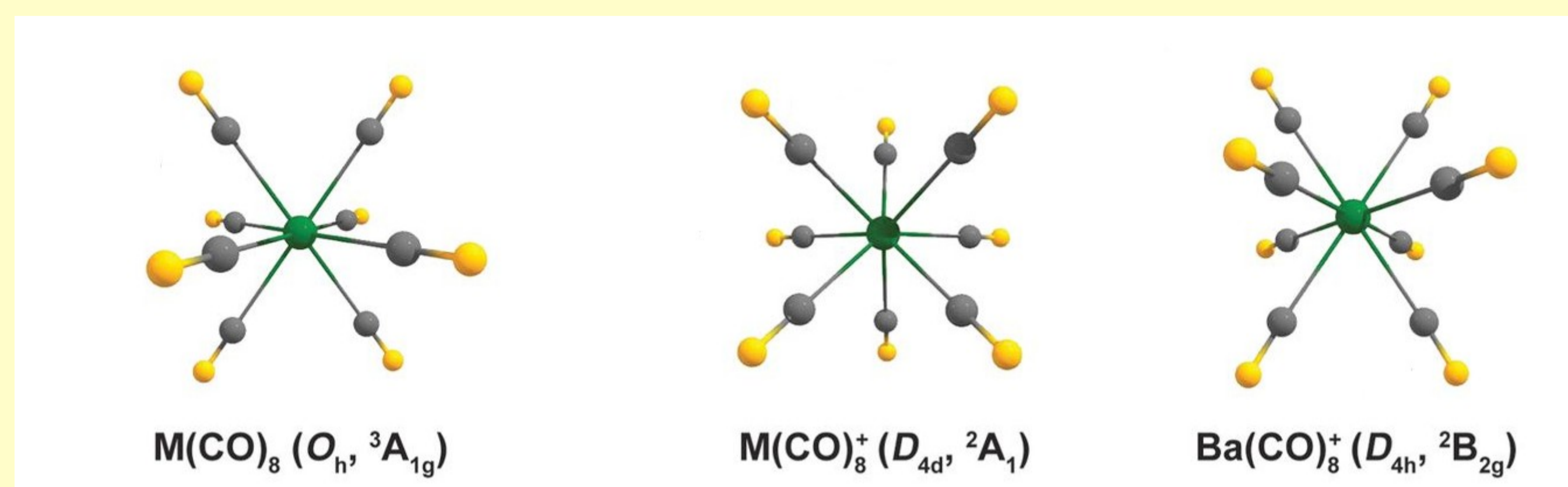


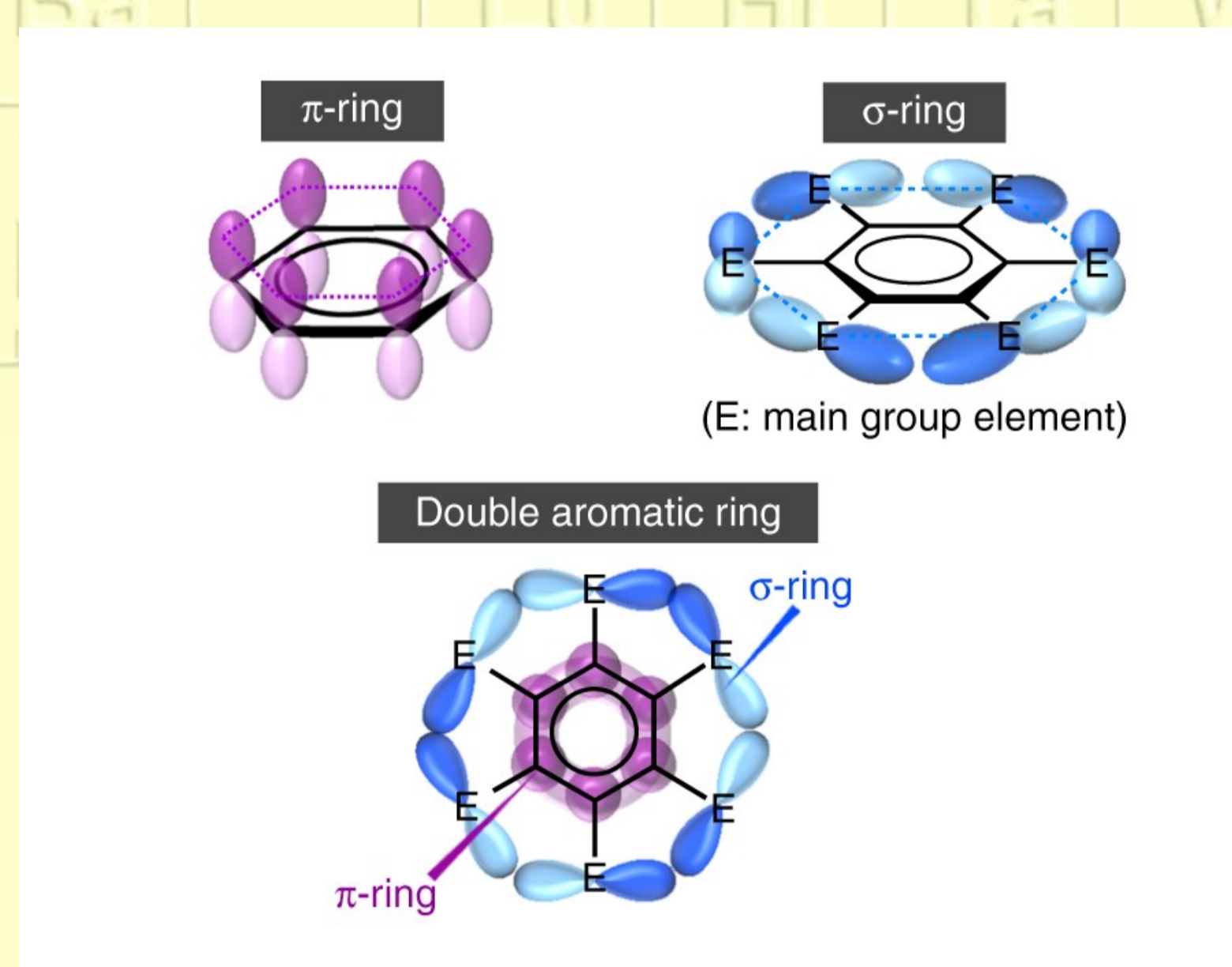
## El grup 2 s'apunta als 18 electrons

It's a helpful rule of thumb: Main-group elements prefer forming bonds that give them eight valence electrons; transition metals go for 18 electrons. Now scientists have shown that calcium, strontium, and barium can form 18-electron complexes with carbon monoxide, at temperatures near absolute zero, thanks to contributions from the metals' d orbitals (Xuan Wu et al., *Science*, **2018**, DOI: 10.1126/science.aau0839). The researchers reacted Ca, Sr and Ba with CO in a solid neon matrix at 4 K and probed the resulting complexes with infrared spectroscopy. For each resulting metal complex, they observed a single spectroscopic peak for the C-O bond, indicating eight molecules coordinated symmetrically. The peak also was at a lower wavelength than free CO. That suggests longer-than-normal C-O bonds, which the authors attribute to back bonding from the d orbital just beneath the metals' valence shells. For these three elements, the d orbital's energy is only slightly higher than the valence s orbital's, which allows the former to participate in bonding. Quantum chemical calculations confirmed this electronic structure for these complexes.



