

Facultad de Ciencias Químicas. UCM



Noviembre, el mes de la ciencia

Belén Yélamos López Vicedecana de Ordenación Académica, Biblioteca y Divulgación

En noviembre celebramos la ciencia con el evento de la Semana de la Ciencia. En estas dos semanas hemos recibido a cientos de estudiantes que han disfrutado de las actividades preparadas por los profesores, investigadores y estudiantes de la facultad, asistidos por el Personal Técnico, de Gestión y de Administración y Servicios.

José M. Gómez, ya habitual de nuestro boletín, nos trae la historia de Bartolomé de Medina, un metalurgista que, con su método para extraer la plata, permitió la financiación del imperio español.

Repasamos también todos los artículos publicados por nuestros grupos de investigación durante este mes y finalizamos conociendo tres moléculas asombrosas con unos nombres un tanto peculiares en nuestro apartado "Divulgar para educar"

Esperamos que disfrutéis de la lectura.

EN ESTE NÚMERO

> ¿Quieres divulgar con nosotros? Envíanos tus ideas a

vddivulgacionquim@ucm.es

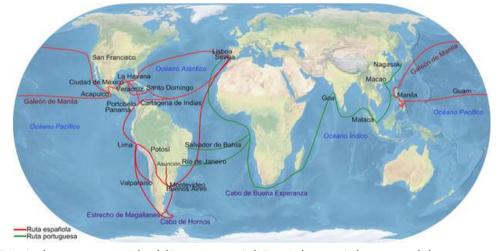


BARTOLOMÉ DE MEDINA: LA PLATA QUE SOSTUVO EL IMPERIO ESPAÑOL

José M. Gómez. Dpto. de Ingeniería Química y de Materiales

Mantener un imperio es muy costoso, y aún más si se prolonga durante más de dos siglos. ¿Qué permitió que la Monarquía Hispánica perdurara tanto tiempo? ¿Cómo pudo mantener tantos frentes abiertos y salir victoriosa en muchos de ellos? En esta historia, uno de los personajes más importantes, y a menudo desconocido, es **Bartolomé de Medina**. Probablemente sea una de las figuras más ignoradas de la historia de España, a pesar de ser responsable no solo del auge del Imperio Español, sino también de la primera globalización. Su legado se extendió durante más de tres siglos.

A principio del siglo XVI, con la vuelta al mundo de Magallanes-Elcano, se demostró que era posible la circunnavegación de la tierra, demostrando que esta era "redonda". Con este viaje se cumplió el sueño de Cristóbal Colón: encontrar una ruta por occidente que llevara a las islas de las especias, abriendo una nueva ruta comercial con Asia. Era la forma de llegar allí sin incumplir el Tratado de Tordesillas (1494), por el cual España y Portugal se repartían el mundo por descubrir. El desarrollo de esta ruta permitió acercar y conectar los mercados, las sociedades y las culturas de todo el planeta; y esto prácticamente es la definición de globalización. De ahí que se diga que la monarquía Hispánica impulsó la primera globalización.



Principales rutas comerciales del Imperio español. En rojo las españolas y en verde las portuguesas.

Esta globalización fue posible por la moneda de **plata** española, el **real de a ocho**, que se convirtió en la divisa internacional del comercio en todo el planeta. Era la única moneda aceptada por los comerciantes chinos para vender sus productos (ya entonces China era un gran mercado con el 40% de la población mundial). No se podía comerciar si no era pagando en reales de a ocho españoles, ya fueran comerciantes ingleses, portugueses, de los países bajos o de cualquier parte. Era una moneda con valor intrínseco, tenía una pureza de 93,005%, lo que suponía 25,560 g de plata por moneda (1551). Durante siglos, la plata fue el principal producto exportado por el Imperio Español, aunque las películas hayan dado siempre el protagonismo al oro (¡Cuánto daño ha hecho Hollywood a la historia!).







Real de a ocho columnario 1756 y artículos de plata expuestos en la Mezquita de Córdoba.



Producción de oro y plata en las Indias.

¿De dónde obtuvo España tanta plata? De las minas de plata de los Virreinatos de Nueva España (actual México) y del Perú, especialmente del Cerro Rico, en Potosí (actual Bolivia). Al principio (hasta 1542) la plata se obtenía por fundición, eran minerales de alta ley, con un elevado porcentaje de plata, pero esos minerales se terminaron, y se entró en un periodo de decadencia de la minería de plata. Los minerales de baja ley no se podían beneficiar por fundición, era muy caro, se consumía mucha energía (sí, entonces ya se tenía en cuenta el consumo energético) y mano de obra. Sin embargo, Carlos I de España (Carlos V del Sacro Imperio Romano Germánico) necesitaba grandes cantidades de plata para saldar las deudas que había contraído para mantener su Imperio. Por ello, ofreció incentivos (prebendas) a quien desarrollara un método más económico para extraer la plata de los minerales de baja ley. Quien logró desarrollar dicho método, permitiendo así la producción de enormes cantidades de plata, fue **Bartolomé de Medina**.

Nacido en Sevilla a comienzos del siglo XVI (1503-1504), Medina fue un comerciante que se dedicó al comercio de pieles y diversos tejidos, además de trabajar como agente de seguros marítimos. Pero, ¿cómo llegó a convertirse, con estos antecedentes, en el creador del método de producción de plata mediante amalgamación con mercurio? Debido a su actividad comercial, probablemente disponía de numerosos restos de telas, algunas con bordados de oro y plata. Lo que Bartolomé quiso fue recuperar tanto el oro como la plata (esto ya lo hacían los romanos).



