.
Correo electrónico: giulia.tagliabue@uninsubria.it

La alta direccionabilidad de los enlaces de coordinación de los ligandos poliazaaromáticos los hace adecuados para la construcción de redes de coordinación con estructuras predefinidas. En este sentido la formación de redes zeomiméticas empleando ligandos diazaaromáticos angulares es un ejemplo representativo del éxito de esta estrategia [1,2]. La introducción de grupos donadores adicionales (por ejemplo carboxilatos) da lugar a redes de mayor estabilidad [3].

En esta comunicación describimos la síntesis, estructura cristalina, reactividad y propiedades térmicas y magnéticas de polímeros de coordinación monodimensionales $[M(\text{Hoxonic})(\text{H}_2\text{O})_x]_n$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; x = 1, 3, 4$) conteniendo ligandos puente simétricos 2,6-dihidroxi-4-carboxi-1,3,5-triazina (H_3oxonic). Estos sistemas reaccionan a su vez con espaciadores lineales de tipo (N,N'-L) para dar lugar a polímeros 2D y 3D microporosos de tipo $[M(\text{Hoxonic})(\text{N},\text{N}'\text{-L})_x]_n$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) (Fig. 1). Las propiedades adsorbentes selectivas de los sistemas 3D los hacen prometedores en procesos de separación de gases (Fig. 2).

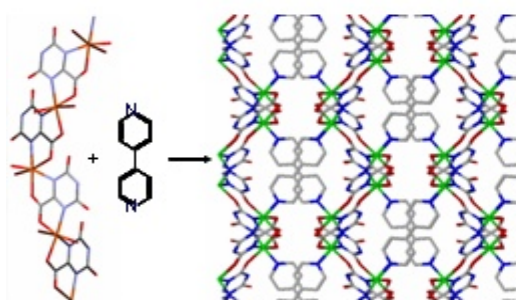


Figura 1

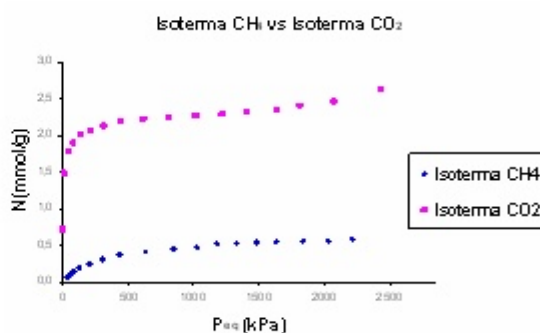


Figura 2

[1] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2008, 319, 939.

[2] J. A. R. Navarro, E. Barea, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Salas, C. O. Ania, J. B. Parra, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 3978.

[3] G. Beobide, W.G. Wang, O. Castillo, A. Luque, P. Román, G. Tagliabue, S. Galli, J. A. R. Navarro, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, *in the press*.

[Re₂(μ-1,2,4-triazolate)₂(μ-OH)(CO)₆]⁻: un nuevo metaloligando para la construcción de polímeros de coordinación.

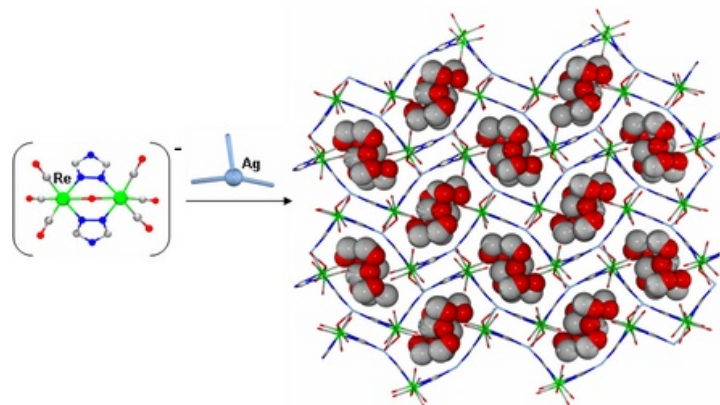
Elisa Barea,^{1,3} Antonio Rodríguez-Diéguez,^{2,3} Jorge A. R. Navarro,³ Giuseppe D'Alfonso¹ y Angelo Sironi.²

¹Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica, Università degli Studi di Milano and ISTM-CNR, Via Venezian 21, 20133 Milán, Italia. ²Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università degli Studi di Milano and ISTM-CNR, Via Venezian 21, 20133 Milán, Italia.

³Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva S/N, 18071 Granada, España. Correo electrónico: ebaream@ugr.es.

En los últimos quince años, se han desarrollado numerosas metodologías para el diseño racional de polímeros metalorgánicos usando iones metálicos y ligandos polidentados. Como consecuencia, se han obtenido una gran variedad de compuestos con estructuras diversas y con propiedades potencialmente interesantes en distintas áreas (electricidad, magnetismo, adsorción, catálisis, etc.). Una de las estrategias más efectivas para la preparación de polímeros metalorgánicos consiste en el uso de precursores con una geometría predeterminada, generalmente espaciadores orgánicos, que en combinación con los iones o fragmentos metálicos apropiados da lugar a la obtención del material con la topología deseada. Sin embargo, hasta nuestros días, se ha prestado poca atención a la obtención de polímeros metalorgánicos generados a partir de ligandos organometálicos. De hecho, hay muy pocos ejemplos de polímeros metalorgánicos basados en *clusters* organometálicos.

Por tanto, nuestro grupo ha investigado si es posible y útil extender los estudios anteriores, relativos al ensamblaje de iones metálicos y ligandos polidentados para la obtención de compuestos metalorgánicos, a *clusters* carbonílicos. Para ello, se ha utilizado la estrategia "complejo como ligando" partiendo de *clusters* carbonílicos funcionalizados del tipo Re_n(CO)_mL_p (L es un ligando con posiciones de coordinación vacantes). La reacción de estos precursores preformados con iones metálicos de geometría adecuada ha conducido a la formación de polímeros mixtos de coordinación/organometálicos 1-3D. Esta metodología ha resultado ser de gran interés puesto que abre la posibilidad de obtener nuevos esqueletos metalorgánicos con grupos espaciadores organometálicos que muestren propiedades diferentes a los polímeros de coordinación clásicos con ligandos espaciadores orgánicos. En este sentido, debe destacarse que, desde la perspectiva de la obtención de materiales funcionales, los *clusters* organometálicos son muy interesantes debido a sus propiedades peculiares (multivalencia, luminiscencia, comportamiento óptico limitante, etc). Por tanto, en esta comunicación, presentamos el uso del *cluster* [Re₂(μ-trz-κN¹:κN²)(μ-OH)(CO)₆]⁻ (trz = 1,2,4-triazolato) como bloque precursor organometálico para la construcción de la red flexible 2D, [Ag{Re₂(μ₃-trz-κN¹:κN²:κN³)(μ₃-OH)(CO)₆}]_n·4nCH₃OH (Figura 1), que muestra cambios estructurales reversibles debidos a procesos de adsorción/desorción de moléculas huésped [1].



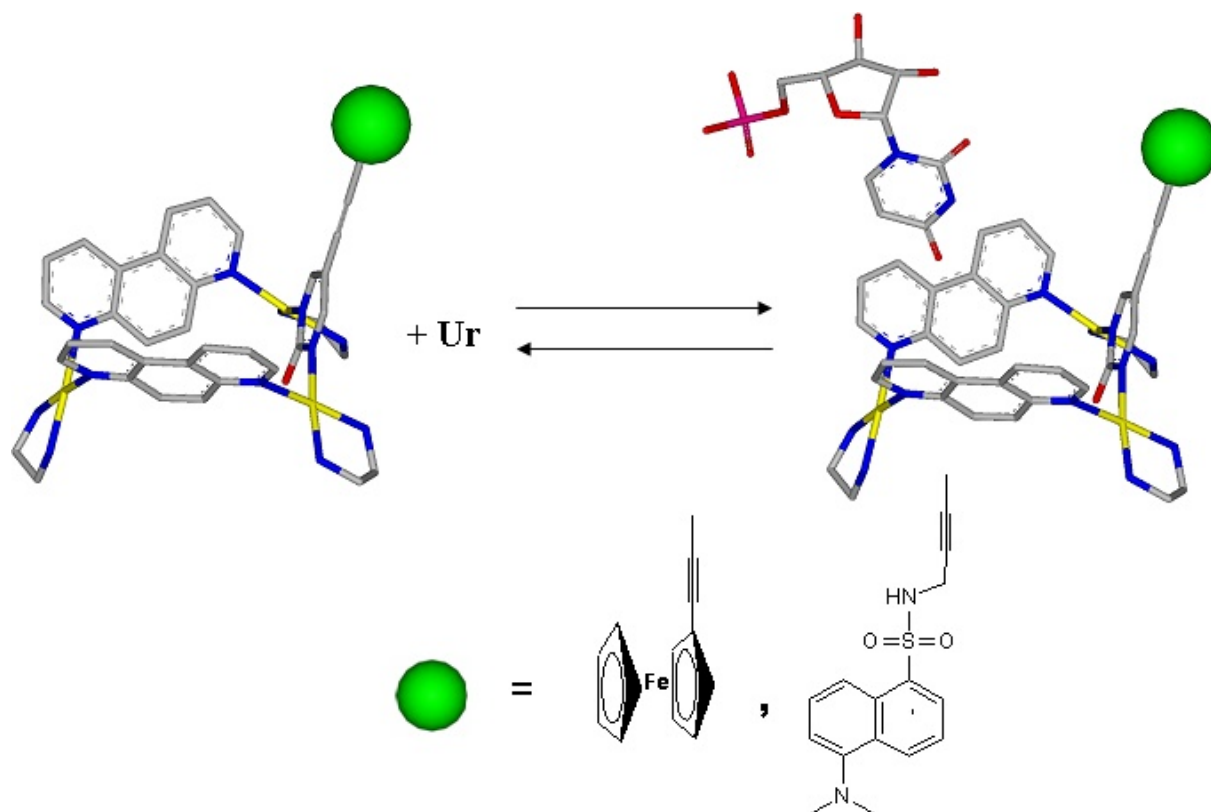
[1] E. Barea, A. Rodríguez-Diéguez, J. A. R. Navarro, G. D'Alfonso, A. Sironi, *Dalton Trans.* 1825-1827 (2008).

Metalocalixarenos funcionales

F. Linares,¹ M. A. Galindo,¹ M. A. Romero,¹ E. Barea,¹ F. Santoyo,² A. Houlton,³ J. A. R. Navarro.¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Granada. ²Departamento de Química Orgánica, Universidad de Granada, Granada. ³Department of Chemistry, University of Newcastle, Newcastle upon Tyne, RU

La química supramolecular de los macrociclos orgánicos es un campo de investigación de interés actual. Dentro de este tipo de sistemas, la familia de los calixarenos se puede destacar como una de las más versátiles puesto que estos compuestos presentan una amplia variedad de aplicaciones en campos tales como procesos de reconocimiento molecular, sensores, procesos de transferencia de fase, etc. La formación de análogos inorgánicos (metalocalixarenos) estructural y funcionalmente relacionados a los calixarenos orgánicos clásicos es posible y permite implementar las propiedades estructurales y funcionales adicionales de los iones metálicos involucrados. En este sentido, nuestro grupo de investigación viene investigando la formación y propiedades de los metalocalixarenos. Una de las limitaciones de estos sistemas es que aunque se ha probado que se comportan como receptores moleculares de aniones de relevancia biológica por medio de experimentos de ¹H NMR no se han encontrado sistemas útiles como sensores [1]. En esta comunicación, presentamos resultados sobre la incorporación de grupos fotoquímica y electroquímicamente activos en metalocalixarenos (ver Figura) [2].



[1] M.A. Galindo, D. Olea, M.A. Romero, M.J. Hannon, A. Rodger, J. Gómez, P. del Castillo, F. Zamora, J.A.R. Navarro *Chem. Eur. J.*, 5075-5081, (2007).

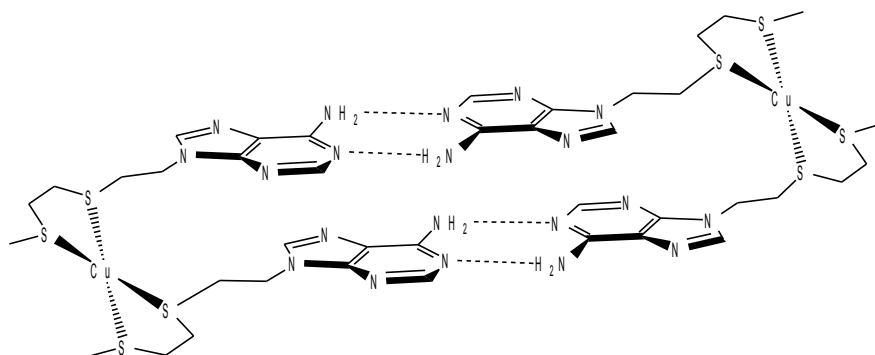
[2] M.A. Galindo, A. Houlton, W. Clegg, R.W. Harrington, J. Dobado, F.J. Santoyo-Gonzalez, M.A. Romero, J.A.R. Navarro, *Chem. Commun.* doi: 10.1039/B805705B, (2008).