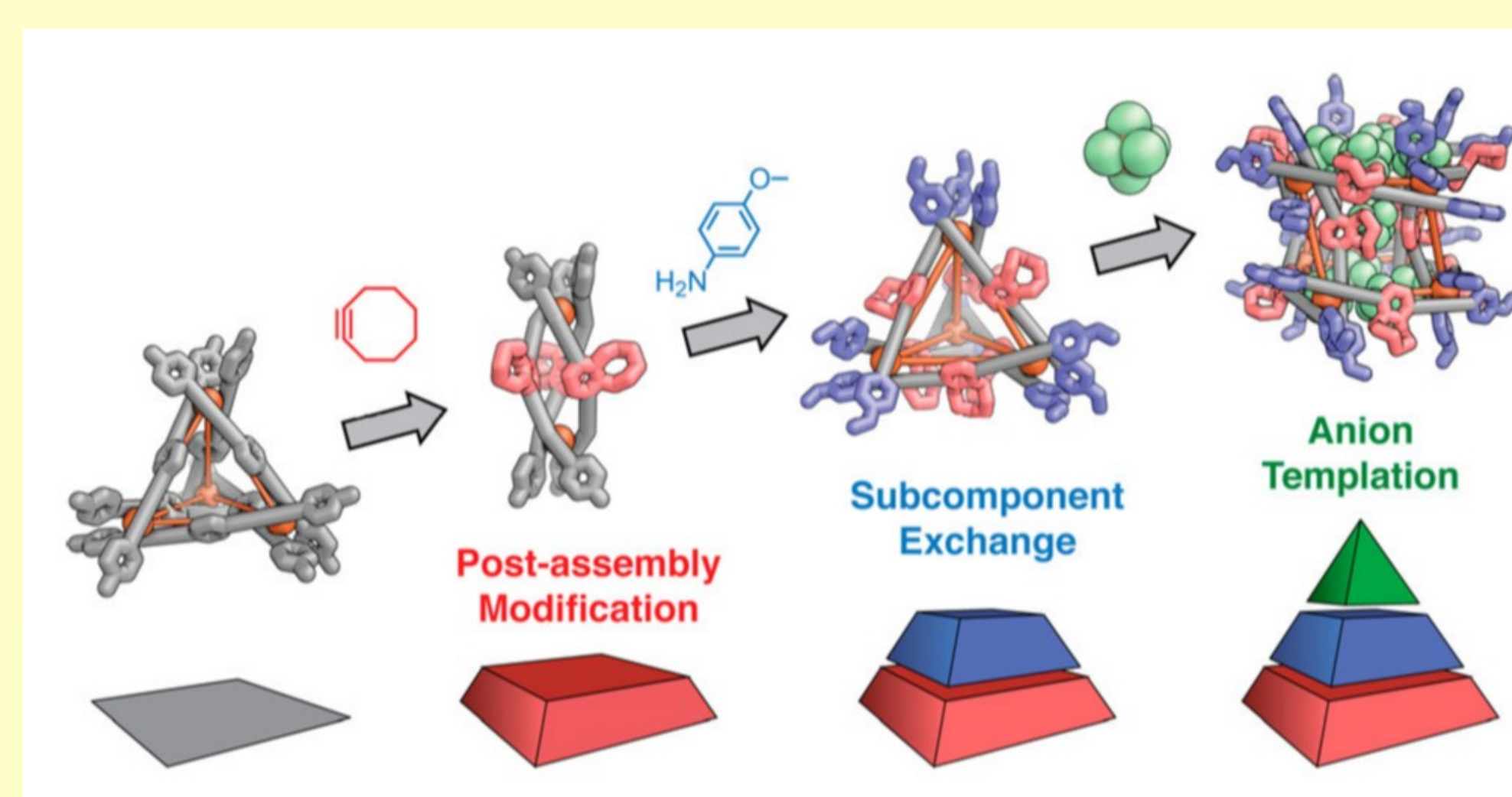
## Molècula dos cops aromàtica

Aromaticity means a specific number of electrons in conjugated  $\pi$  orbitals above and below a ring. But the truth is more complex. Some chemists argue that  $\sigma$  and  $\delta$  orbitals can form aromatic systems and that multiple types of aromaticity can exist in a single molecule. One team (*Commun. Chem.*, **2018**, DOI: 10.1038/s42004-018-0057-4) has confirmed double aromaticity in a bench-stable compound. They synthesized a hexakis(phenylselenyl)benzene dication, which has Se atoms attached to each of the six carbon atoms in the central benzene ring. Selenium's large size allows overlapping  $\sigma$  orbitals from the six atoms to create aromaticity. Phenyl substituents have two functions: they keep the Se atoms from getting too close to each other and donate electron density to the molecule to make oxidation easier. A two-electron oxidation leaves the inner ring of carbon  $\pi$  orbitals with six electrons and the outer ring of Se  $\sigma$  orbitals with 10, both satisfying the  $4n+2$  electron rule for aromaticity. X-ray data showed that C-C bond lengths were nearly identical, and Se-Se bond lengths fell within a 0.1-Å range—suggesting the symmetry needed for aromaticity. Also, the group found that the C-Se distances were too long to be double bonds.