Para ello, después de entrar en contacto con un minero alemán, al que menciona como "Maese Lorenzo", empezó a experimentar en el patio de su casa sevillana, con la intención de recuperar los metales. El método que siguió fue el de amalgamación con azogue (mercurio). El tema debió interesarle mucho, pues también participó en un negocio de búsqueda de minas de plata en las Indias (1551). Todo esto no quedó en un simple pasatiempo ya que en 1553 decidió embarcarse hacia el nuevo mundo con el objetivo de convertirse en metalurgista.





Desconozco si en aquella época se consideraba normal que alguien con ¡50 años!, y una situación acomodada, casado y con seis hijos, decidiera cambiar por completo de vida e irse a casi 9.000 km de distancia a poner en marcha un nuevo negocio (metalurgista), que nada tenía que ver con el suyo. Eso fue precisamente lo que hizo Bartolomé, apoyándose en sus contactos como agente de seguros marítimos, otra de sus ocupaciones. Es de suponer que tenía muy claro su objetivo: desarrollar un método que permitiera extraer plata de los minerales de baja ley, y para ello fue directamente a donde se encontraba el mineral, a la Nueva España, concretamente a Pachuca. El primer problema que encontró Bartolomé fue que la Casa de Contratación no autorizó que lo acompañara "Maese Lorenzo", por lo que tuvo que viajar solo, sin el apoyo de quien probablemente tenía más conocimiento del proceso. Como pasa siempre en el laboratorio las cosas nunca salen a la primera, y Bartolomé tuvo que hacer muchas pruebas hasta que, por fin, después de más de un año, consiguió dar con el procedimiento para extraer la plata. Su método ha pasado a la historia como el **método de patios**, por el lugar donde se realizaba, los enormes patios de las haciendas de beneficio.



Labores del método de patios en la Hacienda Nueva de Fesnillo de González Echeverría, Zacatecas (Pietro Gualdi, 1846).

Se estima que solicitó al Virrey Don Luis de Velasco la merced (patente) por su método a finales de 1554, la cual le fue concedida dada la importancia de este, e incluso renovada en 1560. Su método se extendió rápidamente por todo el Virreinato de Nueva España, llegando al Virreinato del Perú, a Potosí, en 1572. Con estos antecedentes uno podría llegar a pensar que Bartolomé vivió desahogadamente y con muy buena posición el resto de su vida..., nada más lejos de la realidad. Los mineros no le pagaban las regalías por su invención, el azogue era carísimo, intentó conseguir una pensión real pero el barco en el que iba a España con la carta del Virrey se hundió y lo perdió todo, hubo una epidemia de cocoliztli (1576) que redujo muchísimo la población indígena, que era la principal mano de obra de las minas, etc. Murió en 1585, se cree que por hidrargirismo (envenenamiento por mercurio), con más de 80 años.







Portada del libro "Tratado de la amalgamación de Nueva España" de Federico Sonneschmidt.

No existen manuscritos de la época describiendo su método de amalgamación con azogue para extraer la Existe un libro escrito por Sonneschmid, titulado "Tratado De La Amalgamación De Nueva España", en el que se describe el proceso, pero fue publicado en el siglo XIX. Sonneschmid fue uno de los que viajó a Nueva España, junto a Fausto del Huyar, para mejorar el método de extracción de la plata mediante el método del varón Born. Sin embargo. reconoció "no tengo embarazo de declarar que con diez años de trabajo, no he podido lograr introducir, ni el beneficio de M. de Born, ni otro método preferible al de patio, por más arbitrios que he empleado". Las etapas del proceso son las que aparecen en la figura.



Los reactivos del proceso eran el mineral que contenía la plata (cerargirita: AgCl, o argentita: Ag₂S), la sal (NaCl) y el azogue (mercurio). Sin embargo, Medina descubrió que era necesario agregar un reactivo más a la mezcla de mercurio y agua salada. A este reactivo se le denominó magistral ("... el ingrediente maestro de este beneficio"). Este magistral actuaba como "catalizador" del proceso y era un compuesto de hierro o cobre (calcopirita: CuFeS₂, caparrosa cobriza: CuSO₄·5H₂O). También se piensa que el magistral se producía in situ por la reacción del cobre sulfúreo (CuS o Cu₂S), presente en los minerales locales, con el oxígeno, formando sulfato de cobre.





En las menas mexicanas el mineral típico era la argentita (Ag₂S), mucho más frecuente que la cerargirita (AgCl), con lo que la reacción con la sal era mucho más lenta, el proceso podía llevar varias semanas e incluso meses. El resultado al final era la formación de un compuesto de plata (AgCl) reducible con mercurio. Por lo tanto, la clave estaría en la formación del AgCl, el cual reacciona fácilmente con el azogue. Había infinidad de reacciones que podían producirse, en función de la gran variedad de minerales presentes. Las reacciones principales del proceso empleando sulfato de cobre, como magistral, y argentita como mineral de plata son (Manuel Castillo Martos, Bartolomé de Medina y el Siglo XVI):

$$\begin{array}{rclcrcl} 2NaCl & + & CuSO_4 & \rightarrow & Na_2SO_4 & + & CuCl_2 \\ 6NaCl & + & Fe_2(SO_4)_3 & \rightarrow & 3Na_2SO_4 & + & 2FeCl_3 \\ 2CuCl_2 & + & Ag_2S & \rightarrow & Cu_2Cl_2 & + & 2AgCl & + & S \\ 2FeCl_3 & + & Ag_2S & \rightarrow & 2FeCl_2 & + & 2AgCl & + & S \\ 2AgCl & + & Hg & \rightarrow & HgCl_2 & + & 2Ag \\ 2AgCl & + & 2Hg & \rightarrow & Hg_2Cl_2 & + & 2Ag \\ Ag & + & Hg & \rightarrow & HgAg & (amalgama de plata) \end{array}$$

Incluso el cloruro de cobre puede reaccionar con el mercurio y el producto con el mineral de plata:

El **método de Medina**, con modificaciones que lo mejoraban, estuvo activo hasta comienzos del siglo XX, cuando fue sustituido por el método de cianuración. Incluso hoy en día, la minería ilegal del oro sigue empleando la amalgamación con mercurio para extraerlo en las minas ilegales de Brasil o Ghana.