Auto-ensamblaje de complejos obtenidos a partir de nucleobases funcionalizadas con grupos quelato

Miguel A. Galindo, Andrew Houlton,

Chemical Nanoscience Laboratories, Bedson Building, Newcastle University, NE1 7RU, Newcastle Upon tyne, UK. Email: m.a.galindo@ncl.ac.uk

La habilidad de las nucleobases para formar pares de bases se ha utilizado para construir nuevas estructuras supramoleculares con posibles aplicaciones en química de materiales y en nanotecnología [1]. Normalmente esta estrategia implica el acoplamiento de las nucleobases a estructuras orgánicas para dar lugar a fragmentos moleculares que posteriormente serán utilizados para los procesos de ensamblaje [2]. Durante la última década nuestro grupo de investigación ha usado esta estrategia para preparar nucleobases funcionalizadas con grupos quelato (*chelate-tethered nucleobases*). Estos sistemas se han mostrado útiles como modelos para estudiar interacciones débiles y atípicas entre iones metálicos y DNA, así como para extender y ampliar las arquitecturas moleculares de complejos metal-nucleobase [4-7]. Recientemente hemos usado este tipo de ligandos para preparar complejos capaces de ensamblarse supramolecularmente en disolventes polares. En esta comunicación presentamos los resultados obtenidos en esta área describiendo la síntesis, estructura molecular y proceso de auto-ensamblaje de un sistema adenina tioeter cobre(I). Este sistema da lugar a la formación de un dímero que emula la estructura de una doble cadena de DNA. Los estudios en disolución llevados a cabo mediante espectroscopia de RMN han demostrado la formación y la estabilidad del dímero en DMSO. Los análisis de rayos X llevados a cabo en estado sólido revelan la interacción entre fragmentos de adenina mediante enlaces por puente de hidrógeno (Figura), observando interacciones de tipo Watson-Crick y Hoogsteen. Se han usado modelos computacionales con cálculos *ab initio* para evaluar la estructura más probable de los dímeros aislados.



Referencias

- [1] S. C. Zimmerman, P. S. Corgin, *Struct. Bonding*, 2000, 96, 63.
- [2] J. L. Sessler, C. M. Lawrence, J. Jayawickramarajah, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 314.
- [3] J. A. R. Navarro and B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 86, 653.
- [4] C. Price, M. A. Shipman, N. H. Rees, M. R. J. Elsegood, A. J. Edwards, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 1194.
- [5] M. A. Shipman, C. Price, A. E. Gibson, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.*, 2000, 23, 4371.
- [6] C. Price, B. R. Horrocks, A. Mayeux, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1047.
- [7] D. Amantia, C. Price, M. A. Shipman, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 3047.

Influencia de los enlaces de hidrógeno en la arquitectura molecular de complejos con derivados de 8-azaxantina.

Carmen Rodríguez Maldonado, Miguel Quirós Olozábal y Juan Manuel Salas Peregrín.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. Correo electrónico: quimicarmen@ugr.es.

En la formación de complejos metálicos el principal interés suele residir en el estudio del enlace directo catión-ligando, es lo que se conoce con el nombre de primera esfera de coordinación. En estos estudios quedan relegadas a un segundo plano las interacciones más débiles que tienen lugar entre las moléculas; este tipo de interacciones en los compuestos discretos constituyen la segunda esfera de coordinación y permiten construir la estructura cristalina del sólido.

Los enlaces de hidrógeno, las fuerzas de van der Waals y las interacciones π - π son ejemplos de este tipo de interacciones no covalentes débiles y juegan un papel esencial en el empaquetamiento cristalino, son lo que se conocen como el "pegamento supramolecular".

Dentro de éstas, el enlace de hidrógeno es, quizás, la interacción no covalente más importante que existe en la naturaleza. Fue descubierto hace casi 100 años, pero aún sigue siendo un aspecto clave en la investigación científica debido a la importancia que tiene en la estructura, función y dinámica de un gran número de sistemas químicos que abarcan desde la química inorgánica a la biológica. Los enlaces de hidrógeno se caracterizan por ser relativamente fuertes, direccionales y capaces de actuar en concierto con otros [1-2].

Continuando nuestros estudios de síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos con derivados triazolopirimidínicos, hemos encontrado que las 8-azaxantinas (1,2,3-triazolo[4,5-d]pirimidin-5,7-diona) presentan numerosos grupos aceptores que establecen enlaces de hidrógeno muy definidos con moléculas de agua (grupos dadores) presentes en las estructuras cristalinas de nuestros compuestos.

Estos enlaces de hidrógeno aumentan la dimensionalidad de los sólidos: de monómeros a dímeros (0D), cadenas simples y/o dobles (1D), cintas (1D) e incluso capas (2D). En la figura 1 se muestra un ejemplo de cómo el enlace de hidrógeno entre un grupo aceptor del ligando triazolopirimidínico (O7) y un grupo dador (OW) origina una cadena sencilla desde un punto de vista supramolecular.



Figura 1. Estructura cristalina de $[Cd(dmax)_2(bpy)_2]H_2O$, donde $dmax=1,3$ -dimetil-8-azaxantina y $bpy=2,2'$ -bipiridilo.

En la presente comunicación se ha realizado un estudio estructural por difracción de rayos X de algunos de los complejos aislados con estos derivados de 8-azaxantina, centrándonos fundamentalmente en cómo los enlaces de hidrógeno intervienen en la construcción de las estructuras supramoleculares de estos compuestos.

[1] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48-76 (2002)

[2] L.J. Prins, D.N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2382-2426 (2001)

Nuevos complejos ternarios de Cu(II) con 1,2,4-triazolopirimidinas y ligandos nitrogenados

Ana B. Caballero, Juan M. Salas y Miguel Quirós.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. Correo electrónico: jsalas@ugr.es.

El principal interés en el estudio de los complejos metálicos con 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidinas reside en el hecho de que estos compuestos podrían servir como modelos para el estudio de interacciones metal-ligando en sistemas biológicos, debido a que este tipo de ligandos pueden considerarse compuestos miméticos de las purinas. Los derivados 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidínicos presentan una química de coordinación muy versátil, ya que pueden coordinarse de varios modos, como son la forma monodentada N3 y las bidentadas N1,N3 y N3,N4, siendo más frecuente la forma monodentada [1].

La inclusión de ligandos auxiliares nitrogenados con capacidad de actuar como quelatos o como puentes entre átomos metálicos en la formación de complejos metálicos ternarios con 1,2,4-triazolopirimidinas, permite ampliar la diversidad estructural de los complejos con este tipo de ligandos bicíclicos. Con este objetivo, hemos empleado dos tipos de ligandos nitrogenados, uno lineal y alifático como es la 1,3-propanodiamina (tn), y otro aromático como la 2,2'-bipirimidina (bpym). Como resultado, se han obtenido cuatro nuevos compuestos de Cu(II) con los derivados 1,2,4-triazolopirimidínicos 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidina (tp), 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidina (dmtp) y 4,7-dihidro-5-metil-7-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidina (HmtpO): [Cu(tn)₂](ClO₄)₂·2dmtp (**1**), [Cu(mtpO)(tn)₂](ClO₄)(H₂O)_{1/2} (**2**), [Cu(dmtp)₂(bpym)(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O (**3**) y [Cu₂(tp)₂(bpym)₃](ClO₄)₂ (**4**). En dichos compuestos, el ión Cu(II) presenta tres entornos de coordinación diferentes: plano-cuadrado, pirámide de base cuadrada y octaédrico, y, en todos los casos, el derivado triazolopirimidínico actúa en forma monodentada, a excepción del compuesto **1** en donde no existe una interacción directa Cu(II)-dmtp, sino una interacción a larga distancia. Los ligandos auxiliares tn y bpym condicionan la geometría de los complejos aislados, dando lugar en el caso de la bpym a la formación de especies diméricas en las que un ligando bpym actúa como puente tetradentado (véase figura 1). En la actualidad, se está llevando a cabo un estudio de las propiedades magnéticas de estos complejos.

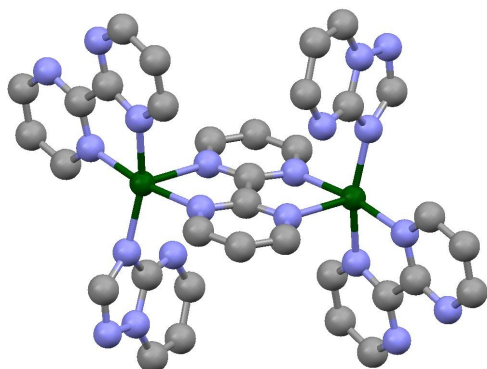


Figura 1.
Estructura cristalina del complejo
[Cu₂(tp)₂(bpym)₃]²⁺ (**4**)

[1] J.M. Salas, M.A. Romero, M.P. Sánchez y M. Quirós, *Coord. Chem. Rev.* 193-195, 1119-1142 (1999).

Síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades físico-químicas de cadenas bimetálicas

M.A. Palacios, A. Rodríguez-Diéguez, J.M Herrera y E. Colacio

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. mpalacios@ugr.es

La síntesis de nuevos materiales magnéticos moleculares basados en la Química de la Coordinación es una importante área de investigación tanto en Química como en Física de materiales [1]. En concreto, el diseño y preparación de compuestos de Coordinación polinucleares con iones metálicos 3d-4f es de gran interés y actualidad, no solo debido a las fascinantes estructuras y topologías que presentan, sino también por sus potenciales aplicaciones en campos tales como magnetismo, catálisis, luminiscencia, sensores moleculares, etc. Entre los materiales magnéticos basados en este tipo de compuesto, hay que destacar los imanes monomoleculares y las cadenas imán, que presentan relajación lenta de la magnetización e histéresis [2].

En este trabajo, mostraremos como el compuesto dinuclear de níquel, $[\text{Ni}_2(\text{mpbp})_3]^{2-}$ (mpbp = 1,3-bis(piridina-2-carboxamida)benceno), en el que los iones Ni^{II} están acoplados ferromagnéticamente gracias a la polarización de espín a través del ligando, se puede utilizar como precursor de nuevos materiales unidimensionales con interesantes propiedades magnéticas al hacerlos reaccionar con otros iones metálicos paramagnéticos, como por ejemplo iones lantánidos.

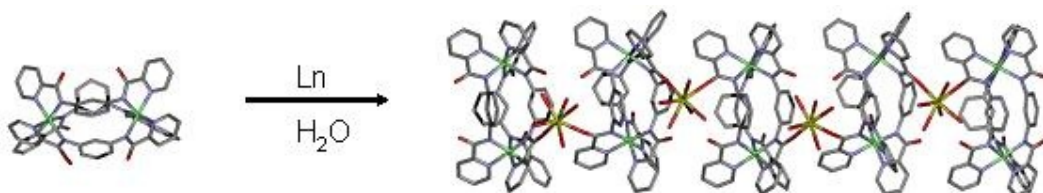


Figura1. Esquema de formación del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{mpbp})_3(\text{Tb})](\text{THF})_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7$.

[1] a) *Magnetism: Molecules to materials*, Vol I-V, **2001-2005** (eds. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim.

[2] a) F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 1602.

Síntesis, caracterización estructural y magnética de compuestos de coordinación con nuevos ligandos azol-carboxilato puente.

José Ruiz, Antonio Rodríguez-Diéguez, Antonio J. Mota y Enrique Colacio

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 18071, Granada. Correo electrónico: jruizsa@ugr.es

La síntesis de polímeros de coordinación supramoleculares es de gran interés debido a sus fascinantes topologías estructurales y a sus interesantes propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas y ópticas. Una de las estrategias más usuales para preparar materiales magnéticos moleculares basados en compuestos de coordinación consiste en ensamblar iones de transición paramagnéticos con ligandos puente apropiados. Muchos ligandos azolatos con grupos carboxílicos muestran una rica variedad de modos de coordinación para la construcción de estos compuestos. Debemos puntualizar que sólo algunos ligandos puente poliatómicos transmiten de forma eficiente el acoplamiento magnético entre los iones metálicos. Por ello, todavía existe un gran interés en la búsqueda de nuevos ligandos puente con múltiples posiciones de coordinación que puedan producir novedosos materiales magnéticos con interesantes estructuras y propiedades magnéticas.

En esta comunicación, y como continuación de los resultados obtenidos recientemente en este campo [1,2] presentamos una serie de polímeros y dímeros de coordinación (figura1), que se han sintetizado con nuevos ligandos carboxilatos que poseen múltiples y posibles posiciones coordinantes generando, de esta forma, compuestos con gran diversidad estructural. Para ello se han llevado a cabo síntesis hidrotermal empleando metales de transición, se han estudiado sus propiedades magnéticas y se han realizado cálculos DFT de la constante de acoplamiento.

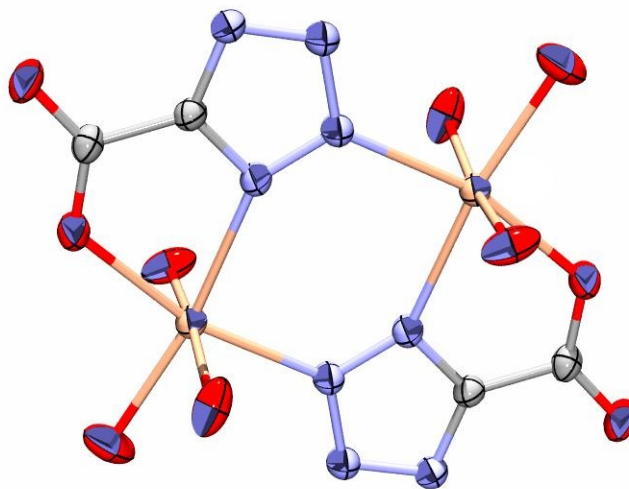


Figura 1. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$.