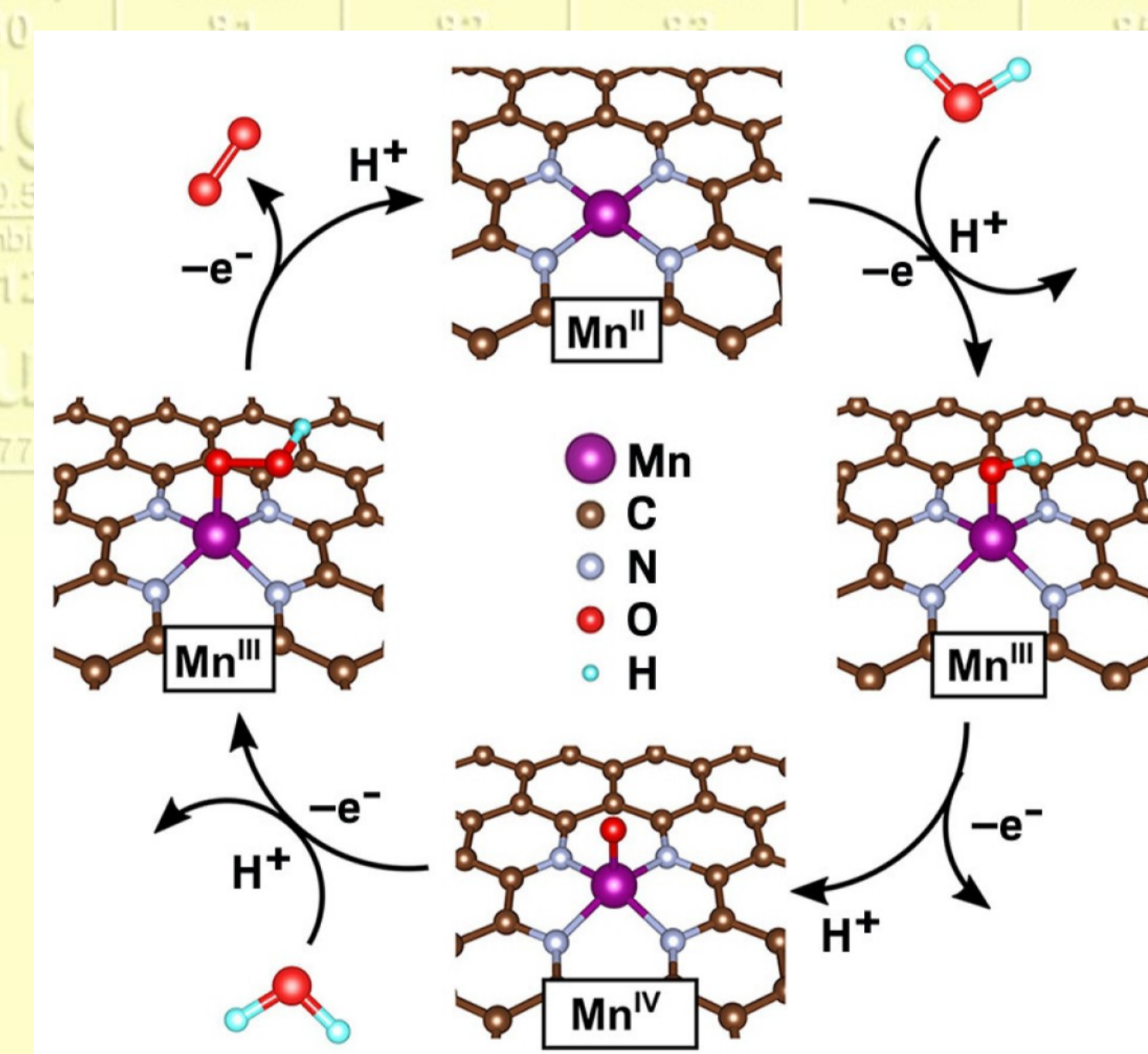
## Supramolècula transformista

In metal-containing supramolecular complexes, organic ligands self-assemble around metal atoms to form molecular cages of various sizes and shapes. Researchers can change a complex's shape by changing either the metal or the ligand, but they are still learning how to produce a desired shape by design. Now, a team has created a supramolecular complex that converts between three different shapes — tetrahedron, helix, and prism— with the help of various chemical stimuli (*J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, DOI: 10.1021/jacs.8b05082). The researchers first combined iron atoms and nitrogen containing ligands to form a tetrahedral complex. The addition of cyclooctyne modifies slightly bent each ligand, enabling the complex to change its structure into a helical structure, observed by NMR - spectroscopy. The addition of a salt containing  $PF_6^-$  anions to the complex gives a prism structure characterized by X-ray crystallography.