Bibliografía:

- Bartolomé de Medina y el siglo XVI. Manuel Castillo Martos. Servicio de publicaciones de la Universidad de Cantabria, 2006. ISBN: 84-8102-985-8.
- Los procesos de Amalgamación a través de los tiempos. Boletín Geológico y Minero, vol. 107-1, año 1996 (90-100).
- <u>De la roca a la pella: un rescate histórico del método de patio para la extracción de plata en la época colonial</u>. Yolanda Graciela Gallaga Ortega. GEOMIMET XLVII ÉPOCA, marzo/abril 2020, pag. 19-26.
- <u>Bartolomé de Medina, introductor del beneficio de patio en la Nueva España</u>. Luis Muro. Historia Mexicana, vol. 13 núm. 4 517-531.
- Documental: <u>ESPAÑA, la primera globalización. Quien conoce la historia, construye el futuro</u>. José Luis López-Linares.





ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN

SEMANA DE LA CIENCIA EN LA FACULTAD DE QUÍMICAS

Durante dos semana, cientos de estudiantes de Secundaria y Bachillerato y público en general han llenado los espacios de la facultad para asistir a las actividades que profesores, investigadores y estudiantes han organizado en la Semana de la Ciencia y la Innovación.

Conferencias, talleres, juegos son las actividades que han logrado acercar la ciencia a los estudiantes pre-universitarios, que han puesto todo su interés en ellas y las han disfrutado enormemente.

En unos días tendremos el resumen de todas ellas disponible en nuestra página web. Mientras tanto, como muestra, algunas imágenes.







ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN

VISITA DE ESTUDIANTES DE LA FACULTAD AL IES SAN CRISTÓBAL DE LOS ÁNGELES

El 11 de noviembre, Samuel O. Wisike, Luana Abreu, Annika Weindel, Constance Auriol y Adrián Botí, estudiantes del Máster en Ciencia y Tecnología Químicas, junto a su profesor, Jesús M. Vega, investigador del grupo Preparación y Degradación de Materiales, del Dpto. e ingeniería Química y de Materiales, visitaron el IES San Cristóbal de los Ángeles para impartir la charla divulgativa "Corrosión-La batalla constante entre metales y su entorno" para concienciar sobre el problema de la corrosión (y sus daños directos), y sobre todo de los daños indirectos cuando esta ocurre de forma impredecible provocando accidentes.

El evento continúo con una sesión de experimentos para reforzar la información expuesta en la charla: Pila Aireación Diferencial; Pila por diferente microestructura; Potencial de corrosión; Pares galvánicos y Efecto del medio agresivo.







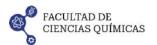
XIII EDICIÓN DEL CONCURSO DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA UCM

Ya tenemos la lista de premiados en el Concurso de Divulgación Científica UCM. Y entre ellos se encuentra Irene Caro Campos, Técnico de Apoyo a la investigación del Dpto. de Química Inorgánica, que ha recibido un Accésit en la modalidad de "Fotografía científica" con la fotografía "Interrupción".



Pocos conocen la existencia de los cristales líquidos, un estado de agregación intermedio entre el sólido y el líquido. Y son, sin embargo, estos materiales, quienes forman parte de nuestro día a día. La microfotografía bajo luz polarizada observada en la imagen, muestra el linde del crecimiento de pequeñas estructuras en forma de abanico, comunes en este estado de agregación. El crecimiento de estas estructuras no es lineal; empieza y termina sin ningún tipo de restricción ni dirección. Lo que parece un continuar, se convierte, sin previo aviso, en una interrupción.

Saber más: LISTA DE PREMIADOS (UCC-UCM)



ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN



EXPOSICIÓN "50 ANIVERSARIO: DE SECCIÓN A FACULTAD"

Te invitamos a visitar la exposición en la que se hace un repaso de la historia de la Facultad: los acontecimientos más importantes que se produjeron en el año 1974, el año en que nació la facultad, la evolución de sus edificios, la docencia de antes y de ahora, y curiosidades como las series y películas que se rodaron en nuestras instalaciones o el instrumental de laboratorios que se usaba antiguamente. Y muchas cosas más. Puedes encontrar la exposición distribuida por los pasillos que rodean el Aula Magna y en la sala de exposiciones de la Biblioteca.













ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN

PLAYLIST "QUÍMICAS: 50 ANIVERSARIO"

Y seguimos celebrando el 50 aniversario. Esta vez con la música que puedes encontrar en la *playlist* que hemos preparado con canciones donde hay mucha química, y que puedes encontrar en <u>Youtube</u> o <u>Spotify</u>.



Y todo buen álbum viene acompañado de un <u>libreto</u>. En este podrás saber qué realción con la química tiene cada canción.