[1] A. Rodríguez-Diéguez, J. Cano, R. Kivekäs, A. Debdoubi, E. Colacio, *Inorganic Chemistry*, 46, 2503-2510, (2007)

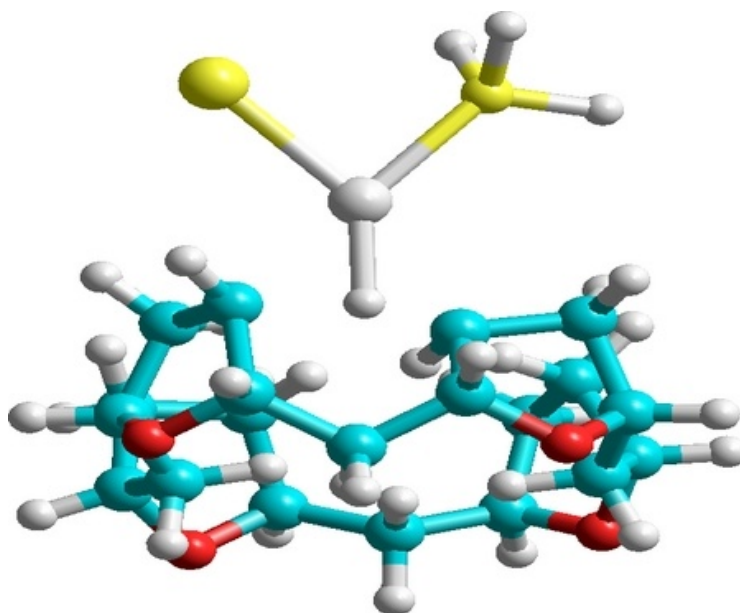
[2] Y.-Y. Liu, *Journal of Coordination Chemistry*, 60, 2597-2605, (2007)

Movimientos de paladio a través del espacio: hacia la creación de máquinas e interruptores moleculares

Antonio J. Mota, Alain Dedieu, Enrique Colacio

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus de Fuentenueva, 18002-Granada. e-mail: mota@ugr.es

Como hemos demostrado recientemente a través de una serie de artículos [1,2], el paladio puede desplazarse dentro de un compuesto orgánico hasta alcanzar posiciones que, en ocasiones, están muy alejadas del centro de reacción inicial, lo que justifica gran parte del comportamiento observado en determinadas reacciones catalizadas por este metal. Este movimiento puede, sin embargo, ser aprovechado para crear 'trabajo' desde un punto de vista termodinámico, llegando a pensar en máquinas e interruptores moleculares. Así por ejemplo, un átomo de paladio sumido en un pozo de potencial (como puede ser un sistema cíclico) puede ser usado como modelo de máquina molecular, mientras que un átomo de paladio que se mueve a lo largo de una cadena modificando las interacciones con un ligando cercano, puede utilizarse como interruptor molecular al originar cambios conformacionales sobre dicho ligando.



[1] Alain Dedieu, Antonio J. Mota, 'Application of the DFT method to the study of intramolecular palladium shifts in aryl and polyaryl complexes' in '*Computational methods in catalysis and material sciences*', Ph. Sautet and R. van Santen Eds., Wiley-VCH, Weinheim **2008 (In press)**

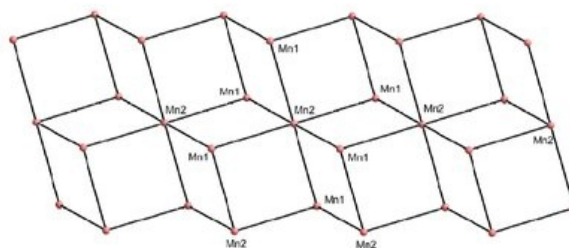
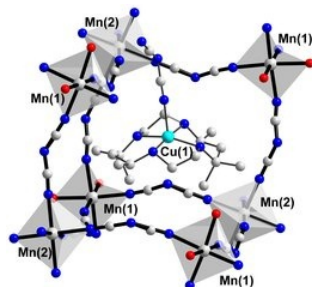
[2] a) Antonio J. Mota, Alain Dedieu, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9669-9678; b) Antonio J. Mota, Alain Dedieu, *Organometallics* **2006**, 25, 3130-3142; c) Antonio J. Mota, Alain Dedieu, Christophe Bour, Jean Suffert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7171-7182.

Redes bimetalicas con estructuras bi- y tridimensionales conteniendo dca como ligando puente y [Cu(*rac*-CTH)]²⁺ actuando como plantilla.

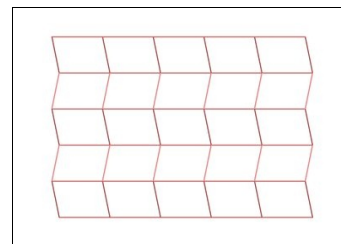
José Suárez-Varela¹, José María Moreno¹, Ikram Ben Maimoun², Francesc Lloret³, Jerzy Mrozinski⁴, Raikko Kivekäs⁵ y Enrique Colacio¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071-Granada, Spain. ²Department of Chemistry, Faculty of Sciences M'hannech, University of Tétouan, Maroc. ³Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular (ICMol), Universitat de Valencia, Polígono la Coma s/n, 46980 Paterna (Valencia), Spain. ⁴Institute of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50383 Wrocław, Poland. ⁵Department of Chemistry, Laboratory of Inorganic Chemistry, P.O. Box 55, FIN-00014, University of Helsinki, Finland.

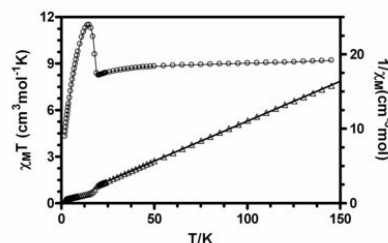
La reacción de [Cu(*rac*-CTH)]²⁺ con dicianamida y una sal de Mn²⁺ o Fe²⁺ condujo a la obtención de tres compuestos bimetalicos extendidos: [Cu(*rac*-CTH)(dca)₂][Mn(μ_{1,5}-dca)₃(H₂O)₂]₂Mn(μ_{1,5}-dca)₃(dca)·6H₂O (**1**), [Mn(μ_{1,5}-dca)₄Cu(*rac*-CTH)] (**2**) y [Cu(*rac*-CTH)(dca)₂][Fe₃(μ_{1,5}-dca)₈(H₂O)₂]₂·3H₂O (**3**). Los dos primeros compuestos se obtuvieron en la misma reacción y ambos presentan una estructura bidimensional (4,4) con significativas diferencias estructurales. En **1** los cationes [Cu(*rac*-CTH)(dca)]⁺ no están coordinados a la red Mn(μ_{1,5}-dca), formada por unidades de pseudo-cubanos heptanucleares Mn(2)₃Mn(1)₄ similar a la estructura del CdI₂ donde el Mn(2) sustituye al Cd y el Mn(1) al I (Fig. 1).



Por su parte el compuesto **2** resulta el producto mayoritario en la reacción. Su estructura está formada por unidades octaédricas equivalentes de MnN₆ donde 5 ligandos dca actúan como puentes en la forma más habitual μ_{1,5}-dca y uno en forma monodentada a través del N_{amida}, que solo ha sido descrito hasta ahora en complejos mononucleares [1]. De los cinco μ_{1,5}-dca uno hace de puente con el catión [Cu(*rac*-CTH)(dca)]⁺ mientras que los cuatro restantes forman la red Mn(μ_{1,5}-dca). Debido a que estos cuatro dca no están en posiciones *trans*, lo que hubiese dado lugar a una capa plano cuadrada (4,4), sino dispuestos en una geometría de silla (C_{2v}) las capas adoptan una conformación plegada con huecos *pseudo*-cuadrados (4,4) (Fig. 2).



La estructura del compuesto **3** consiste en una red 3D formada por tres tipos de átomos de Fe que presentan isomería *fac*: el Fe(1) (FeN₆) se une a tres Fe(2) y tres Fe(3) y éstos a su vez con Fe(1). Este esquema conduciría a la formación de una capa de cubanos similar a la descrita para el compuesto **1**. Puesto que Fe(2) y Fe(3) presentan un cromóforo FeN₅O, los dos dca restantes, en posición *cis*, se encargarían de unir las capas ABA para dar la red tridimensional. Este compuesto presenta una interacción antiferromagnética y un ordenamiento a 19 K debido a "spin canted" (Fig. 3).



[1] S.R. Marshall, C.D. Incarvito, W.W. Shum, A.L. Rheingold, J.S. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 3006 (2008); A. Mohamadou, G.A. van Albada, H. Kooijman, B. Wieczorek, A.L. Spek, J. Reedijk, *New J. Chem.*, 27, 983 (2003); Y. He, H-Z. Kou, R-J. Wang, Y. Li, M. Xiong, *Transition Met. Chem.*, 28, 464 (2003).

Mecanismo de estabilización del tautómero piramidal del ácido H_3PO_2 sobre el clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$: comparación mediante estudios teóricos de la reacción sobre los centros metálicos de Mo y Pd.

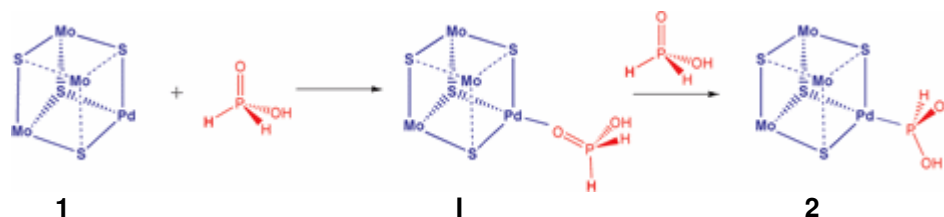
A.G. Algarra,¹ M.G. Basallote,¹ M.J. Fernández-Trujillo,¹ R. Hernández-Molina² y V.S. Safont.³

¹Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Avd. República Saharhui, s/n, Puerto Real, 11510 Cádiz.

²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife. ³Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, P. O. Box 224, 12071 Castelló. Correo electrónico: mariajesus.fernandez@uca.es

La estructura más estable del ácido hipofosforoso H_3PO_2 en estado libre es la de un tetraedro (*tet*), $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$, conteniendo un grupo $\text{P}=\text{O}$. Sin embargo, hace unos años se ha demostrado que cuando esta especie actúa como ligando sobre diversos complejos metálicos [1,2] puede adoptar una geometría piramidal (*pyr*), $\text{HP}(\text{OH})_2$, quedando coordinado al metal a través del átomo de P. Es de esperar que debido a la existencia de un par de electrones libres sobre el fósforo, el ligando *pyr*- H_3PO_2 posea unas propiedades completamente diferentes a las de su forma estable y más parecidas a las de ligandos clásicos como las fosfinas.

La reacción entre el clúster con estructura cuboidal $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (**1**) y *tet*- H_3PO_2 conduce a la formación de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{pyr}-\text{H}_3\text{PO}_2)(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (**2**) según el mecanismo de reacción que aparece en la siguiente figura.[3] La reacción tiene lugar en dos etapas consecutivas: en la primera de ellas se produce la sustitución del H_2O coordinada al átomo de Pd por una molécula de *tet*- H_3PO_2 obteniéndose el intermedio (**I**); posteriormente una molécula de *tet*- H_3PO_2 externa cataliza la isomerización del ligando *tet*- H_3PO_2 ya coordinado, generando el producto **2**.



Se ha comprobado experimentalmente que esta reacción sólo tiene lugar sobre el heterometal Pd. Este hecho nos ha impulsado a llevar a cabo un estudio teórico con el fin de esclarecer las causas de la ausencia de reacción sobre los átomos de Mo. Los resultados teóricos son concordantes con las evidencias experimentales e indican que la barrera de activación para la primera etapa del proceso, es decir la sustitución de agua coordinada, es significativamente menor sobre Pd. Así, dado que esta sustitución posee una barrera de activación relativamente alta sobre Mo, la reacción tiende a continuar sobre el heterometal Pd. Por otra parte, el producto de reacción **2** es mucho más estable que el hipotético derivado sobre Mo, mostrando así que la reacción sobre este último tipo de centros metálicos también está desfavorecida desde un punto de vista termodinámico.

[1] Ejemplo sobre complejo polinuclear: R. Hernández-Molina, I. Kalinina, M. N. Sokolov, M. Clausen, J. González Platas, C. Vicent, R. Llusar, *Dalton Trans.* 5, 550-557 (2007).

[2] Ejemplo sobre complejo mononuclear: D. N. Akbayeva, M. Di Vaira, S. S. Costantini, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Dalton Trans.* 2, 389-395 (2006).

[3] A. G. Algarra, M. B. Basallote, M. J. Fernández-Trujillo, R. Hernández-Molina, V. S. Safont, *Chem. Commun.* 29, 3071-3073 (2007).