## Trencament de l'aigua: amb un Mn n'hi ha prou

An easy-to-prepare catalyst consisting of isolated metal atoms embedded at various points across functionalized graphene sheets can carry out a key step in water splitting, according to a study (*Nat. Catal.*, **2018**, DOI: 10.1038/s41929-018-0158-6). If water could be split easily and inexpensively into  $H_2$  and  $O_2$ , the world could draw a nearly limitless supply of clean-burning hydrogen fuel from the oceans. Inspired by nature's use of a metal cluster ( $CaMn_4O_5$ ) to generate  $O_2$  from water during photosynthesis, scientists have designed various multimetal atom catalysts to facilitate the process, called the water oxidation reaction (WOR). The researchers found that in contrast with pure graphene and nitrogen doped graphene, which were inactive, their MnN-graphene catalyst exhibited a WOR turnover frequency of up to 215 per second, nearly 100 times as high as that of other synthetic Mn-based catalysts and in the ballpark of naturally occurring.



## Breus

- El Premi Nobel de Química d'enguany ha estat atorgat -una meitat- a Frances H. Arnold, de l'Institut Tecnològic de Califòrnia (Caltech) per l'evolució dirigida d'enzims, un mètode que permet crear enzims amb noves funcions. L'altra meitat, a George P. Smith, de la Universitat de Missouri i a Gregory P. Winter, del Laboratori de Biologia Molecular de Cambridge, pel desenvolupament del mètode "phage display" en què mitjançant un bacteriòfag-virus que infecta un bacteri- es poden desenvolupar noves proteïnes.
- La Conferència General de Pesos i Mesures (CGPM) ha acordat noves definicions de quatre de les set unitats bàsiques del Sistema Internacional (SI): kilogram, amper, kelvin i mol. El kilogram es defineix en relació a la constant de Planck, mitjançant la balança de Kibble. Es deixa, doncs, la referència al cilindre d'un diàmetre i una alçada de 39,17 mm., fet d'un aliatge amb el 90% de platí i un 10% d'iridi, prototip que des del 1889 es conserva al Bureau International des Poids et Mesures, a Sèvres, als afores de París. Les noves definicions entraran en vigor el proper 2 de maig de 2019, el dia internacional de la Metrologia, aniversari del "Tractat del metro" el 1875.

## Avui recomanem

La mostra del Fons Històric de la Biblioteca de Física y Química, «**Fritz Haber: la cara i la creu d'un Premi Nobel**», amb motiu del centenari de la concessió del Premi Nobel de Química, que fou lliurat el 1919 per la síntesi de l'amoníac a partir dels seus elements. L'amoníac és imprescindible per a la preparació d'adobs i la seva disponibilitat ha permès incrementar la productivitat agrària. Per altra banda, aquest mèrit indiscutible de Haber, queda eclipsat per la seva implicació personal en l'esforç bèl·lic alemany durant la Primera Guerra mundial, de fet se'l considera el *pare de la guerra química*. L'exposició es pot visitar fins el setembre de 2019.

## L'element



L'element número 85, **Àstat**, fou sintetitzat per Dale Corson, K.R. Mackenzie i Emilio Segre —que previament havia obtingut el tecneci— a la Universitat de Califòrnia (Berkeley), l'any 1940, bombardejant  $^{209}\text{Bi}$  amb partícules alfa, en un ciclotró. El nom prové del grec "astatos" que vol dir inestable. L'any 1943 es va descobrir a la naturalesa com a producte de descomposició radioactiva de l'urani i l'actini. La quantitat màxima present a la terra, en un moment determinat, és de l'ordre de 30 g. No s'ha aconseguit preparar una mostra de l'element perquè la calor despresada en la descomposició radioactiva la vaporitza. Es coneixen 39 isòtops, tots radioactius, el més estable és  $^{210}\text{At}$ , amb una vida mitjana de 8.1 hores. A pesar de l'elevada radioactivitat i una vida mitjana de només 7.1 hores, el  $^{211}\text{At}$  té algunes aplicacions en medicina nuclear, com emissor de partícules alfa; en no emetre partícules beta, molt més penetrants, li dona unes característiques particulars útils en el camp de la radioteràpia. La poca "química" que s'ha pogut estudiar indica que es comporta com l'halogen situat després del iode, en el grup 17 de la Taula Periòdica.