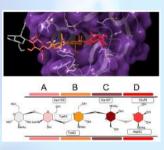




Antioxidant Activity and Hypoallergenicity of Egg Protein Matrices Containing Polyphenols from Citrus Waste

María Victoria Gil, Núria Fernández-Rivera, **Gloria Gutiérrez-Díaz**, **Jorge Parrón-Ballesteros**, **Carlos Pastor-Vargas**, Diana Betancor, Carlos Nieto, Pedro Cintas

Este estudio trata de las interacciones de las proteínas del huevo, que representan un importante problema sanitario en la alergia alimentaria, con polifenoles obtenidos de cáscaras de naranja y limón. Se evaluaron las propiedades antioxidantes de dichos extractos de cáscaras de cítricos antes de la unión con las proteínas. Las matrices comestibles resultantes, y por tanto intrínsecamente seguras, muestran una unión IgE reducida en comparación con las proteínas puras en ensayos inmunológicos indirectos (ELISA) utilizando sueros individuales de pacientes alérgicos a la ovoalbúmina y la lisozima. La menor alergenicidad podría deberse a las interacciones con los polifenoles, que alteran la estructura y funcionalidad de las proteínas nativas. Se plantea la hipótesis de que las propiedades antiinflamatorias y antioxidantes de los polifenoles, descritas inhibidores de la respuesta alérgica, podrían añadir características inmunomoduladoras a los complejos hipoalergénicos. Se realizó un análisis de acoplamiento utilizando lisozima para escudriñar la naturaleza de las interacciones proteína-polifenol. Un estudio in silico desentrañó la complejidad de los modos de unión en función de las isoformas consideradas. En conjunto, los resultados presentados validan las propiedades antioxidantes y la reducción de la alergenicidad de las proteínas enriquecidas con polifenoles. Por último, este estudio pone de relieve la valorización de los residuos vegetales como fuente de antioxidantes naturales, mostrando así los beneficios de una economía circular en la ciencia agroalimentaria.



Antioxidants 2024, 13(10), 1154; https://doi.org/10.3390/antiox13101154

Pollen-Food Allergy Syndrome: From Food Avoidance to Deciphering the Potential Cross-Reactivity between Pru p 3 and Ole e 7

Paula Álvarez, Rocío Aguado, Juan Molina, Antonio Trujillo-Aguilera, **Mayte Villalba**, Araceli Díaz-Perales, Carmen Oeo-Santos, Eduardo Chicano, Nadine Blanco, Ana Navas, Berta Ruiz-León, Aurora Jurado

La reactividad cruzada entre proteínas de transferencia lipídica inespecíficas podría causar anafilaxia, influyendo además en la eliminación de alimentos y las deficiencias nutricionales. La que afecta al polen del olivo (Ole e 7) y del melocotón (Pru p 3) podría estar detrás de diversos síndromes polen-alimentos, aunque es necesario un profundo análisis molecular. Se seleccionaron tres pacientes monosensibilizados a Ole e 7 (MON OLE), tres pacientes monosensibilizados a Pru p 3 (MON PRU) y tres pacientes bisensibilizados (BI). Para el mapeo de epítopos, ambas proteínas digeridas se incubaron con sueros de pacientes, y los péptidos capturados unidos a IgE se caracterizaron por LC-MS. El análisis reveló dos epítopos Ole e 7 y los tres epítopos Pru p 3 descritos previamente. Curiosamente, el péptido Ole e 7 «KSALALVGNKV» fue reconocido por los pacientes MON_OLE, BI y MON_PRU. Por el contrario, todos los pacientes reconocieron el péptido Pru p 3 «ISASTNCATVK». Aunque la alineación de la secuencia completa entre ambas proteínas reveló una identidad del 32,6%, la alineación local considerando fragmentos de siete residuos mostró una identidad del 50 y 57% al comparar «ISASTNCATVK» con Ole e 7 y «KSALALVGNKV» con Pru p 3. Este estudio mapeó los epítopos de unión sIgE-Ole e 7, allanando el camino para un diagnóstico más preciso. Asumiendo una similitud de secuencia no significativa, la homología estructural y los residuos clave compartidos pueden subyacer a la potencial reactividad cruzada entre los nsLTPs Ole e 7 y Pru p 3.



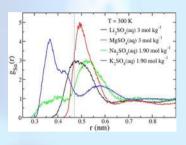
Nutrients 2024, 16, 2869. https://doi.org/10.3390/nu16172869





Impact of sulfate salts on water structure: insights from molecular dynamics

Cintia P. Lamas, Carlos Vega, Paola Gallo

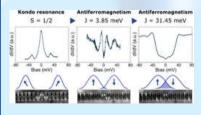


Molecular Physics, 2024 https://doi.org/10.1080/00268976.2024.2406260

Los iones alteran significativamente la estructura del agua, afectando a propiedades como la temperatura de máxima densidad y el punto de congelación. Estudiamos los cambios estructurales que se producen en el agua al añadir aniones sulfato mediante simulaciones por ordenador. Empleamos el campo de fuerza TIP4P/2005 y el Madrid-2019. Mediante la simulación de soluciones a distintas concentraciones (0.64, 1.30, 1.90 y 3 mol kg-1) y a dos temperaturas (300 y 240 K), exploramos cómo estos electrolitos perturban la estructura del agua y cómo modifican la interacción entre el agua de baja densidad y el agua de alta densidad. El aumento de la concentración de sal perturbó las funciones de distribución radial (RDF) del agua, especialmente hasta 240 K. El sulfato de sodio alteró significativamente la estructura del agua, reduciendo la altura de los picos RDF e indicando una disminución de la tetraedralidad, mientras que el de magnesio aumentó el orden estructural. El sulfato de potasio mostró un comportamiento anómalo, afectando mínimamente al agua a 1,90 mol kg-1 y temperatura ambiente, pero provocando estructuras más ordenadas a 240 K. El análisis del parámetro de orden orientacional qt corroboró estos resultados. El análisis de la red de enlaces de hidrógeno mostró perturbaciones notables a temperaturas más bajas. Estos resultados ponen de relieve las complejas interacciones entre los iones sulfato y el agua, mejorando nuestra comprensión de las soluciones electrolíticas.