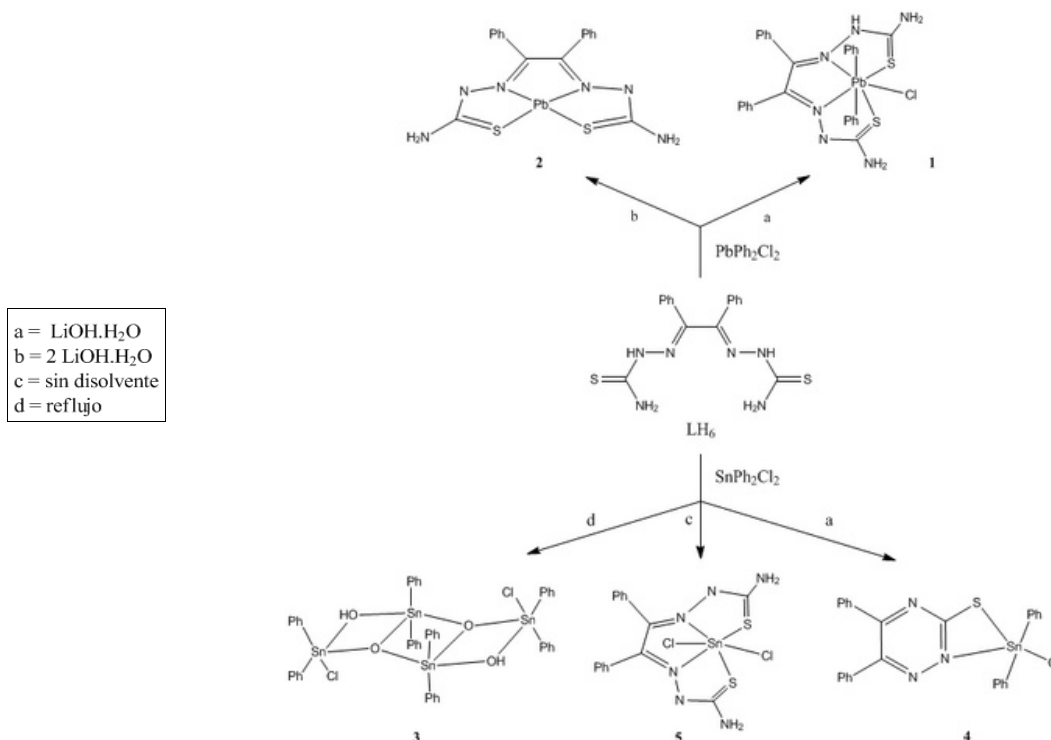
Reactividad de bencil bis(tiosemicarbazona) frente a diclorodifenilestano (IV) y diclorodifenilplomo (IV)

David G. Calatayud¹, Elena López-Torres¹, M^a Antonia Mendiola¹, Jesús R. Procopio²

¹Departamento de Química Inorgánica. ²Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental. Facultad de Ciencias, Avda. Tomás y Valiente n^o 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid. Correo electrónico: antonia.mendiola@uam.es.

La reactividad de bencil bis(tiosemicarbazonas) frente a iones metálicos depende de las condiciones de trabajo y de las preferencias de coordinación, carácter ácido o geometrías de los centros metálicos. Variando ambos parámetros es posible conseguir compuestos de coordinación de diferentes estructuras [1]. Recientemente, hemos extendido nuestro interés a sus reacciones con derivados organometálicos [2].

En esta comunicación se pone de manifiesto la gran dependencia de las condiciones de trabajo y el diferente comportamiento de dos compuestos relacionados frente a un mismo ligando. Las reacciones de la base de Schiff, bencil bis(tiosemicarbazona), LH₆ con MPh₂Cl₂ (M = Pb o Sn) se llevaron a cabo en condiciones similares. Sin embargo, los productos obtenidos presentan características muy diferentes. En particular, con el derivado de plomo se consigue el derivado organometálico (**1**), mientras que esto no es posible con el correspondiente de estaño en ninguna de las condiciones ensayadas. Además en el caso de trabajar en presencia de dos moles de hidróxido de litio, se forma el complejo de plomo (**2**) en el que se ha producido la pérdida de los dos grupos fenilo, así como la formación de PbPh₃Cl. En las reacciones con estaño, se obtiene el organoestannoxano (**3**) o un complejo con el ligando modificado (**5**). Sólo trabajando en ausencia de disolvente es posible conseguir un complejo de bencil bis(tiosemicarbazona) (**5**).



[1] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.* 43, 5222-5230 (2004).

[2] D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chem.* 46, 10434-10443 (2007).

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT (proyecto CT2005-07788/BQU).

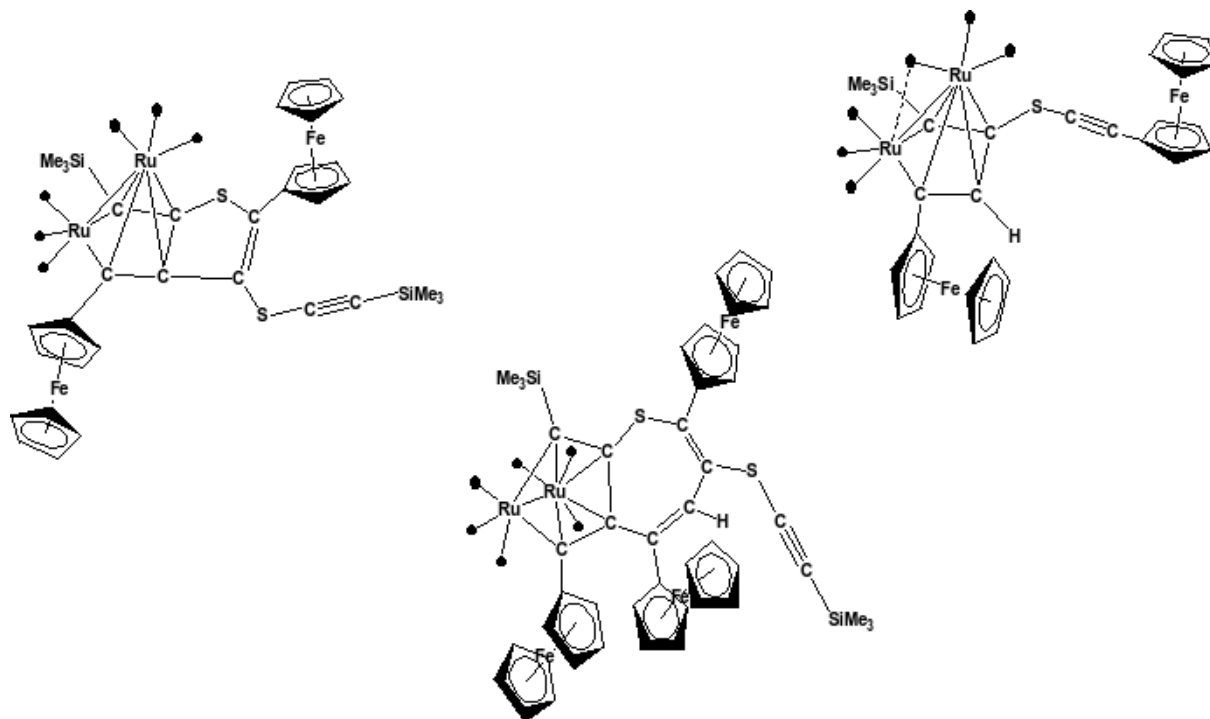
Síntesis y caracterización de rutenoles conteniendo sustituyentes organoazufrados

Esther Delgado, Elisa Hernández y Ángel Nievas

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid. Correo electrónico: esther.delgado@uam.es

El comportamiento de los metales de transición en síntesis orgánica, ha sido y es un tema de investigación que reviste gran interés. Es conocido que los acetilenos en presencia de carbonilos de hierro, generan compuestos dimetálicos con estructuras tipo "ferrol" tales como $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_2\text{Et}_2\text{C}\{\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Ph}\}\text{C}(\text{H})]$ [1] ó $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{C}_4\text{Ph}_4]$ [2]. En algunos casos se ha podido constatar, que actúan como intermedios en la obtención de especies orgánicas. No obstante, si se compara el amplio desarrollo que ha experimentado la química de Ferroles, sus análogos Rutenoles son poco conocidos.

En el esquema se recogen los tipos de compuestos objeto de este estudio. Los nuevos derivados han sido caracterizados por técnicas espectroscópicas y analíticas. Adicionalmente, sus estructuras cristalinas han sido confirmadas mediante estudios de difracción de rayos X.



Agradecemos a la Comunidad de Madrid (S-0505/PPQ/0328) por la ayuda económica para el desarrollo de esta investigación.

[1] R. Calderon, H. Vahrenkamp. *J. Organomet. Chem.* 555, 2113, (1998).

[2] C. Alvarez-Toledano, A. Rodriguez-Jimenez, M. Moya-Cabrera, E.I. Klimova, N. Rosas-Espinosa, N. G. Penieres-Carrillo. *J. Organomet. Chem.* 613, 132, (2000).

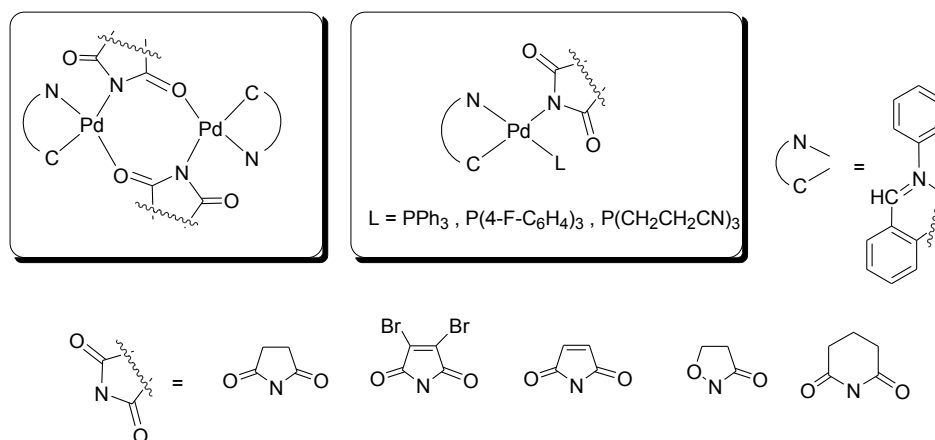
Síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica en la reacción de Suzuki de compuestos ortometalados de Pd(II) con ligandos imidato.

José Luis Serrano¹, Luis García¹, José Pérez¹, Eduardo Pérez¹, Gregorio Sánchez², Joaquín García², Gregorio López², Ian J.S. Fairlamb³.

¹ Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena. ² Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071 Murcia. ³ Department of Chemistry, University of York, Heslington, York, YO10 5DD, Reino Unido. Correo electrónico: jose.serrano@upct.es

Durante los últimos años han tenido lugar grandes avances en el desarrollo de procesos de formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo catalizados por paladio, y, en concreto, reacciones de acoplamiento como las de Stille y Suzuki-Miyaura se han utilizado como banco de pruebas para el desarrollo de nuevos catalizadores activos en condiciones suaves [1]. Entre los nuevos catalizadores o precatalizadores eficaces para reacciones de acoplamiento destacan los complejos ciclometalados de paladio(II) [2]. Dentro de este campo, nuestro grupo ha sido pionero en la utilización de ligandos auxiliares de tipo imidato, bien como monodentados N-dadores o como bidentados en un modo de coordinación puente N-C-O-, y en la exploración de las propiedades catalíticas de estos complejos [3]. Estudios posteriores han demostrado la actividad de imidato-complejos en otras reacciones de acoplamiento cruzado [4-6].

En esta comunicación presentamos la síntesis de nuevos complejos dinucleares con el esqueleto ortometalado N-bencilidenanilina y algunos ligandos imidato no estudiados previamente, y la reactividad de los precursores así obtenidos frente a ligandos de tipo fosfina. Los nuevos complejos se han caracterizado por técnicas analíticas y espectroscópicas y se ha conseguido la determinación de las estructuras cristalinas de algunos de ellos.



Los derivados mononucleares se han mostrado como catalizadores/precatalizadores activos en reacciones de acoplamiento cruzado entre bromuros de arilo y ácido fenil borónico. En estas reacciones se pudo constatar una clara dependencia de las conversiones con el tipo de ligando imidato, sugiriendo un papel relevante para estos ligandos pseudohaluro en el ciclo catalítico.

[1] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 4176 (2002).

[2] a) R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, 1787 (2003). b) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer *Chem. Rev.*, 105, 2527 (2005).

[3] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, G. Sánchez, G. López, J. L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, *Dalton Trans.*, 3970 (2004).

[4] J. L. Serrano, I. J. S. Fairlamb, G. Sánchez, L. García, J. Pérez, J. Vives, G. López, C. M. Crawforth, R. J. K. Taylor, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2706 (2004).

[5] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, C. M. Crawforth, R. J. K. Taylor, J. L. Serrano, G. Sanchez, *Adv. Synth. Catal.*, 348, 405 (2006).

[6] I. J. S. Fairlamb, R. J. K. Taylor, J. L. Serrano, G. Sanchez, *New. J. Chem.*, 30, 1695 (2006).

Pseudopolimorfismo en $[(C^AN)Pd(\mu\text{-pz})_2]$ ($C^AN = 2\text{-}(2\text{-piridil})\text{fenil}$, $\text{pz} = \text{pirazol-1-il}$)

J. Pérez,¹ J.L. Serrano,¹ J.M. Galiana,¹ M. Insausti² y A.T. Aguayo.³

¹ Dpto de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica. Área de Química Inorgánica, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena (Murcia). ² Dpto Química Inorgánica. UPV/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao. ³ Dpto Ingeniería Química. UPV/EHU, Apdo. 644, 48940 Leioa. Correo electrónico: jose.pperez@upct.es

Polimorfismo y pseudopolimorfismo en complejos de coordinación y organometálicos son propiedades relativamente inexploradas. [1,2] En este sentido, cuando se trata una disolución del precursor $[(\text{phpy})Pd(\mu\text{-OOCMe})_2]$ en acetona con una disolución conteniendo la cantidad estequiométrica de pirazol en el mismo disolvente se obtiene el complejo $[(\text{phpy})Pd(\mu\text{-pz})_2]$ (**1**); sin embargo cuando la reacción se lleva a cabo en diclorometano el producto que se obtiene es $[(\text{phpy})Pd(\mu\text{-pz})_2] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**).

La estructura cristalina de ambos compuestos ha sido elucidada mediante difracción de rayos X de polvo usando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha_1$. La figura 1 muestra el diagrama de difracción para el compuesto (**1**), este complejo cristaliza con una celda triclínica: $a = 12.2560(5)$, $b = 12.4659(5)$, $c = 18.0885(7)$ Å, $\alpha = 81.546(2)$, $\beta = 83.544(2)$, $\gamma = 65.502(2)^\circ$, $P-1$, $Z = 4$.