Atomically Precise Control of Topological State Hybridization in Conjugated Polymers

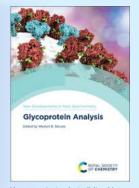
Alejandro Jiménez-Martín, Zdenka Sosnová, Diego Soler, Benjamin Mallada, Héctor González-Herrero, Shayan Edalatmanesh, **Nazario Martín**, **David Écija**, Pavel Jelínek, Bruno de la Torre



ACS Nano 2024, 18, 43, 29902–29912 https://doi.org/10.1021/acsnano.4c10357 La realización de estados cuánticos topológicos en nanoestructuras de carbono se ha revelado recientemente como una plataforma prometedora para albergar qubits de espín de punto cuántico altamente coherentes y controlables. Sin embargo, su manipulación sigue siendo difícil. En este trabajo se describe el control atómicamente preciso del nivel de hibridación de estados cuánticos de borde topológicamente protegidos que emergen de interfaces topológicas en polímeros π-conjugados fabricados de abajo arriba. Nuestra investigación empleó una combinación de microscopía y espectroscopía de efecto túnel de barrido a baja temperatura, junto con microscopía de fuerza atómica de alta resolución, para modificar eficazmente el nivel de hibridación de estados de borde vecinos mediante la reacción de deshidrogenación selectiva de unidades moleculares en un polímero basado en pentaceno y demostrar su carácter reversible. La teoría del funcional de la densidad, el enlace estrecho y los cálculos del espacio activo completo para el modelo de Hubbard se emplearon para apoyar nuestros hallazgos, revelando que el grado de solapamiento orbital entre los estados topológicos de borde puede ajustarse con precisión en función de la geometría y el bandgap electrónico de la región de interconexión. Estos resultados demuestran la utilidad de los estados topológicos de borde como componentes para diseñar disposiciones cuánticas complejas para dispositivos electrónicos avanzados.







Glycoprotein Analysis. Edited by Weston B Struwe, Volume 15 DOI: https://doi.org/10.1039/9781839166433

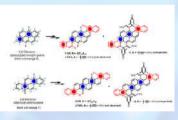
Glycoprotein Characterization by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

A. I. Manzano, D. Heras-Márquez, S. García-Linares, A. Canales

Los recientes avances en los sistemas de expresión de glicoproteínas y en las estrategias de etiquetado permiten ampliar la aplicación de la resonancia magnética nuclear (RMN) a un número cada vez mayor de glicoproteínas. En este contexto, la RMN proporciona información sobre la estereoquímica exacta de un glicano y el tipo de enlaces glicosídicos presentes en una muestra y, por tanto, es un excelente complemento de la espectrometría de masas (EM). En este capítulo se describen tanto los métodos de producción de proteínas para estudios de RMN como los distintos enfoques para obtener información sobre las glicoproteínas mediante RMN.

Synthesis of Contorted Polycyclic Aromatic Compounds via Alkyne Benzannulation on Zigzag-Edged Dibenzochrysene Derivatives

Ali Darvish, Frédéric Lirette, Israel Fernández, Jean-Francois Morin

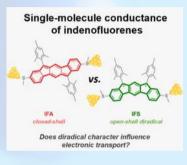


Chemistry 2024 https://doi.org/10.1002/chem.202403456

Los colorantes orgánicos son interesantes materiales para la preparación de semiconductores orgánicos, ya que poseen asas sintéticas que pueden utilizarse para funcionalizarlos y, en consecuencia, cambiar sus propiedades electrónicas. Sin embargo, apenas se han ensayado reacciones para ampliar su marco π-conjugado mediante la anulación de anillos. En este trabajo se describe el uso de la benzanulación de alquinos en los colorantes 2,8-dibromo-dibenzo[def,mno]criseno (naranja de cuba 3) y 2,9-dibromodibenzo[b,def]criseno (naranja de cuba 1) para ampliar la conjugación y reducir su banda gap. Inesperadamente, la reacción de cierre del anillo tiene lugar en las posiciones con mayor impedimento estérico para dar lugar a compuestos policíclicos contorsionados. Más sorprendente aún, ambos derivados funcionalizados con TIPS-acetileno experimentaron una espirociclización dearomativa en tándem para formar compuestos policíclicos curvados. La espectroscopia de absorción revela que la anulación del anillo el 2,9-dibromo-dibenzo[b,def]criseno como en el dibenzo[def,mno]criseno dio lugar a una disminución de 0,38 y 0,12 eV en los valores de bandgap, respectivamente, a pesar de inducir una conformación contorsionada.







J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 43, 29977–29986 https://doi.org/10.1021/jacs.4c13551

Single-Molecule Conductance of Neutral Closed-Shell and Open-Shell Diradical Indenofluorenes

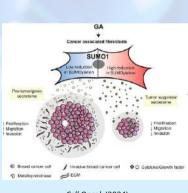
Raquel Casares, Sandra Rodríguez-González, Álvaro Martínez-Pinel, Irene R. Márquez, M. Teresa González, **Cristina Díaz**, Fernando Martín, Juan M. Cuerva, Edmund Leary, Alba Millán

Los diradicales orgánicos son candidatos muy prometedores como futuros componentes de dispositivos electrónicos moleculares y espintrónicos debido a su bajo acoplamiento espín-órbita. Para avanzar hacia la realización de circuitos definitivos, es imprescindible conocer a fondo el comportamiento de los diradicales en el marco de uniones monomoleculares. En este trabajo, hemos medido por primera vez la conductancia de una sola molécula de un compuesto diradical neutro de cáscara abierta, un isómero [2,1-b] del indenofluoreno (IF). Nuestros resultados revelan que la conductancia del isómero [2,1-b] es aproximadamente un orden de magnitud superior a la del correspondiente regioisómero de concha cerrada [1,2-b] IF. Esto es significativo, ya que demuestra fundamentalmente la posibilidad de formar uniones estables de una sola molécula utilizando compuestos diradicales neutros que también son altamente conductores. Esto abre una nueva vía para el desarrollo de dispositivos espintrónicos direccionables externamente y operables a temperatura ambiente.

SUMOylation regulates the aggressiveness of breast cancer-associated fibroblasts

Angelica Martínez-López, Guiomar Infante, Marina Mendiburu-Eliçabe, Andrés Machuca, Olga M. Antón, Mónica González-Fernández, José L. Luque-García, Robert B. Clarke, Sonia Castillo-Lluva

Los fibroblastos asociados al cáncer (CAF) son el componente celular estromal más abundante en el microambiente tumoral (TME). Los CAF contribuyen a la tumorigénesis y se han propuesto como dianas para terapias anticancerígenas. Del mismo modo, la desregulación de los componentes de la maquinaria SUMO puede alterar el equilibrio de la SUMOilación, contribuyendo a la tumorigénesis y a la resistencia a los fármacos en varios tipos de cáncer, incluido el cáncer de mama. Hemos explorado el papel de la SUMOilación en los CAFs de mama y evaluado su potencial como estrategia terapéutica en el cáncer de mama. La inhibición de la SUMOilación con ácido ginkgólico (GA) induce la muerte en células de cáncer de mama pero no afecta a la viabilidad de las CAFs, lo que indica que las CAFs son resistentes a esta terapia. Mientras que la viabilidad de los CAFs no se ve afectada, el medio condicionado (CM) de los CAFs se ve alterado por el GA, impactando en el comportamiento de las células tumorales de diferentes maneras dependiendo del grado general en que las proteínas SUM01-SUM0iladas estén desreguladas. Las líneas celulares de cáncer de mama mostraron una respuesta dependiente de la concentración al medio condicionado (MC) de CAFs. El estudio destaca la importancia de la SUMOilación en el microambiente tumoral, específicamente en los fibroblastos asociados al cáncer (CAFs). Dirigirse a la SUMOilación en los CAFs afecta a sus vías de señalización y secretoma de una manera dependiente de la concentración, regulando las propiedades protumorigénicas de los CAFs.



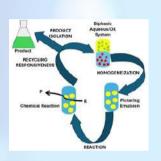
Cell Oncol. (2024). https://doi.org/10.1007/s13402-024-01005-w





Pickering Emulsions in Catalytic Processes

Eduardo Guzmán



ChemCatChem 2024, 16, e202400856 https://doi.org/10.1002/cctc.202400856

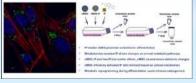
Las emulsiones Pickering, que son emulsiones estabilizadas por partículas sólidas adsorbidas en la interfase entre dos líquidos inmiscibles, proporcionan una plataforma muy versátil para procesos catalíticos y ofrecen claras ventajas sobre los sistemas convencionales. Estas emulsiones combinan las ventajas de la catálisis bifásica tradicional con un mayor contacto entre las especies reactivas debido a su gran área interfacial, lo que contribuye a su elevada eficacia catalítica. Además, las emulsiones Pickering ofrecen ventajas significativas en los procesos catalíticos, como una mayor eficacia de extracción, una gama más amplia de variables operativas, la posibilidad de un funcionamiento continuo y la facilidad de recuperación del emulsionante y/o el catalizador. Además, mediante la selección y el diseño estratégicos de partículas sólidas, los investigadores pueden adaptar las propiedades interfaciales para optimizar el rendimiento catalítico, la selectividad y la estabilidad. Esta exhaustiva revisión analiza los recientes avances en la investigación de la emulsión Pickering y sus aplicaciones en catálisis, examinando cómo las emulsiones Pickering han transformado las metodologías catalíticas. Al analizar los últimos avances, esta revisión demuestra el potencial de las emulsiones Pickering como plataforma catalizadora y destaca su papel en el avance de procesos catalíticos sostenibles y eficientes.

Metabolomic characterization of MC3T3-E1pre-osteoblast differentiation induced by ipriflavone-loaded mesoporous nanospheres

Laura Casarrubios, Mónica Cicuéndez, Alberto Polo-Montalvo, María José Feito, Álvaro Martínez-del-Pozo, Daniel Arcos, Iola F. Duarte, María Teresa Portolés