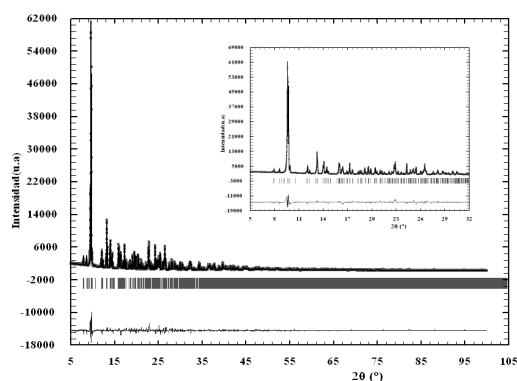


Figura 1. Diagrama de difracción de Rayos X de $[(\text{phpy})Pd(\mu\text{-pz})_2]$

El complejo (**2**) cristaliza con una celda monoclinica: $a = 19.875(2)$, $b = 11.658(1)$, $c = 23.482(2)$ Å, $\beta = 102.654(4)^\circ$, $P 2_1/c$, $Z = 8$. La presencia de CH_2Cl_2 y la estequiometría del solvato fue confirmada mediante Termogravimetría-Espectrometría de masas (Fig. 2) y análisis elemental.

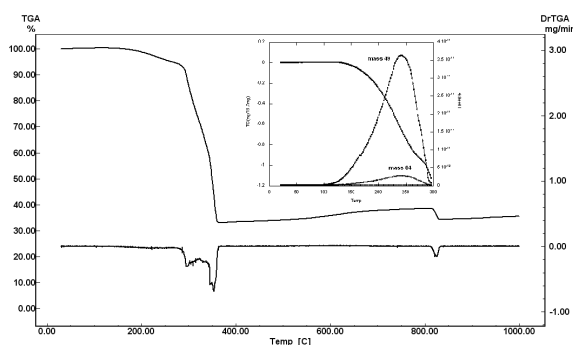


Figura 2. Curvas TG/MS de $[(\text{phpy})Pd(\mu\text{-pz})_2] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

[1] D. Braga, S.L. Giuffreda, F. Grepioni, L. Maini, M. Polito, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1267-1285.

[2] D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 229-238

Aplicación del Método de Clasificación en el estudio de complejos metálicos con anillos de ocho miembros.

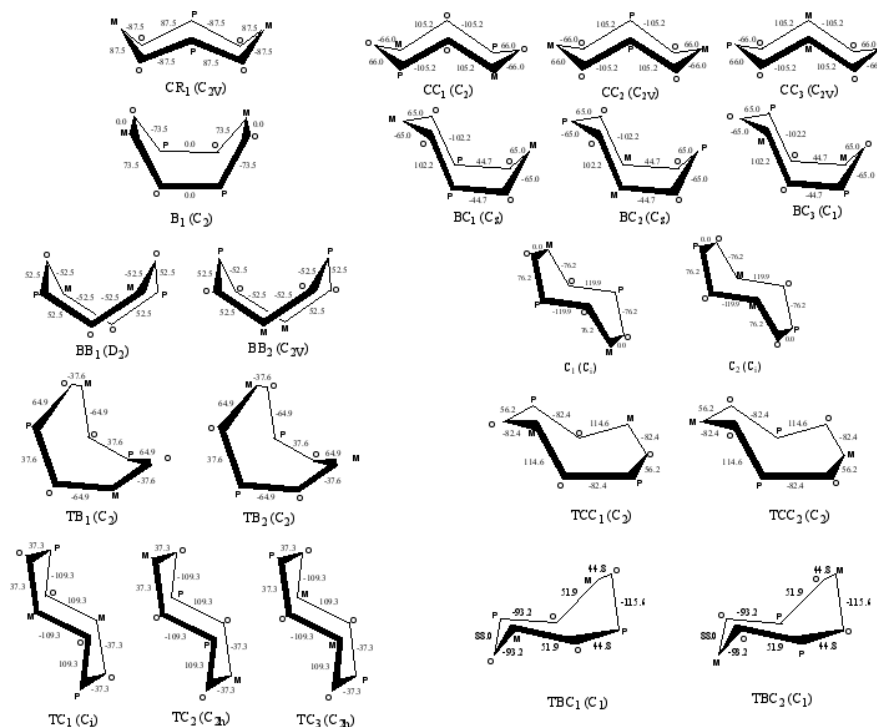
Luis García, Ramón Carrascosa, José Luis Serrano, José Pérez y Eduardo Pérez.

Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica. Universidad Politécnica de Cartagena, Campus Muralla del Mar, 30202, Cartagena. Correo electrónico: luis.gonzalez@upct.es

El análisis conformacional de complejos orgánicos y metálicos es un área de investigación muy activa y la Cambridge Structural Database, CSD, una poderosa herramienta en esta clase de estudios. A pesar de la enorme cantidad de datos estructurales disponibles existe todavía un gran desconocimiento de los factores que determinan la estructura molecular de un determinado compuesto.

El denominado "Método de Clasificación" [1], desarrollado en el Área de Química Inorgánica de la Universidad Politécnica de Cartagena, permite asignar unos valores de probabilidad a cada uno de los fragmentos de un compuesto en función de las conformaciones *tipo* de un anillo de n miembros. En el caso de $n = 8$, serán las diez conformaciones teóricas del ciclooctano [2].

Las preferencias conformacionales en complejos doble puente de fosfatos y fosfinatos [3] juegan un importante papel en sus propiedades magnéticas o como modelos biológicos. En esta comunicación aplicamos el "Método de Clasificación" a compuestos que contienen el anillo M-S-P-S-M-S-P-S y comparamos los resultados con estudios previos realizados para anillos del tipo M-O-P-O-M-O-P-O [4] a partir de la expansión de las conformaciones canónicas del ciclooctano que se muestra en la figura:



Finalmente, se estudian las conformaciones, algunas de ellas planas, de los anillos de ocho miembros de metales del grupo 10 con el fragmento N-C-O en disposición cabeza-cola.

[1] J. Pérez, K. Nolsøe, M. Kessler, L. García, E. Pérez and J.L. Serrano. *Acta Cryst.*, **B61**, 585-594 (2005).

[2] J. B. Hendrikson. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7047-7061 (1967).

[3] M. D. Santana, G. García, A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama and T. Rojo. *Chem. Eur. J.* **10** (7), 1738-1746 (2004).

[4] J. Pérez, L. García, R. Carrascosa, E. Pérez and J. L. Serrano. *Polyhedron*, en prensa (2008).

Formas de las estructuras con nueve átomos metálicos

Antonio Ruiz-Martínez, Santiago Álvarez

Departamento de Química Inorgánica e Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, España.

El objetivo de esta presentación es estudiar y explicar la rica estereoquímica de clústeres y estructuras supramoleculares de nueve átomos metálicos utilizando las medidas continuas de forma (CShM) [1], junto con las herramientas derivadas desarrolladas en nuestro grupo recientemente, tales como los mapas de forma y los caminos de mínima distorsión [2]. Aquí aplicamos estas herramientas sobre estructuras moleculares y clústeres con nueve metales de transición o lantánidos, definiendo en primer lugar un conjunto de poliedros ideales y estudiando después las preferencias estereoquímicas de las diferentes familias de compuestos. Una de las familias estudiadas es la formada por compuestos preparados con ligandos diseñados para formar retículas 3 x 3 las cuales aparecen como retículas cuadradas o hexagonales, pero desviaciones de estas dos formas ideales corresponden a retículas regulares con diferentes ángulos de plano o a caminos de distorsión en los que la retícula pierde su planaridad (Figura).

Este trabajo complementa el estudio llevado a cabo para compuestos de coordinación nueve [3] y las diferentes preferencias estereoquímicas de estas dos familias serán comparadas.



Figura. Diferentes conformaciones de las diseñadas retículas 3 x 3.

[1] S. Alvarez et al., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693-1708

[2] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755-1763.

[3] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 1291-1303.

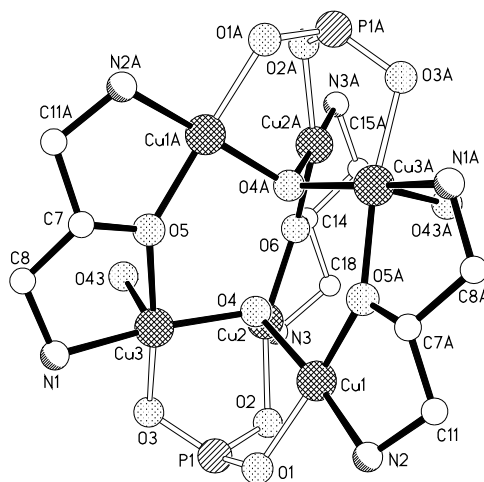
Compuestos de coordinación derivados de Cu(II) y R-fosfonatos preparados en disolución acuosa.

Saskia Speed,¹ Mercè Font-Bardía,² Franz A. Mautner³ y Ramón Vicente¹.

¹Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, c. Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain. ²Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, s/n, 08028-Barcelona, Spain. ³Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Austria. Correo electrónico: saskia.speed@qi.ub.es

Los aniones R-fosfonato generan habitualmente, en combinación con metales de transición, compuestos polinucleares de elevada dimensionalidad. Normalmente estos compuestos son insolubles en los disolventes habituales como el agua y el etanol, entre otros. Para obtener cristales adecuados para su determinación estructural debe recurrirse a síntesis de tipo solvato-termal.

En esta comunicación presentamos nuevos compuestos derivados de R-fosfonatos preparados en disolución acuosa añadiendo a la disolución de R-fosfónico y sal metálica otros ligandos como bis(dimetilamino)-2-propanol (Hbdmap) y pirazol. Entre otros, hemos preparado el compuesto hexanuclear $[(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2\text{Cu}_6(\mu_3\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-O})_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ **1** y el mononuclear $[\text{Cu}(\text{pirazol})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2]$ **2**. En la figura se presenta el compuesto **1** sin los grupos fenilo y sin el anión nitrato. El compuesto consiste en tres unidades $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{3+}$ unidas mediante dos grupos fenilfosfonato y dos grupos μ_3 -oxo. Las medidas de comportamiento magnético de **1** indican un fuerte acoplamiento antiferromagnético.



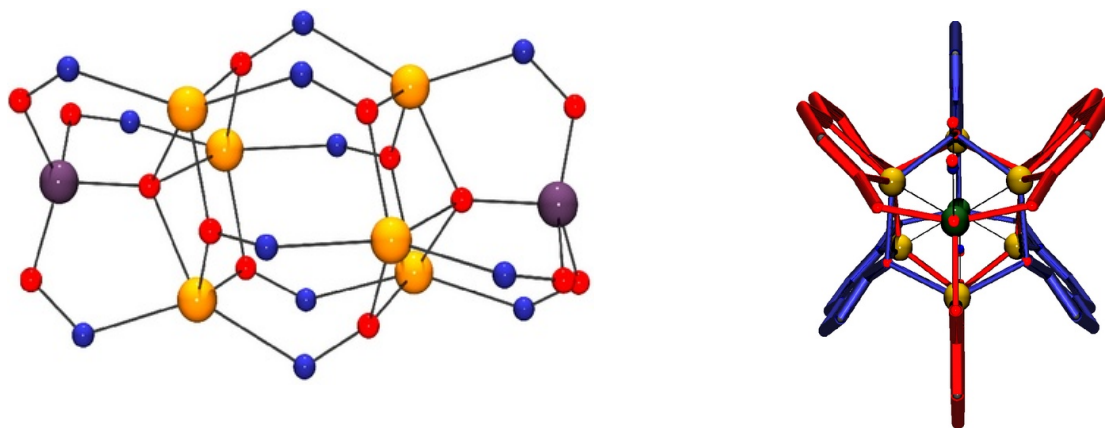
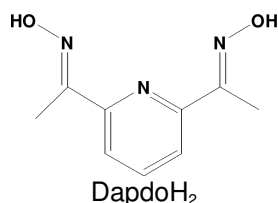
Complejos polinucleares de manganeso II y III derivados de ligandos 2,6-piridildioximato. Estudio magnético.

B. Cordero¹, A. Escuer¹, M. Font-Bardia², T. Calvet²

¹Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí Franques 1-11, 08028 Barcelona. Correo electrónico: beatriz.cordero@gmail.com. ²Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona, Martí Franques s/n, 08028-Barcelona.

Los ligandos 2-piridiloximato se han utilizado ampliamente en Química de Coordinación durante los últimos años debido a su gran capacidad de generar sistemas polinucleares de dimensionalidad y topología muy variada [1]. En cambio, la reactividad de ligandos del tipo 2,6-piridildioximato (en este trabajo DapdoH₂) con cationes metálicas de transición, se mantiene prácticamente inexplorada. Estos ligandos se pueden encontrar en su forma neutra, o en las formas mono- o di- desprotonadas que favorecen la formación de especies de alta nuclearidad.

Reacción de sales de Mn²⁺ con el ligando dapdoH₂ en medio básico han permitido caracterizar sistemas de Mn²⁺ con formula general [Mn₃(R-COO)₆(dapdoH₂)₂]₂ (R = H, Me, Ph), o bien, en función de los aniones de partida y el medio de reacción empleado, sistemas de valencia mixta hexanucleares Mn^{II}₂/Mn^{III}₄ [Mn₆O₂(MeO)₂(dapdo)₂]₂(dapdoH)₄(NO₃)₂ y sistemas octanucleares Mn^{II}₆/Mn^{III}₂ con formula [Mn^{II}₆Mn^{III}₂(O)₂(dapdo)₆(NO₃)₂]. Las medidas de susceptibilidad magnética muestran una respuesta ferrimagnética con niveles fundamentales de spin de hasta S = 5.



[1] C.J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron* 2006, 25, 134-194.

Caracterización y estudio electroquímico (en baterías de litio) de capas delgadas de Si y Si/C obtenidas por PLD.