Este estudio informa sobre los cambios metabólicos que acompañan a la diferenciación de las células osteoprogenitoras MC3T3-E1 inducida por nanoesferas mesoporosas de vidrio bioactivo (nMBG) cargadas con ipriflavona (nMBG-IP). La ipriflavona (IP) es una isoflavona sintética conocida por inhibir la resorción ósea, mantener la densidad ósea y prevenir la osteoporosis. La administración intracelular de IP es una estrategia prometedora para modular el remodelado óseo a dosis significativamente más bajas en comparación con la administración libre del fármaco. Nuestros resultados demuestran que las nMBG son internalizadas eficazmente por los preosteoblastos y, cuando se cargan con IP, inducen su diferenciación. Este proceso de diferenciación va acompañado de pronunciadas alteraciones metabólicas, tal y como se monitoriza mediante análisis de RMN de sobrenadantes medios y extractos celulares (exo- y endo-metabolómica,

respectivamente). Los principales efectos incluyen una intensificación de la glucólisis en una fase temprana y cambios en varias vías metabólicas, como el metabolismo de las nucleobases, las vías osmorreguladoras y antioxidantes, y el metabolismo de los lípidos. En particular, los efectos metabólicos de la nMBG-IP y la IP libre fueron muy similares, mientras que la nMBG sola indujo sólo cambios leves en el perfil metabólico intracelular sin afectar a los patrones de consumo/secreción de las células ni a la composición lipídica. Este hallazgo indica que los efectos observados están relacionados principalmente con la diferenciación inducida por IP y que las nanoesferas de nMBG sirven como portadores convenientes con una internalización eficiente y un impacto metabólico mínimo. Además, el vínculo observado entre la diferenciación de preosteoblastos y el metabolismo subraya el potencial de metabolitos y la reprogramación metabólica como estrategias para modular el proceso osteogénico, por ejemplo, en el contexto de la osteoporosis y otras enfermedades óseas



Biomaterials Advances 2025, Volume 166, 214085 https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2024.214085





π -Conjugation as a Direct Estimate of Lewis Acidity

Daniel González-Pinardo, Israel Fernández



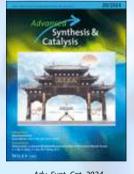
Chemistry 2024 https://doi.org/10.1002/asia.202401212

Se presenta un enfoque computacional para estimar directamente la acidez relativa de un determinado ácido de Lewis. Este enfoque se basa en la fuerza de la \(\subseteq \)-conjugación en complejos trans-crotonaldehído-ácido de Lewis, la especie utilizada en la conocida escala de acidez de Lewis de Childs. Los resultados indican que los valores de fuerza \(\subseteq \)-conjugativa dados por el Análisis de descomposición de la energía se correlacionan fuertemente no sólo con la variación de las longitudes de enlace en el sistema, que se ven muy afectadas por la naturaleza del ácido de Lewis, sino también con los desplazamientos hacia abajo experimentados por los diferentes núcleos del sistema conjugado al unirse al ácido de Lewis. Estas fuertes correlaciones indican que las energías de conjugación \(\subseteq \)-pueden utilizarse como una escala de acidez de Lewis alternativa.

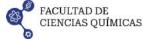
Bidentate NHC-Containing Ligands for Copper Catalysed Synthesis of Functionalised Diaryl Ethers

Ethan M. Richards, **Luis Casarrubios**, Jarryl M. D'Oyley, Henry S. Rzepa, Andrew White, Kristin Goldberg, Frederick W. Goldberg, James Bull, Silvia Díez-González

Los diaril y heteroaril éteres son motivos importantes y comunes en el descubrimiento de fármacos y productos agroquímicos. Aquí presentamos un sistema catalítico para la arilación, catalizada por cobre, de fenoles con haluros de arilo. Los ligandos carbeno Nheterocíclicos bidentados proporcionan un sistema catalítico bien definido que permite una baja carga de cobre en reacciones de acoplamiento eficaces (0,5 mol% Cu o inferior). Se desarrolla el ámbito de reacción de yoduros de arilo y bromuros de arilo, que es tolerante a grupos funcionales y se prepara una biblioteca de éteres de biarilo con propiedades similares a las del plomo. Se demuestra que la presencia de un exceso de ligando (en proporción 1:3) es óptima para prevenir la degradación del catalizador, presumiblemente evitando la descomplexación del ligando. Esto también se ve apoyado por los resultados catalíticos obtenidos con complejos de cobre preformados. Se examina la cinética de la reacción y se demuestra que es de primer orden en cobre, lo que apoya una especie catalizadora bien definida, de primer orden en fenol y yoduro de arilo, y de orden cero en base en las condiciones desarrolladas. Los estudios computacionales realizados utilizando el método de parametrización Minnesota MN15-L apoyan una vía de adición oxidativa-eliminación reductiva. La eliminación reductiva limitaría el volumen de negocio y se produciría a través de un par iónico íntimo intermedio.



Adv. Synt. Cat. 2024 https://doi.org/10.1002/adsc.202400909







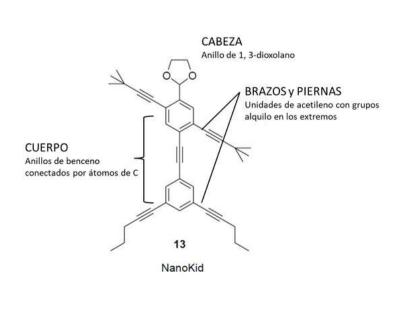
MOLÉCULAS ASOMBROSAS

En su libro "Química asombrosa" (Ed. Pinolia), el divulgador Daniel Torregrosa explora los sorprendentes descubrimientos de la química, algunos resultado del puro azar. En el último capítulo, nos habla de sustancias con nombres tan curiosos que parecen sacados de una historia de ficción.

LOS NANOPUTIENSES

Las moléculas nanoputienses son unas estructuras orgánicas que imitan formas humanas. Estas moléculas forman parte de un proyecto educativo llamado NanoKids, liderado por Stephanie H. Chanteau y James Tour en la Universidad de Rice. El término "NanoPutiense" es un guiño a los diminutos personajes de Lilliput, de la obra "Los viajes de Gulliver" de Jonathan Swift.

Las nanoputienses están compuestas por dos anillos de benceno unidos por átomos de carbono que simulan el torso, con cuatro unidades de acetileno a modo de brazos y piernas, y un anillo de 1,3-dioxolano que representa la cabeza. Para crear estas figuras se utilizan técnicas de síntesis como el acoplamiento de Sonogashira. Además, hay variantes que incluyen diferentes "cabezas", dando lugar a figuras como el NanoAtleta, el NanoPeregrino y el NanoBoinaVerde, entre otros, cada una con un aspecto que parece animarse en un mundo en miniatura.







DIVULGAR PARA EDUCAR

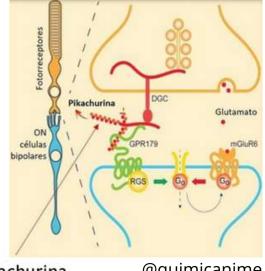


LA PROTEÍNA PIKACHURINA

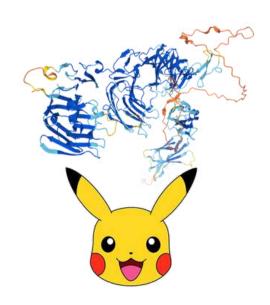
La pikachurina es una proteína fascinante que habita en la matriz extracelular de la retina y tiene un nombre que seguro hará sonreír a los fanáticos de Pokémon. Descubierta en 2008 por un grupo de científicos de la Universidad de Osaka, su nombre rinde homenaje a Pikachu, la famosa criatura eléctrica conocida por su rapidez y agilidad. Y es que la pikachurina, en cierto modo, imita estas características: es esencial para que la información visual viaje con rapidez y precisión desde los ojos al cerebro.

La función principal de esta proteína es asegurar que la señal visual pase sin problemas entre las células fotorreceptoras y las células bipolares de la retina, un proceso que tiene lugar en la llamada «sinapsis en cinta». Aquí, la pikachurina se enlaza al distroglicano (DGC), una glicoproteína presente en los axones de las células fotorreceptoras, facilitando esta compleja comunicación neuronal.

Aunque aún queda mucho por descubrir sobre su funcionamiento exacto, sabemos que la ausencia del gen de la pikachurina puede alterar seriamente la visión, como se ha comprobado en estudios con ratones que presentan electrorretinogramas anormales cuando carecen proteína. Los investigadores que la descubrieron esperan que este hallazgo pueda abrir puertas para entender y tratar mejor la retinosis pigmentaria, una enfermedad hereditaria que provoca ceguera. La pikachurina, más allá de su nombre simpático, es una clave prometedora en el mundo de la ciencia ocular.







DIVULGAR PARA EDUCAR



EL OLIMPICENO

El **olimpiceno** es una molécula nanométrica fascinante, ¡tan pequeña que es unas 100.000 veces más fina que un cabello humano! Fue creada por un equipo de científicos de la Universidad de Warwick, la Royal Society of Chemistry y el IBM Research de Zúrich, como homenaje al icónico logotipo de los anillos olímpicos, que se diseñó en 1913. Esta molécula es la estructura de cinco anillos más diminuta que se ha sintetizado hasta ahora.

Químicamente, el olimpiceno tiene la fórmula $C_{19}H_{12}y$ se compone de cinco anillos, cuatro de los cuales son de benceno fusionados de manera que forman una figura casi simétrica. El quinto anillo, colocado en el centro, no es aromático, lo que le otorga una singularidad estructural. Una de las características más interesantes de esta molécula es su sistema de 18 electrones deslocalizados a través de los cuatro anillos de benceno, lo que significa que estos electrones no están ligados a un solo átomo o enlace, sino que se extienden por toda la estructura.

Los investigadores lograron capturar del imágenes olimpiceno con una precisión gracias sorprendente una técnica conocida como microscopía de fuerza atómica sin contacto (NC-AFM), que permite visualizar estructuras nivel atómico sin dañarlas o alterarlas.



Aunque el olimpiceno sigue siendo un objeto de estudio, su potencial es prometedor. Podría usarse en la creación de componentes electrónicos miniaturizados debido a su estabilidad y capacidad de conducir electricidad. Además, sus propiedades ópticas y estructura plana podrían ser valiosas en la fotónica, la ciencia que investiga cómo generar, controlar y detectar luz. Este descubrimiento es un ejemplo perfecto de cómo la química y la creatividad pueden fusionarse para rendir tributo a símbolos históricos y al mismo tiempo abrir nuevas puertas al desarrollo tecnológico.

Saber más:

- Nanoputienses: J. Chem. Education (2003).
- Pikachurina: Nature Neuroscience (2008).
- Olimpiceno: Quimicafacil.net



DIVULGAR PARA EDUCAR



III CERTAMEN DE PROYECTOS EDUCATIVOS DE QUÍMICA "Explorando Ciencia, Creando Futuro"

Lanzamos la III edición del Certamen de Proyectos Educativos de Química para el curso 2024-25. En esta edición habrá dos categorías:

CATEGORÍA A: estudiantes de 3° y 4° de la ESO y Grado de FP medio. CATEGORÍA B: estudiantes de Bachillerato y Grado de FP superior.

Ya puedes encontrar las bases y el formulario de inscripción en este **enlace**.



BOLETÍN DE DIVULGACIÓN. Nº 29

Facultad de Ciencias Químicas. UCM Vicedecanato de Ordenación Académica, Biblioteca y Divulgación



Fotografía: Elena Espada Bernabé