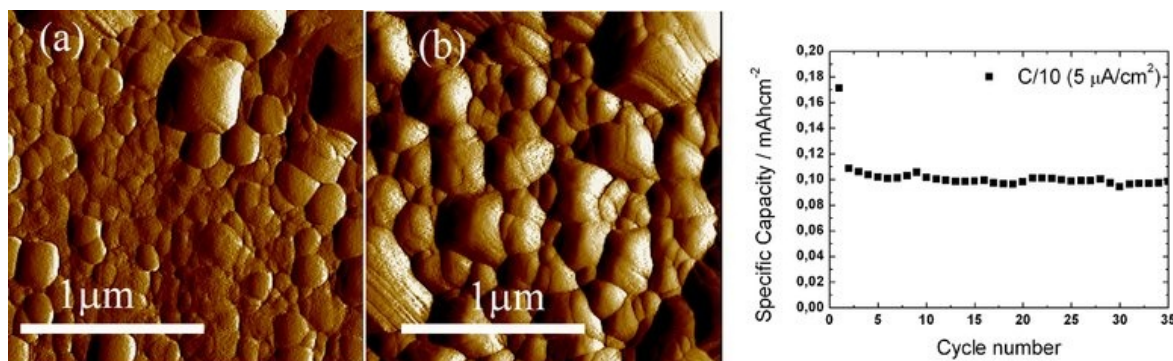
Juan Luis Gómez Cámer, Julián Morales y Luis Sánchez

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 – Córdoba. Correo electrónico: jq1mopaj@uco.es

Las nuevas prestaciones tecnológicas de los equipos electrónicos de consumo portátiles (teléfonos, ordenadores, cámaras digitales, ipods, etc) dependen en gran manera de la autonomía energética de los mismos. En este sentido, el sistema Li-ion es la batería más utilizada en estas aplicaciones en virtud a sus extraordinarias prestaciones energéticas. En las baterías comerciales modernas, el material activo usado principalmente como electrodo negativo es el grafito. La densidad energética se encuentra limitada por la capacidad específica teórica que proporciona este electrodo, $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.

En los últimos años se ha intensificado la búsqueda de sistemas alternativos al carbón con el objetivo de incrementar las prestaciones energéticas de la batería Li-ion. En este sentido, cabe destacar el desarrollo de nuevos electrodos negativos basados en el silicio. Este elemento, al igual que otros metales (vg. Sn ó Sb), puede reaccionar electroquímicamente con litio y formar aleaciones metálicas. Esta reacción, bastante reversible, destaca porque el número de iones litio que reaccionan por átomo de silicio es muy superior al que participa en la reacción de intercalación que ocurre en el grafito (3.8 vs. 1), por lo que el electrodo puede suministrar valores de capacidad muy superiores ($< 3500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) Sin embargo, en la formación reversible de aleaciones Li_xSi se originan grandes cambios de volumen en las partículas, lo que conduce a un rápido deterioro del electrodo. Para evitar este inconveniente, se han propuesto varias alternativas como son: la reducción del tamaño de partícula, la preparación de composites o el empleo de láminas delgadas [1].

Esta comunicación presenta la caracterización y estudio electroquímico de capas delgadas de Si y Si/C preparadas por la técnica de deposición por pulso de láser (PLD). Como precursores se utilizaron silicio nanométrico y carbono grafitizado MCMB, y los depósitos se prepararon a temperaturas de sustrato comprendidas en el rango de $400 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$. La morfología y composición química de los depósitos se caracterizó mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia electrónica de rayos X (XPS). Tanto la temperatura como la presencia de carbono en la muestras influyeron en el tamaño de partícula así como en la relación superficial Si/SiO_x. Las medidas electroquímicas se realizaron en celdas de configuración Li/(EC:DEC = 1:1 w/w, 1 M LiPF₆)/depósito de silicio. Los electrodos mostraron buena reversibilidad electroquímica y altos valores de capacidad específica ($0.1 \text{ mAh}/\text{cm}^2 \sim 2000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$).



Imágenes AFM de los depósitos de Si preparados a (a) 400°C y (b) a 700°C . (c) Capacidad específica del electrodo de Si preparado a 600°C en función del número de ciclos.

[1] H. Li y col., *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 547 (1999); J.L. Gómez Cámer y col., *Electrochem. Solid State Lett.* 11, A101 (2008).

ÍNDICE DE AUTORES

Abellán, Patricia	Pos-025	Bermejo Patiño, Manuel R.	Conf-3 , Oral-02 , Pos-055 , Pos-056 , Pos-059
Abram, Ulrich	Pos-006		Pos-060 , Pos-062 , Pos-063 , Pos-064 , Pos-065
Aguado, R.	Pos-034	Bernal, S.	Conf-4
Aguayo, A. T.	Pos-103	Berrocal Torres, Teresa.	Pos-019
Aguilà Avilés, David	Oral-07	Bianchi, Antonio	Conf-7 , Pos-016
Agustí, Gloria	Conf-1	Blanco, G.	Conf-4
Alarcón, Javier	Oral-15	Blanco, J.A.	Pos-083 , Pos-084
Alarcón Payer, Carolina	Pos-040 , Pos-041	Blanco Alonso, Óscar	Pos-029
Alario Franco, Miguel	Pos-029	Blanco Gutiérrez, Verónica	Oral-05
Albelda, M. Teresa	Oral-15	Boissière, Cedric	Pos-026
Albertí Aguiló, Francisca M.	Pos-002 , Pos-003	Borrás Tortonda, Joaquín	Pos-066 , Pos-068 , Pos-069 , Pos-070
Alcaraz, Luis A.	Pos-073	Boutaleb Charki, S.	Pos-072
Aldrey Villar, Anxela	Pos-052	Brandi Blanco, María del Pilar	Pos-039 , Pos-046
Algarra, Andrés G.	Oral-23 , Pos-099	Brnzei, Daniela	Plen-2
Alonso, J.A.	Oral-03	Bruque, Sebastián	Pos-028
Álvarez, Santiago	Pos-105	Caballero Amores, Álvaro	Oral-20
Álvarez Serrano, Inmaculada	Pos-077 , Pos-078	Caballero Hernández, Ana Belén	Pos-094
Alzuet Piña, Gloria	Pos-066 , Pos-069	Cabedo, Nuria	Pos-068 , Pos-070
Amador Elizondo, Ulises	Oral-04 , Pos-076	Cabeza, Aurelio	Pos-028
Amo Ochoa, P.	Oral-25	Calatayud, David G.	Pos-100
Aranda, Miguel A. G.	Oral-22 , Pos-028	Callejo Piedra, Lorena M ^a	Pos-085
Arillo Aranda, María Ángeles	Pos-077 , Pos-078	Calvet, T.	Pos-107
Arnáiz García, Francisco Javier	Pos-034	Calvino Gámez, José Juan	Conf-4 , Oral-11 , Pos-015 , Pos-016 , Pos-017
Aromí, Guillem	Oral-07	Campo Santillana, José Antonio	Pos-032 , Pos-033
Arrebola, José C.	Oral-20	Cano Esquivel, Mercedes	Pos-032 , Pos-033
Arriortúa Marcaida, María Isabel	Pos-019 , Pos-020 , Pos-022	Carbajo Moreno, M ^a C.	Pos-079
Aullón, Gabriel	Pos-037	Carballo Rial, Rosa	Pos-004 , Pos-005 , Pos-006
Azcondo Sánchez, María Teresa	Oral-04 , Pos-076	Carranza, M. Pilar	Oral-18 , Pos-010
Badenes, José Antonio	Pos-074 , Pos-075	Carrascosa, Ramón	Pos-104
Barandika Argoitia, Gotzone	Pos-080 , Pos-081	Carrillo Gómez, Adela Isabel	Oral-12
Barbazán, Paula	Pos-006	Carrión Núñez de Arenas, M. Carmen	Oral-18
Barceló Oliver, Miquel	Pos-002 , Pos-003	Casas, José S.	Pos-053 , Pos-054
Barea Martínez, Elisa	Pos-089 , Pos-090 , Pos-091	Castañó, M ^a Victoria	Pos-054
Barquín Muga, Montserrat	Pos-088	Castellano, Eduardo E.	Pos-053
Barrios, Leoní A.	Oral-07	Castillo García, Óscar	Oral-25 , Pos-047 , Pos-048 , Pos-049
Basallote, Manuel G.	Oral-23 , Pos-099	Castillo González, Carmen E.	Oral-23
Bastida de la Calle, Rufina	Pos-052	Castiñeiras Campos, Alfonso	Pos-005 , Pos-007 , Pos-008 , Pos-009
Bautista, Delia	Pos-011 , Pos-012		Pos-038 , Pos-039 , Pos-040 , Pos-041
Bazán, B.	Pos-019		Pos-042 , Pos-043 , Pos-044 , Pos-045
Ben Maimoun, Ikram	Pos-098		Pos-046 , Pos-066 , Pos-068 , Pos-070
Beobide, Garikoitz	Pos-047	Castro, Margarida	Pos-036

Castro García, S.	Pos-023 , Pos-024	Domingo García, María	Pos-082
Catala, Laure	Plen-2	Domínguez Martín, Alicia	Pos-041
Cauqui, M.A.	Conf-4	Domínguez Vera, José M.	Oral-11 , Pos-015 , Pos-017 , Pos-018
Cavaco, Isabel	Pos-036	Donaire González, Antonio	Pos-073
Ceolín, Marcelo	Pos-015 , Pos-017	Durán Carril, María L.	Pos-036
Cepeda Ruiz, Javier	Pos-047 , Pos-048 , Pos-049	Ellena, Javier	Pos-053
Choquesillo Lazarte, Duane	Pos-038 , Pos-039 , Pos-040 , Pos-041 , Pos-042 Pos-043 , Pos-044 , Pos-045 , Pos-046	Escartí, Francisco	Oral-15
Ciudad, Carlos	Pos-035	Escribano, J.	Pos-034
Clares, M. Paz	Oral-15 , Oral-23	Escribano, Purificación	Conf-5
Clemente, M.	Pos-017	Escribano Aranda, Esther	Pos-036
Climent, E.	Pos-030 , Pos-031	Escrivà, Emilio	Pos-067
Cocera, Nerea	Pos-088	Escuer, A.	Pos-107
Colacio Rodríguez, Enrique	Oral-01 , Oral-08 , Pos-095 Pos-096 , Pos-097 , Pos-098	Fairlamb, Ian J.S.	Pos-102
Cols Coll, Neus	Pos-073	Faneca, Henrique	Pos-036
Combarizza, Aldo F.	Oral-17	Fernández, H.	Pos-031
Corbella, Montserrat	Pos-037	Fernández, M. Isabel	Pos-060 , Pos-061
Cordero Crespo, Beatriz	Pos-107	Fernández Alfonso, Belén	Pos-083 , Pos-084
Cordoncillo, Eloísa	Conf-5	Fernández Castillo, J.	Pos-079
Correcher, V.	Pos-079	Fernández Díaz, M.T.	Pos-084
Cortés Montero, Roberto	Pos-085	Fernández Fernández, Beatriz	Pos-060
Corti, Maurizio	Pos-018	Fernández Gómez, Manuel	Pos-001
Costa Pessoa, João	Pos-036	Fernández Hermida, Nuria	Pos-004
Couce, M ^a D.	Pos-054	Fernández Liencres, M ^a Paz	Pos-001
Covelo Rodríguez, Berta	Pos-004 , Pos-005 , Pos-006	Fernández López, Eloísa	Pos-082
Cuberos, A. J. M.	Oral-22	Fernández López, María Belén	Oral-11 , Pos-016 , Pos-017
Cuervo Rodríguez, M. R.	Pos-079	Fernández Martínez, Francisco	Pos-030
Cuesta, Rafael	Oral-11 , Pos-016 , Pos-017	Fernández Tobar, Paula	Pos-033
Cutillas Aulló, Natalia	Pos-011 , Pos-012 , Pos-014	Fernández-Trujillo Rey, María Jesús	Pos-099
D'Alfonso, Giuseppe	Pos-090	Ferrer, Armando	Oral-23
de la Hoz, Antonio	Oral-18	Ferrer Llusar, Sacramento	Pos-068 , Pos-070
de la Torre, A. G.	Oral-22	Fidalgo Mayo, M ^a Luz	Pos-085
de Pedro, I.	Pos-022	Fiol, Juan J.	Pos-002 , Pos-003
Dedieu, Alain	Pos-097	Fondo Busto, Matilde	Pos-055 , Pos-056 , Pos-057 , Pos-058
Delgado, E.	Pos-027	Font-Bardía, Mercè	Pos-106 , Pos-107
Delgado, Esther	Pos-101	Frías, Juan Carlos	Oral-15
Delgado, J.J.	Conf-4	Fuentes, E.	Pos-080 , Pos-081
Delgado Pinar, Estefanía	Oral-15	Fuentes Cobas, Luis	Oral-09
Díaz, J. G.	Pos-072	Fuertes, Amparo	Pos-026
Díez, V.	Pos-034	Galiana, J. M.	Pos-103
Dobado Jiménez, José A.	Oral-24	Galindo, R.	Pos-074
		Galindo Cuesta, Miguel A.	Pos-091 , Pos-092

Gallardo Amores, J. M.	Pos-031	González Noya, Ana María	Conf-3 , Pos-059 , Pos-061 , Pos-062 , Pos-063
Galli, Simona	Oral-16 , Pos-089	González Pérez, Josefa María	Pos-038 , Pos-039 , Pos-040 , Pos-041 , Pos-042 Pos-043 , Pos-044 , Pos-045 , Pos-046
Gálvez Rodríguez, Natividad	Oral-11 , Pos-015 , Pos-016 , Pos-017 , Pos-018	González Prieto, R.	Oral-25
García, J. Arturo	Pos-050	Grosso, David	Pos-026
García, J.R.	Pos-083 , Pos-084	Guijarro, A.	Oral-25
García, Joaquín	Pos-010 , Pos-013 , Pos-102	Gutiérrez, Joffre	Pos-025
García, M. Helena	Pos-035	Gutiérrez-Zorrilla López, Juan Manuel	Pos-086
García, N.	Pos-034	Hannon, Michael J.	Pos-014
García Alvarado, F.	Oral-04 , Pos-076	Heras Castelló, José Vicente	Pos-032 , Pos-033
García Couceiro, U.	Oral-25	Hernán, Lourdes	Oral-20
García Deibe, Ana M.	Pos-055 , Pos-056 , Pos-057 , Pos-058	Hernández, Elisa	Pos-101
García Giménez, José Luis	Pos-069	Hernández, J.	Pos-030
García González, Luis	Pos-013 , Pos-102 , Pos-104	Hernández, J.C.	Conf-4
García Granda, S.	Pos-084	Hernández Gil, Javier	Pos-068 , Pos-070
García Guaderrama, Marco	Pos-029	Hernández Molina, R.	Pos-099
García Hernández, M.	Oral-03	Herrera Martínez, Juan Manuel	Oral-01 , Pos-095
García Lozano, Julia	Pos-067	Houlton, Andrew	Plen-1 , Pos-091 , Pos-092
García Martínez, Emilia	Pos-004	Huertas Rosales, Óscar	Pos-072
García Martínez, J.	Oral-12	Hueso Ureña, Francisco	Pos-001
García Raso, Ángel	Pos-002 , Pos-003	Hungría, Ana Belén	Conf-4 , Oral-11 , Pos-016
García Santos, Isabel	Pos-008 , Pos-009	Igartua, A.	Pos-080 , Pos-081
García Tasende, María S.	Pos-053	Iglesias, M.	Pos-019
García-España Monsonís, Enrique	Oral-15 , Oral-23	Illán Cabeza, Nuria A.	Pos-001
Gargori, C.	Pos-074	Insausti, M.	Pos-021 , Pos-103
Garitaonandia, J.S.	Pos-021	Isasi Marín, Josefa	Oral-14 , Pos-079
Gaspar, Ana B.	Conf-1	Jalón Sotés, Félix A.	Oral-18 , Pos-010
Gàzquez, Jaume	Pos-025	Jiménez Aparicio, R.	Oral-25
Gil de Muro, I.	Pos-021	Jiménez García, Hermas R.	Pos-071
Gloter, Alexandre	Plen-2	Jiménez Johansen, Cristina	Pos-043
Goikolea Núñez, Eider	Pos-021	Jiménez Pulido, Sonia B.	Pos-001
Gómez, Cristina	Pos-050	Jorge Sobrido, Ana Belén	Pos-026
Gómez, Diego	Oral-17	Julián, Beatriz	Conf-5
Gómez Aguirre, C.	Pos-023	Julián, Jesús V.	Oral-17
Gómez Camer, Juan Luis	Pos-108	Kivekäs, Raikko	Pos-098
Gómez Fórneas, Esther	Pos-061	Klanke, Julia	Pos-037
Gómez Herrero, J.	Oral-25	Lago, Ana Belén	Pos-004
Gómez Piedrafita, Verónica	Pos-037	Lappalainen, R.	Pos-080 , Pos-081
González Álvarez, Marta	Pos-066 , Pos-069	Larrinaga, Liher	Pos-088
González Calbet, José María	Conf-6	Lascialfari, Alessandro	Pos-018
González Duarte, Pilar	Pos-073	Lederman, D.	Pos-027
González Garmendia, María J.	Pos-087 , Pos-088	León, C.	Oral-14

Lezama Diago, Luis	Pos-021 , Pos-085 , Pos-086	Matilla Hernández, Antonio	Pos-042 , Pos-043
Linares, N.	Oral-12	Mautner, Franz A.	Pos-106
Linares Ordóñez, Fátima	Pos-091	Mayoral Muñoz, M. José	Pos-032
Liu González, Malva	Pos-069	Melchor, S.	Oral-24
Llinares, José M.	Oral-23	Méndez Liñan, Laura	Pos-082 , Pos-089
Llordés Gil, Anna	Pos-025	Mendiola Martín, María Antonia	Oral-06 , Pos-100
Lloret, Francesc	Pos-098	Mereiter, Kurt	Oral-18
Llusar Vicent, Mario	Pos-075	Merlini, M.	Oral-22
Lodeiro Espiño, Carlos	Pos-032 , Pos-052	Mesa, José L.	Pos-019 , Pos-020
Longoni, S.S.	Pos-072	Mestres Vila, Lourdes	Oral-10 , Pos-027
López García, María Luisa	Pos-077 , Pos-078	Miguel, P. J. S.	Oral-25
López Garzón, Francisco Javier	Pos-082 , Pos-089	Mira, J.	Pos-023
López Gresa, María Pilar	Pos-068 , Pos-070	Miranda, Carlos	Oral-15
López Haro, Miguel	Conf-4 , Pos-015 , Pos-017	Molina Arjona, J. A.	Pos-079
López López, Gregorio	Pos-011 , Pos-012 , Pos-013 , Pos-014 , Pos-102	Molins, Elies	Pos-002 , Pos-003
López Torres, Elena	Oral-06 , Pos-100	Monrós Tomás, Guillermo	Pos-074 , Pos-075
Luque, Antonio	Oral-25 , Pos-047 , Pos-048 , Pos-049	Montaña, Montserrat	Pos-035
Macías Luaces, Alejandro	Pos-052	Morales Palomino, Julián	Oral-20 , Pos-108
Madariaga Menéndez, Gotzon	Pos-085	Morán Miguélez, Emilio	Oral-09
Mallah, Talal	Plen-2	Moratal, José M.	Pos-071
Maneiro, Marcelino	Pos-060 , Pos-061	Moreno Carretero, Miguel N.	Pos-001
Manzano, Blanca R.	Oral-18 , Pos-010	Moreno Martínez, Virtudes	Pos-014 , Pos-035 , Pos-036
Máñez, M. Ángeles	Oral-23	Moreno Sánchez, José María	Pos-098
Marín, C.	Pos-072	Mota Ávila, Antonio J.	Pos-096 , Pos-097
Marinone, Massimo	Pos-018	Mrozinski, Jerzy	Pos-098
Martín Álvarez, Cristina	Pos-077	Muñoz, M. Carmen	Conf-1
Martín Puig, Patricia	Pos-077 , Pos-078	Navarrete Casas, Ricardo	Pos-045
Martín Sedeño, María del Carmen	Oral-22	Navarro, Pilar	Oral-15
Martinetti, R.	Pos-080 , Pos-081	Niclós Gutiérrez, Juan	Pos-005 , Pos-038 , Pos-039 , Pos-040 , Pos-041 Pos-042 , Pos-043 , Pos-044 , Pos-045 , Pos-046
Martínez, Víctor	Conf-1	Nievas Pino, Ángel	Pos-101
Martínez Alonso, Amelia	Pos-082	Noe, Verónica	Pos-035
Martínez Calvo, Miguel	Conf-3 , Pos-059 , Pos-062 , Pos-063	Núñez González, Cristina	Pos-052
Martínez Julián, Fernando	Oral-13	Obradors, Xavier	Oral-13 , Pos-025
Martínez Lara, María	Pos-028	Ocampo Prado, Noelia	Pos-055 , Pos-056 , Pos-057 , Pos-058
Martínez Lope, M.J.	Oral-03	Olea, D.	Oral-25
Martínez Pascual, Cristina	Oral-10	Orera, A.	Oral-04
Martínez Rodríguez, Javier	Pos-051	Ortiz, Nagore	Oral-19 , Pos-068
Martínez Sarrión, M.L.	Oral-10 , Pos-027	Ostos Ortiz, Carlos Eduardo	Oral-10 , Pos-027
Martos, Mónica	Conf-5	Otero, Marta	Pos-065
Mas Balleté, R.	Oral-25	Ovejero Morcillo, Paloma	Pos-032
Masciocchi, Norberto	Pos-089		
Mathonière, Corine	Plen-2		

Palacios, Luis	Pos-028	Rodríguez, Julián	Pos-010
Palacios López, M. Ángeles	Pos-095	Rodríguez, Venancio	Pos-011
Palau, A.	Oral-13	Rodríguez Carvajal, J.	Oral-04
Patel, Dheerendra Kumar	Pos-038 , Pos-042 , Pos-043 , Pos-044	Rodríguez Diéguez, Antonio	Oral-08 , Pos-090 , Pos-095 , Pos-096
Pedrido Castiñeiras, Rosa María	Conf-3 , Pos-007 , Pos-059 , Pos-062 Pos-063 , Pos-064 , Pos-065	Rodríguez Doutón, M. Jesús	Pos-060 , Pos-061
Pedrosa, M. R.	Pos-034	Rodríguez Fernández, J.	Pos-022 , Pos-084
Pereira, M ^a Teresa	Pos-051	Rodríguez Maldonado, Carmen	Pos-093
Perelló, Lourdes	Pos-070	Rodríguez Navarro, Alejandro B.	Oral-21
Pérez, Eduardo	Pos-102 , Pos-104	Rodríguez Navarro, Jorge A.	Pos-089 , Pos-090 , Pos-091
Pérez Estébanez, Marta	Oral-14 , Pos-079	Rodríguez Raurell, Laura	Pos-032
Pérez Mendoza, Manuel José	Pos-082	Rodríguez Rodríguez, Adolfo	Pos-052
Pérez Omil, J.A.	Conf-4	Rogez, Guillaume	Plen-2
Pérez Pérez, José	Pos-013 , Pos-102 , Pos-103 , Pos-104	Rojo Aparicio, Jose María	Pos-022
Pérez Yáñez, Sonia	Pos-047 , Pos-048 , Pos-049	Rojo Aparicio, Teófilo	Oral-19 , Pos-019 , Pos-020 , Pos-021 , Pos-022
Pertierra, P	Pos-084	Román Polo, Pascual	Pos-047 , Pos-048 , Pos-049
Pico Marín, Carlos	Pos-077 , Pos-078	Romero, J.	Pos-031
Pinilla Aguilar, Elena	Pos-032 , Pos-033 , Pos-088	Romero, Jaime	Pos-050
Pintado, J.M.	Conf-4	Romero Castro, María José	Conf-3 , Pos-059 , Pos-062 , Pos-063
Piqué, C.	Pos-084	Romero de Paz, J.	Pos-076
Pizarro, José L.	Pos-019 , Pos-020	Romero Molina, M. Angustias	Pos-091
Poletti, Giulio	Pos-018	Rosales, M.J.	Pos-072
Pomar, Alberto	Oral-13 , Pos-025	Rubeau, Olivier	Oral-07
Porcher, P	Pos-030	Ruiz, Naillett	Pos-067
Prado Gonjal, Jesús	Oral-09	Ruiz de Larramendi, J. Ignacio	Oral-19
Presedo Taboada, Sara	Pos-024	Ruiz de Larramendi Villanueva, Idoia	Oral-19
Priego, J. L.	Oral-25	Ruiz López, José	Pos-011 , Pos-012 , Pos-014
Prieto, P	Pos-027	Ruiz Martínez, Antonio	Pos-105
Procopio, Jesús R.	Pos-100	Ruiz Sánchez, José	Pos-096
Puig, Teresa	Oral-13 , Pos-025	Saa, Manuel	Pos-008
Quirós Olozábal, Miguel	Pos-093 , Pos-094	Sáenz de Viteri Gimeno, Virginia	Pos-080 , Pos-081
Rama Martínez, Gustavo	Oral-02 , Pos-064 , Pos-065	Sáez Puche, Regino	Conf-2 , Oral-05 , Pos-030 , Pos-031
Real, José Antonio	Conf-1	Safont, V.S.	Pos-099
Reinoso, Santiago	Pos-086	Salas Peregrín, Juan Manuel	Pos-093 , Pos-094
Retuerto Millán, María	Oral-03	Salvadó, M.A.	Pos-084
Reviriego, Felipe	Oral-15	San Felices, Leire	Pos-086
Ribas Gispert, Joan	Conf-8	San Nacienceno, Virginia	Pos-087
Ricart, Susagna	Oral-13 , Pos-025	Sánchez, Agustín	Pos-053 , Pos-054
Rivas, J.	Pos-024	Sánchez, Clément	Pos-026
Rivera, A.	Oral-14	Sánchez, Luis	Pos-108
Rodríguez, Ana M.	Oral-18 , Pos-010	Sánchez Andújar, M.	Pos-023 , Pos-024

Sánchez de Medina Revilla, Celia	Pos-046	Tomppo, L.	Pos-080 , Pos-081
Sánchez Gómez, Gregorio	Pos-013 , Pos-102	Torralvo Fernández, M. J.	Oral-05
Sánchez Marcos, J.	Pos-022	Torres, M ^a Rosario	Pos-032 , Pos-033 , Pos-088
Sánchez Migallón, Ana	Oral-18	Torres Juan, Marta	Pos-003
Sánchez Moreno, M.	Pos-072	Torres Rodríguez, M ^a Dolores	Pos-054
Sánchez Sánchez, M ^a Purificación	Pos-015 , Pos-016 , Pos-017 , Pos-018	Touceda Varela, M. Ángeles	Pos-053
Sancho, Amparo	Pos-067	Trasobares, Susana	Conf-4 , Pos-015 , Pos-017
Sandiumenge, Felip	Pos-025	Trobajo Fernández, María del Camino	Pos-083 , Pos-084
Sanmartín Matalobos, Jesús	Pos-055 , Pos-056 , Pos-057 , Pos-058	Valencia Matarránz, Laura	Pos-052
Santamaría, J.	Oral-14	Valero Romero, Elsa	Pos-015 , Pos-018
Santoyo, Francisco	Pos-091	Vázquez, M. Eugenio	Oral-02
Sanz, J.	Oral-04	Vázquez Fernández, M. Ángeles	Pos-060 , Pos-061
Sanz, R.	Pos-034	Vázquez López, Ezequiel M.	Pos-004 , Pos-005 , Pos-006
Sastre Navarro, Germán	Oral-17	Vázquez López, Miguel	Conf-3 , Oral-02 , Pos-059 , Pos-064 , Pos-065
Saura, G.	Pos-076	Veiga Blanco, María Luisa	Pos-077 , Pos-078
Seco Botana, José Manuel	Pos-087	Vicente Castillo, Ramón	Pos-106
Señarís Rodríguez, M. A.	Pos-023 , Pos-024	Vidal, I.	Oral-24
Serra Batiste, Montserrat	Pos-073	Vila, José M.	Pos-051
Serrano Larrea, Edurne	Pos-020	Villa, María Dolores	Pos-012 , Pos-014
Serrano Martínez, José Luis	Pos-013 , Pos-102 , Pos-103 , Pos-104	Villafuerte Castrejón, María Elena	Oral-09 , Pos-029
Server Carrió, Juan	Pos-067	Vitáscová, Lucie	Pos-075
Sironi, Angelo	Pos-090	Vitoria, Pablo	Pos-086
Sobrados, I.	Oral-04	Vivès, Solange	Oral-19
Sordo Rodríguez, José	Pos-053 , Pos-054	Volatron, Florence	Plen-2
Soriano, C.	Oral-23	Wang, W. G.	Pos-089
Soriano, M. Laura	Oral-18	Ward, Michael D.	Oral-01
Soto Tuero, Lucía	Pos-067	Welte, L.	Oral-25
Sousa, Antonio	Pos-050	Yáñez Vilar, Susana	Pos-023 , Pos-024
Sousa Pedrares, Antonio	Pos-050	Yeste, P.	Conf-4
Speed Castro, Saskia	Pos-106	Zamora Abanades, Félix	Oral-25
Stéphan, Odile	Plen-2 , Pos-017	Zaragoza, Guillermo	Pos-064 , Pos-065
Suárez Gómez, Vanesa	Pos-064	Zúñiga, F. Javier	Pos-087
Suárez-Varela, José	Pos-098		
Šulcová, Petra	Pos-075		
Tagliabue, Giulia	Pos-089		
Taira, Nobuyuki	Pos-030 , Pos-031		
Tasada, Andrés	Pos-002		
Teat, Simon J.	Oral-07		
Tejeda, Juan	Pos-010		
Tena, M. Ángeles	Pos-074 , Pos-075		
Tikkanen, A. M.	Pos-080 , Pos-081		

LISTA DE PARTICIPANTES

- Aguilà Avilés, David**
Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona
- Albertí Aguiló, Francisca María**
Departamento de Química
Universitat de les Illes Balears
- Alzuet Piña, Gloria**
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Valencia
- Amador Elizondo, Ulises**
Departamento de Química
Universidad San Pablo CEU
- Arillo Aranda, M^a Angeles**
Departamento de Química Inorgánica I
Universidad Complutense de Madrid
- Arnaiz García, Francisco Javier**
Facultad de Ciencias
Universidad de Burgos
- Azcondo Sánchez, María Teresa**
Departamento de Química
Universidad San Pablo CEU
- Barandika Argoitia, Gotzone**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia de Vitoria
Universidad del País Vasco
- Barea Martínez, Elisa**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada
- Barquín Muga, Montserrat**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián
Universidad del País Vasco
- Bastida de la Calle, M^a Rufina**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela
- Bermejo Patiño, Manuel Rafael**
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Santiago de Compostela
- Berrocal Torres, Teresa**
Departamento de Mineralogía y Petrología
Universidad del País Vasco
- Bianchi, Antonio**
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Firenze
- Blanco Gutiérrez, Verónica**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid
- Borrás Tortonda, Joaquin**
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Valencia
- Caballero Amores, Álvaro**
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Córdoba
- Caballero Hernández, Ana Belén**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada
- Calvino Gámez, José Juan**
Departamento de Ciencia de los Materiales,
Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica
Universidad de Cádiz
- Carballo Rial, Rosa**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Vigo
- Carrillo Gómez, Adela Isabel**
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante
- Carrión Núñez de Arenas, María del Carmen**
Facultad de Químicas-IRICA
Universidad de Castilla-La Mancha
- Casabó Gispert, Jaume**
Departamento de Química
Universidad Autónoma de Barcelona
- Casas Fernández, Sergio**
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Santiago de Compostela
- Castillo García, Óscar**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco
- Castillo González, Carmen Esther**
Departamento de Ciencia de los Materiales,
Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz
- Castiñeiras Campos, Alfonso**
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Santiago de Compostela

Cepeda Ruiz, Javier

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco

Choquesillo Lazarte, Duane

Laboratorio de Estudios Cristalográficos
Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra
CSIC

Colacio Rodríguez, Enrique

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Cordero Crespo, Beatriz

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona

Cortés Montero, Roberto

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia de Vitoria
Universidad del País Vasco

Covelo Rodríguez, Berta

Departamento de Química Inorgánica
Ed. Ciencias Experimentales
Universidad de Vigo

Cutillas Aulló, Natalia

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Murcia

Díaz Gasa, Carmen

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona

Dobado Jiménez, José A.

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Domingo García, María

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Domínguez Martín, Alicia

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Domínguez Vera, José Manuel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Donaire González, Antonio

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Murcia

Escribano Aranda, Esther

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Barcelona

Escribano López, Purificación

Departamento de Química Inorgánica y
Orgánica
Universidad Jaume I

Fernández Alfonso, Belén

E.P.S.I.G
Universidad de Oviedo

Fernández López, María Belén

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Fernández Martínez, Francisco

Departamento de Química Industrial y
Polímeros
Universidad Politécnica de Madrid

Fernández Morales, Inmaculada

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Fernández-Trujillo Rey, María Jesús

Departamento de Ciencia de los Materiales,
Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica
Universidad de Cádiz

Ferrer Llusar, Sacramento

Departamento de Química Inorgánica
Facultat de Farmàcia
Universitat de València

Fondo Busto, Matilde

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias de Lugo
Universidad de Santiago de Compostela

Galindo Cuesta, Miguel A.

School of Chemistry
Bedson Building, NE1 7RU
University of Newcastle

Galli, Simona

Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali
Università dell'Insubria

Gálvez Rodríguez, Natividad

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

García Deibe, Ana M^a

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

García González, Luis

Departamento de Ingeniería Minera, Geológica
y Cartográfica
Universidad Politécnica de Cartagena

García Guaderrama, Marco

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

García Rodríguez, Antonio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

García Santos, Isabel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Santiago de Compostela

García-España Monsonís, Enrique Víctor

Instituto de Ciencia Molecular
Universitat de València

Gómez Fórneas, Esther

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias de Lugo
Universidad de Santiago de Compostela

Gómez Piedrafita, Verónica

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona

González Calbet, José María

Departamento de Química Inorgánica I
Universidad Complutense de Madrid

González Pérez, Josefa María

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Gutiérrez-Zorrilla López, Juan Manuel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco

Heras Castelló, José Vicente

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Hernández Gil, Javier

Departamento de Química Inorgánica
Facultat de Farmàcia
Universitat de València

Herrera Martínez, Juan Manuel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Houlton, Andrew

Chemical Nanoscience Laboratories
Newcastle University

Huertas Rosales, Óscar

Departamento de Parasitología
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Isasi Marín, Josefa

Departamento de Química Inorgánica I
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Jalón Sotés, Félix Angel

Facultad de Químicas-IRICA
Universidad de Castilla-La Mancha

Jiménez García, Hermas Rafael

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Valencia

Jiménez Johansen, Cristina

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Jorge Sobrido, Ana Belén

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona
CSIC

Linares Ordóñez, Fátima

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Granada

Llordés Gil, Anna

Institut de Ciència de Materials de Barcelona
CSIC

Llusar Vicent, Mario

Departamento de Química Inorgánica y
Orgánica
Universidad Jaume I

López Garzón, Francisco Javier

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

López López, Gregorio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Murcia

López Torres, Elena

Departamento de Química Inorgánica
Universidad Autónoma de Madrid

Mallah, Talal

Institute de Chimie Moléculaire et des
Matériaux d'Orsay
CNRS, Université Paris-Sud 11

Martin Puig, Patricia

Departamento de Química Inorgánica I
Universidad Complutense de Madrid

Martín Sedeño, María del Carmen

Departamento de Química Inorgánica,
Cristalografía y Mineralogía
Universidad de Málaga

Martínez Calvo, Miguel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Martínez Julián, Fernando

Institut de Ciència de Materials de Barcelona
CSIC

Martínez Lara, María

Departamento de Química Inorgánica,
Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

Martínez Rodríguez, Javier

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Matilla Hernández, Antonio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Méndez Liñán, Laura

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Mendiola Martín, María Antonia

Departamento de Química Inorgánica
Universidad Autónoma de Madrid

Mestres Vila, Lourdes

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Barcelona

Monfort Perearnau, Montserrat

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona

Monrós Tomás, Guillermo

Departamento de Química Inorgánica y
Orgánica
Universidad Jaume I

Morales Palomino, Julián

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Córdoba

Morán Miguélez, Emilio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Moreno Carretero, Miguel

Departamento de Química Inorgánica y
Orgánica
Universidad de Jaén

Moreno Martínez, Virtudes

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Barcelona

Moreno Sánchez, José María

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Mota Ávila, Antonio José

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Navarrete Casas, Ricardo

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Navarro Ranninger, Carmen

Departamento de Química Inorgánica
Universidad Autónoma de Madrid

Niclós Guitérrez, Juan

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Nievas Pino, Ángel

Departamento de Química Inorgánica
Universidad Autónoma de Madrid

Ocampo Prado, Noelia

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias de Lugo
Universidad de Santiago de Compostela

Ostos Ortiz, Carlos Eduardo

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Barcelona

Palacios López, M^a Ángeles

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Patel, Dheerendra Kumar

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Pedrido Castiñeiras, Rosa María

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Santiago de Compostela

Pérez Estébanez, Marta

Departamento de Química Inorgánica I
Universidad Complutense de Madrid

Pérez Mendoza, Manuel José

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Pérez Pérez, José

Departamento de Ingeniería Minera, Geológica
y Cartográfica
ETSI Industrial
Universidad Politécnica de Cartagena

Pérez Yáñez, Sonia

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco

Pinilla Aguilar, Elena

Departamento de Química Inorgánica I
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Preedo Taboada, Sara

Departamento de Química Fundamental
Facultade de Ciencias
Universidade de A Coruña

Quirós Olozábal, Miguel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Rama Martínez, Gustavo

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Real Cabezos, José Antonio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Valencia

Retuerto Millán, María

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
CSIC

Ribas Gispert, Joan

Departamento de Química Inorgànica
Universidad de Barcelona

Rodríguez Diéguez, Antonio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Rodríguez Maldonado, Carmen

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Rodríguez Navarro, Alejandro

Departamento de Mineralogía y Petrología
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Rodríguez Navarro, Jorge A.

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Rojo Aparicio, José María

Departamento de Química Inorgánica
Universidad del País Vasco

Rojo Aparicio, Teófilo

Departamento de Química Inorgánica
Universidad del País Vasco

Román Polo, Pascual

Departamento de Química Inorgánica
Universidad del País Vasco

Romero Castro, María José

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Romero Molina, María Angustias

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Ruiz de Larramendi Villanueva, Idoia

Departamento de Química Inorgánica
Universidad del País Vasco

Ruiz López, José

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Murcia

Ruiz Martínez, Antonio

Departamento de Estructura Electrónica
Universitat de Barcelona

Ruiz Sánchez, José

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Sáenz de Viteri Gimeno, Virginia

Departamento de Tribología
Fundación Tekniker

Sáez Puche, Regino

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Salas Peregrín, Juan Manuel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Sánchez de Medina Revilla, Celia

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

Sánchez Gómez, Gregorio

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Murcia

Sánchez Sánchez, M^a Purificación

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Sanmartín Matalobos, Jesús

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Sastre Navarro, Germán

Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC
Universidad Politécnica de Valencia

Seco Botana, José Manuel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián
Universidad del País Vasco

Serrano Larrea, Edurne

Departamento de Mineralogía y Petrología
Universidad del País Vasco

Serrano Martínez, José Luis

Departamento de Ingeniería Minera, Geológica
y Cartográfica
ETSI Industrial
Universidad Politécnica de Cartagena

Sordo Rodríguez, José

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Santiago de Compostela

Soto Tuero, Lucía

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de València

Speed Castro, Saskia

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona

Suárez Gómez, Vanesa

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Tagliabue, Giulia

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Taira, Nobuyuki

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Torres Juan, Marta

Departamento de Química
Universitat de les Illes Balears

Torres Rodríguez, María Dolores

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela

Touceda Varela, M^a Ángeles

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Santiago de Compostela

Trobajo Fernández, M^a del Camino

Facultad de Química
Universidad de Oviedo

Valero Romero, Elsa

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Vázquez Fernández, M^a de los Ángeles

Departamento de Química Inorgánica
Facultade de Ciencias de Lugo
Universidad de Santiago de Compostela

Vázquez López, Ezequiel

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Vigo

Veiga Blanco, María Luisa

Departamento de Química Inorgánica I
Facultad de Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Vicente Castillo, Ramón

Departamento de Química Inorgánica
Universitat de Barcelona

Yáñez Vilar, Susana

Departamento de Química Fundamental
Facultade de Ciencias
Universidade de A Coruña

Zamora Abanades, Félix

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid