

ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

www.rseq.org/anales

Volumen 108

Número 3

Julio-Septiembre 2012

Páginas 185-284

MUTACIÓN

ADN

DFT

ONIOM

Síguenos en Facebook y Twitter

ISSN 1575-3417



INVESTIGACIÓN

Felipe Gándara
Metal-organic frameworks:
nuevos materiales con espacios
llenos de posibilidades

HISTORIA DE LA QUÍMICA *Martínez-Ripoll y Román-Polo*
QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE *Martínez-Merino y Gil*
DIVULGACIÓN DE LA QUÍMICA *Mulet*
ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA
RECORDANDO EL AIQ
LA QUÍMICA EN LA WEB
CARTAS AL EDITOR

TODO ES



QUÍMICA

Entidades colaboradoras



Socios Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- Cepsa
- Feique
- Janssen Cilag
- Lilly España
- Sugelabor

Real Sociedad Española de Química ♦ Junta de Gobierno

Presidente

Jesús Jiménez Barbero

Vicepresidentes

Pilar Goya Laza
Agustí Lledós Falcó

Secretario General

Pedro J. Pérez Romero

Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

Editor General

Bernardo Herradón García

Vocales

Valentín García Baonza
Pilar Gómez Sal
Miguel Ángel Miranda Alonso
Emilia Iglesias Martínez
Sonsoles Martín Santamaría
Mariona Sodupe i Roure

Ex-Presidente

Nazario Martín León

Presidentes de Secciones

Territoriales

Alicante
Miguel Yus Astiz

Aragón
Concepción Gimeno Floría

Asturias
Marta Elena Díaz García

Cataluña
Antonio Echavarren

Castilla-La Mancha
Julián Rodríguez López

Extremadura
Vacante

Galicia
Carlos Saa Rodríguez

Granada
Juan Manuel Salas Peregrín

Islas Baleares
José Manuel Saá

Islas Canarias
Fernando García Tellado

La Rioja
Pedro J. Campos García

Madrid
Juan José Vaquero López

Málaga
Juan Teodomiro López Navarrete

Murcia
Alberto Requena Rodríguez

Navarra
Vacante

País Vasco
Pascual Román Polo

Salamanca
Miguel Ángel Bañares Muñoz

Sevilla
Rosario Fernández

Valencia
Gregorio Asensio Aguilar

Valladolid
Juan A. Casares González

Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia

Calorimetría y Análisis Térmico Francisco Fraga López

Coloides e Interfases Luis M. Liz Marzán

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Fernando J. Lahoz

Didáctica e Historia Manuela Martín Sánchez

Electroquímica Manuel Blázquez Ruiz

Física Atómica y Molecular Luis Bañares Morcillo

Física del Estado Sólido Luis Viña Liste

Fotoquímica José M^a Álvarez Pez

Hidratos de Carbono Francisco Santoyo González

Historia de la Ciencia Pascual Román Polo

Jóvenes Investigadores Químicos Begoña Milián Medina

Nanociencia y Materiales Moleculares Fernando Langa de la Puente

Polímeros Julio San Román Del Barrio

Química Agrícola M^a Luisa González San José

Química Biológica José Luis Mascareñas Cid

Química del Estado Sólido Regino Sáez Puche

Química Inorgánica Jaime Casabó Gisbert

Química Orgánica Joan Bosch Cartes

Química Organometálica Pedro J. Pérez Romero

Química Productos Naturales Isidro González Collado

Reología Antonio Santa María Ibarburu

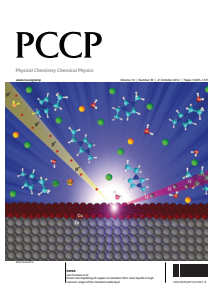
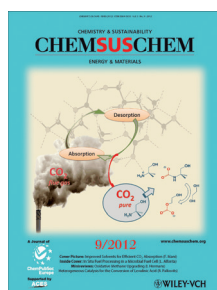
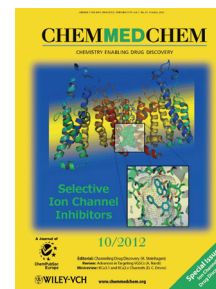
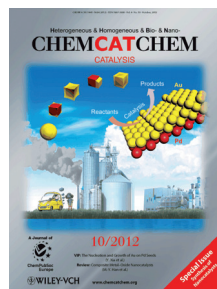
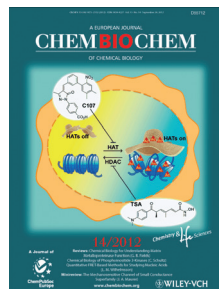
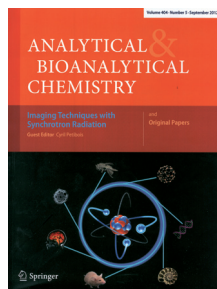
Resonancia Magnética Nuclear Óscar Millet Aguilar-Galindo

Termodinámica Jaime Amorós Arnau

Representantes

ANQUE Carlos Negro Álvarez
RSEF Bianchi Méndez Martín

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





La transmisión de información genética entre padres e hijos se basa en la complementariedad de pares de bases en el ADN, que son procesos de reconocimiento molecular. Las mutaciones provocan modificaciones en este proceso. El artículo de Cerón et al. describe métodos teóricos para estudiar estos fenómenos.

**ANALES de la Real Sociedad
Española de Química**

Editor General

Bernardo Herradón
Instituto de Química Orgánica General

Editora Adjunta

Sonsoles Martín-Santamaría
Universidad CEU San Pablo

Editora Asociada

Yolanda Pérez-Cortés
Universidad Rey Juan Carlos

Comité Editorial

Manuel Blázquez
Universidad de Córdoba
Pedro Campos
Universidad de La Rioja
Juan A. Casares
Universidad de Valladolid
Miquel Durán
Universidad de Girona
Valentín García-Baonza
Universidad Complutense de Madrid
Javier García-Martínez
Universidad de Alicante
Juan José Iruín
Universidad del País Vasco en San Sebastián
Pedro J. Pérez
Universidad de Huelva
Gabriel Pinto
Universidad Politécnica de Madrid
Mario Redondo Zona
Inspector de Educación en la zona Sur Madrid
Pascual Román
Universidad del País Vasco, Bilbao
M^a del Carmen de la Torre
Instituto de Química Orgánica General
Paloma Yáñez-Sedeño
Universidad Complutense de Madrid

Secretaría Administrativa

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense

Ciudad Universitaria
28040 Madrid
Tel (+34) 913 944 356
Fax (+34) 915 433 879
www.rseq.org

Diseño, Realización y Publicidad



<http://www.auladoc.com>

Depósito Legal: M-232-1958
ISSN: 1575-3417

Anales de la Real Sociedad de Química
Volumen 108 ♦ Número 3 ♦ Segunda época
Julio-Septiembre 2012

Sumario

Editorial	188
<i>Bernardo Herradón</i>	
Cartas al Editor	
El traje nuevo del emperador	189
Investigación Química	
Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades	190
<i>Felipe Gándara</i>	
Claves teóricas de la mutación espontánea en el ADN	197
<i>José Pedro Cerón-Carrasco, Denis Jacquemin, José Zúñiga, Alberto Requena</i>	
Química y Medio Ambiente	
Fuentes renovables para la producción de materias	205
<i>Victor Martínez-Merino, María J. Gil</i>	
Historia de la Química	
Filatelia y sistema internacional de unidades	215
<i>Marlon Martínez-Reina</i>	
¿Cómo aprendimos a “ver” átomos y moléculas después de Von Laue?	225
<i>Martín Martínez-Ripoll, Pascual Román-Polo</i>	
Enseñanza de la Química	
Sistema Internacional de Unidades: resumen histórico y últimas propuestas	236
<i>Gabriel Pinto, Manuela Martín-Sánchez, María Teresa Martín-Sánchez</i>	
Laboratorio de Química	
Fabricación de cápsulas inorgánicas: Introducción experimental al desarrollo de estructuras nanométricas funcionales	241
<i>Carmen Vázquez-Vázquez, Verónica Salgueiriño, Moisés Pérez-Lorenzo, Miguel A. Correa-Duarte</i>	
Nuevos pictogramas de productos químicos peligrosos	247
<i>Fernando Ignacio de Prada-Pérez de Azpeitia</i>	
Recordando el AIQ	
La química, protagonista en las Islas Baleares durante el año 2011	254
<i>Enrique Gómez, Juan Frau, Josefa Donoso</i>	
Un año del CSIC entre moléculas	258
<i>Laura Ferrando, Laura Llera, Pilar Tígeras</i>	
Alrededor de la Química	
Divulgación de la Química:	
Historia contra la quimiofobia alimentaria	263
<i>José M. Mulet</i>	
La Química en la WEB	268
Noticias de la RSEQ	270
Noticias Científicas Relevantes	279

Editorial

Tradicionalmente, septiembre ha sido un mes de ilusión. Tras la pausa veraniega, se empiezan nuevas iniciativas con energías renovadas. Sin embargo, el mes de septiembre de 2012 parece especial; casi todos tenemos una sensación de incertidumbre, que roza el pesimismo. La crisis económica y la gestión de recursos en nuestro país está golpeando a la ciencia, la educación y la cultura; pilares sobre los que se debe sustentar el futuro de un país moderno.

En las últimas semanas hemos conocido la resolución de la convocatoria de subvenciones del Plan Nacional de I+D+i. Debido a la reducción de fondos, muchos investigadores no han recibido subvención o han recibido menos de lo solicitado, lo que redundará en la consecución de objetivos. Imagino que las comisiones de evaluación también estarán decepcionadas por el escaso presupuesto disponible. También estamos observando con preocupación la supresión, retrasos y recortes en los Programas de Movilidad de Personal Investigador, esenciales para desarrollar ciencia de calidad y para garantizar el futuro de la ciencia española. La incertidumbre sobre estos programas hace que muchos jóvenes científicos españoles se estén planteando su futuro.

En estos días se ha publicado un análisis de la producción científica (<http://bit.ly/S2eA21>) en 25 países (los más avanzados del mundo). España ocupa el décimo puesto mundial tanto en publicaciones científicas (datos de 2011) como en gasto total en I+D+i, (datos de 2009, cuando empezaba a disminuir la inversión). Un dato preocupante es que en la categoría de número de patentes concedidas, el país desciende hasta el puesto 23. Los datos también muestran que España ocupa el noveno puesto en cantidad de doctorados en 2009. Este es un buen dato con un aspecto negativo: el sistema no es capaz de estabilizar a los investigadores jóvenes.

Los científicos estamos convencidos de que la investigación científica nos ayudará a salir de la crisis y, una vez fuera de ella, podremos mantenernos en una posición estable, sin sufrir los vaivenes de las crisis económicas. ¿Existe relación entre inversión en ciencia de los países y la deuda de un país? En una carta al editor, José Elguero hace un análisis de estos datos.

Empezamos el curso académico, tanto en enseñanza universitaria (con tensiones en algunos actos de apertura, con protestas por los recortes) como en preuniversitaria. En estos niveles, la situación es preocupante, con centros con escasos recursos económicos y personales. Hay que reconocer el enorme mérito de los docentes de niveles preuniversitarios entusiasmados por la enseñanza. La tarea de este colectivo de profesores es fundamental, podemos decir que el futuro de España está en sus manos.

También hay que mencionar el anuncio, por parte del Gobierno, de un nuevo proyecto de Ley de Educación. Ya hemos perdido la cuenta de cuántas leyes de educación llevamos en los últimos 30 años. Para un desarrollo ade-

cuado, la educación necesita una ley estable que no sea objeto de vaivenes políticos. Una ley de educación debe comenzar con un presupuesto económico adecuado y sin recortes; además, reconociendo el papel que los docentes juegan en el sistema

educativo, que tendría que empezar con un aumento considerable en su sueldo y complementos económicos en función de rendimiento educativo. Deseo que esta nueva ley de educación sea suficientemente debatida antes de su aprobación, que haya el máximo consenso y que se consulte a las partes interesadas, incluyendo a los docentes preuniversitarios y universitarios, aquéllos por experiencia y trabajo diario con los jóvenes y éstos porque no puede haber una desconexión entre distintos niveles de enseñanza. Como todas las leyes, la propuesta presentada por el Gobierno tiene sus aspectos criticables; pero, al menos, hay un aspecto positivo en el anuncio: se aumenta el tiempo dedicado a la enseñanza de las ciencias, uno de los déficits tradicionales de la educación en España, denunciada desde diversos foros, muy recientemente, por el colectivo de profesores reunidos durante la última Olimpiada Nacional de Química. En esta edición de Anales de Química nos hacemos eco de esta iniciativa.

A pesar de estos datos negativos, hay que seguir siendo optimista. Estamos observando que los jóvenes españoles están consiguiendo buenos resultados en Olimpiadas Científicas Internacionales y otros concursos científicos (de los que se informa en esta edición) o la reciente noticia de que el 80% de los más brillantes estudiantes españoles eligen una carrera científica (<http://bit.ly/OBSW13>).

En esta edición de Anales de Química, hemos intentado combinar artículos relacionados con aspectos científicos y educativos. Como ejemplo, mostramos aspectos de la investigación en temas punteros (materiales y genética química), la historia de la química (con un evocación especial a la cristalografía, que pronto celebrará su Año Internacional) y artículos de interés general (de carácter divulgativo) y educativo; incluyendo las novedades en el Sistema Internacional de Unidades, aspectos relacionados con las prácticas de química, asuntos medioambientales, y alimentación y quimiofobia. También seguimos recordando algunas actividades relacionadas con el pasado Año Internacional de la Química.

Espero que disfrutes de la lectura de esta edición de Anales de Química.



Las cartas se pueden remitir por correo electrónico a editor.general@rseq.org o a b.herradon@csic.es

El traje nuevo del emperador



Pocos cuentos infantiles han sido tan utilizados para ilustrar diferentes aspectos del comportamiento humano como “El traje nuevo del emperador” (1837) de Hans Christian Andersen. Cuenta la historia de un emperador al que dos estafadores le “hacen” un traje que tenía la especial propiedad de ser invisible para cualquier estúpido o incapaz de ejercer su cargo. Por supuesto nadie quiso reconocer que no lo veía, el emperador incluido. Un día, salió a desfilar desnudo siendo recibido su “traje” con grandes alabanzas hasta que un niño gritó ¡Pero si no lleva nada! Entonces lo reconocieron toda la multitud, los ministros y el mismo emperador.

Hay una frase, cien veces repetida, que relaciona mecánicamente ciencia con bienestar. Si se invierte mucho en I+D, resultará un gran progreso científico y, más tarde, dará lugar a una sociedad próspera. El tiempo de espera no se dice pero se recuerda que hay descubrimientos que han tardado siglos en dar sus frutos (dos en el caso de la transformada de Fourier).¹

Ahora que vivimos en una crisis, que ni los más mayores entre nosotros recuerda cosa igual, debemos preguntarnos (so pena de ser como los cortesanos del emperador) ¿han servido las inversiones en I+D hechas en España durante los treinta últimos años² para evitar la crisis? O, al menos, ¿para paliarla? Si se hubiera multipli-

cado por dos esa suma (como muchos, entre ellos el que esto escribe, han pedido) ¿se hubiera reducido a la mitad la crisis? Y si se hubiese destinado sólo la mitad ¿se hubiera multiplicado por dos la crisis?³

Deberíamos tener sumo cuidado los que pedimos un aumento continuado de los recursos destinados a I+D de no hacer promesas que no sabemos si se cumplirán. Podemos afirmar, sin riesgo a equivocarnos, que la ciencia sólo tiene efectos beneficiosos,⁴ que la investigación científica es un excelente método educativo, que descubrimientos básicos en apariencia inútiles pueden resultar esenciales para el progreso de la humanidad,... pero si decimos a los que nos gobiernan que si el Estado (o las Comunidades) invierten más en investigación nuestros conciudadanos vivirán mejor y nuestro país se defenderá mejor frente a las crisis,⁵ quizás estemos alabando la belleza de un traje que no existe.⁶

José Elguero

Instituto de Química Médica, CSIC

Notas

1. Alguien tan culto y progresista como Victor Hugo evocando el año 1817 escribió en “Los Miserables” (1862) “Il y avait à l'Académie des sciences un Fourier célèbre que la postérité a oublié, et dans je ne sais quel grenier un Fourier obscur dont la postérité se souviendra». El “Fourier oscuro» es François Maria Charles Fourier (1772-1837) el socialista utópico. El «Fourier célèbre» es Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830). La profecía de Victor Hugo, no se ha cumplido.
2. Según datos del Instituto Nacional de Estadística (Indicadores de Ciencia y Tecnología), entre 1980 y 2010 España ha invertido (empresas incluidas) 168.589.199.700 €, es decir, unos 170.000 millones de €.
3. El doble, la mitad,... sólo son indicaciones cualitativas.
4. Otra cosa es el uso que se hace de los descubrimientos científicos.
5. Naturalmente en términos de esperanza de vida media.
6. Si se representan los países en porcentaje con respecto al PIB, la deuda (ordenada) frente a los gastos en I+D (abscisa) en el año 2011 se obtiene la Figura 1.

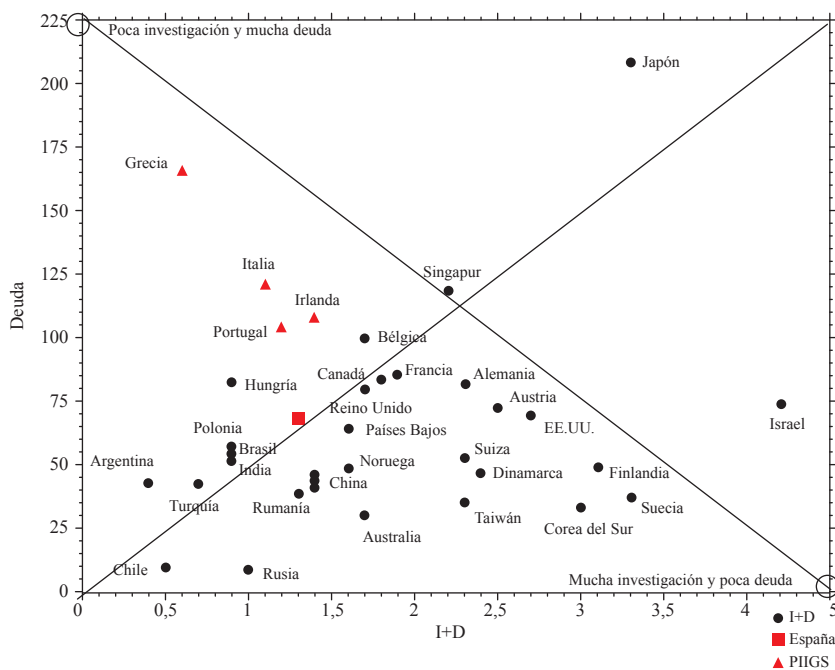


Figura 1. La línea ascendente de izquierda a derecha es la frontera entre países “buenos” (cuanto más a la derecha y más abajo, mejor, Israel) y “malos” (cuanto más arriba y más a la izquierda, peor, Grecia). Los cinco países PIIGS (triángulos rojos) están por encima, con España (cuadrado rojo) al borde. Luego, alguna relación hay pero la dispersión es enorme.

Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades

Felipe Gándara

Resumen: Metal-organic frameworks (MOFs) son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos. Estos materiales han generado un gran interés durante los últimos años debido a las múltiples aplicaciones que pueden encontrar en muy diversas áreas, incluyendo la adsorción de gases o la catálisis heterogénea, entre otras. Los MOFs han dado lugar al desarrollo de una nueva área en la ciencia de materiales gracias a su combinación de las aplicaciones de la química inorgánica con la versatilidad de la química orgánica y la riqueza estructural de la química del estado sólido.

Palabras clave: Materiales porosos, química estructural, catálisis heterogénea, materiales conductores, química de coordinación.

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline materials that are formed by the linkage of metal atoms or clusters through organic molecules. These new materials have attracted great attention due to the numerous applications that they find in several fields, including gas sorption or catalysis. MOFs have given rise to the development of a new area in the materials science due to the combination of the potential applications of inorganic chemistry with the versatility of the organic chemistry and the structural richness of solid state chemistry.

Keywords: Porous materials, heterogeneous catalysis, structural chemistry, conducting materials, coordination chemistry.

Introducción

Los materiales porosos tienen una gran importancia porque los poros y cavidades que poseen en sus estructuras permiten la difusión de distintos tipos de moléculas a su través. Históricamente, materiales porosos inorgánicos como arcillas, zeolitas y silicatos mesoporosos han recibido gran atención y ha encontrado numerosas aplicaciones en diversas áreas como el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras. Más recientemente, los llamados metal-organic frameworks (MOFs) han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos.¹ Los MOFs son compuestos de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones. A pesar de que las redes extensas formadas por compuestos de coordinación son conocidas desde hace décadas, los MOFs empezaron a generar mayor interés en los años 90 después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden

exhibir porosidad permanente,² y por ello en la actualidad son objeto de estudio por numerosos grupos de investigación alrededor de todo el mundo. A diferencia de otros materiales porosos sintéticos como por ejemplo las zeolitas,³ que en general se preparan como compuestos de intercalación con el uso de moléculas plantilla o agentes directores de estructura, los poros y cavidades de los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos. Merece la pena destacar que gracias a su naturaleza modular, los MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales. El enorme número de posibles variaciones en sus componentes da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, óptica, magnetismo, etc. En el presente artículo se pretende dar una visión general de las principales características estructurales de estos nuevos materiales así como mostrar algunos ejemplos de compuestos que presentan diferentes e interesantes aplicaciones en diversas áreas. Hay por supuesto un gran número de compuestos que entran dentro los campos que a continuación se desarrollan, así como en otros campos no elaborados aquí, pero que no pueden ser señalados por límite de espacio. Se sugiere al lector más interesado que consulte los artículos de revisión centrados en estos materiales que recientemente han aparecido en diversas publicaciones ya que contienen numerosa información bibliográfica.⁴



F. Gándara

Lawrence Berkeley National Laboratory & Department of Chemistry,
University of California, Berkeley, CA 94720. U.S.A.

C-e: fgandara@berkeley.edu

Recibido: 15/03/2012. Aceptado: 23/04/2012.

Química reticular

La química reticular se centra en la preparación de materiales a través de la formación de enlaces entre distintas unidades moleculares de construcción para dar lugar a estructuras con determinadas características topológicas.⁵ En el caso de los MOFs, los componentes básicos de construcción son

por un lado los ligandos orgánicos, típicamente (aunque no siempre) moléculas aromáticas rígidas, y por otro lado los centros metálicos. El control estructural en los MOFs está basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis y combinando elementos metálicos con los grupos funcionales de los ligandos se pueden generar diferentes clústeres con una determinada geometría y conectividad. Aunque no limitado a ellos, los ligandos con ácidos carboxílicos aparecen como los más ampliamente empleados para la formación de MOFs, y por esto se han descrito un gran número de clústeres metálicos formados por la combinación de distintos metales con este tipo de ligandos.⁶ Estos agregados metal-carboxilato forman las unidades de construcción secundarias en los MOFs (SBUs por sus siglas en inglés), y por la unión de estas SBUs a través de las moléculas orgánicas se generan las redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo de la geometría y el grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico. En principio, las modificaciones en cuanto a tamaño de las moléculas orgánicas no influyen en las características de la SBU, con lo que un mismo tipo de red puede ser generado con ligandos que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud. La aplicación de este principio ha dado lugar al concepto de expansión isoreticular, donde la simple variación en la longitud de un ligando, por ejemplo añadiendo un grupo fenilo, produce estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro, y consecuentemente en la superficie específica y en las propiedades de adsorción. El aumento en la longitud de los ligandos en ocasiones se traduce en la aparición de redes interpenetradas.⁷ Esto significa que una (o más) redes aparecen ocupando el espacio vacío generado por la red original, resultando en tamaños de poro más pequeños. Para llegar al control en la formación de determinadas estructuras es necesario entender y clasificar las posibles redes que pueden ser formadas. Esto ha generado una ingente cantidad de trabajos centrados en la enumeración y racionalización de redes,⁸ especialmente tridimensionales, en base a la geometría de sus componentes básicos de construcción. Como cualquier otra red, las redes que forman los MOFs pueden ser clasificadas por los nodos y los conectores que unen estos nodos. El grado de conectividad de cada nodo, y la forma en la que se une a otros nodos adyacentes determinan las características de una u otra red. Por ejemplo, la red llamada **pcu** (cúbica primitiva) está formada por la unión de un único tipo de nodo que se une a un total de otros seis nodos equivalentes al original. Esta construcción tan simple ha generado un gran número de MOFs, gracias a la relativa facilidad en la que se puede crear una SBU formada por átomos de zinc y grupos carboxílicos que en su versión simplificada generan un octaedro con seis puntos de extensión y cuya unión a través de ligandos lineales rígidos con diferentes longitudes y funcionalidades produce la mencionada red **pcu** (Figura 1a). Desafortunadamente, este control sobre la estructura final no es siempre tan sencillo, porque la combinación de una determinada SBU con un determinado ligando no siempre resulta en un único tipo de red. Por ejemplo, la combinación de ligandos triangulares con SBUs con forma cuadrada puede dar lugar a dos tipos de redes, **pto** y **tbo** (Figura 1b).

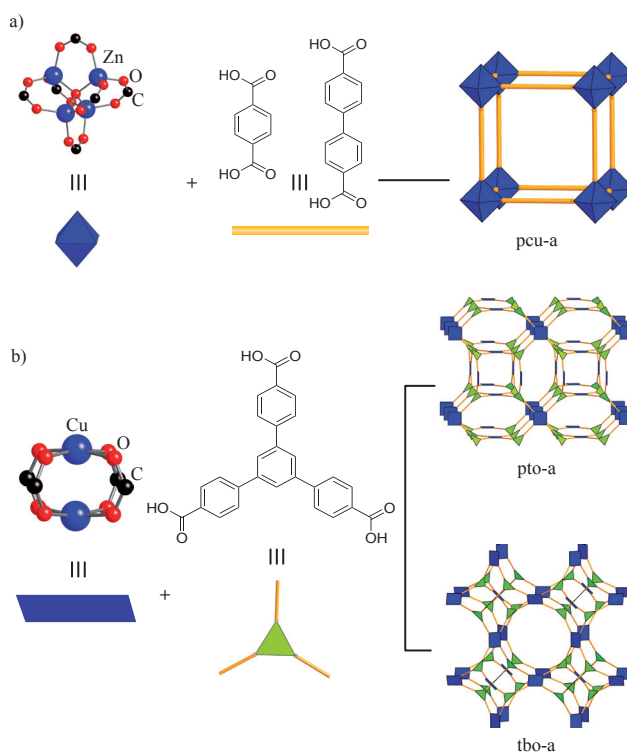


Figura 1. Representación del principio de química reticular aplicada a la síntesis de MOFs. a) La unidad de construcción secundaria formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. La unión de estas SBUs con ligandos lineales producen el tipo de red **pcu**, independientemente de la longitud del ligando. b) Dos átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una SBU cuya forma simplificada es un cuadrado. La combinación de estas unidades con ligando triangulares puede dar lugar al menos a dos tipos de redes, **pto** y **tbo**. La letra **a** detrás del nombre de las redes representadas a la derecha de la figura denota que estas son las representaciones aumentadas de las susodichas redes, lo que significa que los nodos son remplazados por las figuras geométricas correspondientes a su número y forma de coordinación.

La situación puede complicarse aún más cuando las SBUs no son simples clústeres aislados, sino que estos agregados inorgánicos se extienden en una dimensión, formando SBUs monodimensionales. Hay un gran número de MOFs muy interesantes que están formados con este tipo de SBUs, por ejemplo MOF-74⁹ o las familia de materiales MIL-53 (MIL=Material Institut Lavoisier).¹⁰ Un caso interesante de diversidad estructural que además resulta en polimorfismo en MOFs se encuentra en la familia de MOFs denominados RPF-4 (RPF=Rare-earth polymeric framework).¹¹ Estos compuestos están formados por elementos de las tierras raras en combinación con ácido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bisbenzoico (hfipbb), un ligando que tiene forma de V debido a su átomo de carbono central en hibridación sp^3 (Figura 2a). La SBU de estos materiales es monodimensional (Figura 2b) y con estos dos únicos componentes se han encontrado hasta tres polimorfos diferentes,^{12,13} denominados RPF-4- α , RPF-4- β y RPF-4- γ , que poseen tres tipos de redes diferentes (Figura 2c).

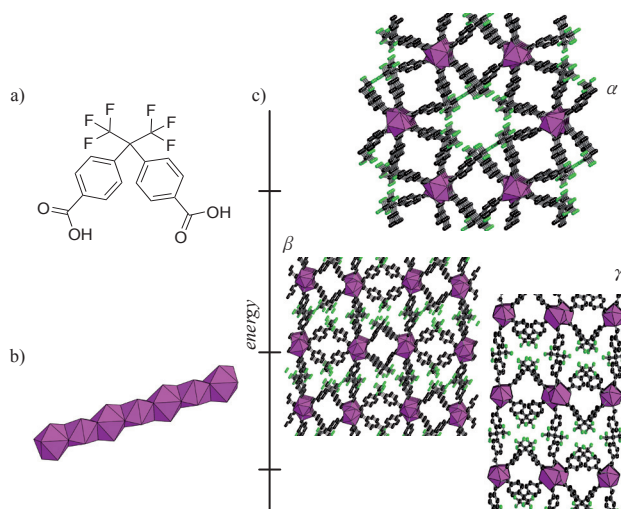


Figura 2. La familia de compuestos RPF-4 esta formada por tres polimorfos. Un mismo ligando, ácido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bisbenzoico (a) en combinación con una SBU monodimensional (b) genera tres MOFs con la misma composición y distinto tipo de red con diferentes valores relativos de energía (c).

Cálculos energéticos demuestran que el polimorfo alfa es el menos favorable termodinámicamente, pero sin embargo esta estructura puede ser formada con toda la serie de los elementos lantánidos, gracias a un control cinético de las condiciones de síntesis. Este polimorfo posee interesantes propiedades de luminiscencia cuando está formado con elementos como europio o terbio, y demuestra que la separación de estos átomos por los ligandos orgánicos ayuda a evitar la atenuación de la emisión que típicamente se observa cuando hay alta concentración de estos elementos. Estos materiales también pueden actuar como catalizadores heterogéneos en reacciones de oxidación de sulfuros, permaneciendo su estructura inalterada bajo las condiciones de reacción.

En general, elementos donde el número y entorno de coordinación es altamente variable hacen que la predicción de la estructura final sea más difícil. En estos casos, estudios estructurales ayudan a entender la formación de las distintas SBUs. Este es el caso de la combinación de lantánidos con ligandos sulfónicos. Estos ligandos permanecen menos estudiados que los equivalentes derivados carboxílicos. Existen distintos tipos de SBUs basadas en agregados hidroxolantánidos que unidos a través de los grupos sulfonatos de los ligandos generan numerosos compuestos con distintas características estructurales.¹⁴

Alta porosidad, almacenamiento y separación de gases

El alto grado de porosidad que los MOFs pueden alcanzar es sin duda la característica que más interés ha despertado en estos materiales. Gracias al uso de la expansión isoreticular se han preparado materiales con hasta el 90% de su espacio vacío, disponible para el paso o almacenamiento de gases, consiguiéndose cristales con densidades tan bajas como $0,22 \text{ g cm}^{-3}$.¹⁵ Los MOFs ostentan actualmente el record en cuanto a superficie específica que puede ser alcanzada por

un compuesto cristalino. MOF-210 exhibe un valor de superficie específica de $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de acuerdo al modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller).¹⁵ Estos altos valores de superficie específica y tamaño y volumen de poro hacen que los MOFs estén siendo extensamente estudiados para su uso en el almacenamiento de gases con fines energéticos, como H_2 o CH_4 . Actualmente el mayor problema radica en el hecho de que la interacción de las moléculas de hidrógeno con el armazón de los MOFs es todavía muy débil. No hay que olvidar que es un proceso de adsorción física. Este hecho limita la aplicabilidad de estos materiales para el almacenaje de hidrógeno a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, que es el objetivo final para el uso de hidrógeno como alternativa energética.

Además de almacenamiento, los MOFs tienen gran interés para la separación de gases. Un proceso efectivo de separación de gases a través de materiales porosos puede ser debido a una adsorción selectiva basada en las diferencias de tamaño o forma de las moléculas de gases. Además de esto la separación puede ser altamente efectiva también cuando el material adsorbente muestra diferencias en la interacción con los distintos componentes de una mezcla de gases. En este último tipo se encuentran MOFs que pueden ser empleados para adsorber selectivamente gases contaminantes o nocivos.¹⁶ La adsorción de CO_2 es sin duda uno de los procesos más importantes en la actualidad debido a sus implicaciones medioambientales y hay por tanto un gran interés en la adsorción selectiva de este gas. MOF-74 posee una estructura porosa con canales hexagonales. En particular, la versión de MOF-74 preparada con magnesio (también conocido como CPO-27,¹⁷ CPO=coordination polymer of Oslo,) es uno de los materiales con mayor selectividad y capacidad para adsorber CO_2 .¹⁸ Experimentos con mezclas de gases conteniendo dióxido de carbono y metano demuestran que las moléculas de CO_2 son efectivamente atrapadas en los poros mientras que las de metano difunden a su través, obteniendo un flujo de metano puro después de hacer pasar la mezcla a través de un lecho de MOF-74. El potencial de esta estructura para la adsorción selectiva de gases va más allá del CO_2 . Este material puede ser preparado empleando diferentes metales y dependiendo del elemento empleado se han encontrado grandes diferencias en cuanto a la adsorción de uno u otro determinado gas. Recientemente se ha logrado preparar la versión de MOF-74 utilizando hierro como centro metálico.¹⁹ Este material tiene actividad redox y se ha demostrado que puede adsorber selectivamente moléculas de O_2 .

Catálisis heterogénea

Otra importante aplicación de los materiales MOFs es su uso como catalizadores heterogéneos.²⁰ Los catalizadores heterogéneos ofrecen claras ventajas gracias a su reciclado y reutilización. En muchos casos, sin embargo, su actividad es menor que la de los catalizadores homogéneos. Una de las ventajas de utilizar MOFs como catalizadores heterogéneos es su gran porosidad que permite el paso de los reactantes a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles. Por otro lado, la naturaleza híbrida de los MOFs permite incorporar centros activos en los centros metálicos, como en el caso del MOF AEPF-1 (AEPF=alkaline earth polymeric framework) donde los átomos de calcio de su

SBU catalizan la hidrogenación de estireno,²¹ pero también funcionalizando los ligandos orgánicos.²² Además, se pueden combinar las ventajas de ambos componentes para incrementar la actividad catalítica. Esta situación se encuentra con los materiales MIL-47 y MOF-48.²³ Ambos materiales están formados por una misma SBU compuesta por átomos de vanadio en coordinación octaédrica. Estas SBUs están unidas por ácido tereftálico o ácido 2,5-dimetil-tereftálico, respectivamente. Se sabe que complejos de vanadio con entornos de coordinación similares son activos como catalizadores en la oxidación de metano a ácido acético. Esta actividad catalítica se puede lograr en un medio heterogéneo con el uso de estos dos MOFs. Ambos materiales muestran alta actividad en esta reacción (hasta 70% de rendimiento) y a diferencia de los procesos industriales tradicionales la conversión se da en un único paso. La reactividad y selectividad pueden ser mejoradas gracias a la presencia de los grupos metilos en el ligando empleado para construir MOF-48 (Figura 3). Gracias a ellos, se crea un entorno de poro más hidrófobo que resulta en un incremento en la selectividad hacia la formación de ácido acético.

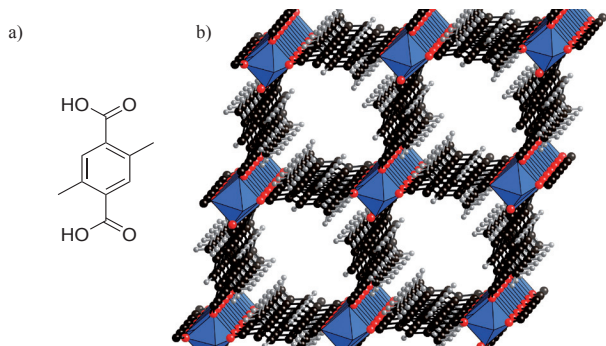


Figura 3. Ácido 2,5-dimetil-tereftálico (a) en combinación con átomos de vanadio da lugar a MOF-48 (b). Este MOF actúa como catalizador heterogéneo en la transformación de metano a ácido acético mostrando alta actividad y selectividad.

Ciertos MOFs no poseen una porosidad suficiente como para permitir el paso de las especies reactantes a su través. Estos materiales pueden sin embargo poseer actividad catalítica, dándose la reacción en la superficie del material. En estos casos la ventaja de utilizar MOFs radica en que con la incorporación de metales como parte de redes tridimensionales robustas se consiguen entornos de coordinación que de otra manera no se pueden encontrar en un medio homogéneo. Un ejemplo ilustrativo lo podemos encontrar en el caso de ciertos MOFs de yterbio que han demostrado actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno. El primer caso es el material llamado RPF-5, formado por átomos de yterbio coordinados a moléculas de antraquinona-2,6-disulfonato.²⁴ Aquí los átomos de yterbio se encuentran en número de coordinación siete. Este material muestra alta actividad catalítica de manera que en tan solo 16 horas y bajo suaves condiciones de reacción (100 °C y sólo 7 bares de presión de hidrógeno) se consigue un 100% de conversión. La influencia del número de coordinación en la actividad catalítica de los átomos de yterbio queda también demostrada con el MOF llamado RPF-105.²⁵ En este MOF los átomos de yterbio están ahora unidos por ligandos succinato. Este material sufre un

cambio de fase reversible a 135 °C. El estudio estructural por medio de difracción de rayos X de monocristal realizado a diferentes temperaturas muestra como en el polimorfo de baja temperatura los átomos de yterbio se encuentran en número de coordinación 8. Al alcanzar la temperatura de cambio de fase se produce una ruptura reversible de uno de los enlaces Yb-O. En el polimorfo de alta temperatura los átomos de yterbio se encuentran ahora en número de coordinación 7. Ambos polimorfos son activos en la hidrodesulfuración de tiofeno pero se aprecia un aumento en la actividad del polimorfo de alta temperatura, lo cual es atribuido al cambio en el entorno de coordinación de los átomos metálicos.

Conductividad y movilidad de carga

Conductividad eléctrica es una propiedad que permanece relativamente poco estudiada en MOFs, pese a la importancia de los materiales conductores por sus propiedades ópticas y optoelectrónicas. Existen ejemplos de MOFs donde se da conducción iónica²⁶ a través de moléculas como imidazoles o clústeres de moléculas de agua que están presentes en los poros. También hay algunos ejemplos de materiales MOFs con conducción electrónica, donde la conducción es debida al uso de ligandos que son activos en procesos redox.²⁷ Otra manera de incorporar propiedades de conducción y movilidad electrónica consiste en el apilamiento de moléculas aromáticas con alta densidad de electrones.²⁸ En el caso de los MOFs, esto se ha conseguido recientemente gracias a la incorporación y apilamiento de un radical orgánico, que es generado *in situ* en el medio de síntesis a través de la reducción de moléculas de antraquinona. Bajo determinadas condiciones de síntesis, la molécula de antraquinona-1,5-disulfonato es reducida a su estado radical semiquinónico, coordinando esta especie de forma quelante a átomos lantánidos para formar la familia de compuestos RPF-8.²⁹ La estructura resultante consiste en láminas dobles donde se da un perfecto alineamiento y apilamiento de las moléculas de antraquinona, que en su forma semireducida poseen un electrón extra delocalizado (Figura 4a). La estructura cristalina de esta serie de MOFs indica que la molécula de antraquinona se encuentra en forma de radical semiquinona. Las diferencias en las longitudes de enlace entre los átomos de carbono y oxígeno quinónicos evidencian este estado. Además, medidas de susceptibilidad magnética también indican la presencia de este electrón extra en los ligandos. Como consecuencia del apilamiento de los radicales, estos compuestos poseen conductividad eléctrica y exhiben altos valores de movilidad de carga ($9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Materiales con similares propiedades de conducción pueden ser encontrados también en la familia de materiales conocidos como COFs (COF=covalent organic framework). Los COFs son materiales que al igual que los MOFs están formados por la unión de distintas unidades de construcción para generar redes extensas con poros y cavidades, pero estos materiales están formados únicamente por la unión mediante enlaces covalentes de moléculas orgánicas.³⁰ Al igual que los MOFs, los COFs presentan alta porosidad y superficie específica y la ausencia de elementos metálicos resulta en materiales con muy baja densidad. Los COFs son también parte del reino de la química reticular, pues las estructuras de estos materiales están también establecidas por la geometría de sus unidades

básicas de construcción. En el caso de COFs, este hecho ha sido crítico en su determinación estructural, pues hasta ahora no se ha conseguido obtener ningún COF en forma de monocristal. Para elucidar sus estructuras, se generan modelos estructurales de las redes que tienen más probabilidades de ser formadas dependiendo de la geometría de sus unidades de construcción. Una vez que estos modelos son generados y optimizados en el ordenador, se pueden calcular sus patrones de difracción de rayos X de polvo para compararlos con los obtenidos experimentalmente. COF-66 y COF-366 son dos materiales que presentan alta porosidad y también altos valores de movilidad de carga.³¹ Ambos materiales son preparados a través de la condensación de porfirinas tetra-funcionalizadas con ácidos borónicos o con grupos amino (Figura 4b y c). La reacción de estas porfirinas con ligandos lineales a través de reacciones de condensación de ácidos borónicos o de formación de iminas da lugar a estructuras cristalinas consistentes en láminas cuadradas. En ambos casos las láminas apilan de forma que las unidades de porfirina, ricas en electrones, se encuentran unas sobre otras. Gracias a esta disposición, ambos COFs presentan alta movilidad de carga, con valores de 3,0 y 8,1 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para COF-66 y COF-366, respectivamente. En ambos casos la conducción es debida a movilidad de huecos, siendo por tanto conductores tipo *p*.

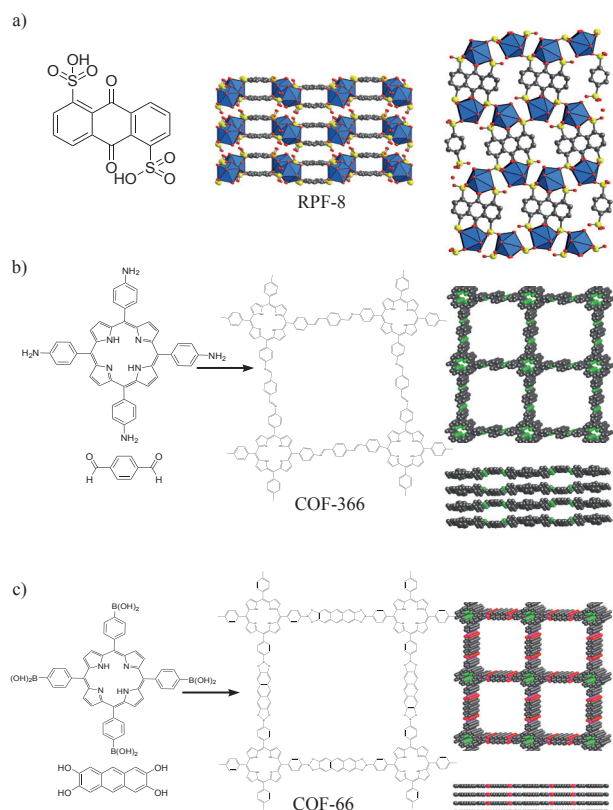


Figura 4. Materiales conductores gracias al apilamiento de sistemas ricos en electrones. a) La semirreducción *in situ* de antraquinona-1,5-disulfonato (izquierda) y su coordinación a elementos lantánidos (poliedros azules) dan lugar a los materiales RPF-8. b) y c) Reacción de porfirinas funcionalizadas para producir dos materiales COFs con altos valores de transferencia de carga. A la derecha se muestran las representaciones de los modelos propuestos para ambos COFs, mostrando la forma de las láminas y su apilamiento.

Complejidad dentro del orden

Hasta ahora los MOFs han encontrado un vasto número de aplicaciones accesibles simplemente por la gran galería de posibles metales que pueden utilizarse o por variaciones en los ligandos orgánicos. Parece lógico pensar que un aumento en el nivel de complejidad de estos materiales pueda resultar en nuevas aplicaciones o en una mejora de las ya conocidas. Una opción obvia para el aumento de la complejidad en los MOFs consiste en la combinación de diferentes tipos de unidades de construcción que varían ya sea en su geometría o en su composición química. En cuanto a variaciones en la geometría, la combinación de una determinada SBU con ligandos con distintos grados de conectividad resulta en la creación de nuevos MOFs con tamaños y formas de poro inesperados. Por ejemplo, el uso de ligandos lineales y tritópicos (ligandos capaces de conectar a tres SBUs) en una misma estructura en combinación con una única SBU ha dado lugar a MOFs con poros de gran tamaño evitando fenómenos de interpenetración.³² La variación en cuanto a composición química de los ligandos permite la inclusión de nuevas funcionalidades en MOFs, resultando en una mejora de las aplicaciones. Esto se puede lograr por medio de modificaciones de las estructuras a través de reacciones químicas llevadas a cabo post-sintéticamente. Esto significa que los ligandos orgánicos pueden ser modificados después de que el MOF ha sido sintetizado sin alterar la estructura del armazón.³³ Alternativamente, recientemente se ha demostrado que se pueden formar MOFs con una determinada topología utilizando varios ligandos con la misma longitud pero que incorporan distintos grupos funcionales. El resultado es un único material heterogéneo, en lugar de una mezcla de distintas fases individuales. De esta manera se han podido incluir hasta ocho funcionalidades diferentes en una misma red simplemente con la combinación de ligandos tereftalatos que incorporan diferentes grupos funcionales ($-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, etc).³⁴ Esto ha permitido una mejora por ejemplo en la selectividad respecto a la adsorción de ciertos gases gracias a las diferencias creadas en el entorno de poro, pero además se abre una nueva vía para incorporar funcionalidades que de otra manera no se pueden incluir de manera independiente, ya sea por efectos estéricos o de otra naturaleza.

Otra manera de alcanzar materiales con un mayor nivel de complejidad pasa por la incorporación de centros dinámicos dentro de estructuras que poseen una naturaleza robusta, por ejemplo incorporando macrociclos dentro de los ligandos de ciertos MOFs.³⁵ Estos macrociclos, siendo ricos en electrones, tienen alta afinidad por moléculas más deficientes en electrones y son capaces de acomplejarlas selectivamente. Esta capacidad de complejación, que es bien conocida en disolución, se puede incorporar a sólidos cristalinos gracias a estos procesos de reconocimiento, incluyendo dominios de carga activos dentro de un armazón robusto como el de un MOF. Siguiendo esta misma estrategia, se pueden también incorporar catenanos (moléculas formadas por varios macrociclos entrelazados entre ellos) en la estructura de los MOFs,³⁶ y recientemente se ha logrado la preparación de un MOF que incorpora un pseudo-rotaxano en su esqueleto.³⁷ El ligando empleado para

la síntesis de MOF-1040 consiste en un pseudo-rotaxano formado por un complejo de cobre coordinado a dos unidades de fenantrolina que son parte de dos macrociclos (Figura 5a). La combinación de este ligando con átomos de zinc resulta en un MOF cuya estructura, determinada por difracción de rayos X de monocristal, consiste en tres redes interpenetradas con topología **pcu** (la misma descrita en la Figura 1). Los átomos de cobre (I) que son parte del ligando pueden ser oxidados a cobre (II) o incluso parcialmente eliminados del complejo y por tanto de la estructura, produciendo un nuevo MOF con un auténtico rotaxano en su armazón. Todo ello se logra sin pérdida de cristalinidad por parte del compuesto ori-

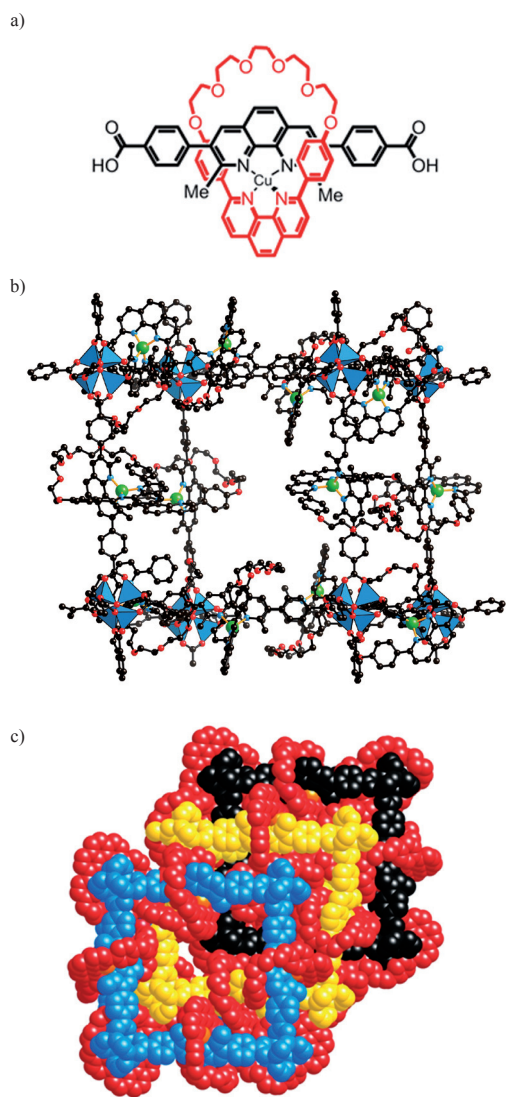


Figura 5. a) El pseudo-rotaxano empleado en la preparación de MOF-1040, formado por dos macrociclos unidos por la formación de un complejo de cobre (I). b) La unión de este ligando con átomos de zinc da lugar a MOF-1040. Los átomos de zinc están representados por tetraedros azules, los átomos de cobre son esferas verdes oscuras, los átomos de nitrógeno, carbono y oxígeno son esferas verde claro, negras y rojas, respectivamente. c) La estructura de MOF-1040 está formada por 3 redes interpenetradas representadas en color azul, amarillo y negro. En rojo están representados los macrociclos poliéteres indicados en 5a.

ginal y demuestra que los MOFs pueden de hecho responder a ciertos estímulos con cambios en su esqueleto sin perder la robustez estructural. El paso siguiente para este aumento de complejidad dentro del orden se espera que sea la realización de movimientos por parte de estas unidades dinámicas que permita la diferenciación de distintos estados como respuesta a ciertos estímulos (pH, redox, etc.), o en otras palabras, la incorporación de interruptores moleculares dentro de un material cristalino.

Conclusiones

En resumen, los MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales. Sus múltiples aplicaciones en diversos campos como la adsorción de gases, la catálisis heterogénea o la conductividad electrónica les han convertido en una interesante clase de materiales pero todavía con mucho espacio para la incorporación de nuevas o mejores propiedades.

Agradecimientos

El autor agradece a los doctores N. Snejko, A. M. Monge, E. Gutiérrez y O. M. Yaghi por su inestimable ayuda y recomendaciones. Igualmente agradece la financiación recibida a cargo del “Programa de Movilidad de Recursos Humanos del Plan Nacional de I-D+i 2008-011”.

Bibliografía

1. a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288. b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
2. H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
3. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, en *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Wiley-Interscience, Weinheim, **2007**.
4. Hay un gran número de artículos de revisión dedicados a MOFs e incluso se pueden encontrar recientes números especiales sobre MOFs que incluyen numerosas referencias, por ejemplo: a) H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674. b) J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214. c) C. Sanchez, K. J. Shea, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 471–472.
5. N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182.
6. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
7. V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 377–395.
8. a) V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *Acta Crystallogr. Section A: Found. Crystallogr.* **2007**, *63*, 418–425. b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, en *Making Crystal by Design: Methods, Techniques and Applications*, Wiley-WCH, Weinheim, **2007**. c) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 675–702.
9. N. L. Rosi, J. Kim, B. Chen, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
10. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.

11. F. Gándara, A. de Andrés, B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snejko, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378–380.
12. F. Gándara, V. A. de la Peña-O'Shea, F. Illas, N. Snejko, D. M. Proserpio, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4707–4713.
13. B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080–1083.
14. A. Monge, F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, N. Snejko, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5031–5044.
15. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
16. C. Montoro, F. Linares, E. Q. Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11888–11891.
17. P. D. Dietzel, B. Richard, F. Helmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3624–3632.
18. a) S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870–10871. b) D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. Grant Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20637–20640.
19. E. D. Bloch, L. J. Murray, W. L. Queen, S. Chavan, S. N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V. K. Peterson, F. Grandjean, G. J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (37), 14814–14822.
20. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
21. A. E. Platero Prats, V. A. del Peña-O'Shea, M. Iglesias, N. Snejko, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 147–149.
22. X. Zhang, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *J. Catal.* **2009**, *265*, 155–160.
23. A. Phan, A. U. Czaja, F. Gándara, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7388–7390.
24. F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, D. M. Proserpio, N. Snejko, M. A. Monge, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 655–661.
25. M. C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E. V. Brusau, G. E. Narda, M. A. Monge, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4896–4905.
26. a) S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 831–836. b) S. Li, Z. Zhou, Y. Zhang, M. Liu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5884–5886.
27. Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120–4122.
28. S. Xiao, J. Tang, T. Beetz, X. Guo, N. Tremblay, T. Siegrist, Y. Zhu, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10700–10701.
29. F. Gándara, N. Snejko, A. de Andrés, J. R. Fernández, J. C. Gómez-Sal, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 949–955.
30. A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310* (5751), 1166–1170.
31. S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094–4097.
32. K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
33. Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296–306.
34. H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846–850.
35. Q. Li, W. Zhang, O. Š. Miljanić, C. H. Sue, Y. L. Zhao, L. Liu, C. B. Knobler, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2009**, *325*, 855–859.
36. Q. Li, C. H. Sue, S. Basu, A. K. Shveyd, W. Zhang, G. Barin, L. Fang, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6751–6755.
37. A. Coskun, M. Hmadeh, G. Barin, F. Gándara, Q. Li, E. Choi, N. L. Strutt, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, J. P. Savage, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2160–2163.

Claves teóricas de la mutación espontánea en el ADN

José Pedro Cerón-Carrasco, Denis Jacquemin, José Zúñiga y Alberto Requena

Resumen: El ADN es la molécula biológica que mayor atención ha atraído desde su descubrimiento como molécula portadora del código genético. Su estructura y propiedades permiten descifrar la información genética de los seres vivos y entender la forma en la que esta información se transmite de una generación a otra. Desafortunadamente, siguen sin conocerse completamente los mecanismos que producen alteraciones en la estructura del ADN, cuya consecuencia más grave es la aparición de mutaciones que dan lugar a enfermedades genéticas. En este trabajo presentamos los estudios teóricos recientes que hemos llevado a cabo para caracterizar uno de los posibles mecanismos responsables de la mutación espontánea, el equilibrio tautomérico en los pares de bases del ADN.

Palabras clave: ADN, mutación, tautómeros, transferencia protónica, química computacional.

Abstract: DNA has been the most widely studied biological molecule since it was discovered as the carrier of the genetic code. Its structure and properties contain the genetic information and allow us to unravel the process through which this information is transferred through generations. Unfortunately, even nowadays, the mechanism of the mutations of DNA, which might lead to important genetic diseases, has not been completely understood. In this work we review our recent theoretical studies focused on the possible spontaneous mutation mechanisms, specifically the process related to the tautomeric equilibria in DNA base pairs.

Keywords: DNA, mutation, tautomers, proton transfer, computational chemistry.

Introducción

El ADN es la molécula responsable de codificar y transmitir la información genética necesaria para que las células funcionen. A pesar de estar protegido por el medio celular, el ADN sufre constantes ataques por parte de diversos agentes tanto físicos como químicos. Dentro del primer tipo se encuentra, por ejemplo, la radiación ultravioleta, cuya energía es suficiente para provocar la excitación electrónica de las bases del ADN.¹ Los cambios en la estructura electrónica pueden producir dímeros ciclobutánicos que afectan a la replicación del ADN, y que están en el origen del cáncer de piel.² El ADN sufre además el ataque de otras moléculas presentes en el medio celular como los radicales libres. Estas especies químicas son intermedios necesarios en un gran número de reacciones biológicas, pero en altas concentraciones pueden causar daños relacionados con la aparición de enfermedades degenerativas.³ Existe además un tercer mecanismo de alteración del código genético en el que no participa ningún agente externo. Su origen está en la propia estructura

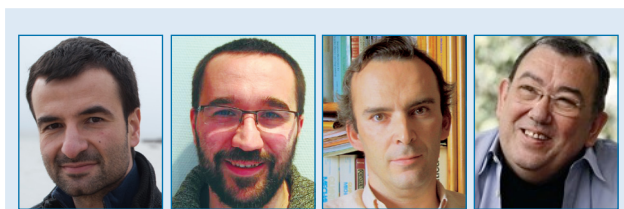
del ADN, y da lugar a lo que se conoce como mutaciones espontáneas.⁴ Dado que las técnicas experimentales actuales no permiten identificar los mecanismos que provocan las mutaciones espontáneas en el ADN, la química teórica surge como una alternativa especialmente útil en el estudio de este importante fenómeno.

En este trabajo exponemos los conceptos básicos que rigen las propiedades y la estabilidad del ADN, y presentamos los resultados teóricos con los que hemos contribuido al esclarecimiento del origen de la mutación espontánea. En primer lugar repasamos brevemente los principales hallazgos que permitieron determinar la estructura molecular del ADN y los procesos que pueden dar lugar a mutaciones en su secuencia. Posteriormente, describimos los nuevos métodos de la química cuántica que pueden utilizarse para el estudio de las mutaciones; y, finalmente, presentamos los resultados que hemos obtenido en nuestras simulaciones teóricas y discutimos las implicaciones biológicas de los mismos.

Estructura del ADN

La molécula de la herencia

La primera teoría sobre la herencia, bastante alejada del concepto científico de la misma, proviene de Aristóteles, según el cual ésta se transmite a través de la sangre, un vínculo que todavía hoy seguimos utilizando de forma metafórica. Pero es Gregor Mendel quien, en el año 1886, enunció las leyes básicas de la herencia al presentar sus “Experimentos sobre híbridos de plantas”, en los que analizó los cruzamientos entre cepas de guisantes.⁵ Las consecuencias de sus trabajos de jardín fueron, no obstante, ignoradas hasta quince años más tarde, cuando el botánico holandés Hugo de Vries descubrió que, incluso en la descendencia de cepas puras, aparece un número reducido de individuos con ciertas alteraciones. De Vries publicó en 1901 su obra “*La teoría de la mutación*”, en la que introdujo el término de mutación haciendo referencia a cualquier alteración en el material hereditario, si bien continuó sin conocerse el verdadero vehículo de la herencia.⁶



J.P. Cerón-Carrasco¹

D. Jacquemin¹

J. Zúñiga²

A. Requena²

¹ CEISAM, Université de Nantes
Rue de la Houssinière, 44322 Nantes. Francia.
C-e: jose.ceron@univ-nantes.fr

² Departamento de Química Física. Universidad de Murcia
Campus de Espinardo, 30100 Murcia, España.

Recibido: 15/03/2012. Aceptado: 09/05/2012.

Un año después, en 1902, las investigaciones de Hermann Emil Fischer y Franz Hofmeister pusieron de manifiesto que las proteínas son secuencias de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos, y a comienzos del siglo XX todo apuntaba a que estas macromoléculas eran, de alguna manera, las encargadas de codificar la información hereditaria. Hay que esperar, sin embargo, hasta el año 1952 en el que Alfred Hershey y su estudiante Martha Chase mostraron, mediante marcaje isotópico, que el ácido desoxirribonucleico (ADN), y no las proteínas, es el verdadero responsable de transmitir la información genética de una generación a la siguiente.⁷ Después, y como contaron los propios protagonistas,⁸ se aceleró la carrera para determinar la estructura del misterioso ADN en la están involucrados principalmente dos laboratorios ingleses, el Cavendish en Cambridge, donde trabajaron Francis Watson y James Crick, y el del King's College en Londres, donde Maurice Wilkins y Rosalind Franklin realizaron estudios de cristalografía por difracción de rayos X de la molécula de ADN. Forma ya parte de la historia la célebre fotografía de difracción número 51 que Wilkins mostró a Watson sin el conocimiento de Franklin y que permitió a Watson y Crick deducir la estructura de doble hélice.⁹ El 25 de abril de 1953, la revista *Nature* publicó tres artículos consecutivos: el de Watson y Crick,⁹ otro del equipo de Wilkins,¹⁰ y un tercero de Franklin con sus datos de difracción de rayos X¹¹ que, evidentemente, respaldan la estructura del ADN propuesta en el primero. En el año 1962 Watson, Crick y Wilkins recibieron el Premio Nobel por estas investigaciones. Rosalind Franklin, cuya contribución, no exenta de numerosos obstáculos tanto científicos como humanos, resultó decisiva para el esclarecimiento de la estructura del ADN, había fallecido cuatro años antes, y hubiese sido tan merecedora del reconocimiento como los tres galardonados.

La doble hélice

“Queremos proponer una estructura para la sal del ácido desoxirribonucleico (ADN). Esta estructura tiene características nuevas de considerable interés biológico”.⁹ De esta manera comenzaban Francis Crick y James Watson su ya famoso artículo de 1953, en el que describían la estructura molecular del ADN en forma de doble hélice (Figura 1). Un artículo de tan sólo una página con el que pasar a la historia de la ciencia. La estructura del ADN consiste, pues, en dos cadenas de nucleótidos enrolladas alrededor de un mismo eje, de tal manera que los dos tipos de bases que contiene, las bases purínicas, adenina (A) y guanina (G), y las bases pirimidínicas, citosina (C) y timina (T), quedan enlazadas siempre bajo un mismo patrón. La doble hélice se mantiene unida mediante los enlaces de hidrógeno entre las bases adenina–timina (AT) y guanina–citosina (GC). Éstos son los dos únicos tipos de pares de bases presentes en el modelo de Watson y Crick, denominados, por tanto, pares de Watson–Crick, o simplemente pares de bases canónicos (Figura 2).

A, T, G y C; en estas cuatro letras se encuentra el secreto del código genético. Por un lado, el hecho de que la doble hélice esté unida mediante enlaces de hidrógeno permite que las dos cadenas puedan separarse con cierta facilidad, manteniendo intactas sus estructuras individuales para replicarse posteriormente. Y por otro lado, la secuencia en la que se disponen las bases en las cadenas de ADN es la que codifica

toda la información genética. En palabras de Watson y Crick “el emparejamiento específico que hemos postulado hace pensar al instante que se trata de un posible mecanismo de copia del material genético”. Esta afirmación constituye *per se* la explicación del mecanismo molecular de la herencia, ya que a partir de ella resulta fácil entender cómo se reproduce un cromosoma durante el proceso de mitosis mediante la duplicación de una doble hélice.

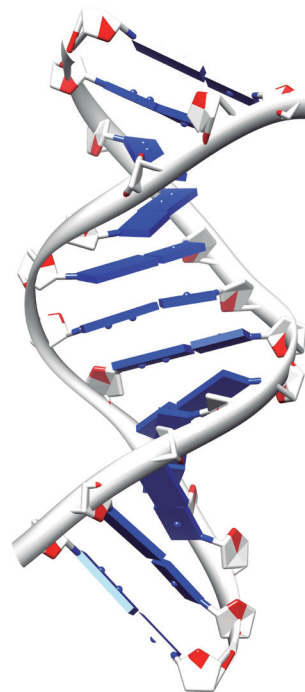


Figura 1. Representación esquemática de un fragmento de ADN compuesto por una secuencia de 12 pares de bases. Los pares de base que mantienen unida a la doble hélice aparecen representados en azul.

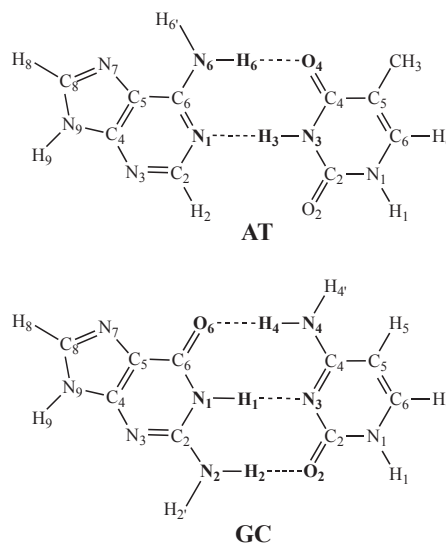


Figura 2. Estructura química de los pares de base adenina–timina (AT) y guanina–citosina (GC) en su forma canónica.

Mutación espontánea

La estructura en forma de doble hélice del ADN le permite, por tanto, replicarse y transmitir la información genética a la siguiente generación. Podemos reinterpretar así la definición dada por Hugo de Vries del término mutación como cualquier modificación en la estructura química del ADN que se produzca bien por la acción de agentes externos, o bien de forma espontánea. ¿Cuál es entonces el origen de la mutación espontánea?

Para intentar responder esta pregunta conviene analizar previamente las estructuras químicas de los pares de bases del ADN, que se muestran en la Figura 2. Como vemos, en el par AT se forman dos enlaces de hidrógeno, mientras que en el par GC se forman tres. Estos enlaces de hidrógeno son, como hemos dicho, los puntos de anclaje de las dos cadenas de ADN, y los enlaces que se rompen, por tanto, durante el proceso de replicación. En su forma canónica, las cuatro bases tienen una estructura amino-cetónica, que es la más estable y, por tanto, la mayoritaria. Pero que haya una estructura más estable no significa que sea la única.¹² En realidad, los dos pares de bases del ADN se encuentran en equilibrio imino-enólico con varias formas tautoméricas como consecuencia de un proceso de intercambio de protones (véase Figura 3).¹³ Estos tautómeros son mucho menos estables que las formas canónicas, y por ello es más difícil encontrarlos en el ADN de una célula, motivo por el cual se denominan tautómeros raros. El ADN humano está formado, sin embargo, por aproximadamente tres mil millones de pares de bases, seis mil millones de bases en total. Aunque la constante de equilibrio para la formación de tautómeros raros sea muy baja, con un número tan elevado de bases puede producirse una cantidad significativa de ellos durante la replicación. Las pequeñas, aunque importantes, variaciones en las estructuras de los tautómeros raros con respecto a las formas canónicas hace, además, muy difícil tanto su detección como la reparación de los mismos mediante

los mecanismos con los que la evolución ha dotado al ADN. Los tautómeros raros pueden acabar, por tanto, provocando un error en la transmisión de la secuencia.

La hipótesis anterior es la propuesta por Löwdin hace casi 50 años para entender la aparición de mutaciones espontáneas sin la implicación de ningún agente externo al propio ADN.¹⁴ Desafortunadamente, no disponemos a día de hoy de métodos experimentales capaces de detectar la presencia de tautómeros raros en el ADN. Esto se debe, primero, a la dificultad de determinar las posiciones de los hidrógenos mediante las técnicas habituales como la cristalografía de rayos X o la de RMN, en las que se localizan primero los átomos pesados y, *a posteriori*, se utilizan herramientas informáticas para añadir los hidrógenos en función de las distancias obtenidas para tener una estructura química coherente. Y en segundo lugar, a la propia baja cantidad de tautómeros raros presentes en el ADN, que cae por debajo de los límites de sensibilidad a los que podemos llegar.¹⁵ En contrapartida, el creciente desarrollo de los métodos de la química teórica y computacional permite explorar con un grado de precisión cada vez mayor las reacciones en las que están involucradas las moléculas de la vida.¹⁶

Es en este contexto en el que nuestros grupos de investigación han intentado contribuir al esclarecimiento del papel que desempeñan los tautómeros raros en la mutación espontánea del ADN empleando los métodos teóricos más avanzados para describir este tipo de procesos.

Descripción cuántica

El primer paso para estudiar teóricamente los equilibrios tautoméricos de las bases del ADN consiste en diseñar un modelo químico adecuado y seleccionar un método de cálculo que proporcione el grado de precisión necesario con un coste computacional aceptable. Expondremos, en primer lugar, los modelos de ADN que hemos usado y a continuación discutiremos los niveles de teoría empleados en nuestras investigaciones.

Modelos químicos

Podemos encontrar en la bibliografía excelentes trabajos, como los del grupo de Bertrán, Oliva y Sodupe, en los que se estudian sistemas biológicos mediante simulaciones teóricas.¹⁷ Para el caso concreto de la mutación espontánea no es fácil, sin embargo, extrapolar los resultados de las simulaciones a la realidad *in vivo* debido a la complejidad del entorno biológico.^{16b} Así, en el ADN existen dos tipos de interacciones básicas que deben estar adecuadamente representadas en los modelos químicos, las interacciones que provoca el apilamiento de las bases en la doble hélice, y las que genera el entorno eminentemente acuoso del medio celular. Estas interacciones afectan a los enlaces de hidrógeno que se establecen entre las bases,¹⁷ y presumiblemente influyen de alguna manera en los equilibrios que mantienen las formas canónicas de las bases con sus tautómeros raros.

Con el fin de dilucidar el impacto del entorno biológico en la formación de los tautómeros raros y, en consecuencia, en la mutación espontánea, hemos investigado las estabildades relativas de los tautómeros raros en tres entornos diferentes: (i) en fase gaseosa, donde los pares AT y GC están completamente aislados tal y como aparecen en la Figura 2; (ii) en fase

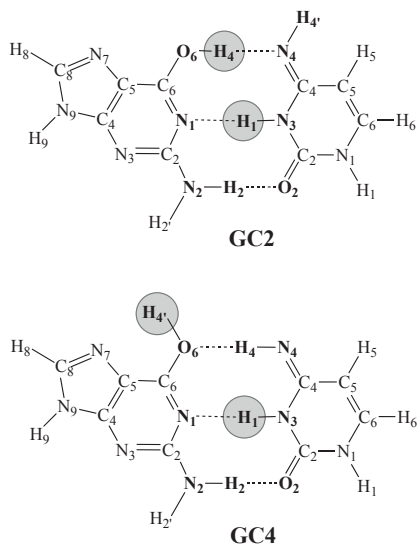


Figura 3. Estructura química de dos tautómeros raros del par GC donde se resaltan los protones transferidos. Aunque estrictamente hablando el término tautómero es solo aplicable a moléculas individuales, es frecuente encontrarlo en la bibliografía aplicado a los pares de bases AT y GC como hacemos en este trabajo.

solvatada,¹⁸ incluyendo la primera capa de hidratación, según se muestra en la Figura 4; y (iii) en un entorno híbrido¹⁹ como el representado en la Figura 5, que combina la secuencia completa de un fragmento de ADN formado por tres pares de bases con la primera capa de hidratación. Estos modelos están diseñados para dar cuenta de la hidratación de los heteroátomos de las bases, y para añadir a continuación los efectos de apilamiento de bases.

Cuando se tratan sistemas microhidratados hay dos parámetros claves a especificar, el número de moléculas de agua y la posición inicial de las mismas. En nuestro caso hemos usado los datos experimentales de rayos X,^{20a} para extraer el número de moléculas de agua presentes en la primera capa de hidratación y las posiciones iniciales de sus átomos de oxígeno. Sin embargo, como ya hemos indicado, los rayos X no permiten localizar los átomos de hidrógeno, por lo que no es posible conocer de este modo la orientación relativa de las moléculas de agua. Esta información la obtenemos de simulaciones de Dinámica Molecular (MD),^{20b} compatibles con las observaciones experimentales. Siguiendo el protocolo publicado recientemente por Kumar y Sevilla,^{20c} combinamos de este modo los datos de rayos X y MD para reproducir adecuadamente el entorno acuoso de los pares de bases AT y GC.

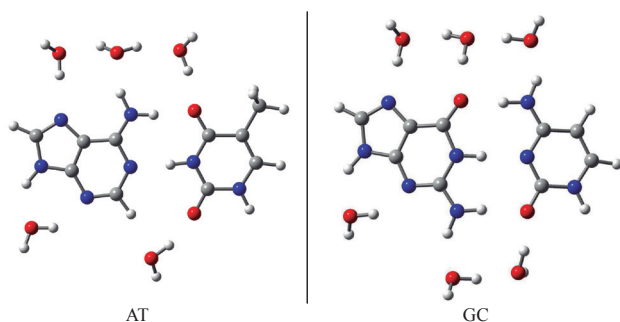


Figura 4. Modelos empleados para simular la hidratación de los pares de bases AT (arriba) y GC (abajo). Los átomos de carbono se muestran en gris, nitrógeno en azul, oxígeno en rojo e hidrógeno en blanco. Por simplicidad, todos los enlaces se representan en forma de varillas.

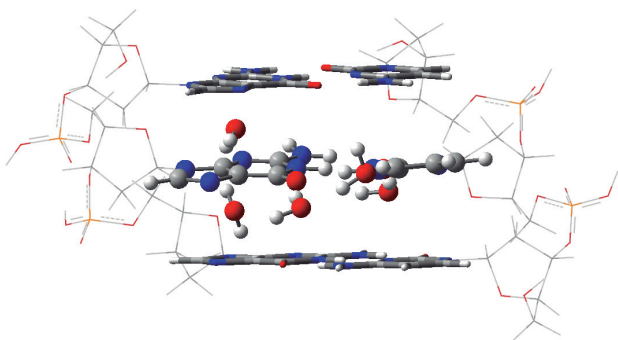


Figura 5. Modelo de fragmento de ADN (dG:dG)₃ con el par de bases GC central solvatado por cinco moléculas de agua. El tratamiento teórico de este modelo combina tres niveles divididos en capa alta (átomos representados mediante esferas), capa media (átomos en varillas) y baja (átomos en alambre). Reimpreso desde *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14584-14589, con el permiso de The Royal Society of Chemistry.

Métodos teóricos

La química teórica es, sin lugar a dudas, una de las ramas de la química que más se ha desarrollado en los últimos años. En ella desempeña un papel fundamental la ecuación de Schrödinger, que se escribe abreviadamente de la forma,

$$H\Psi = E\Psi$$

donde H , E , Ψ son el operador Hamiltoniano, la energía electrónica del sistema y la función de onda, respectivamente. Resolviendo esta ecuación, es decir, determinando la energía y la función de onda del sistema, es posible conocer el resto de las propiedades del mismo. La aparente simplicidad de la ecuación de Schrödinger encierra, en realidad, un problema extraordinariamente complejo, ya que la función de onda de un sistema con n -electrones depende de $4n$ coordenadas: $3n$ espaciales y n de espín. La parte del operador Hamiltoniano que contiene los términos que dependen de las posiciones de los electrones, el Hamiltoniano electrónico (H_{elec}), que se expresa por

$$H_{elec} = -\sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

constituye de por sí un indicativo de la complejidad de la ecuación de Schrödinger cuya resolución se realiza a partir de la denominada aproximación del campo autoconsistente o de Hartree-Fock.²¹

Existe, sin embargo, una formulación alternativa denominada teoría del funcional de la densidad (DFT), en la que el elemento central no es la función de onda Ψ , sino la densidad electrónica $\rho(r)$ dependiente únicamente de las coordenadas espaciales x , y , z . Esta simplificación hace que los cálculos DFT sean viables en sistemas complejos como los biológicos. En los métodos DFT, la densidad electrónica $\rho(r)$ se calcula usando las denominadas ecuaciones de Kohn y Sham,²² la energía depende de la densidad, es decir, es un funcional de la densidad, $E[\rho]$, escrito de la forma

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Sin entrar en detalles, los tres primeros términos en esta expresión están relacionados con la energía cinética de los electrones y con sus interacciones electrostáticas clásicas, mientras que el último término $E_{xc}[\rho]$, denominado energía de correlación e intercambio, recoge las interacciones electrónicas no clásicas. Todos los términos son conocidos, salvo el de correlación e intercambio, $E_{xc}[\rho]$, cuyas expresiones aproximadas dan lugar a los distintos tipos de funcionales que podemos utilizar. Ninguno de ellos puede considerarse, por tanto, como un funcional exacto, lo que obliga a realizar una elección cuidadosa del mismo. Sin lugar a dudas, el funcional más conocido y usado es el funcional híbrido B3LYP, que proporciona buenos resultados para las geometrías, las frecuencias vibracionales y las energías de un buen número de sistemas moleculares. Este funcional se define como híbrido porque incluye parte de la energía Hartree-Fock, cuyo coeficiente de participación está parametrizado. El funcional

B3LYP no es, sin embargo, la mejor alternativa para el estudio de las interacciones de apilamiento entre las bases del ADN ya que predice interacciones repulsivas entre las bases apiladas en contra de las evidencias experimentales.²³

En nuestros estudios sobre la mutación espontánea en ADN hemos empleado los métodos de cálculo DFT. La primera etapa ha consistido en buscar y seleccionar el funcional que mejor describe el sistema, comparando entre sí y con los datos experimentales los resultados obtenidos empleando diferentes funcionales para describir las interacciones entre los pares de bases AT y GC.²⁴⁻²⁶

Una vez seleccionado el método pasamos al estudio de la transferencia de protones para identificar los tautómeros responsables de una posible mutación. Dicha transferencia está caracterizada, al igual que cualquier otra reacción química, por las energías de los reactivos y de los productos, y por la energía del estado de transición que los conecta. Matemáticamente, los reactivos y los productos corresponden a mínimos de la superficie de energía potencial que controla los movimientos nucleares del sistema completo, mientras que los estados de transición corresponden a puntos de silla de dicha superficie que son mínimos en todas las direcciones salvo en la que conecta a los reactivos y a los productos, que es la denominada coordenada de reacción. Para localizar todas estas especies se optimizan sus geometrías realizando un cálculo vibracional que proporciona las frecuencias de las mismas. Las estructuras que tienen todas sus frecuencias reales pueden identificarse como mínimos, y por tanto, como especies estables, mientras que las estructuras que poseen sólo una frecuencia imaginaria asociada a algún modo normal de vibración, son estados de transición que conectan entre sí las especies estables. El cálculo vibracional proporciona además las correcciones termodinámicas necesarias para calcular las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) del sistema, a partir de las cuales se obtiene la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) de acuerdo con la ecuación básica de la termodinámica,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La variación de energía libre proporciona, a su vez, la constante de equilibrio,

$$K_{eq} = e^{-\Delta G/RT}$$

donde R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta.

Aunque los métodos DFT permiten abordar sistemas con un gran número de átomos, su potencia a día de hoy no alcanza para tratar de forma integral un sistema como el mostrado en la Figura 5 formado por aproximadamente 200 átomos. Para superar este tipo de limitaciones han aparecido recientemente los métodos ONIOM, desarrollados por Morokuma y colaboradores,²⁷ en los que se combinan diferentes niveles de descripción, o de teoría, en un mismo sistema. La región química de mayor interés, donde tiene lugar la reacción, queda descrita con un método de alto nivel, y para el resto del sistema se utilizan métodos teóricos de nivel más bajo, lo que da lugar a una división del sistema en diferentes "capas". En nuestro caso, dividimos el fragmento de ADN en tres capas. En la capa alta (método de cálculo más preciso) están los átomos del par de bases central y las moléculas de agua que lo rodean. Para describir esta parte

del modelo hemos elegido la serie de funcionales propuestos recientemente por el grupo de Truhlar en Minnesota, M05-2X y M06-2X, que están especialmente diseñados para describir enlaces no covalentes,²⁸ lo que muestra la estrecha relación existente entre el método de cálculo y el modelo químico.²⁹ Los dos pares de bases que confinan al par GC interior forman la capa media, bien descrita por el funcional B97-D que da cuenta de las interacciones débiles características del apilamiento de bases.^{29,30} La capa baja contiene las cadenas laterales (grupos azúcar y fosfato), que se tratan a un nivel semiempírico PM3. Finalmente, se completa la descripción del disolvente, más allá de la primera capa de solvatación, usando el denominado modelo del continuo polarizable (PCM). Todos los cálculos se han realizado usando uno de los programas de cálculo de estructura electrónica más extendidos como es Gaussian09.³¹

Resultados de las simulaciones

Nuestros resultados muestran que el funcional BP86 es el más adecuado para describir la geometría y la estabilidad de los pares de bases AT y GC en el vacío y en disolución (Figura 4).²⁴⁻²⁶ En la Tabla 1 damos algunas de las distancias de enlace de estas especies moleculares calculadas teóricamente que, como vemos, concuerdan bastante bien con los valores de referencia experimentales.³² Los resultados de la Tabla 1 ofrecen además una información valiosa sobre el efecto del medio acuoso en la interacción entre las bases. Concretamente, la hidratación del par AT provoca un alargamiento del enlace de hidrógeno N6-O4, dejando la distancia N1-N3 inalterada, mientras que en el par GC, este alargamiento se observa en el enlace O6-N4, y es menor en los enlaces N2-O2 y N1-N3. A pesar de que estos cambios son relativamente pequeños ($< 0,1$ Å), pueden influir decisivamente en el equilibrio tautomérico de las bases.

Veamos qué ocurre entonces con los equilibrios tautoméricos. Nuestros cálculos indican que el único par AT estable, tanto en fase gaseosa como en disolución, es el canónico, lo que descarta de partida los tautómeros del par de bases AT como responsables de la mutación espontánea en el ADN. La situación es muy diferente en el par de bases GC. En este caso existe en fase gas, además del par canónico, un tautómero raro termodinámicamente estable, el GC2 (Figura 3). La estabilidad se mide calculando la variación de energía libre ΔG desde

Tabla 1. Geometrías optimizadas para las formas canónicas AT y GC en fase gaseosa y en disolución. Las distancias aparecen expresadas en angstroms [a].

Enlace	Gas		Disolución	
	Referencia	Calculado	Referencia	Calculado
AT				
N6-O4	2,86	2,89	2,95	2,95
N1-N3	2,83	2,83	2,82	2,82
GC				
O6-N4	2,75	2,75	2,91	2,81
N1-N3	2,90	2,91	2,95	2,95
N2-O2	2,89	2,90	2,86	2,94

[a] Referencias 24 y 25.

la especie molecular más estable (estructura canónica) usada como referencia, lo que proporciona un valor de 8,28 kcal/mol. En la Figura 6 representamos como cambia ΔG al pasar del par canónico GC al tautómero estable CG2, y en la Figura 7 mostramos como evolucionan las estructuras moleculares en este equilibrio tautomérico. Como vemos en esta última figura, la forma canónica GC y el tautómero GC2 están conectados por un único estado de transición $GC2^\ddagger$ caracterizado por una frecuencia imaginaria asociada a la tensión del enlace H4–N4. La estructura de $GC2^\ddagger$ indica que un primer paso la guanina cede su protón H1 a la citosina, ya que como vemos en el estado de transición el protón H1 se encuentra enlazado a la base citosi-

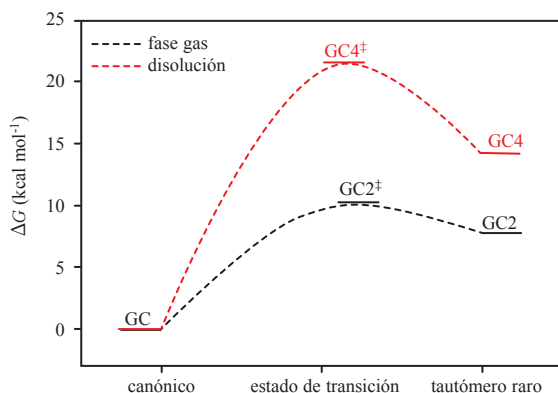


Figura 6. Perfil de energías libres de Gibbs para el equilibrio tautomérico en el par GC, calculadas tomando como valor de referencia la forma canónica. Los superíndices \ddagger indican el estado de transición que conecta la forma canónica con el correspondiente tautómero raro.

na. La neutralidad eléctrica puede recuperarse bien mediante la transferencia inversa del protón H1 desde la citosina a la guanina, volviendo a la especie canónica de partida, o bien mediante la transferencia del protón H4, también de la citosina, a la guanina, lo que da lugar al tautómero GC2. ¿Cuáles son las condiciones favorables para que ocurra esta segunda alternativa? Según los datos de la Tabla 1, la clave está en la menor distancia del enlace de hidrógeno O6–N4 (2,75 Å), que facilitaría la transferencia del protón H4 a lo largo del enlace O6–H4–N4. En fase gaseosa, por tanto, el par GC promueve la formación del tautómero raro GC2 mediante un equilibrio de transferencia de protones asincrónico concertado.

Consideremos a continuación las simulaciones realizadas en disolución. Estas indican para empezar que en este medio el tautómero GC2 deja de ser estable. Como hemos comentado antes, el enlace O6–N4, cuya fortaleza parece clave para promover la doble transferencia protónica, resulta ser precisamente el más afectado por las moléculas de agua del disolvente. La solvatación de GC debilita, pues, este enlace impidiendo la formación del tautómero GC2. Encontramos ahora, sin embargo, que en disolución el tautómero GC4 pasa a ser una especie estable ($\Delta G = 14,22$ kcal/mol), que aparece como consecuencia de un mecanismo catalizado por las moléculas de agua que rodean al par. Este es uno de los resultados más destacables de nuestro trabajo, y merece un análisis más detallado. A diferencia de lo que sucede en fase gaseosa, en el medio acuoso la solvatación de los pares de bases debilita los enlaces de hidrógeno externos, lo que impide la transferencia directa de los protones, pero estas mismas moléculas de agua catalizan a su vez el equilibrio tautomérico alternativo. Como se observa en la Figura 8, la reacción evoluciona a través del

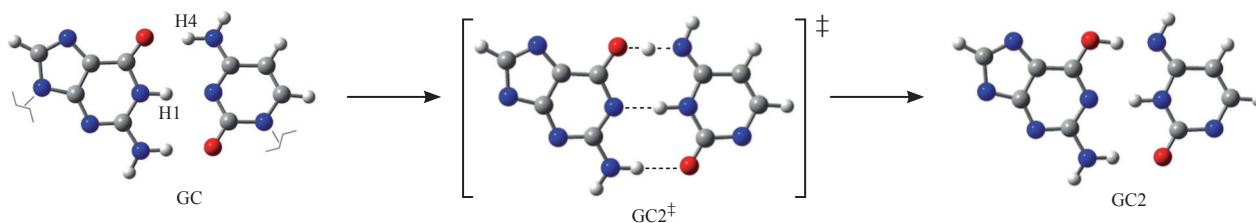


Figura 7. Mecanismo de transferencia directa de protones en el par de bases GC en gas. H1 y H4 son los protones transferidos. La forma canónica GC y el tautómero raro GC2 están conectados por un único estado de transición $GC2^\ddagger$. Para el estado de transición $GC2^\ddagger$ se muestran los enlaces de hidrógeno mediante líneas discontinuas.

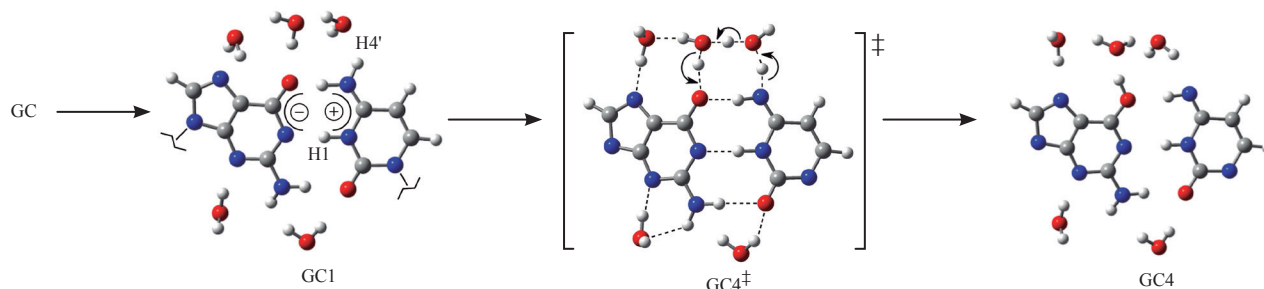


Figura 8. Mecanismo de transferencia de protones asistido por las moléculas de agua. H1 y H4' son los protones transferidos. Por simplicidad solo mostramos los átomos de la capa alta ONIOM. Para el estado de transición $GC4^\ddagger$ se muestran los enlaces de hidrógeno mediante líneas discontinuas y el sentido de la transferencia protónica mediante flechas. Adaptado desde *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14584-14589, con el permiso de The Royal Society of Chemistry.

estado de transición $GC4^\ddagger$ que desemboca en la formación del tautómero GC4. Analizando los enlaces de hidrógeno existentes en el estado de transición $GC4^\ddagger$ comprobamos que las moléculas de agua participan activamente como catalizadoras del equilibrio tautomérico aceptando y cediendo protones.

Vemos, pues, que la hidratación influye de forma decisiva en el equilibrio tautomérico, pero para simular más fielmente la realidad biológica hay que seguir mejorando el modelo químico. Con este fin utilizamos el fragmento de ADN de la Figura 5, que combina los efectos de hidratación y de apilamiento de los pares de bases. Los resultados de nuestras simulaciones indican que en estas condiciones son estables, además de la estructura canónica GC, los tautómeros GC1, GC2 y GC4. La estabilización del intermedio GC1 hace que la transferencia transcurra por etapas. Así, dentro del fragmento de ADN pueden tener lugar, en principio, los dos equilibrios discutidos anteriormente, la transferencia directa de los protones H1 y H4 mediante el mecanismo asincrónico que acaba en el tautómero GC2 (Figura 7), y la transferencia del protón H4' asistida por las moléculas de agua, que conduce al tautómero GC4 (Figura 8). Esta segunda transferencia asistida, cuyo perfil de reacción se muestra en la Figura 9, resulta ser el único camino de reacción termodinámicamente viable. Las variaciones de energía calculadas para el estado de transición $GC4^\ddagger$ ($\Delta G^\ddagger = 22,69$ kcal/mol) y para el tautómero GC4 ($\Delta G = 14,10$ kcal/mol) indican además que este proceso está claramente desplazado hacia la forma canónica.

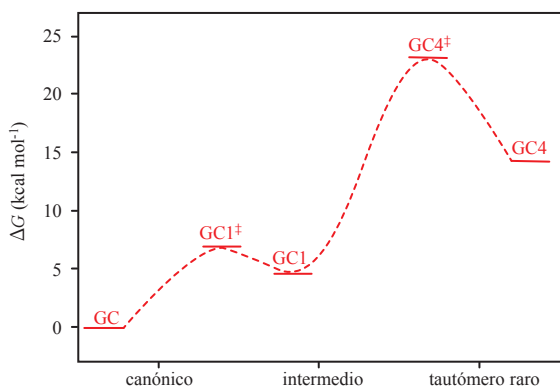


Figura 9. Perfil de las energías libres de Gibbs para el equilibrio tautomérico en el modelo hidratado de ADN. Las energías relativas están calculadas tomando como valor de referencia la forma canónica.

Afortunadamente para nuestra supervivencia el ADN es una molécula muy estable. Experimentalmente Topal y Fresco³³ han estimado que la frecuencia de mutación espontánea es del orden de 10^{-8} – 10^{-10} , lo que indica que el equilibrio tautomérico se encuentra claramente desplazado hacia la forma canónica. Dado que los tautómeros raros son una de las fuentes de error en el ADN, pero no la única, su peso final en la aparición de mutaciones dependerá de la constante de equilibrio que controle su formación, y que debe estar forzosamente por debajo de los valores umbrales 10^{-8} – 10^{-10} . Hasta ahora los estudios teóricos fallaban en la estimación de las variaciones de energía libre de los tautómeros raros, y predecían constantes de formación varios órdenes de magnitud superiores a los umbrales debido al empleo de modelos

demasiado simplificados. Por ejemplo, cuando se consideran los pares de bases aislados, el equilibrio tautomérico predicho es del orden de 10^{-6} , que excede los valores reales de mutación espontánea en varios órdenes de magnitud.^{16b} Con el modelo más elaborado que incorpora los efectos de solvatación y apilamiento (Figura 5), nuestras simulaciones predicen una constante de formación del tautómero GC4 de $4,54 \times 10^{-11}$. Este valor es, pues, coherente con el observado *in vivo* de 10^{-8} – 10^{-10} , y proporciona la primera estimación cuantitativa del impacto real del equilibrio tautomérico en la mutación.²⁹ El tautómero GC4 se sitúa, como hemos visto, 14,10 kcal/mol por encima de la forma canónica. A pesar de esta gran diferencia de energía, la mutación puede acabar teniendo un impacto importante debido, por un lado, a que el tautómero GC4 es una mutación difícilmente detectable por los mecanismos de reparación del ADN ya que implica sólo un pequeño cambio respecto a la base canónica (posiciones de los protones H1 y H4'), y por otro lado a que este tautómero cumple con los requisitos energéticos propuestos por Florián y Leszczyński para inducir un error permanente en la secuencia genética.¹³ El primero de estos requisitos es que la barrera energética que separa al tautómero raro de la forma canónica sea menos de 28 kcal/mol, lo que se cumple para el tautómero GC4 puesto que su barrera es de 22,69 kcal/mol. El segundo requisito es que la base permanezca en su forma no canónica durante el tiempo que tarda los doble hélice en replicarse. El tiempo de supervivencia del tautómero GC4 dependerá de la altura de la barrera para la transferencia inversa dada por la diferencia de energía entre $GC4^\ddagger$ y GC4 (véase Figura 9). Según Florián y Leszczyński esta barrera debe de ser mayor de 3 kcal/mol, lo que también se cumple para el tautómero GC4 con un valor de 8,59 kcal/mol. Estos datos confirman pues nuestra hipótesis de que el tautómero GC4 tiene una implicación clave en la mutación espontánea del ADN.²⁹

Conclusiones y perspectivas

El estudio teórico de los procesos de transferencia de protones entre los pares de bases adenina-timina (AT) y guanina-citosina (GC) nos ha permitido desvelar el papel que desempeñan los llamados tautómeros raros en la aparición de mutaciones espontáneas en el ADN. Los resultados de nuestras simulaciones indican que el entorno biológico juega un papel activo y decisivo en la estabilidad de la forma canónica: el medio acuoso cataliza la transferencia de protones y el apilamiento de bases modifica el perfil de la reacción. Entre todas las formas no canónicas, hemos identificado al tautómero GC4 como uno de los posibles responsables de la aparición de mutaciones espontáneas en el ADN, destacando el papel tan importante que juegan las bases que rodean al par de base donde tiene lugar la transferencia. Finalmente conviene resaltar que el equilibrio tautomérico puede variar dependiendo de cuales sean las bases adyacentes, y ser alterado por la presencia de metales o la acción de radiaciones ionizantes,^{17b,33} lo que abre la puerta a futuras investigaciones sobre el impacto de la secuencia genética en la aparición de mutaciones espontáneas. El trabajo presentado demuestra la importancia de este proceso biológico y la necesidad de continuar explorando los detalles moleculares de su origen.

Agradecimientos

J. P. Cerón-Carrasco agradece la beca concedida por la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, a través del Programa de Formación Posdoctoral de Personal Investigador. D. Jacquemin agradece la financiación de European Research Council (ERC) y *Région des Pays de la Loire* a través de los programas Starting Grant (Marches–278845) y *recrutement sur poste stratégique*, respectivamente. Este trabajo está financiado en parte por el Ministerio de Ciencia e Innovación, proyectos CTQ2011-25872 y CONSOLIDER CSD2009-00038 y la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, proyecto 08735/PI/08.

Bibliografía

1. a) I. González-Ramírez, D. Roca-Sanjuán, T. Climent, J. Serrano-Pérez, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 705–711. b) D. Roca-Sanjuán, G. Olaso-González, I. González-Ramírez, L. Serrano-Andrés, M. Merchán, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10768–10779. c) A. Kumar, M. D. Sevilla, *Chem. Rev.* **2010**, *12*, 7002–7023. d) M. Boggio-Pasqua, G. Groenhof, L. V. Schäfer, H. Grubmüller, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10996–10997.
2. G. P. Pfeifer, *Photochem. Photobiol.* **1997**, *65*, 270–283.
3. J. M. Matxain, M. Ristilä, A. Strid, L. A. Eriksson, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13068–13072.
4. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Cold Spring Harbor Symposia on Quant. Biol.* **1953**, *18*, 123–131.
5. T. H. Noel Ellis, J. M. I. Hofer, G.M. Timmerman-Vaughan, C. J. Coyne, R.P. Hellens, *Trends Plant Sci.* **2011**, *16*, 1360–1385.
6. M. Nei, M. Nozawa, *Genome Biol. Evol.* **2011**, *3*, 812–829.
7. A. D. Hershey, M. Chase, *J. Gen. Physiol.* **1952**, *36*, 39–56.
8. a) J. D. Watson, *La doble hélice*, Salvat Editores, **2000**. b) F. H. C. Crick, *Qué loco propósito*, Tusquets Editores, **2011**. c) M. H. F. Wilkins, *The third man of the double helix: the autobiography of Maurice Wilkins*, Oxford University Press, **2005**. d) B. Maddox, *Rosalind Franklin: the dark lady of DNA*, Harper Perennial, **2003**.
9. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
10. M. H. F. Wilkins, A. R. Stocker, H. R. Wilson, *Nature* **1953**, *171*, 738–740.
11. R. E. Franklin, R. Gosling, *Nature* **1953**, *171*, 740–741.
12. C. Alemán, *Chem. Phys.* **2000**, *253*, 13–19.
13. a) J. Florián, V. Hroudá, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1457–1460. b) J. Florián, J. Leszczynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3010–3017.
14. P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 724–732.
15. G. Villani, *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 1–8.
16. a) V. Gullar, A. Douhal, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6251–6256. b) L. Gorb, Y. Podolyan, P. Dziekonski, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10119–10129. c) A. Pérez, M. E. Tuckerman, H. P. Hjalmarson, O. A. von Lilienfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11510–11515. d) A. Kumar, V. Pottiboyina, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 15129–15137.
17. a) J. Bertrán, A. Oliva, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8159–8176. b) M. Noguera, J. Bertrán, M. Sodupe, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4817–4825. c) M. Noguera, R. Ríos-Font, L. Rodríguez-Santiago, X. Solans-Monfort, A. Oliva, J. Bertrán, M. Sodupe, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 105–111. d) A. Gil, V. Branchadell, J. Bertrán, A. Oliva, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 4907–4914. e) C. Acosta-Silva, V. Branchadell, J. Bertrán, A. Oliva, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10217–10227.
18. a) C. Fonseca-Guerra, F. Bickelhaupt, J. Snijders, E. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4117–4128. b) T. van der Wijst, C. Fonseca-Guerra, M. Swart, F. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 415–421.
19. H.-Y. Chen, C.-L. Kao, S. C. N. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15930–15938.
20. a) B. Schneider, H. M. Berman, *Biophys. J.* **1995**, *69*, 2661–2669. b) P. Auffinger, E. Westhof, *J. Mol. Biol.* **2000**, *300*, 1113–1131. c) A. Kumar, M. D. Sevilla, S. Suhai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5189–5198.
21. V. Fock, *Z. Physik.* **1930**, *61*, 126–148.
22. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
23. Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
24. J. P. Cerón-Carrasco, A. Requena, C. Michaux, E. A. Perpète, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7892–7898.
25. J. P. Cerón-Carrasco, A. Requena, J. Zúñiga, C. Michaux, E. A. Perpète, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10549–10556.
26. J. P. Cerón-Carrasco, A. Requena, E.A. Perpète, C. Michaux, D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *484*, 164–168.
27. a) F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170–1179. b) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357–19363.
28. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
29. J. P. Cerón-Carrasco, J. Zúñiga, A. Requena, E. A. Perpète, C. Michaux, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14584–14589.
30. J. P. Cerón-Carrasco, A. Requena, D. Jacquemin, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1188–1196.
31. M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian 09, Revision A.02. GAUSSIAN, Inc., Wallingford, CT. **2009**.
32. a) J. Sponer, P. Jurecka, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10142–10151. b) P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1985–1993. c) N. Seeman, J. Rosenberg, F. Suddath, J. Kim, A. Rich, *J. Mol. Biol.* **1976**, *104*, 109–144. d) J. Rosenberg, N. Seeman, R. Day, A. Rich, *J. Mol. Biol.* **1976**, *104*, 145–167.
33. M. D. Topal, J. R. Fresco, *Nature* **1976**, *263*, 285–289.
34. a) J. P. Cerón-Carrasco, A. Requena, E. A. Perpète, C. Michaux, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13439–13445. b) J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 2615–2623.

Fuentes renovables para la producción de materias primas y energía

Víctor Martínez-Merino, María J. Gil

Resumen: El trabajo se ha estructurado abordando, en primer lugar, los conceptos generales relacionados con el término materias primas renovables. A continuación se desarrolla la metodología empleada en la obtención de materiales y productos químicos a partir de biomasa, destacando los avances más notables en la conversión química o biológica de carbohidratos, lípidos, proteínas y otros productos naturales que componen la biomasa. Después se repasan los métodos de obtención de energía utilizando fuentes renovables y se discute su viabilidad. Finalmente se apuntan los avances necesarios para la conversión de la economía basada en fuentes fósiles a la basada en materias primas renovables.

Palabras clave: Materias primas renovables, energías renovables, economía de Hidrógeno/gas de síntesis, biorrefinería.

Abstract: This work starts dealing with general concepts related to renewable raw materials. Next, we develop the methodology to obtain materials and chemicals from biomass, emphasizing the most remarkable advances in the chemical or biological transformation of carbohydrates, lipids, proteins and other products that constitute the biomass. Later the methods of obtaining the energy from renewable sources are reviewed and their viability is also discussed. Finally we highlight the necessary advances for the conversion from the fossil feedstock economy to those renewable feedstocks.

Keywords: Renewable feedstocks, renewable energies, hydrogen/syngas economy, biorefinery.

Concepto de materias renovables¹⁻³

Los sectores científico, industrial y medioambiental hace tiempo que han prestado atención al uso de materias primas renovables (MPR). La diferencia entre renovable y agotable se puede definir simplemente en términos de tiempo. Una fuente agotable suele asociarse a los combustibles fósiles. Sin embargo éstos también podrían ser renovables pero después de millones de años cuando la vegetación pueda volver a convertirse en petróleo. Como esto no sería práctico para un ciclo humano, a los combustibles fósiles se les considera materias primas agotables (MPA). También es agotable el Sol y la energía solar pero en un tiempo de miles de millones de años. Al contrario que el petróleo, no podrá renovarse.

El uso extensivo de fuentes agotables evidentemente conduce a que se terminen y rompe el principio de sostenibilidad tanto en el aspecto económico como en el medioambiental. *La sostenibilidad es la capacidad de mantener el desarrollo de la calidad de vida sin comprometer el de nuestros descendientes.* Agotar el petróleo sería un claro ejemplo de violación del principio de sostenibilidad.

Las MPR son aquellas que pueden regenerarse desde el punto de vista temporal útil para la humanidad. Las MPR se asocian usualmente con materiales que provienen de plantas o sistemas biológicos en general. Por ejemplo el CO₂ es considerado MPR puesto que se puede generar desde muchas fuentes tanto naturales como sintéticas. Igualmente el CH₄ presenta una gran variedad de fuentes, muchas de ellas renovables como la digestión de los grandes mamíferos o la materia orgánica en descomposición.

La radiación solar, los vientos, mareas y la biomasa se consideran fuentes renovables. Todas ellas pueden usarse como fuentes de energía renovable, pero la biomasa puede producir además materiales y productos químicos.

Productos químicos a partir de materias primas renovables

La biomasa será la única fuente de materias primas básicas una vez que se agoten las fuentes fósiles (la biomasa es el término utilizado para designar a todos los materiales orgánicos que provienen del mundo animal, del vegetal o de los microorganismos).² Sin embargo la implementación de una economía basada en la biomasa como fuente de materias primas requiere la modificación de gran parte de los procesos de producción ya que las fuentes fósiles son muy pobres en oxígeno y la biomasa conduce por el contrario a materias primas de alto contenido oxigenado.³ En la actualidad se están realizando avances notables en la producción de combustibles, polímeros, disolventes, surfactantes, lubricantes, fibras y *composites*, agroquímicos y fármacos, entre otros, a partir de biomasa.⁴⁻¹¹

El desarrollo sostenible de procesos basados en biomasa dependerá de la conversión optimizada de todos los componentes de la misma (hidratos de carbono o carbohidratos, lípidos, proteínas, metabolitos secundarios y lignina) en productos químicos y energía. Algunas de las materias primas para la industria química vienen directamente de las anteriores por



V. Martínez-Merino



M.J. Gil

Universidad Pública de Navarra
 Dto. Química Aplicada, Campus Arrosadía
 31008 Pamplona
 C-e: merino@unavarra.es, mjg@unavarra.es

Recibido: 30/05/2012. Aceptado: 07/07/2012.

medio de una simple extracción, pero gran número de los productos básicos requieren la transformación de esas fuentes.^{2,4-7}

La biomasa lignocelulósica constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina se encuentra disponible en madera, cultivos energéticos y residuos agrícolas, forestales y de las industrias alimentaria o del papel. La conversión de estos materiales complejos en productos químicos requiere el desarrollo de tecnologías que integren el fraccionamiento de la matriz lignocelulósica en sus componentes y la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa en sus correspondientes sacáridos, seguido de conversiones biológicas o químicas. Se investiga intensamente en ello tanto por medio de rutas químicas como bioquímicas.⁴⁻¹¹

Alternativamente la transformación de las MPR puede abordarse con procesos de pirólisis, gasificación, reformado en fase acuosa (*APR*), tratamiento acuoso en condiciones supercríticas (*SCW*), etc. que actualmente son foco de intensa investigación y desarrollo tecnológico.^{6,7}

Continuamente se está investigando en tipos de biomasa alternativos cuyo uso no presente competencia con tierras de cultivo,⁸ como especies de *Jatropha* o cultivos de microalgas. Estas poseen diversas ventajas en relación con las materias primas convencionales para la producción de biodiesel: alta tasa de crecimiento, elevado rendimiento, capacidad para favorecer su desarrollo con aportaciones de CO₂ específicas, adaptabilidad a una amplia diversidad de medios acuosos, y obtención de co-productos de alto valor.

Biomasa lignocelulósica: Carbohidratos

Los carbohidratos (HC) son el grupo de MPR más abundante en la materia orgánica combinada. Dentro de ellos, los polisacáridos (celulosa, almidón, quitina y quitosano) son los más abundantes y suponen el 75% de toda la materia orgánica. Algunos HC encuentran aplicación dentro de los materiales poliméricos con solo ligeras transformaciones químicas, otros sirven como materias primas para obtención de combustibles, mientras que de la mayoría de HC pueden obtenerse monómeros sobre los que sustentar una nueva economía basada en la obtención de materiales.^{1,2}

Los monosacáridos glucosa, xilosa y arabinosa, provenientes de celulosa, almidón y hemicelulosa pueden convertirse en productos químicos básicos mediante bioconversión, modificaciones químicas o procesos que combinen ambas tecnologías.¹²

En los últimos años se han desarrollado programas, por parte de organismos internacionales, para identificar los principales productos químicos asequibles a partir de azúcares de la biomasa, que económica y técnicamente sean más interesantes. Utilizando conceptos similares a los empleados en la industria petroquímica tradicional (complejidad técnica de producción, costes de procesado, propiedades y mercados potenciales de los productos y sus derivados), en 2004 se identificaron doce productos químicos básicos (*building blocks*) con estructuras de gran versatilidad para su transformación en compuestos intermedios y derivados. Estos doce *building blocks* son 1,4-diácidos (succínico, fumárico), ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 3-hidroxiisobutírico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutámico, ácido itacónico, ácido levulínico, 3-hidroxiisobutanolactona, glicerina, sorbitol y xilitol/arabinitol.¹⁰

Actualmente mediante la introducción de criterios adicionales de evaluación se está llevando a cabo la revisión de la potencialidad de estos productos. Algunos ácidos orgánicos se han retirado de la lista original¹⁰ (aspártico, glutámico, glucárico, itacónico) y se han incluido otros compuestos como etanol, furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF), isopreno, biohidrocarburos o ácido láctico.¹¹ Además, los recientes avances tecnológicos han mejorado notablemente su producción en las biorrefinerías.

Esta lista pretende ser una guía dinámica que oriente el desarrollo de la tecnología, ofreciendo así oportunidades comerciales tanto a compuestos de estructuras relacionadas, como a nuevos productos actualmente no incluidos en la misma.

Por fermentación de sacáridos ya se obtienen industrialmente bioetanol, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido glutámico, o 1,3-propanodiol (Figura 1). Transformaciones químicas como ciclodeshidratación catalítica de pentosas o hexosas producen furfural y HMF respectivamente.¹³ Este último puede procesarse hasta ácido levulínico. Procesos de oxidación y reducción conducen a productos químicos (ácido glucárico, sorbitol, xilitol, etc.) que pueden usarse como disolventes, monómeros para la producción de polímeros e intermedios en la producción de otras sustancias.

Incluso la deshidratación completa de HC hasta alcanos se ha estudiado con éxito para su uso como combustible en vehículos.¹⁴

La lignina, componente de la biomasa lignocelulósica, se considera una materia prima prometedora para muchas aplicaciones. La lignina extraída en el proceso Lignol[®] debido a su alta pureza, bajo peso molecular y abundancia de grupos reactivos es aprovechable para la producción de adhesivos, fibras basadas en lignina, productos como vainillina y mezclas complejas de quininas, fenoles y catecoles.

La pirólisis y gasificación seguidas de reformado, así como tratamientos en agua a alta temperatura como *APR* o *SCW*, son posiblemente las tecnologías más prometedoras para la producción de productos químicos y combustibles a partir de biomasa lignocelulósica.^{7,9}

Lípidos

Los aceites y grasas son las materias primas renovables más utilizadas por la industria química en la actualidad.³ El uso de aceites vegetales en lugar de aceites minerales presenta numerosas ventajas. Son completamente biodegradables, de hecho su uso en pinturas y recubrimientos puede reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (*VOC*), reduciendo así la toxicidad y el impacto medioambiental. Sus componentes pueden usarse como fuente de energía renovable en forma de biodiesel, pero también como materias primas de productos químicos de gran interés. De hecho el 14% de su producción se emplea en la obtención de sustancias químicas.¹⁵

Están formados por ésteres de glicerina y ácidos grasos saturados o insaturados junto con componentes menores. Presentan una cierta diversidad en su composición según la naturaleza de los ácidos grasos unidos a la glicerina, la proporción en que se encuentran y el grado de esterificación. Generalmente se obtienen de semillas y se someten a hidró-

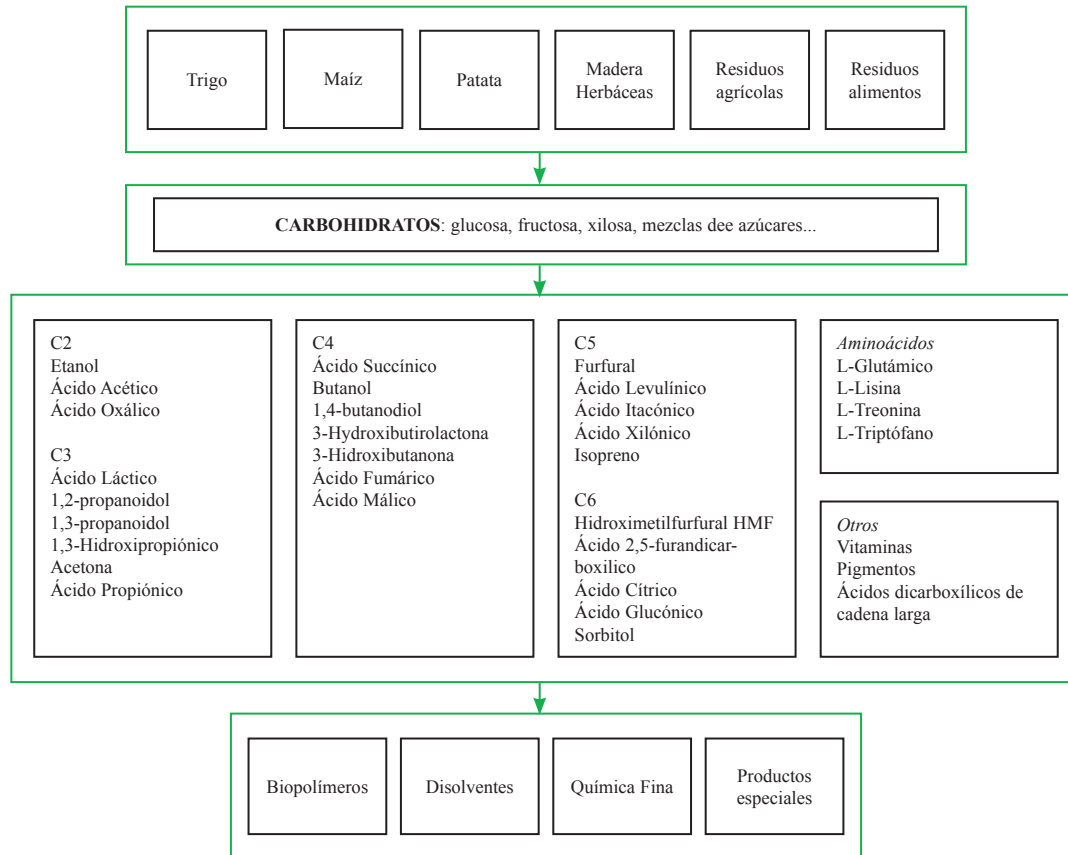


Figura 1. Materias primas químicas que se pueden obtener por transformación de biomasa con alto contenido en hidratos de carbono. (adaptado de ref. 5).

lisis (ej. agua presurizada a 220 °C) para dar ácidos grasos y glicerina, o a transesterificación.

Más del 90% de las reacciones de ácidos grasos y sus ésteres son transformaciones en el grupo carboxílico. Sin embargo, transformaciones por reacción de dobles enlaces de la cadena alquílica como epoxidación, ozonólisis, metátesis o dimerización entre otras están adquiriendo gran importancia industrial. En este sentido cabe destacar el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables y sus *composites*.¹⁶⁻¹⁹ Paralelamente está en auge la producción de disolventes biodegradables.²⁰

Los ácidos grasos y sus derivados pueden ser materias primas para la producción de surfactantes, lubricantes, disolventes, poliols, ácidos dicarboxílicos, resinas, estabilizantes, plastificantes, adhesivos, pinturas y recubrimientos, productos farmacéuticos, etc. (Figura 2).¹⁵

La producción del combustible biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos, *FAME* por sus siglas en inglés) supone la transesterificación de aceites (palma, soja, colza, girasol...) con metanol, catalizada por distintas sustancias, usualmente bases. Comparado con el diesel, tiene el mismo índice de cetano, viscosidad y densidad pero no es tóxico, no contiene compuestos aromáticos y es biodegradable. Un aspecto negativo es que es más susceptible de sufrir procesos oxidativos e hidrolíticos, relacionados con el almacenamiento. El incremento en la producción de biodiesel conlleva una sobreproducción de glicerina (la producción

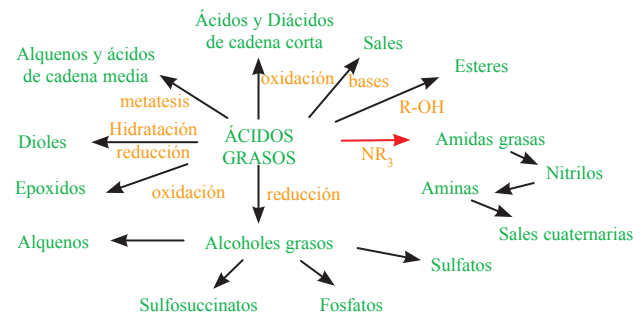


Figura 2. Sustancias químicas típicas obtenidas a partir de ácidos grasos.

de 9 kg de biodiesel produce 1 kg de glicerina cruda), a la que debe darse salida.

La glicerina, además de que puede utilizarse como combustible, también puede ser transformada en productos químicos básicos más valiosos.²¹ Su alta funcionalización la hace susceptible de procesos de oxidación, reducción, halogenación, eterificación, esterificación, así como bioconversiones microbiológicas y enzimáticas. Entre sus derivados con mayor proyección de mercado hay que destacar el propilenglicol, el ácido acrílico, los poliésteres poliólicos, el carbonato de glicerina, la epiclohidrina o el glicidol. Igualmente se conocen microorganismos que utilizan glicerina como fuente carbonada en la producción metabólica de 1,3-propanodiol, ácido succínico o polihidroxicanoatos. Asimismo se está

investigando la producción de hidrógeno y alcanos mediante reformado de glicerina.

Particular atención merecen los surfactantes basados en MPR.^{22,23} Poseen un considerable volumen de mercado con una clara expansión en un futuro próximo. En la Unión Europea un 50% de la producción total de surfactantes en 2002, correspondió a surfactantes oleoquímicos, un porcentaje que supera ampliamente a la contribución de renovables en otros mercados como lubricantes, disolventes o polímeros.^{23a} Los surfactantes están compuestos de un grupo polar hidrófilo que puede ser iónico o no iónico y una cadena hidrocarbonada hidrófoba, derivada en muchos casos de un ácido graso. De entre ellos, los APG's (alquil poliglucósidos) o etoxilatos del sorbitán, basados en carbohidratos y aceites representan un concepto de producto basado exclusivamente en fuentes renovables. En los últimos 10-15 años se han incorporado al mercado biosurfactantes, compuestos aislados de microorganismos, como sofrolípidos o ramnolípidos.^{23c}

De particular interés son los últimos avances en química, con especial énfasis en nuevos procesos catalíticos, y en biotecnología de materiales grasos, donde la mejora genética de plantas puede contribuir notablemente a la optimización de la producción de aceites naturales y grasas o a su transformación.

Proteínas

Las proteínas, polímeros de aminoácidos, presentan propiedades singulares que son fuertemente dependientes de su estructura. Las fuentes habituales de proteínas son la soja, el maíz, la colza y el gluten de trigo. En la actualidad más del 90% de la producción anual de proteína se destina a la industria alimentaria pero se investiga su aplicación en otros frentes. Como surfactantes es posiblemente una de las mejores salidas.²²⁻²⁴ Aunque ciertas proteínas ya se emplean para el *recubrimiento de materiales* ya que sus propiedades adhesivas, cohesivas, de viscoelasticidad, insolubilidad en agua y biodegradabilidad las hacen únicas frente a otros polímeros de síntesis.²⁵ También ofrecen algunas de ellas interesantes *propiedades plásticas*, particularmente las proteínas extraídas de la colza. La proteína de soja proporciona características excelentes de *adherencia* y es una posible alternativa a los adhesivos de formaldehído usados en chapeados y conglomerados. Igualmente las proteínas tienen proyección en farmacia, cosmética y agroquímica.

La primera generación de bioetanol y biodiesel que utiliza grano de cereal y aceites vegetales representa una cuantiosa fuente de proteínas como valioso coproducto. Su hidrólisis transcurre de forma eficiente. Varios aminoácidos se consideran interesantes *building blocks* (ácido glutámico, prolina, ácido aspártico...).

Al igual que en el caso de HC y lípidos, los avances biotecnológicos pueden contribuir de manera notable en la producción selectiva de determinadas proteínas.

Metabolitos^{1,2}

Los seres vivos pueden producir directamente sustancias de aplicación industrial como productos farmacéuticos, cosméticos, agroquímicos o pigmentos. Los *terpenos*, componentes más abundantes de los aceites esenciales de muchas plantas, son buen ejemplo de ello y se está investigando

su producción como intermedios quirales de síntesis, entre otros campos.

Alcaloides, esteroides y polifenoles son ejemplo de metabolitos secundarios con aplicaciones farmacéuticas como agentes anticancerígenos y biopesticidas

Adicionalmente se están desarrollando técnicas de extracción con fluidos supercríticos para la obtención de componentes minoritarios de interés industrial como fenoles, glucosinolatos, arabinosilanos, ácido fitico, etc.

Biopolímeros^{10,11}

Entre los derivados de MPR, debe darse una mención especial a los biopolímeros, cuyo mercado actual supera el millón de toneladas al año. Comparado con los polímeros basados en el petróleo, representa todavía un mercado pequeño pero va aumentando su producción. Mientras los plásticos convencionales han incrementado su precio notablemente debido al precio del petróleo, el precio de los bioplásticos está disminuyendo.

Los principales fabricantes de biopolímeros están incrementando su producción considerablemente como Novamont (Polímeros de almidón), Nature Works (poliláctico, *PLA*), Metabolic and Procter-Gamble (Polihidroxicanoatos producidos por microorganismos, *PHAs*), BASF (poliésteres de adipico mezclados, *ECOFLEX*), Solvay (policaprolactona, *PCL*). Entre las aplicaciones de estos productos citar los filmes biodegradables empleados en agricultura, las bolsas para residuos y empaquetado de alimentos, ropa deportiva, aplicaciones biomédicas y *composites* (matriz polimérica y/o fibras reforzantes de origen biológico).

Las fibras vegetales representan una alternativa a la sustitución de fibras de vidrio o de carbono, como refuerzo en *composites* de materiales termoplásticos. Aportan ventajas económicas y ecológicas. Son más baratas, menos abrasivas y menos densas. En Europa están encontrando gran aceptación en el sector de la automoción

A pesar del innegable progreso en la obtención de productos químicos básicos y materiales a partir de MPR, gran número de los procedimientos apuntados están en fase experimental y hay un campo amplio para desarrollar, tanto en métodos como en nuevos materiales, antes de poder acceder con éxito a la economía de mercado.

Biocombustibles

La biomasa ha sido tradicionalmente el combustible más usado. La generalización de los combustibles fósiles desde el siglo XIX la relegó en la mayor parte de los países industrializados, pero con la actual situación de crisis energética se ha vuelto a mirarla de nuevo como alternativa a la producción de combustibles.^{26,27} Incluso se han buscado nuevos recursos, a los que muchas economías habían prestado escasa atención, como el cultivo de las microalgas²⁸ o la utilización de residuos para producir biogás.²⁹

En los últimos años ha aparecido una ingente información sobre los procesos necesarios para la transformación de biomasa en combustibles líquidos o gaseosos.^{30,31} A pesar de la complejidad, también se ha profundizado en los mecanismos que gobiernan los procesos catalíticos involucrados.

Sin embargo la generalización de la producción de biocombustibles no está siendo todo lo fácil que cabría espe-

rar, y han aparecido un buen número de voces críticas.³² Particularmente en lo que respecta al rendimiento energético de algunos de ellos (como el etanol desde maíz), la competencia por las tierras de labor y por la producción de alimentos, la degradación del suelo en la producción intensiva de cultivos energéticos, el estado actual de la ingeniería genética y sus consecuencias medioambientales, etc. En este sentido no se puede obviar el gran interés comercial, político, etc. que subyace en algunos de los informes.

Energía a partir de fuentes renovables

Tal y como pronostican diversos estudios, la era de la sociedad totalmente dependiente de las fuentes fósiles tocará a su fin en este siglo.³³⁻³⁵ Como alternativa tenemos las fuentes de energía renovables^{36,37} que incluyen la energía eólica, la hidroeléctrica, la solar, la geotérmica, la marina y la proveniente de biomasa entre otras. La energía nuclear, que algunos autores la clasifican entre las renovables, plantea serios problemas potenciales de agresión al medio ambiente y por tanto se aleja del principio de sostenibilidad.

Por ello a finales del siglo XX muchas naciones establecieron políticas para potenciar el desarrollo de las energías renovables, la Unión Europea³⁸⁻⁴⁰ y los EEUU,⁴¹⁻⁴³ entre otros. Igualmente las Naciones Unidas recomendaron la implantación de una política planetaria en este sentido.⁴⁴

Todas las fuentes renovables de energía se pueden convertir en electricidad, pero algunas de ellas son fuentes intermitentes (solar y eólica) y otras ocasionalmente plantean problemas de intermitencia (biomasa, hidroeléctrica y geotérmica).

Energía a partir de biomasa

La mayor parte de la biomasa que se utiliza actualmente para producir energía se quema, bien directamente para producir calor con una eficiencia que puede situarse por encima del 70%, bien en una planta para producir electricidad con una eficiencia neta sobre el 20-40%. Sin embargo el contenido energético de la biomasa seca es la tercera parte del contenido energético del petróleo y significativamente menor que la del gas natural, que es el de mayor poder calorífico entre los combustibles habituales. Para poder competir con los combustibles fósiles se prepara-adapta la biomasa a través de procesos como los indicados en la Figura 3.^{2,6,7}

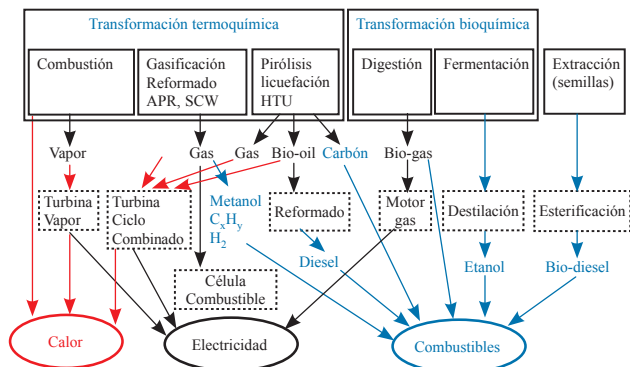


Figura 3. Principales rutas de transformación de la biomasa en energía. (adaptado de ref. 36).

- Pirólisis (calentamiento en ausencia de oxígeno hasta unos 800 o 1500 °C según las técnicas) de productos vegetales que permiten obtener carbón, *bio-oil* (fracción líquida) y gases ligeros. Se puede llegar a convertir más del 70% de la biomasa en fracción líquida pero esta contiene más de un 40% de oxígeno y es ácida y corrosiva. Algunas empresas están desarrollando métodos como el *HTU* (*hydrothermal upgrading*) para convertir el *bio-oil* en agua y un bio-crudo de propiedades mejoradas.
- Gasificación por calentamiento con una corriente de aire húmedo (sobre 650-1200 °C) que da como resultado un gas apropiado para la generación de electricidad (puede lograrse un 55% de eficiencia de transformación en electricidad con sistemas de ciclo combinado) y del *syngas* (mezclas de CO e H₂) útil para alimentar células de combustible o su transformación en productos químicos.
- Una alternativa interesante para los polioles es su reformado catalítico en fase acuosa (*APR*, a <270 °C y <3 MPa) que origina buenos rendimientos de hidrógeno o biocombustibles, según los catalizadores utilizados.^{13,14,28}
- Para biomasa con alto contenido en humedad (>40%, por ej. microalgas, efluentes industriales, etc.) su tratamiento acuoso en condiciones supercríticas (*SCW*) puede ser una alternativa que actualmente es foco de intensa investigación.^{28,45}
- Digestión anaeróbica de biomasa o de aguas residuales para producir un biogas con alto contenido en metano (50%) cuya transformación daría una eficiencia en electricidad de alrededor del 15%.² El cultivo de microalgas, todavía en fase de desarrollo aunque de creciente interés en las empresas del sector, parece ser una alternativa viable debido a su gran rendimiento energético en forma de carbohidratos o de lípidos.²⁸
- Fermentación anaeróbica de materiales con alto contenido en derivados de glucosa, como el almidón o la caña para producir una disolución al 7-15% de bioetanol que debe concentrarse posteriormente. La eficiencia para producir energía, desde un punto de vista de análisis de ciclo de vida, varía considerablemente según el origen (caña 8:1, maíz 1,3:1).^{32a} Aunque está en fase de desarrollo, más prometedora resulta la producción etanol desde material lignocelulósico. Según el origen de la materia prima se le estima un balance energético favorable comprendido entre 2:1 y 36:1.
- Extracción de semillas oleaginosas (soja, girasol, palma y colza principalmente) y transesterificación con alcoholes (metanol usualmente) de los aceites vegetales resultantes para dar biodiesel. Su eficiencia para producir energía, alcanza una relación 2,5:1.^{32a}

Energía eólica

Se están haciendo grandes progresos en el desarrollo de turbinas eólicas para la producción de electricidad. El potencial es enorme puesto que, por ejemplo, Europa

podría abastecerse de electricidad utilizando únicamente la energía eólica de su línea costera. Es innegable que existen reticencias a su extensión en zonas altamente pobladas, debido principalmente al impacto visual y al aumento de ruido en sus proximidades, pero estas van disminuyendo. De hecho en regiones sin mar como Navarra se ha llegado a producir en algunos meses el 100% de la electricidad que se consume a partir de aerogeneradores (70% de promedio anual). La reducción de costes, el desarrollo de nuevas turbinas y una legislación favorable han contribuido a ello de manera notable.

En la actualidad se están también desarrollando nuevos sistemas de almacenaje de electricidad junto a los parques eólicos para minimizar la intermitencia del funcionamiento, incluyendo entre otros la generación de hidrógeno, elevación de masas de agua, compresión de aire, etc.

Energía solar

La energía solar aprovechable en la superficie terrestre es más de 1000 veces superior a la consumida por la humanidad.³⁶ En la actualidad su aprovechamiento se está desarrollando en varios frentes:

- Utilización de sistemas fotovoltaicos para la producción de electricidad. Aunque inicialmente cara, cada vez resulta más competitiva. Puede alcanzarse un 40% de eficiencia en la conversión a electricidad con sistemas multicapas y redes de paneles solares, pero la eficiencia habitual por celda es menor del 20%.
- Producción de calor a alta temperatura por medio de colectores y dispositivos de concentración de la radiación solar que la transmite a un fluido, normalmente a más de 400 °C, y este a su vez a los sistemas de almacenaje o de producción de electricidad. Con esta metodología se obtienen eficiencias en la conversión a electricidad del orden del 10-15%. En la actualidad es el método más barato de producir electricidad a partir de energía solar.
- Producción de calor a baja temperatura (normalmente sobre unos 100 °C) por medio de un colector y los transmite a un fluido para llevarlo al lugar de acción. Potencialmente muy atractivo pero restringido en gran medida al ámbito doméstico, resulta todavía caro y su resultado depende del clima.

Energía hidroeléctrica

Es la fuente de energía renovable por excelencia, aunque solo se aprovecha un tercio de la que sería económicamente viable. Actualmente aporta el 20% de la electricidad que se consume. Los países más desarrollados están ya cerca de su límite de aprovechamiento. Además, salvo las minicentrales, su desarrollo está limitado en gran medida por las fuertes inversiones necesarias para la construcción de presas.

Energía geotérmica

Con un potencial enorme, reservas energéticas equivalentes a 5 millones de años de consumo, solo se utiliza una mínima parte de la energía geotérmica, bien directamente (con eficiencias del 50-70%), bien para producir electri-

dad (con eficiencias de hasta el 20%). Con la mejora de las bombas de calor geotérmicas, la explotación de este tipo de energía se ha extendido considerablemente en algunos países.

Otras formas de energías renovables

Las células de combustible (*fuel cell* ó *FC*) son objeto de intensa investigación y la mayor parte de los expertos predicen que en el 2020 se utilizarán ampliamente en vehículos de transporte. Una *FC* es un sistema electroquímico que convierte hidrógeno y oxígeno en electricidad directamente, obteniéndose como únicos productos agua y calor. La eficiencia teórica para esta transformación es menor del 83%, pero las *FC* actuales están rindiendo en torno a un 40% aunque ya se han publicado eficiencias del 70%. El H₂ necesita producirse previamente, normalmente por tratamiento de metanol o gas natural con vapor de agua. Pero también se está investigando su producción por electrolisis del agua usando *in situ* la electricidad de centrales basadas en fuentes renovables o por biofotólisis enzimática del agua.

Las políticas decididas de la Unión Europea en apoyo de las energías renovables ya están dando sus frutos.^{41b} El objetivo del 12% en 2010 de la producción de energía primaria se ha cumplido (el 12,4% de la energía consumida vino de fuentes renovables). De hecho en el período 2005-10 se ha incrementado desde 6,4% al 12,4%. En el mismo período la proveniente de biomasa pasó del 66% al 68% mientras que la energía hidroeléctrica pasó del 22% al 18%. En claro auge han estado la eólica (de 5,5% al 7,4%) y la solar (del 0,7% al 2%), mientras que se ha estancado la geotérmica de alta temperatura (de 5,5% a 4,4%), pero con un claro incremento de la de baja temperatura aunque todavía es residual. También residual pero ya valorada, la energía marina (0,03% en 2010). El nuevo objetivo Europeo es que las fuentes renovables produzcan el 20% de la energía primaria consumida en Europa en 2020.

Economía relativa a las materias renovables

Tal y como se ha puesto de manifiesto en los puntos anteriores se puede obtener energía y productos químicos a partir de MPR. Al precio actual del petróleo, un buen número de los métodos de producción de materias primas desde fuentes renovables pueden competir con las rutas que usan fuentes no renovables. La tecnología en general no está suficientemente madura, pero de persistir el elevado precio del petróleo y los previsibles avances en campos como la biotecnología harán a las MPR más atractivas comercialmente y de manera especial para la industria de la química fina y los productos farmacéuticos. La tendencia de la legislación a nivel mundial de favorecer la sostenibilidad de la economía potenciando el respeto al medio ambiente contribuirá a la competitividad de los procesos basados en MPR.

Si la producción química futura tuviera que estar basada en MPR sería deseable, por analogía con la derivada del petróleo, tener un sistema que permita la producción de las sustancias a partir de un único punto de partida. La ventaja principal de la aproximación que usa una materia prima común está en la economía de escala y en la utilización

al máximo de la fuente en su conjunto. Diversos estudios apuntan a una economía basada en el hidrógeno como combustible básico,⁴⁶⁻⁴⁹ a pesar de que otros apostarían por el metanol.⁵⁰ Mientras que la variante más probable será la producción de *syngas* a partir de MPR, ya que *syngas* puede emplearse como fuente de energía, principalmente como productor de hidrógeno, o como fuente de una amplia variedad de productos químicos (Figura 4).⁵¹⁻⁵³ Algunos autores predicen que el *syngas* será el petróleo del futuro.²

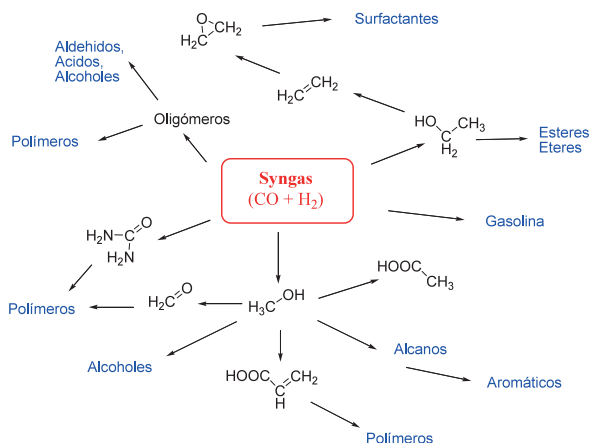


Figura 4. Ejemplos de materias primas accesibles desde el *syngas*. (adaptado de ref. 2).

Una segunda aproximación, que se está desarrollando a nivel industrial, se basa en cambiar los procesos para poder utilizar materiales de partida alternativos a los actualmente en uso. Un ejemplo es el desarrollo de biorrefinerías.⁵⁴ El concepto de la biorrefinería es similar al de la refinería de petróleo pero basado en la conversión de biomasa (Figura 5). De una biorrefinería saldrían desde nuevos productos de alto valor añadido hasta combustibles o energía.

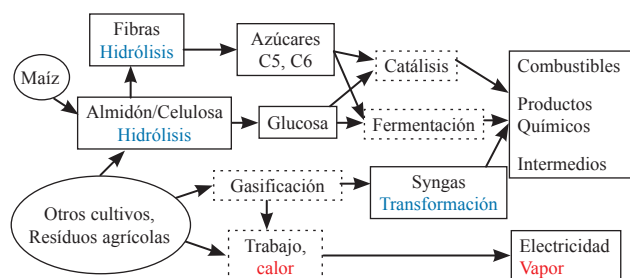


Figura 5. Esquema de una biorrefinería.

Los últimos informes apuntan a que las biorrefinerías serán la base de una nueva bioindustria emergente en los mercados. Pero para ello se debe mejorar todo el ciclo de producción a partir de biomasa (desde la homogenización de la composición de la materia prima en la entrada de los procesos hasta el desarrollo de nuevos materiales), crear la infraestructura necesaria para atender a las necesidades del mercado con estos nuevos productos y la concienciación de la opinión pública sobre la utilización de dichos productos.⁵⁵

Evaluación de la materia prima

Las MPR plantean también problemas económicos y medioambientales, entre ellos destacan la estacionalidad en las cosechas usadas como fuentes de MPR y el terreno (extensión, equilibrio medioambiental, etc.) que pueda ser utilizado para la producción de MPR. Todos estos factores deben ser evaluados con el fin de apostar por las vías de producción energética y de productos químicos más conveniente a cada estado, región, municipio o empresa.⁵⁶⁻⁵⁹

En general las MPR seleccionadas para su desarrollo deben superar diversas barreras técnicas y de mercado:

- Conocimiento básico de las plantas; por ejemplo, mejorar la comprensión de la regulación genética para el control de las vías metabólicas de las plantas.
- Producción; por ejemplo, conseguir nuevas plantas que produzcan preferentemente sustancias de interés mejor que producir mezclas de sustancias en gran cantidad.
- Procesado de las fuentes renovables; por ejemplo, mejorar los métodos químicos o de bio-catálisis para la transformación de los componentes de las plantas.
- Utilización; ejemplo, desarrollar materiales que presenten nuevas propiedades y generar su necesidad.

Una vez que la materia prima supera los puntos anteriores su valor añadido dependerá de la demanda, de su utilidad, del coste real y de la sostenibilidad del proceso productivo. En este sentido destacar las herramientas del tipo 'life cycle assessment' (LCA) en el análisis de la sostenibilidad del proceso estudiado.⁶⁰

Conclusiones

El progresivo agotamiento de los recursos fósiles apunta a las fuentes renovables para la obtención de productos químicos, materiales y energía. Por ello un buen número de países desarrollados han venido aplicando durante la última década una serie de políticas activas y medidas legislativas para potenciar el uso de fuentes renovables. Esos años han demostrado que las energías eólica y solar son las más viables a nivel industrial y con mayor proyección. Aunque la segunda requiere todavía más investigación, particularmente en lo referente a su rendimiento energético. La energía hidroeléctrica casi ha tocado techo en cuanto a capacidad de explotación en los países desarrollados y por el contrario el resto de renovables están todavía en los albores de su potencial desarrollo.

La biomasa se presenta como la MPR casi exclusiva para la producción de nuevos materiales, disolventes y biocombustibles. Dos son las principales estrategias que se están aplicando y que además son complementarias. Una de ellas pretende utilizar las infraestructuras actuales empleando un vector energético (ej. hidrógeno) o químico (ej. *syngas*) con el objeto de producir energía o materiales similares a los usados en la actualidad. Mientras que la otra estrategia afronta la producción de combustibles y un selecto grupo de

nuevos productos químicos básicos o *building blocks* desde donde crear nuevos materiales, disolventes, etc. con propiedades mejoradas respecto a los actualmente utilizados. Los centros de producción estarían basados en las biorrefinerías. Los últimos años de aplicación de políticas favorables han demostrado la potencialidad de la explotación de la biomasa, pero también aspectos a mejorar para alcanzar una economía sostenible. En particular se puede destacar la competencia por el suelo y el agua, así como el impacto medioambiental de cultivos energéticos.

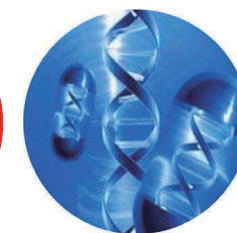
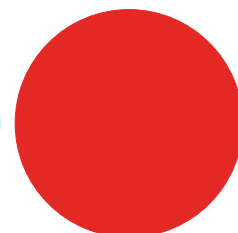
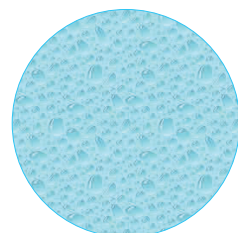
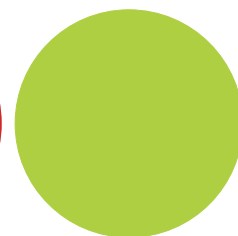
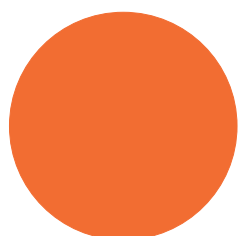
Las políticas favorables a la explotación de las fuentes renovables son el camino a seguir para alcanzar una economía sostenible. Sobre todo en lo referente a la mejora de aspectos claves que abarcan desde la ciencia básica relacionada con la producción vegetal, la producción energética o el procesado químico, hasta la potenciación de nuevas necesidades en el mercado.

Bibliografía

1. *Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-food Applications* (Eds.: C. V. Stevens, R. G. Verh e), Wiley, Chichester, UK, **2004**.
2. a) M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text*, RSC Paperbacks, Cambridge, UK, **2002**. b) R. Mestres, *Quimica Sostenible*, Ed. S ntesis S.A., Madrid, **2011**.
3. M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414–436 y referencias citadas.
4. P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini, *Methods and Reagents for Green Chemistry*, Wiley, **2007**.
5. J. H. Clark, *Introduction to Chemicals from Biomass*, Wiley, **2008**.
6. a) A. Corra, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502 y referencias citadas. b) B. V. Babu, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2008**, *2*, 393–414. c) E. de Smit, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2758–2781. d) P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*, Elsevier Kidlington, Oxford, UK, **2010**.
7. a) *Top. Catal.* vol. 27 (Eds.: H. van Bekkum, P. Gallezot), Kluwer, **2004**. b) G. Centi, R. A. van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley-VCH, **2007**. c) R. Rinaldi, F. Sch uth, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610–626. d) C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong, J. Beltramini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588–5617. e) H. de Lasa, E. Salaces, J. Mazumder, R. Lucky, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5404–5433.
8. a) H. Danner, R. Braun, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 395–405. b) *White biotechnology: Gateway to a more sustainable future*. Europabio, **2003** Brussels. <http://www.europabio.org> (visitada el 24/08/2012). c) R. M. Lennen, D. J. Braden, R. M. West, J. A. Dumesic, B. F. Pfleger, *Biotechnol. Bioeng.* **2010**, *106*, 193–202.
9. a) B. C. Saha, K. Hayashi, *Lignocellulose Biodegradation*. ACS Symposium series 889, **2004**. b) D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, A. Aden, *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover*, NREL, Golden, Colorado. **2011**.
10. a) T. Werpy, G. Petersen. *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume 1. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. Office of Biomass Program. U.S. Department of Energy. **2004**. b) J. J. Bozell, G. R. Petersen *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554. c) P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
11. J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, D. Johnson, *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*. PNNL-16983, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US) **2007**.
12. a) *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Ed.: F. W. Lichtenthaler) VCH, Weinheim, Alemania, **1990**. b) *Carbohydrates as Organic Raw Materials II* (Ed.: G. Descotes), VCH, Weinheim, Alemania, **1992**. c) *Carbohydrates as Organic Raw Materials III* (Eds.: H. van Bekkum, H. R per, F. Voragen), VCH, Weinheim, Alemania, **1994**.
13. a) Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982. b) J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7164–7183. c) E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. G rtner, J. A. Dumesic, *Science* **2008**, *322*, 417–421.
14. G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446–1450.
15. a) K. Hill, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1999–2011. b) U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. L hs, G. Machm ller, J. O. Metzger, M. R sch gen. Laas, H. J. Sch fer, M. P. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206–2224.
16. a) M. L. Fishman, R. B. Friedman, S. J. Huang, *Polymers from Agricultural Coproducts*, ACS Symp. Ser. 575, Washington, USA, **1994**. b) *Biopolymers from Renewable Resources* (Ed.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**.
17. K. Khemani . C. Scholz. *Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice*. ACS Symp. Ser. 939, Washington, USA, **2006**.
18. a) R. P. Wool, X. S. Sun. *Bio-based Polymers and Composites*. Elsevier, Amsterdam, **2005**. b) L. Yu, *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*. Wiley **2008**.
19. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788–1802.
20. HGCA Research Review 52: *The Opportunities for Use of Esters of Rapeseed Oil as Bio-Renewable Solvents*, March **2004**.
21. a) M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol. New Usages for a Versatile Raw Material*. RSC Green Chemistry Series, **2008**. b) Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5253–5277. c) C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fana, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549.
22. S. Warwel, F. Br se, C. Demes, M. Kunz, M. R sch gen Klaas, *Chemosphere* **2001**, *43*, 39–48.
23. a) M. Deleu, M. Paquot, *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 641–646. b) M. Kjellin, I. Johansson, *Surfactants from Renewable Resources*, Wiley **2010**. c) M. Nitschke, S. Costa, J. Contiero, *Process Biochem.* **2011**, *46*, 621–630.
24. *Protein-Based Surfactants: Synthesis physicochemical properties and applications* (Eds.: I. E. Nnanna, J. Xia), Surfactant science series vol 101, Marcel Dekker, New York, **2001**.
25. R. Kumar, V. Choudhary, S. Mishra, I. K. Varma, B. Mattiason, *Ind. Crops Prod.* **2002**, *16*, 155–172.
26. a) A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, **2006**, *311*, 484–489. b) R. Sims, M. Taylor, J. Saddler, W. Mabey. *From 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies: An overview of current Industry and RD&D activities*. OECD/IEA, November **2008**.

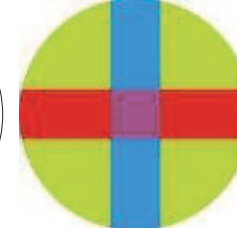
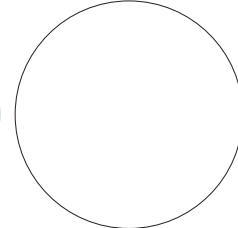
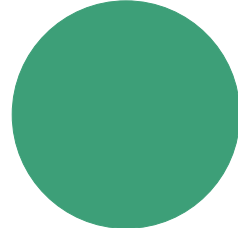
27. a) L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 861–867. b) A. Vertes, N. Qureshi, H. Yukawa, H. Blaschek, *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries* Wiley **2009**. c) W. Soetaert, *Biofuels*, Wiley, **2009**. d) *Energy Environ. Sci.* (Eds.: B. W.-L. Jang, R. Gläser, C. Liu, M. Dong), **2010**, volumen 3.
28. a) P. T. Pienkos, *Potential for Biofuels from Algae* **2007** NREL/PR-510-42414. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO. b) S. Stucki, F. Vogel, C. Ludwig, A.G. Haiduch, M. Brandenberger, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 535–541. c) M. Edwards *Green Algae Strategy*. Independent Publisher Book Awards IPPY, **2008**. d) P. J. le B. Williams, L. M. L. Laurens, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 554–590. e) FAO environment and natural resources management series, *Algae-based biofuels: applications and co-products* **2010**. f) *National Algal Biofuels Technology Roadmap*. US DEO, Biomass program, **2010**. g) Y. C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2993.
29. D. Doublein, A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley, **2008**.
30. a) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098. b) D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2009**, *51*, 441–484.
31. a) P. Ferrin, D. Simonetti, S. Kandoi, E. Kunkes, J. A. Dumesic, J. K. Norskov, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5809–5815. b) C.-F. Huo, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14713–14721.
32. a) *Biocombustibles: Pros y contras de una nueva energía*. National Geographic, Noviembre **2007**. b) D. Biello, *Biocombustibles una promesa fallida*, Investigación y Ciencia, Septiembre **2011**.
33. H. H. Rogner, *Energy Resources in World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability*, chap. 5. United Nations Development Programme, Bureau for Development Policy, New York, USA, **2000**.
34. *World Energy Assessment: overview 2004 update* (Eds.: J. Goldemberg, T. B. Johansson), United Nations Development Programme, Bureau for Development Policy, New York, USA, **2005**.
35. a) *World Energy Outlook*. International Energy Agency, 2004 hasta 2011, Paris Cedex 15, France. b) *Energy Information Administration*. Official Energy Statistics from the US Government: www.eia.gov (visitada el 24/08/2012). c) *BP Statistical Review of world Energy*, **2011**. <http://www.bp.com> (visitada el 24/08/2012).
36. W. C. Turkenburg, *Renewable Energy Technologies in World Energy Assessment: Renewable Energy Technologies*, chap 7, United Nations Development Programme, Bureau for Development Policy, New York, USA, **2000**.
37. a) *Energía, Presente y Futuro*. Investigación y Ciencia, Noviembre **2006**. b) M. L. Wald, Investigación y Ciencia, Mayo **2009**. c) M. Z. Jacobson, M. A. Delucchi, *Energía sostenible: Objetivo 2030*, Investigación y Ciencia, Enero **2010**. d) M. Moyer, *Agotamiento de los recursos naturales*, Investigación y Ciencia, Noviembre **2010**. e) B. Müller, *El futuro de la energía solar*. Investigación y Ciencia, Marzo **2012**.
38. a) *White Paper: Energy for the future –renewable sources of energy* COM, **1997**, 599 final of 26.11.1997. b) *Energy for the Future: Renewable Sources of Energy*. European Comision, **2007**. c) *The promotion of the use of energy from renewable sources*. European Comision, Directive 2009/28/EC, **2009** <http://bit.ly/aAfeBS> (visitada el 24/08/2012).
39. *Biomass Action Plan*, European Commission COM, **2005**, 628–final.
40. a) *Towards a low carbon future: A European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan)* European Commission COM, **2007**, 72–final. b) *Investing in the Development of Low Carbon Technologies (SET-Plan): A Technology Roadmap*. European Comision, **2009**: COM, (2009), 519 final.
41. a) *Renewable Energy Technology Roadmap 20% by 2020* EREC, European Renewable Energy Council: B-1040 Brussels, **2008**. b) *The State of the Renewable Energies in Europe, 11th EurObserv'ER Report* EurObserv'ER: Paris, **2011**. c) *Re-thinking 2050: A 100% Renewable Energy Vision for the European Union*. EREC, European Renewable Energy Council.: B-1040 Brussels, **2010**.
42. a) *Biobased Industrial Products: Priorities for Research and Commercialization*. Committee on Biobased Industrial Products. National Research Council. National Academic Press. Washington **2000**. b) *Vision for Bioenergy and Biobased products in United States*, DOE & USDA, **2006**. c) *U.S. Biobased Products, Market Potential and Projections Through 2025*, United States Department of Agriculture, **2008**.
43. M. Paster, J. L. Pellegrino, T. C. Carole, *Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow*, U.S. Dept. of Energy, Office of Biomass program, Washington, USA, **2003**.
44. *Energy for Sustainable Development: a Policy Agenda* (Eds.: T. B. Johansson, J. Goldemberg), United Nations Development Programme, Bureau for Development Policy, New York USA, **2002**.
45. a) A. Kruse, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2008**, *2*, 415–437. b) P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and Theory*, Elsevier, Oxford, **2010**.
46. *Hydrogen Energy and Fuel Cells-A vision of our future*. European Comision, Luxembourg, **2003**.
47. a) D. A. J. Rand, R. M. Dell, *Hydrogen Energy. Challenges and Prospects*. RSC Energy Series. **2008**. b) *A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy –to 2030 and Beyond–*. U.S. Dept. of Energy, Washington, USA, **2003**.
48. R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964–967.
49. a) J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today*, **2009**, *139*, 244–260. b) P. Spath, A. Aden, T. Eggeman, M. Ringer, B. Wallace, J. Jechura. *Biomass to Hydrogen: Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly-Heater Gasifier*, NREL/TP-510-37408, National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden Colorado, **2005**. c) P. Ramirez de la Piscina, N. Homs. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2459–2467. d) A. Regalado. *Hojas artificiales*, Investigación y Ciencia, Diciembre **2010**. d) L. Hammarström, S. Hammes-Schiffer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1859–1861.
50. G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Wiley, **2006**.
51. a) P.L. Spath, D.C. Dayton, *Preliminary Screening-Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*, US Department of Commerce, National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, USA, **2003**. b) A. de Klerk, *Green Chem.* **2007**, *9*, 560–565. c) T. V. Choudhary, V. R. Choudhary, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1828–1847. d) E. Kintich, *Science* **2008**, *320*, 306–308. e) M. M. Yung, W. S. Jablonski, K. A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1874–1887. e) P. C. Munasinghe, S. K. Khanal, *Bioresour.Technol.* **2010**, *101*, 5013–5022.

52. a) C. M. Stoots, J. E. O'Brien, J. J. Hartvigsen. *Syngas Production Via High-Temperature Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in a Solid-Oxide Stack*, INL/CON-07-12240. Idaho National Laboratory (INL), **2007**. b) G. Centi, S. Perathoner, G. Wine, M. Gangeria, *Green Chem.* **2007**, *9*, 671–678. c) R. F. Service. *Science* **2009**, *326*, 1472–1475.
53. a) V. Subramani, S. K. Gangwal, *Energy Fuels* **2008**, *22*, 814–839. b) J. J. Spivey, A. Egbebi, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1514–1528. c) J. L. Hu, Y. Wang, C. S. Cao, D. C. Elliott, D. J. Stevens, J. F. White, *Catal. Today* **2007**, *120*, 90–95.
54. *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, vols. 1 y 2 (Eds.: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), Wiley, **2006**.
55. a) *Roadmap for Agriculture Biomass Feedstock Supply in the United States*. US Dept. of Energy, Washington, USA, **2003**. b) *Multi Year Program Plan 2007-2012*. Office of the Biomass Program Energy Efficiency and Renewable Energy. USDOE, Washington, USA, **2005**. c) *Biomass multi-year program plan*. Office of the biomass program. US department of energy Washington, USA, **2009 y 2011**.
56. a) *Renewables-Based Technology: Sustainability Assessment* (Eds.: J. Dewulf, H. Van Langenhove), Wiley, **2006**. b) J. E. Campbell, E. Block, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 8665–8669. c) D. C. Cooper, G. Sehlke, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3509–3518.
57. A. A. Koutinas, R. Wang, *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20*, 75–88.
58. a) R. L. Bain, *World Biofuels Assessment; Worldwide Biomass Potential: Technology Characterizations (Milestone Report)*, NREL/MP-510-42467, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, **2007**. b) V. Dornburg, D. van Vuuren, G. van de Ven, H. Langeveld, M. Meeusen, M. Banse, M. van Oorschot, J. Ros, G. J. van den Born, H. Aiking, M. Londo, H. Mozaffarian, P. Verweij, E. Lyseng, A. Faaij, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 258–267.
59. a) A. M. Gribik, R. E. Mizia, H. Gatley, B. Phillips. *Economic and Technical Assessment of Wood Biomass Fuel Gasification for Industrial Gas Production*, INL/EXT-07-13292. Idaho National Laboratory (INL), **2007**. b) S. D. Phillips, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8887–8897. c) S. B. Jones, J. E. Holladay, C. Valkenburg, D. J. Stevens, C. W. Walton, C. Kinchin, D. C. Elliott, S. Czernik. *Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case*, PNNL-18284, U.S. Department of Energy, Washington, USA, **2009**.
60. a) E. Gnansounou, A. Dauriat, J. Villegas, L. Panichelli, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 4919–4930. b) C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, *Chem. Eng. Process.* **2008**, *47*, 1267–1274. c) S. N. Djomo, D. Blumberga, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2684–2694. d) K. A. Mullins, W. M. Griffin, H. S. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 132–138. e) A. Singh, S. I. Olsen, *Appl. Energy* **2011**, *88*, 3548–3555. f) L. Cucek, P. S. Varbanov, J. A. J. Klemes, Z. Kravanja, *Energy* **2012**, *44*, 135–145.



12 de Noviembre de 2012

Envejecimiento y Calidad de Vida: Aportaciones de la QUÍMICA



9:30 h. **Juan A. Bueren. CIEMAT.**
Terapia génica y perspectivas futuras

10:30 h. **Ana Martínez Gil. CSIC.**
Envejecer saludablemente: lucha
contra la enfermedad de Alzheimer

11:30 h. **Sesión de carteles de
alumnos de Grado**

12:30 h. **Leocadio Martínez Mañas
Hospital de Getafe.**
Papel de la investigación
en la respuesta a los retos de salud
asociados al envejecimiento



Filatelía y Sistema Internacional de Unidades

Marlon Martínez-Reina

Resumen: En este artículo se muestra una revisión comparativa de la filatelía dedicada al Sistema Internacional de Unidades como una herramienta para comprender su historia, unidades fundamentales, unidades derivadas y su importancia en la investigación en el área de la química.

Palabras clave: Filatelía, mediciones en química, Sistema Internacional de Unidades, unidades fundamentales, unidades derivadas.

Abstract: This article is a comparative review of philately devoted to the International System of Units as a tool for understanding history, fundamental units, derived units and their importance to research in the area of chemistry.

Keywords: Philately, Chemical measurements, International System of Units, fundamental units, derived units.

Introducción

El enviar una carta o mensaje antes del año 1840, era sumamente costoso, y además eran muy pocos los que sabían leer y escribir; hasta el siglo XV el correo fue privilegio de reyes y clérigos; durante este tiempo, las cartas giraban por los correos de acuerdo a la distancia; el costo era mayor a mayor distancia y a la inversa, pero además, se aceptaba la posibilidad de pagar aquel costo, bien al entregar la carta al correo, FRANCA, o bien al recibirla el destinatario, DEBE; en este último caso, el destinatario podía no pagar el valor del correo y entonces la carta era devuelta a la ciudad de origen causando un gasto que nunca se recuperaba. A esta época se le conoce con el nombre de Prefilatelía y con ligeras modificaciones e idénticos problemas, era el sistema vigente en todos los países; en Francia y Reino Unido se trataron de obviar creando unas cubiertas que se vendían previamente, y sin las cuales no eran recibidas las cartas en el correo. La situación de los correos era tan precaria y las pérdidas cada día mayores hasta que en 1837, el inglés Sir Rowland Hill, maestro de escuela, publicó un folleto titulado “Reforma de la Oficina Postal, su importancia y su práctica”. Lo fundamental de la idea fue cobrar el valor del porte de las cartas, no en función de la distancia, sino del peso, estableciéndose el pago previo del porte, a través de un sello (estampilla), con una tarifa única y muy baja, cualquiera que fuera el destino de la carta. El éxito fue tal que, en los primeros días, se dice, circularon 35.000 cartas.¹

Sin embargo, el sello es mucho más que un comprobante de pago del correo, es un medio de propaganda que puede llegar a cualquier lugar del mundo exhibiendo costumbres, riquezas o la cultura del país emisor; el gobierno de Gran Bretaña decretó que los sellos se pondrían en circulación el día 6 de mayo de 1840, aunque en realidad aparecieron el 1 de mayo de ese mismo año. El primer sello de la historia es el *Penny Black* (“Penique Negro”), en el que se presenta un retrato de perfil de la reina Victoria sobre un fondo negro y su valor facial un penique: sin embargo, no aparece el nombre del país emisor; desde entonces ningún sello británico lo lleva.² La Figura 1 muestra en un sello de Vietnam la imagen de Sir Rowland Hill y del Penique Negro.



Figura 1. Sello de 1995 en homenaje a Sir Rowland Hill que muestra el *Penny Black* (“Penique Negro”).

Hay coleccionistas de los más diversos y dispares objetos, pero sin duda, el coleccionismo de sellos es el más difundido y, según los historiadores se remonta a los mismos días en que apareció el primer sello de correos en el mundo, 6 de mayo de 1840 en Reino Unido. Esta tendencia del hombre por reunir objetos por los que siente un afecto especial es natural, pero se agranda con respecto a las estampillas ya que en ellas encontramos todo lo relacionado con el desarrollo de los pueblos, su valor cultural y didáctico es único.

En 2011 se celebró el Año Internacional de la Química, ciencia que estudia la composición, estructura, propiedades y transformaciones de la materia; la química no es ajena a la filatelía (Figura 2),^{3,4} y en su esencia experimental requiere de unidades de medición, las unidades empleadas en mediciones científicas son las del Sistema Internacional de Unidades.



M. Martínez-Reina

Universidad del Valle - Departamento de Química.
Calle 13 N° 100-00 760032 Cali, Colombia.
C-e: mdmartinezr@unal.edu.co

Recibido: 12/12/2011. Aceptado: 17/03/2012.



Figura 2. Sellos de Estados Unidos (1976) “Química” y de Suiza (2011) “Año Internacional de la Química”, con la estructura de la vitamina C.

En este artículo se hace una revisión de sellos en diferentes países que hacen un aporte al estudio del Sistema Internacional de Unidades (abreviado SI, del francés: *Le Système International d'unités*), también denominado Sistema Internacional de Medidas y que se adoptó en 1960, en la Conferencia General de Pesos y Medidas (CGPM); organismo que tiene a su cargo el tomar decisiones en materia de metrología y, en particular, en lo que concierne al Sistema Internacional de Unidades.⁵ Trabajos previos muestran diferentes aspectos del Sistema Internacional de Unidades a través de la filatelia: su historia, unidades fundamentales, unidades derivadas y las designaciones de unidades en honor a científicos eminentes mediante sus apellidos.⁶⁻⁹

Sistema Internacional de Unidades

La necesidad de un sistema común de pesos y medidas surge con la humanidad y sus intercambios comerciales. Los egipcios tomaron el cuerpo humano como base para las unidades de longitud, tales como: las longitudes de los antebrazos, pies, manos o dedos. El codo, cuya distancia es la que hay desde el codo hasta la punta del dedo corazón de la mano, fue la unidad de longitud más utilizada en la antigüedad; la Figura 3 muestra en un sello de Etiopía las medidas de longitud utilizadas por nuestros antepasados.

Hasta finales del siglo XIX proliferaban distintos sistemas de medición; esto originaba con frecuencia conflictos entre compradores y vendedores. A medida que el intercambio de mercancías se extendía por Europa, se hizo necesario normalizar un sistema de medidas.¹⁰ El Sistema Internacional de Unidades fue una de las muchas reformas aparecidas durante el periodo de la Revolución Francesa entre 1789 y 1799, ningún otro aspecto de la ciencia aplicada afecta el curso de la actividad humana tan directa y universalmente. Estampillas conmemorativas de los 200 años de la revolución francesa se pueden observar en la Figura 4.

En 1790, la Asamblea Nacional Francesa encargó a la Academia de Ciencias diseñar un sistema de unidades decimal simple basado en observación científica; la idea de esta elección es que el sistema quede fundamentado en constantes universales naturales; el estándar físico que representaba el metro (unidad de la longitud) debía ser construido de modo que igualara la diezmillonésima parte del cuadrante del meridiano terrestre (sellos 7 y 8, Figura 5); el kilogramo se definió como el peso (masa) de un decímetro cúbico de agua a 4 grados Celsius y el litro (un cubo de 0,1 metro de cada lado) fue elegido como la unidad para la capacidad.¹⁰

Este Sistema Métrico pronto se extendió fuera de Francia y el rápido aumento del comercio internacional llevó a los representantes de 17 naciones reunidos en París en mayo de 1875 a firmar la Convención del Metro, que creó la Oficina Internacional de Pesos y Medidas (BIPM, en sus siglas francesas) y estableció las bases formales de la evolución futura de un Sistema Internacional de Unidades.¹¹ En 1975



Figura 3. Sello de 1982, unidades de longitud utilizadas en la antigüedad.



Figura 4. Sellos de 1989, España y Hungría conmemorando el bicentenario de la revolución francesa.



Figura 5. Sellos de Rumania (1966) y de Francia (1954) con alegorías de la definición de metro: la diezmillonésima parte del cuadrante del meridiano terrestre.



Figura 6. Sellos de 1975, Suecia y Holanda en los 100 años de la Convención del Metro.

varias naciones recordaron en sus sellos el centenario de la Convención del Metro (Figura 6).

El proceso culminó el 22 de junio de 1879 con la entrega a los Archivos de la República Francesa de los patrones del metro y el kilogramo, confeccionados en aleación de platino, presenciados por funcionarios del gobierno francés y de varios países invitados y muchos de los más renombrados sabios de la época; la Figura 7 muestra en sellos los patrones del metro y el kilogramo.

El Sistema de Unidades fue construido a partir de tres unidades básicas: el metro, el kilogramo y el segundo (Sistema MKS, ver Figura 8); la determinación del segundo quedó en mano de los observatorios astronómicos, ya que se basa en la rotación de la tierra. Todas las unidades mecánicas pueden derivarse de estas tres unidades.

En 1874 se introdujo el Sistema CGS basado en las tres unidades mecánicas: centímetro, gramo y segundo, con los prefijos que se extienden de micro a mega para expresar submúltiplos y múltiplos decimales; el desarrollo siguiente de la física como ciencia experimental se fundamentó en gran parte en este sistema. El tamaño de las unidades del CGS en los campos de la electricidad y el magnetismo, demostraron ser incómodos, en 1880 el Congreso Eléctrico Internacional aprobó un sistema de unidades prácticas; entre ellas estaban el ohmio para la resistencia eléctrica, voltio para la fuerza electromotriz, y el amperio para la intensidad de corriente eléctrica. En 1901 el físico italiano Giovanni Giorgi (Figura 9) sugiere adicionar al Sistema MKS una cuarta unidad de naturaleza eléctrica; inicialmente fue adicionado el ohmio, remplazado más tarde por el amperio. La oferta de Giorgi fue discutida a fondo por la IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) y otras organizaciones internacionales que recomiendan en 1939 la adopción de un sistema basado en el metro, el kilogramo, el segundo y el amperio; oferta aprobada por el CIPM (Comité Internacional de Pesos y Medidas) en 1946.¹⁰

En 1954 la CGPM comienza con el Sistema Internacional de Unidades; al metro, kilogramo y segundo adiciona el amperio, el kelvin y la candela como unidades fundamentales, respectivamente, para la intensidad de corriente, temperatura termodinámica e intensidad luminosa. El sistema métrico fue oficialmente denominado Sistema Internacional de Unidades (SI) en 1960 por la CGPM.¹⁰ En la Figura 10

se muestra un sello rumano de 1966 con las seis unidades fundamentales aprobadas hasta el momento, en este sello se incluye el ahora incorrecto uso del grado kelvin ($^{\circ}\text{K}$) en lugar de solo kelvin (K).⁶

Siguiendo los consejos de la IUPAP y de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la CGPM en 1971 introduce la séptima unidad fundamental, el mol como unidad de cantidad de sustancia.¹¹ La Figura 11 muestra en un sello cubano las siete unidades fundamentales del SI.

13



Figura 8. Sello de 1975, antigua Unión Soviética representa el Sistema MKS.

14



Figura 9. Giovanni Giorgi (1871-1950) en sello italiano de 1990.

15



Figura 10. Sello de 1966 que representa las seis unidades fundamentales del SI.

12



Figura 7. Sellos de 1975, Indonesia y Bulgaria representan los patrones del metro (barra con sección en forma de X) y el kilogramo (cilindro) fabricados en una aleación de platino e iridio.

16



Figura 11. Sello de 1977, Cuba representa las siete unidades fundamentales del SI.

17



18

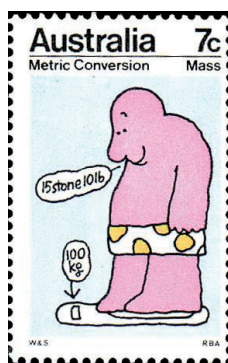


19



Figura 12. Incorporación de varios países al Sistema Métrico; México desde 1857, Brasil desde 1862 y Sudáfrica desde 1977.

20



21

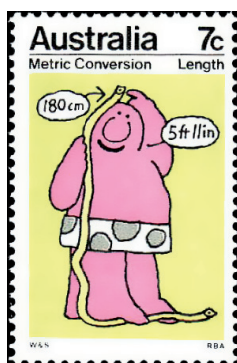


Figura 13. Sellos de 1973, Australia promueve la conversión de unidades al SI.

Algunos países como Brasil y México adoptaron el Sistema Métrico hace más de 145 años, otros como Sudáfrica han realizado su incorporación en tiempos más recientes, ver Figura 12.

Australia en 1973 utilizó la filatelia para educar al público en el nuevo Sistema Métrico; conversión de libras masa a kilogramos y de pie/pulgadas a centímetros son mostradas en la Figura 13.

Unidades Fundamentales del Sistema Internacional de Medidas

Tiempo (segundo)

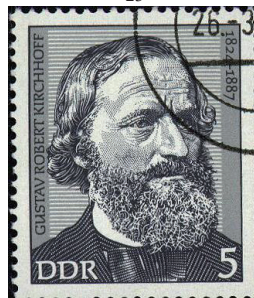
Hasta 1960, la unidad de tiempo, el segundo, se definió como la fracción $1/86400$ del día solar medio, esta definición supone que la rotación de la Tierra es uniforme, las irregularidades del movimiento de rotación descubiertas en 1936 estuvieron presentes en la determinación de la época. Por ello, en 1960 se consideró el movimiento de traslación de la Tierra alrededor del Sol como una señal del tiempo en el sistema solar, la CGPM adopta una nueva definición de segundo: “el segundo es la fracción $1/31556925,9747$ del año trópico 1900 a las doce horas del mes de enero del Tiempo de Efemérides o TE” que se basa en el movimiento orbital de la Tierra alrededor del Sol.¹² El sello de 1973 mostrado en la Figura 14 representa el movimiento de traslación de la Tierra.

22



Figura 14. Sello de Granada que muestra el movimiento de traslación de la Tierra alrededor del Sol.

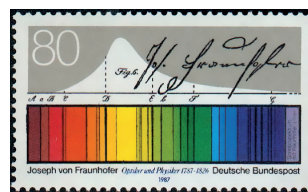
23



24



25



26

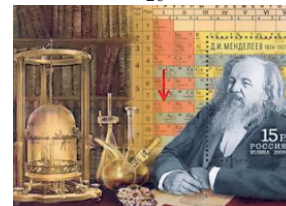


Figura 15. Sellos alemanes que muestran a Gustav Kirchhoff (sello 23) que con Robert Bunsen descubren en 1860 el cesio; Max Planck (sello 24) pionero de la teoría cuántica; líneas de Fraunhofer (sello 25) método utilizado por Kirchhoff y Bunsen para el descubrimiento del cesio y hoja filatélica de Rusia (sello 26 de 2009) conmemorando el aniversario número 175 del nacimiento de Dmitri Mendeléyev creador de la tabla periódica de los elementos, con la flecha roja se observa la ubicación del cesio en el grupo IA.

La desventaja de TE es que es un movimiento lento y la precisión de su lectura es baja; tomando como referencia los trabajos de Essen y Parry del Laboratorio Nacional de Física en Reino Unido que construyeron un estándar atómico de cesio, la CGPM en 1977 adopta una nueva definición de segundo: “un segundo es la duración de 9192631770 periodos de la radiación emitida en la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio 133”.¹⁰ En la Figura 15 se muestran sellos que representan esta última definición de segundo.

Longitud (metro)

El prototipo internacional del metro construido en platino con un 10% de iridio, era el estándar de longitud hasta 1960; en este año la CGPM aprueba la siguiente definición: “el metro es la longitud equivalente a 1650763,73 longitudes de onda en el vacío de la radiación correspondiente a la transición entre los niveles 2p¹⁰ y 5d⁵ del átomo de kriptón 86”; la incertidumbre relacionada con esta definición de metro es de 4 partes en 10⁹.¹⁰ En la Figura 16 se muestran sellos con el prototipo internacional del metro en Pt-Ir y con la definición basada en el átomo de kriptón.

En la actualidad el metro se define en términos de la velocidad de la luz, que fue determinada por León Foucault en 1847 y con gran precisión por Albert Michelson en 1927, la Figura 17 son sellos que muestran a Foucault y Michelson que son los pioneros de la definición actual del metro: “un metro es la distancia que recorre la luz en el vacío durante un intervalo de 1/299792458 de segundo”.¹⁰



Figura 16. Sellos de Hungría (1976) con el prototipo del metro en aleación Pt-Ir y de Francia (1975) con las siete unidades fundamentales del SI, muestra el isotopo 86 del kriptón utilizado para redefinir el metro.



Figura 17. Sellos de Francia (1958) y Granada (1995) con Leon Foucault y Albert Michelson respectivamente.

Masa (kilogramo)

Antoine Lavoisier sugiere que el kilogramo se define como la masa de un decímetro cubico de agua; el prototipo internacional del kilogramo, fabricado en la década de 1880 y depositado en el BIPM, sigue siendo el estándar internacional para la masa, es un cilindro fabricado en la misma aleación de la barra del metro (Pt-10% Ir).¹⁰ En la Figura 18 se muestran sellos relacionados con el estándar del kilogramo.



Figura 18. Sellos de Francia (1943) con Antoine Lavoisier y de Hungría (1976) con la forma cilíndrica del estándar del kilogramo.

Intensidad de corriente (Amperio)

El amperio nombrado en honor de André-Marie Ampère (1775-1836) es la intensidad de corriente constante que manteniéndose en dos conductores paralelos, rectilíneos, de longitud infinita, de sección circular despreciable y situados a una distancia de un metro uno del otro en el vacío, produciría una fuerza igual a 0,0000002 MKS unidad de fuerza (ahora llamada Newton) por metro de longitud.¹⁰ En la Figura 19 se muestran sellos de diferentes países con André-Marie Ampère.



Figura 19. Sellos en honor a André-Marie Ampère: Alemania (1975), Mónaco (1975), Francia (1936) y Albania (1986).

Temperatura (kelvin)

Galileo Galilei diseña en 1592 el primer termómetro, un tubo de vidrio vertical, cerrado por ambos extremos, que contiene agua en la que se encuentran sumergidas varias esferas de vidrio cerradas; cada una de las esferas contiene, a su vez, una cierta cantidad de líquido coloreado. Daniel Gabriel Fahrenheit, logró en 1714 el primer termómetro a base de mercurio, perfeccionando así el “termómetro de Galileo”, su aporte más relevante fue el diseño de la escala termométrica arbitraria, que lleva su nombre, la escala se establece con las temperaturas de congelación y evaporación del agua, 32 °F y 212 °F respectivamente. En 1740 Anders Celsius, modificó la escala Fahrenheit tomando como puntos fijos los puntos de congelación y ebullición del agua al nivel del mar, 0 °C y 100 °C. La escala kelvin o absoluta se debe al trabajo del físico y matemático escocés Lord William Thomson Kelvin, quien realizó múltiples contribuciones al estudio del calor, la importancia de esta escala es que tiene un significado físico propio, pues no depende de puntos fijos arbitrarios, sino de la visión de la temperatura como expresión de la cinética molecular.¹³ En 1954 la CGPM define una unidad de temperatura termodinámica y asigna al punto triple del agua la temperatura de 273,16 K (grados kelvin); como consecuencia, el kelvin, unidad de temperatura termodinámica, es la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua (CGPM, 1967-1968). La Figura 20 muestra sellos relacionados con las escalas de temperatura.



Figura 20. Sellos de Galileo Galilei (Italia, 1942) creador del primer termómetro; Anders Celsius (Suecia, 1982); comparación de las escalas Fahrenheit y Celsius (Reino Unido, 1986) y William Thomson Kelvin (Guinea Bissau, 1983).

Cantidad de sustancia (mol)

El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene entidades elementales (átomos, moléculas o iones), tantas como átomos en 0,012 Kg del isótopo de carbono 12: su símbolo es mol. El número de entidades en un mol es la

constante de Avogadro, N_A ; la CGPM trabaja en mejorar la precisión de la medida de esta constante, ya que es uno de los enfoques hacia una nueva definición del kilogramo. Un valor aproximado es $6,0221365 \times 10^{23}$, el último dígito es incierto.¹¹ La Figura 21 muestra un sello en honor al físico y químico Amedeo Avogadro (1776-1856).



Figura 21. Sello de Italia (1956) con Amedeo Avogadro.

Intensidad luminosa (candela)

La definición adoptada por la CGPM en 1979 para la candela es: “la candela (símbolo cd) es la intensidad luminosa, en una dirección dada de una fuente que emite radiación monocromática de frecuencia 540×10^{12} hercio y cuya intensidad radiada en esa dirección es 1/683 vatios por estereorradián”, la frecuencia corresponde a una longitud de onda de 555 nm, que se corresponde con la luz verde clara del espectro visible. Esta definición reemplazó la de 1948 que definía la candela como una sexagésima parte de la luz emitida por un centímetro cuadrado de platino puro en estado sólido a la temperatura de su punto de fusión.¹⁰ La Figura 22 muestra sellos relacionados con la intensidad luminosa.



Figura 22. Sellos relacionados con intensidad luminosa: Canadá (1972) una vela común; Rumania (1997) una bombilla, el sello muestra a Thomas Alva Edison, la intensidad luminosa de una bombilla de 40 vatios es superior a la de una vela común; Liechtenstein (2004) muestra el espectro de luz visible que incluye la luz con longitud de onda 555 nm y Mali (1986) muestra a James Watt “1/683 vatios por estereorradián...”

En la Tabla 1 se relacionan unidades (fundamentales y derivadas) del SI en honor a científicos eminentes y su representación en sellos de diferentes países.

Tabla 1. Unidades del SI en honor a científicos

Unidad del SI	Símbolo	Unidades que la definen	Cantidad	Científico	Sello
Amperio	A	Fundamental	Corriente eléctrica	André-Marie Ampère (1775-1836)	33, 34, 35 y 36/Figura 19
Kelvin	K	Fundamental	Temperatura termodinámica	Lord William Thomson Kelvin (1824-1907)	40/Figura 20
Grado Celsius	°C	°C = K – 273,15	Temperatura Celsius	Anders Celsius (1701-1744)	38/Figura 20
Hertz	Hz	1/s	Frecuencia	Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894)	46/Figura 23
Newton	N	kg m/s ²	Fuerza	Isaac Newton (1642-1727)	47/Figura 23
Pascal	Pa	N/m ²	Presión, esfuerzo	Blaise Pascal (1623-1662)	48/Figura 23
Julio	J	N m	Energía, trabajo y calor	James Prescott Joule (1818-1889)	49/Figura 23
Vatio	W	J/s	Potencia	James Watt (1736-1819)	45 y 50/Figuras 22 y 23
Culombio	C	A s	Carga eléctrica	Charles Coulomb (1736-1806)	51/Figura 23
Voltio	V	W/A	Potencial eléctrico	Alessandro Volta (1745-1827)	52/Figura 23
Faradio	F	C/V	Capacidad eléctrica	Michael Faraday (1791-1867)	53/Figura 23
Ohmio	Ω	V/A	Resistencia eléctrica	Georg Simon Ohm (1787-1854)	54/Figura 23
Siemens	S	A/V	Conductancia eléctrica	Werner Von Siemens (1816-1892)	55/Figura 23
Weber	Wb	V s	Flujo magnético	Wilhelm Eduard Weber (1804-1891)	No encontrado
Tesla	T	Wb/m ²	Inducción magnética	Nikola Tesla (1856-1943)	56/Figura 23
Henrio	H	Wb/A	Inductancia eléctrica	Joseph Henry (1797-1878)	No encontrado
Becquerel	Bq	1/s	Actividad radiactiva	Antoine-Henri Becquerel (1852-1908)	57/Figura 23
Gray	Gy	J/kg	Dosis de radiación absorbida	Louis Harold Gray (1905-1965)	No encontrado
Sievert	Sv	J/kg	Dosis absorbida equivalente	Rolf Sievert (1898-1966)	No encontrado



Figura 23. Sellos de diferentes países que muestran científicos honrados en unidades derivadas del SI.

Tabla 2. Identificación y descripción de los sellos.

Sello No.	País	Año de emisión	Scott N°.	Descripción de la emisión
1	Vietnam	1995	2646	Segundo centenario del nacimiento de Sir Rowland Hill (1795-1879).
2	Estados Unidos	1976	1685	Centenario de American Chemical Society.
3	Suiza	2011	1413	2011, Año Internacional de la Química.
4	Etiopía	1982	1050	Estándares mundiales.
5	España	1989	2593	Segundo centenario de la Revolución Francesa.
6	Hungría	1989	3178	Segundo centenario de la Revolución Francesa.
7	Rumania	1966	1873	Símbolos del Sistema Métrico.
8	Francia	1954	732	Introducción del Sistema de Medición en Francia.
9	Suecia	1975	1121	Centenario de la Convención del Metro, París 1875.
10	Holanda	1975	531	Centenario de la Convención del Metro, París 1875.
11	Indonesia	1975	941	Centenario de la Convención del Metro, París 1875.
12	Bulgaria	1975	2236	Centenario de la Convención del Metro, París 1875.
13	Unión Soviética	1975	4304	Centenario de la Convención del Metro, París 1875.
14	Italia	1990	1809	Sistema Métrico en Italia.
15	Rumania	1966	1874	Símbolos del Sistema Métrico.
16	Cuba	1977	2173	Sistema Internacional de Unidades, las siete unidades fundamentales.
17	México	1957	C241	Centenario de la adopción del Sistema Métrico en México.
18	Brasil	1962	940	Centenario de la adopción del Sistema Métrico en Brasil.
19	Sudáfrica	1977	497	Adopción del SI en Sudáfrica, desde 1977.
20	Australia	1973	541	Convertir unidades al SI, masa.
21	Australia	1973	543	Convertir unidades al SI, longitud.
22	Granada	1973	490	Centenario de la Organización Meteorológica Internacional.
23	Alemania	1974	1541	Sello con Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887).
24	Alemania	1958	384	Centenario del nacimiento de Max Planck (1858-1947).
25	Alemania	1987	1501	Joseph von Fraunhofer (1787-1826), física óptica.
26	Rusia	2009	7128	Dmitri Mendeléyev.
27	Hungría	1976	2418	Centenario de la adopción del Sistema Métrico en Hungría.
28	Francia	1975	1435	Centenario de la Convención del Metro, París 1875.
29	Francia	1958	871	Científicos franceses, Jean Bernard Leon Foucault (1819-1868).
30	Granada	1995	2488a	Albert Michelson (1852-1931), premio Nobel de física en 1907.
31	Francia	1943	464	Científicos franceses, Antoine Lavoisier (1743-1794).
32	Hungría	1976	2419	Centenario de la adopción del Sistema Métrico en Hungría.
33	Alemania	1975	1629	Bicentenario del nacimiento de André-Marie Ampère (1775-1836).
34	Mónaco	1975	1001	Bicentenario del nacimiento de André-Marie Ampère (1775-1836).
35	Francia	1936	306	Centenario de la muerte de André-Marie Ampère (1775-1836).
36	Albania	1986	2205b	150 años de la muerte de André-Marie Ampère (1775-1836).
37	Italia	1942	421	Galileo Galilei (1564-1642).
38	Suecia	1982	1402	Anders Celsius (1701-1744), inventor de la escala de temperatura.
39	Reino Unido	1986	1130	Año industrial, termómetros.
40	Guinea Bissau	1983	540	Año mundial de las telecomunicaciones, William Thompson Kelvin.
41	Italia	1956	714	Centenario de la muerte de Amedeo Avogadro (1776-1856).
42	Canadá	1972	608	Navidad.
43	Rumania	1997	4146	Thomas Alva Edison (1847-1931).
44	Liechtenstein	2004	1298	Ciencias (física).
45	Mali	1986	538	James Watt (1736-1819).
46	Alemania	1994	1822	Centenario de la muerte de Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894).
47	Paraguay	1965	871	Científicos, Isaac Newton (1642-1727).
48	Francia	1962	1038	Blaise Pascal (1623-1662), matemático, científico y filósofo.
49	Guinea Bissau	2009	No encontrado	James Prescott Joule (1818-1889).
50	Cuba	1996	3718	Científicos, James Watt (1736-1819).
51	Francia	1961	B352	Científicos, Charles Coulomb (1736-1806).
52	Italia	1992	1873	Alessandro Volta (1745-1827), físico italiano.
53	Reino Unido	1991	1360	Científicos-tecnologías; Michael Faraday (1791-1867)-electricidad.
54	Alemania	1994	1829	Georg Simon Ohm (1787-1854)-ley de Ohm.
55	Alemania	1992	1768	Centenario de la muerte de Werner Von Siemens (1816-1892).
56	Estados Unidos	1983	2057	Inventores Americanos, Nikola Tesla (1856-1943).
57	Guyana	1995	3007	Premio Nobel de física 1903, Antoine-Henri Becquerel (1852-1908).
58	Alemania	2008	2480	150 años del nacimiento de Max Planck (1858-1947).

En la tabla 2 se muestra la identificación y descripción de los sellos ilustrados en este artículo.

Sistema Internacional de Unidades y nuevas definiciones

En la 24ª conferencia de la CGPM que se celebró en París entre los días 17 y 21 de octubre de 2011, se propuso una revisión formal de la definición de las unidades fundamentales del SI y serán revisadas en la 25ª conferencia en el año 2014.¹⁴

A continuación se muestran las nuevas definiciones; cuando la cifra final de una constante no se ha acordado, se representa por una X.¹⁵

El metro, m, es la unidad de longitud, y su magnitud se establece mediante la fijación del valor numérico de la velocidad de la luz en el vacío, exactamente igual a 299792458 cuando es expresada en unidades de m s^{-1} .

El segundo, s, es la unidad de tiempo, su magnitud se establece mediante la fijación del valor numérico de la frecuencia de radiación emitida entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio 133, en reposo y a una temperatura de 0 K, que es exactamente igual a 9192631770 cuando se expresa en la unidad de s^{-1} , que es igual a Hz. La definición es similar a la vigente, pero en condiciones de medición más rigurosas.

La definición del kilogramo, que ha generado una gran controversia durante décadas, fue la que motivó los cambios más importantes. El kilogramo original se define con el prototipo internacional, un cilindro de platino-iridio construido en 1879, con los años su masa ha cambiado por razones que no están del todo claras.¹⁶ La definición que se propone para el kilogramo es muy diferente a la actual: “El kilogramo, kg, es la unidad de masa, su magnitud se establece mediante la fijación del valor numérico de la constante de Planck que equivale exactamente $6,62606 \times 10^{-34}$ cuando es expresada en $\text{s}^{-1} \text{m}^2 \text{kg}$, que es igual a J s ”; una consecuencia de esta nueva definición, es que el kilogramo depende de la definición del segundo y el metro.

La definición del amperio que se propone es: “El amperio, A, es la unidad de corriente eléctrica; su magnitud se establece al fijar el valor numérico de la carga elemental a exactamente $1,60217 \times 10^{-19}$ cuando se expresa en las unidades A s, que es igual a C”.

La definición de kelvin puede cambiar fundamentalmente si se acepta la propuesta que involucra la constante de Boltzmann: “El kelvin, K, es la unidad de temperatura termodinámica; su magnitud se establece al fijar el valor numérico de la constante de Boltzmann a ser igual a exactamente $1,38065 \times 10^{-23}$ cuando se expresa en las unidades $\text{s}^{-2} \text{m}^2 \text{kg K}^{-1}$ que es igual a J K^{-1} ”; esta nueva definición de kelvin depende de la definición de segundo, metro y kilogramo.

La definición que se propone para mol es: “El mol, mol, es la unidad de cantidad de sustancia de una entidad específica elemental, que puede ser un átomo, molécula, iones, electrones, cualquier otra partícula o un grupo específico de dichas partículas; su magnitud se establece mediante la fijación del valor numérico de la constante de Avogadro a ser exactamente igual a $6,02214 \times 10^{23}$ cuando se expresa en unidades de mol^{-1} ”.

La candela, cd, es la unidad de intensidad luminosa en una dirección dada, su magnitud se establece mediante la fijación del valor numérico de la eficacia luminosa de la radiación monocromática de frecuencia 540×10^{12} Hz a ser exactamente igual a 683 cuando es expresada en la unidad $\text{s}^3 \text{m}^{-2} \text{kg}^{-1} \text{cd sr}$ o cd sr W^{-1} , que es igual a lm W^{-1} ; sr es estereorradián (unidad de ángulo sólido) y lm es lumen (unidad del SI de flujo luminoso), $1 \text{ lm} = 1 \text{ cd sr}$.

La CGPM centra estas definiciones de unidades fundamentales en constantes ya definidas: velocidad de la luz, carga del electrón, número de Avogadro, constantes de Boltzmann y Planck; el avance en la tecnología permite una medición cada vez más exacta de estas constantes y una mejor definición de las unidades fundamentales. La Figura 24 muestra un sello con la imagen de Max Planck (1858-1947), en la bandeleta el valor de la constante de Planck, que se utilizará en la nueva definición de kilogramo.



Figura 24. Sello con Max Planck (Alemania, 2008) y bandeleta que muestra el valor de la constante de Planck.

Conclusión

La filatelia es un arte que nos permite profundizar en diversos temas, en este artículo se han usado los sellos postales para realizar una descripción de la historia, unidades fundamentales (tiempo, longitud, masa, intensidad de corriente, temperatura, cantidad de sustancia e intensidad luminosa) y unidades derivadas (fuerza, potencia, voltaje, resistencia, etc.) del SI.

Agradecimientos

El autor agradece a la fisioterapeuta Diana Carolina Villamizar de la Universidad de Pamplona (Colombia) que al conocer mi afición por la filatelia, hace ya algunos años me regaló un sello de Dinamarca con la imagen de Niels Bohr que me permitió en ese momento iniciar una nueva temática en mi colección: química y filatelia.

Bibliografía

1. L. Temprano, *Estampillas de Colombia*. 32ª Ed. 1997. Editorial Filatelia Temática L.T. pp. 5–10.
2. J. García, J. M. Salas, *An. Quím.* **2007**, *103*, 50–57.
3. J. O. Schreck, C. M. Lang, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 1041–1042.
4. Z. Rappoport, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 24–31.
5. G. Socrates, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 710–712.
6. D. W. Hillger, L. F. Sokol, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 384–387.
7. M. Fazio, S. L. Rota, *Phys. Educ.* **1995**, *30*, 289–297.
8. D. W. Hillger, *Phys. Teach.* **1999**, *37*, 507–510.
9. D. Rabinovich, *Chem. Int.* **2010**, *32*, 4–5.
10. J. Kovalevski, T. J. Quinn, *C. R. Phys.* **2004**, *5*, 799–811.
11. G. Gorin, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 103–104.
12. N. Stoyko, *C. R. Acad. Sci. Paris.* **1937**, *250*, 79–82.
13. D. Sherry, *Stud. Hist. Philos. Sci.* **2011**, *42*, 509–524.
14. Resoluciones de la 24ª Conferencia del BIPM (17–21/10/2011), <http://bit.ly/z0ahBK>, visitada el 13/03/2012.
15. A. C. Censullo, T. P. Hill, J. Miller, *Chem. Int.* **2011**, *33*(5), 9–12. b) I. Mills, *Chem. Int.* **2011**, *33*(5), 12–15.
16. a) P. Atkins, *Chemistry World*, RSC, <http://bit.ly/x8G7MR>, visitada el 13/03/2012. b) S. Hadlington, *Chemistry World*, RSC, <http://bit.ly/uO5Mzb>, visitada el 13/03/2012.

2nd ORGANIC CHEMISTRY DAY at UAM



Salón de Actos Escuela Politécnica Superior
UAM
Madrid, October 5th, 2012

Invited Speakers

Prof. Avelino Corma (Instituto de Tecnología Química, Valencia)

Prof. Benjamin List (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mulheim)

Prof. Guy C. Lloyd-Jones (University of Bristol)

Prof. Michael Grätzel (Ecole Polytechnique de Lausanne)

Sponsors



MADRISOLAR-2, S2009/PPQ/1533,
Comunidad de Madrid and Consolider Ingenio,
Nanociencia Molecular CSD2007-00010
YEARLY CYCLES OF THEMATIC CONFERENCES
"Nanoscience and Molecular Materials"

Chairmen: Tomás Torres and Javier Adrio

¿Cómo aprendimos a “ver” átomos y moléculas después de von Laue?

Martín Martínez-Ripoll, Pascual Román-Polo

Resumen: En 1912 celebramos el centenario de uno de los hallazgos más llamativos de la ciencia, la constatación de que los rayos X se comportaban como ondas electromagnéticas y, lo que fue aún más importante, que éstos interactuaban con los cristales, a través del fenómeno denominado difracción, demostrando la constitución repetitiva de éstos últimos. Estos descubrimientos, debidos al físico alemán Max von Laue (laureado Nobel de Física en 1914), fueron seguidos por una buena dosis de hallazgos que cambiaron la historia de la química, física, biología, bioquímica y de la biomedicina. Con este ensayo pretendemos honrar a todos aquellos investigadores que, desde los inicios del siglo XX hicieron posible que podamos averiguar cómo son los cristales, las moléculas, las hormonas, los ácidos nucleicos, los enzimas, las proteínas y los virus; a qué se deben sus propiedades y cómo podemos entender su funcionamiento en una reacción química, en un tubo de ensayo, o en el interior de un ser vivo.

Palabras clave: Centenario, von Laue, cristalografía, difracción, cristales.

Abstract: In 1912 we commemorate the centenary of one of the most striking findings of science, the observation that the so called X-rays behave as electromagnetic waves and, what was even more important, that they interact with crystals, through the diffraction phenomenon, showing their internal repetitive arrangement. These findings, which were due to the German physicist Max von Laue (1914 Nobel Laureate in Physics), were followed by many further discoveries that changed the history of chemistry, physics, biology, biochemistry and biomedicine. This article is aimed to honour all those researchers who, from the early twentieth century, allowed us to know what crystals are, what molecules, hormones, nucleic acids, enzymes, proteins and virus are, along with their properties and how can we understand their function in a chemical reaction, in a test tube, or inside a living being.

Keywords: Centenary, von Laue, crystallography, diffraction, crystals.

Introducción

Lo que hoy entendemos por cristalografía, la ciencia que nos deja “ver” la posición de los átomos en el espacio (en compuestos moleculares o no) cuando éstos están ordenados en lo que conocemos con el nombre de cristales, ha sido, y es, una de las disciplinas científicas más decisivas para el avance de la química, y cuya influencia es indudable para el impulso de muchas otras ciencias como la física, la biología, la bioquímica y la biomedicina.

La historia de esta “aventura” es larga y prolija, por lo que estamos seguros de no hacer justicia a todos los implicados, pero al menos trataremos de relatar de un modo simplificado los descubrimientos más significativos que han conformado este saber, sin olvidar el aspecto humano de muchos de aquellos que hicieron de esta ciencia su razón de vivir.

El relato de estos personajes, y de sus descubrimientos, se ha distribuido en conjuntos cronológicos designados con calificativos musicales que, con el mayor respeto, creemos que describen adecuadamente su relevancia, al menos desde la perspectiva histórica. Para una aproximación más ilustrada sobre esta historia y todas sus implicaciones, recomendamos visitar el siguiente enlace web: <http://bit.ly/cantVe>.¹

“Obertura”, por Wilhelm Conrad Röntgen

Nada de esta historia habría sido posible sin la contribución de Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923), descubridor de los rayos X, así llamados por su origen desconocido. Wilhelm C. Röntgen (Figura 1) nació en la pequeña ciudad de Lennep de la provincia del Bajo Rin (Alemania) como hijo único del matrimonio entre un comerciante de tejidos y de Charlotte Constanze Frowein, descendiente de una conocida familia residente en dicha ciudad, aunque de origen holandés. Con 3 años de edad su familia se trasladó a Holanda en donde, desde los 16 a los 20 años, Wilhelm estudió en la Escuela Técnica de Utrech, edad a la que se trasladó a Zurich



M. Martínez-Ripoll¹



P. Román Polo²

¹ Departamento de Cristalografía y Biología Estructural, Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC, Serrano 119, 28006-Madrid
C-e: xmartin@iqfr.csic.es

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apartado 664, 48080 Bilbao
C-e: pascual.roman@ehu.es

Recibido: 02/07/2012. Aceptado: 27/07/2012.



Figura 1. Wilhelm C. Röntgen (1845–1923) y la radiografía de la mano de su esposa con un anillo.

(Suiza) en donde comenzó, y concluyó, la licenciatura de Ingeniería Mecánica.

Tras algunos años en esta ciudad, como asistente del profesor de Física August Kundt (1839–1894), en 1872 (con 27 años) se trasladó con éste a la *Universidad de Würzburg* (Alemania), pero al no poder obtener ningún puesto (por no aprobar los exámenes de latín y griego) acabó en Estrasburgo (en aquellos años perteneciente al imperio germano), en donde en 1874 obtuvo una plaza de profesor. Cinco años más tarde aceptó un puesto de docente en la *Universidad de Giessen* (Alemania) y finalmente, con aproximadamente 45 años, obtuvo una cátedra de Física en Würzburg, en donde llegó a ser Rector. Su descubrimiento vio la luz a sus 50 años (8 de noviembre de 1895), tras algunos experimentos con los rayos catódicos y gracias a la circunstancia, casi fortuita, de que una lámina de cartón (impregnada en cianuro de Pt-Ba) mostrara una fluorescencia totalmente inesperada. Un mes tardó Röntgen en comprender el alcance de su hallazgo, preparando de inmediato una rápida comunicación científica para la *Sociedad de Física y Medicina de Würzburg*, consiguiendo un inmediato revuelo a nivel popular y mediático. Sin embargo, casi con la misma velocidad, su pública celebridad pasó por momentos de mínimos, llegando casi a ser tachado de mentiroso. Y fue a principios de 1896 cuando Röntgen comenzó a salir definitivamente de esa situación incómoda, gracias a su decisión de enviar a la revista británica *British Medical Journal* una radiografía con una fractura ósea, lo cual daba idea de la capacidad diagnóstica de su descubrimiento, ya que esos rayos desconocidos eran capaces de traspasar los cuerpos opacos. Sin embargo, debieron pasar bastantes años hasta que su “increíble luz” fuera reconocida como de interés médico, e incluso le reportara el máximo galardón como primer laureado Nobel de Física de 1901. Wilhelm Conrad Röntgen murió en Munich, en febrero de 1923, aquejado de un cáncer intestinal.²

“Preludio”, por Max von Laue



Figura 2. Max von Laue (1879–1960).

Si el descubrimiento de Röntgen fue importante para nuestra historia, el segundo salto cualitativo, aunque con un retraso de 17 años, fue debido a otro alemán, Max Theodor Felix von Laue (1879–1960), quien, al querer demostrar la naturaleza ondulatoria de los rayos X, descubrió el fenómeno de la difracción de esta radiación al atravesar los cristales.

Max von Laue (Figura 2) nació en Pfaffendorf, cerca de Koblenz (Alemania), como hijo de Julius von Laue, un oficial de la administración militar alemana, al que le fue otorgado el rango nobiliario en 1913. Debido a la profesión paterna, el joven Max pasó su juventud entre varias ciudades alemanas, Brandenburg, Altona, Posen, Berlín y Estrasburgo. Tras su servicio militar, que comenzó en 1898, estudió Matemáticas, Física y Química en la Universidad de esta última ciudad, pero pronto se trasladó a la *Universidad de Göttingen* y, posteriormente, en 1902, a la Universidad de Berlín, en donde comenzó a trabajar con Max Planck. Un año más tarde, tras obtener su grado de doctor, volvió a Göttingen, pero muy pronto (1905) regresaría a Berlín como asistente de Planck, quien, a su vez, llegaría a ser laureado Nobel de Física en 1918, es decir cuatro años más tarde que von Laue.

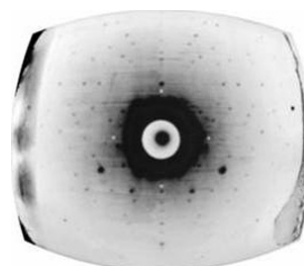


Figura 3. Difracción X sobre un cristal del mineral blenda realizada por Max von Laue. Los ennegrecimientos de la película se denominan intensidades de difracción.

Entre 1909 y 1919 pasó por las *Universidades de Munich, Zurich, Frankfurt y Würzburg*, regresando finalmente a Berlín en donde obtuvo una plaza de profesor.

Fue durante esta época, en concreto en 1912, cuando Laue conoció en Munich a Paul Peter Ewald (1888–1985), quien entonces estaba concluyendo su tesis doctoral con Arnold Sommerfeld (1868–1951) y quien interesó a Laue por sus experimentos sobre interferencias entre radiaciones de gran longitud de onda (prácticamente luz visible) sobre un “modelo cristalino” basado en resonadores y cuando, además, todavía estaba en discusión la naturaleza corpuscular u ondulatoria de las radiaciones.

Esta idea es la que finalmente llevó a Laue a imaginar qué pasaría si en lugar de longitudes de onda grandes se usaran otras de mucha menor longitud, y directamente sobre los cristales, quienes, en teoría, deberían comportarse como redes de interferencia tan pequeñas como las distancias entre los átomos, componentes elementales que se suponía que formaban los cristales.

Y así fue como, al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal de blenda (Figura 3), Laue obtuvo la confirmación de la naturaleza electromagnética de aquella extraña radiación que Röntgen había descubierto años atrás, al mismo tiempo que despertó toda una serie de expectativas inmediatas sobre la naturaleza de los cristales. Por este descubrimiento, Max von Laue recibió el Premio Nobel de Física de 1914.^{1, 3}

Aunque es obvio que Laue fue el descubridor indiscutible del fenómeno de la difracción, también es cierto que su coincidencia en 1912 con Paul Peter Ewald (cuando éste último estaba acabando su tesis doctoral en Munich con Arnold



Figura 4. Paul P. Ewald (1888–1985).

Sommerfeld) fue providencial para el experimento de Laue. Y sería totalmente injusto no dedicar un pequeño párrafo a la contribución de Ewald (Figura 4) para la comprensión y manejo del fenómeno de la difracción de los rayos X por los cristales. Ewald aplicó la transformada de Fourier del espacio óptico para introducir lo que posteriormente se conocería como el “espacio recíproco”, así como su famosa construcción, mediante la cual la difracción ocurre cuando los puntos matemáticos de dicho espacio recíproco atraviesan la superficie de una esfera imaginaria cuyo tamaño está relacionado con la longitud de onda de los rayos X. El concepto de la “red recíproca” fue intuido por Ewald apenas unas horas después de haber sido consciente del descubrimiento de Laue.

“Allegro, ma non troppo”, por los Bragg

En esta ocasión no pasó lo mismo que con el descubrimiento de Röntgen. No hubo que esperar mucho tiempo, ya que el hallazgo de Max von Laue no pasó desapercibido, al menos para los británicos William Henry Bragg (1862–1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890–1971), quienes un año después de Laue, en 1915, compartieron el Premio Nobel de Física, al demostrar la utilidad del fenómeno que había descubierto el científico alemán, para obtener la estructura interna de los cristales.

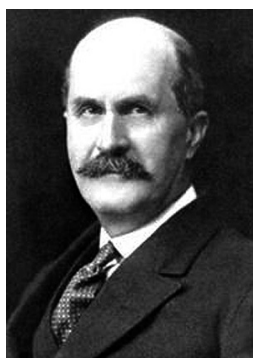


Figura 5. William H. Bragg (1862–1942).

William Henry Bragg (Figura 5) estudió Matemáticas en el Trinity College de Cambridge y posteriormente Física en el Laboratorio Cavendish, hasta que a finales de 1885 fue nombrado profesor en la Universidad de Adelaida (Australia), en donde nació su hijo William Lawrence.

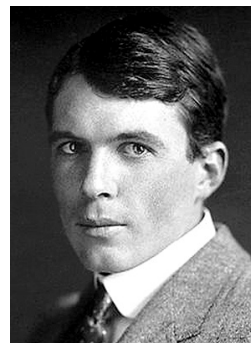


Figura 6. William L. Bragg (1890–1971).

William Lawrence Bragg (Figura 6), estudió también Matemáticas, en la Universidad de Adelaida, hasta que en 1909 la familia regresó a Inglaterra y éste consiguió una beca en el Trinity College de Cambridge. En otoño de 1912, el mismo año en que Max von Laue hizo público su experimento, ya comenzó el joven William Lawrence a examinar el fenómeno que ocurría al interponer un cristal frente a los rayos X, publicando su primer artículo sobre el experimento. En 1914, Lawrence fue nombrado profesor de Ciencias Naturales en el mismo Trinity College, y ya en el mismo año se le concedió la honorífica Medalla Barnard. Los dos años, 1912–1914, en los que estuvo trabajando con su padre en los experimentos de refracción y difracción por los cristales dieron lugar a un famoso artículo titulado *X-rays and Crystal Structure*, publicado en 1915 (Londres, G. Bell), y por el que su padre, y él mismo (¡con 25 años!) compartieron el Premio Nobel de Física. Padre e hijo pudieron explicar el fenómeno de la difracción de los rayos X por los cristales mediante determinados planos cristalográficos que se comportan como conjuntos de “espejos especiales”, frente a los rayos X (Ley de Bragg) cuando éstos están separados entre sí por una distancia (d), cuya relación con la longitud de onda (λ) de los rayos X y el ángulo de incidencia (θ) viene dado por la ley de su nombre (Figura 7, en donde “ n ” es un número entero). Con ello demostraron que los cristales de sustancias tales como el cloruro de sodio (NaCl, o sal común) no contienen moléculas de NaCl, sino simplemente iones de ambos elementos regularmente ordenados, lo cual revolucionó la química teórica, y provocó el nacimiento de una nueva ciencia: la cristalografía de rayos X.

Desgraciadamente, tras la Primera Guerra Mundial, padre e hijo se distanciaron y dieron por finalizado su trabajo conjunto, de tal modo que Henry (el padre) se centró en cristales

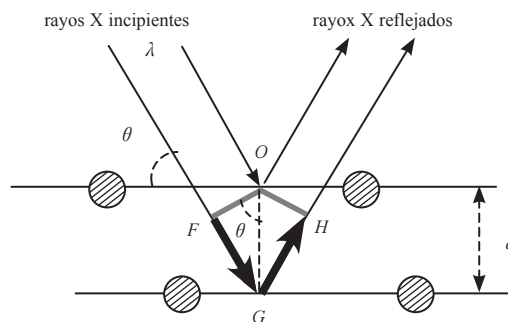


Figura 7. Ley de Bragg: $2d \sin \theta = n \lambda$ donde n es un número entero.

de compuestos orgánicos, mientras que Lawrence lo hizo en compuestos inorgánicos. En 1919 Lawrence aceptó un puesto de profesor de Física en la *Universidad Victoria* de Manchester, lugar en donde se casó y permaneció hasta 1937. En 1941 padre e hijo fueron nombrados Caballeros del Imperio Británico (*Sir*) y un año más tarde (1942) fallecía William Henry. En años posteriores, William Lawrence se interesó por la estructura de los silicatos, los metales y en especial por la química de las proteínas, ocupando el puesto de Director del *Laboratorio Nacional de Física* en Teddington y profesor de Física Experimental en el *Laboratorio Cavendish* (Cambridge), hasta que, en 1954, fue nombrado Director de la *Royal Institution* en Londres, estableciendo su propio grupo de investigación con el objeto de comenzar a estudiar la estructura de las proteínas mediante el uso de los rayos X. Lawrence falleció en 1971, a la edad de 81 años.^{4,5}

“Allegro molto”, por Arthur Lindo Patterson, y David Harker como solista

Si bien el descubrimiento de los Bragg fue trascendental para el desarrollo de la cristalografía como ciencia capaz de “ver” los átomos en el interior de los cristales, también es cierto que ambos laureados fueron ya conscientes de la existencia de limitaciones que el propio fenómeno de difracción de los rayos X imponía a la posibilidad de “enfocar” los rayos emergentes de los cristales para obtener una imagen ampliada, tal como ocurre con un microscopio óptico convencional. Al no existir tal lente física, capaz de enfocar los rayos X, el problema que se planteaba no era trivial, pues se trataba de determinar las denominadas fases relativas de cada haz dispersado (por cada electrón de cada átomo situado dentro de los cristales), es decir, establecer la diferencia de caminos recorridos por cada uno de estos haces dispersados, meta totalmente imposible de alcanzar. Este fue, y es, el denominado “problema de las fases”, y resolverlo de manera directa es como intentar armar un rompecabezas utilizando piezas con perfil desconocido.

El conocimiento de las posiciones atómicas en el interior de un cristal (lo que denominamos la estructura cristalina), es consecuencia de la resolución de lo que se conoce con el nombre de la “función de densidad electrónica”, una magnitud, periódica como el contenido de los cristales, definida en cada punto del interior de estos sólidos y cuyos máximos corresponden a los centros atómicos. Dicha función tiene la forma que se expresa

$$\rho(xyz) = (1/V)\sum\sum\sum[F_{hkl}]\cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl})$$

$$P(uvw) = (1/V)\sum\sum\sum[F_{hkl}]^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Figura 8. La función de densidad electrónica $\rho(xyz)$ y la función de Patterson $P(uvw)$. Las coordenadas de los átomos (xyz) están referidas a la celdilla elemental, y las coordenadas de la función de Patterson se expresan mediante el triplete numérico (uvw) . Llamamos la atención sobre el hecho de que para conocer el valor de la densidad electrónica en un único punto del cristal, es necesario usar toda la información del espectro de difracción, de ahí el uso del triple sumatorio ($\sum\sum\sum$) que aparece en estas expresiones, y que hace uso de todas las intensidades de difracción que genera el cristal, magnitudes casi equivalentes a $[F_{hkl}]$. Los números h , k y l son tripletes de números que identifican a cada efecto de difracción de los cristales y V es el volumen de la celdilla elemental.

en la Figura 8, y es necesario calcular su valor en cada punto del interior de los pequeños “ladrillos” que se denominan “celdillas elementales” que constituyen los cristales (Figuras 9 y 10). Estas celdillas que se apilan en las tres direcciones del espacio, y que al ser idénticas amplifican la interacción de los rayos X, suponen una simplificación, de tal modo que conociendo la estructura de una de estas unidades conoceremos la estructura total del cristal macroscópico. La existencia repetitiva de las celdillas elementales no es la única simplificación existente para la descripción de los cristales, ya que en su interior existe lo que conocemos con el nombre de elementos de simetría (operadores de repetición) que repiten los átomos y las moléculas en otras posiciones de las celdillas relacionadas por dichos operadores (Figura 11). Por lo tanto, para describir la estructura de un cristal es suficiente con determinar la posición de los átomos contenidos en la denominada parte “asimétrica” del interior de la celdilla elemental, ya que el resto de los átomos del cristal se encuentran simplemente como resultado de aplicar los operadores de simetría para rellenar las celdillas y, finalmente, nos basta con apilar las celdillas para obtener el cristal completo. Estas reglas de orden (simetría y apilamiento) son las responsables de las formas tan definidas con la que aparecen los cristales, bien en la naturaleza o en el laboratorio.

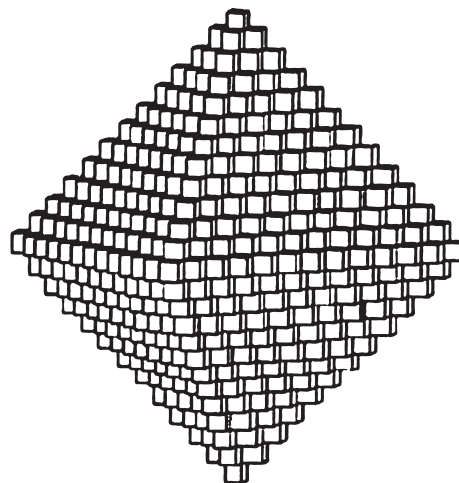


Figura 9. Apilamiento de celdillas elementales en un cristal.

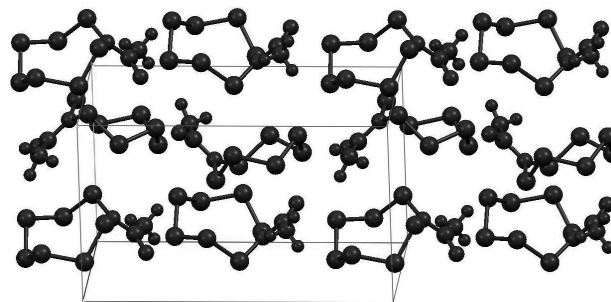


Figura 10. Estructura atómica de un cristal molecular mostrando el contenido y posición de los átomos, y de las moléculas que éstos forman. La línea de trazos finos muestra los límites de una celdilla elemental, cuyo contenido se repite en las tres direcciones del espacio. En el interior de las celdillas elementales existen operadores de simetría que repiten los átomos en diferentes posiciones.

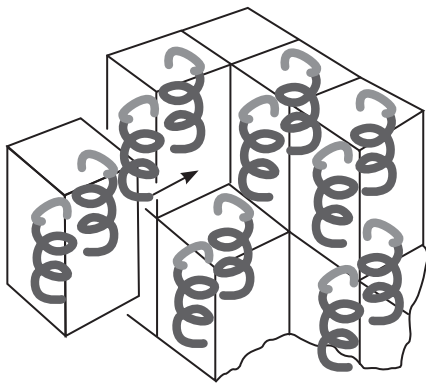


Figura 11. Formación de un cristal por empaquetamiento de moléculas (mostradas como espirales) en el interior de las celdillas elementales y apilamiento de éstas.



Figura 12. Arthur L. Patterson (1902–1966).

Pues bien, en este momento histórico, con todos estos conocimientos, es cuando la historia de la cristalografía hace suyo el famoso dicho que reza: “unos cardan la lana y otros llevan la fama”, ya que Arthur Lindo Patterson (1902–1966) fue el responsable de allanar el intrincado camino que suponía el problema de las fases. Pero, de modo inexplicable, su nombre está pasando a la historia, al menos desde la última década del siglo XX, casi como un desconocido, desvaneciéndose lentamente, y mucho nos tememos que su nombre quede exclusivamente asociado al nombre de una cierta metodología ancestral de resolución estructural, o apartado de algún programa de cálculo. Sin embargo, la aportación de Patterson a la cristalografía puede considerarse, sin exageración, como el desarrollo singular más importante, tras el propio descubrimiento de los rayos X por Röntgen en 1895.

Arthur L. Patterson (Figura 12) nació a principios del siglo XX en Nueva Zelanda, pero muy pronto su familia emigró a Canadá, en donde pasó su juventud. Por alguna razón que desconocemos, fue a la escuela en Inglaterra para luego regresar a Montreal (Canadá) y estudiar Física en la *Universidad McGill*, obteniendo el grado de licenciado con un trabajo sobre la producción de rayos X “duros” (con pequeñas longitudes de onda) usando la interacción de la radiación β del radio con los sólidos. Su primer contacto con los experimentos de difracción de rayos X ocurrió durante una estancia de dos años que realizó en el laboratorio de William H. Bragg en la *Royal Institution* de Londres. Allí fue consciente de que, si bien en las estructuras cristalinas simples la ubicación de

los átomos en la celdilla era un problema relativamente sencillo, la situación era prácticamente inabordable en el caso de compuestos moleculares, o, en general, más complejos.

Tras su estancia en el laboratorio de W. H. Bragg, Arthur L. Patterson pasó un año muy productivo en el *Instituto Kaiser-Wilhelm* de Berlín, bajo la dirección de Hermann Francis Mark (1895–1992), con una beca del *National Research Council* de Canadá. Con su trabajo contribuyó decisivamente a la determinación del tamaño de partícula usando la difracción de rayos X, y comenzó a interesarse por las transformadas de Fourier, algo que más tarde le obsesionaría en relación con la resolución de las estructuras cristalinas.

En 1927, Arthur L. Patterson regresó a Canadá y un año más tarde concluyó su tesis doctoral en la *Universidad McGill*. Tras permanecer dos años con Ralph Walter Graystone Wyckoff (1897–1994) en el *Instituto Rockefeller* de Nueva York, aceptó un puesto en la *Johnson Foundation for Medical Physics* en Filadelfia con el objeto de introducirse en la difracción aplicada a materiales biológicos. En 1933, se trasladó al *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) donde, a través de su amistad con el matemático Norbert Wiener (1894–1964), profundizó sobre la teoría de Fourier y especialmente sobre las propiedades de la transformada de Fourier y su convolución. Y así fue como, en 1934, nació su fórmula, la función de Patterson, que, elegantemente, abría grandísimas expectativas para la resolución de las estructuras cristalinas, “dando un rodeo” al tedioso y ya mencionado problema de las fases (la necesidad de conocer el término φ en la función de la densidad electrónica). Patterson introdujo su función $P(uvw)$ (Figura 8), eliminando de la irresoluble función de densidad electrónica el término desconocido de φ , aunque era consciente de que la información de su función ya no sería la misma que la que proporcionaba $\rho(xyz)$. En efecto, si bien la función de Patterson era directamente calculable a partir de las intensidades de difracción (magnitudes prácticamente equivalentes a los módulos de las magnitudes denominadas “factores de estructura”, $[F_{hkl}]$), los máximos de la misma ya no coincidirían con las posiciones atómicas, pero sí contendrían una cierta información estructural que sería posible desvelar.⁶

En efecto, la información contenida en las posiciones de los máximos de la función $P(uvw)$, función periódica como lo es la de la densidad electrónica, nos indica exclusivamente la posición “relativa” de cada átomo respecto de los demás, dentro de la celdilla elemental (Figura 13, derecha).

Pero al margen de la dificultad práctica que suponía el cálculo de las operaciones matemáticas implicadas en la función aportada por Patterson, ya se vislumbraban las dificultades que reportaría la interpretación de dicha función para el caso de estructuras complejas. Al menos así era, hasta que, en 1935, David Harker (1906–1991), un “aprendiz de crista-

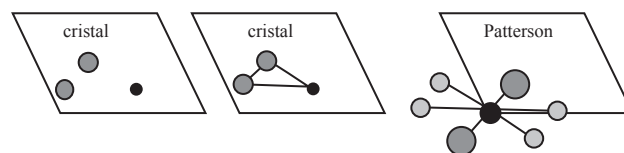


Figura 13. Comparación entre la información de la función de densidad electrónica (izquierda) y la función de Patterson (derecha).



Figura 14. David Harker (1906–1991).

lógrafo”, se diera cuenta de una circunstancia especial que facilitaba significativamente la interpretación de la función de Patterson, y de la que Arthur no había sido consciente.¹

David Harker (Figura 14) nació en California, graduándose en 1928 como químico en la *Universidad de Berkeley*. En 1930 aceptó un trabajo como técnico de laboratorio en uno de los laboratorios de la empresa *Atmospheric Nitrogen Corp.* en el estado de Nueva York, en donde, a través de la lectura de artículos relacionados con estructuras nació su interés por la cristalografía. Por culpa de la gran depresión económica, en 1933 perdió su trabajo y regresó a California. Utilizando algunos ahorros pudo entrar en el *Instituto de Tecnología de California* y, bajo la supervisión de Linus Pauling (1901–1994), comenzó a practicar en la resolución de algunas estructuras cristalinas simples.

Durante una de las charlas semanales del laboratorio de Pauling se presentó la función que recientemente había introducido Arthur L. Patterson y allí fue donde Harker fue consciente de la dificultad que supondría abordar el cálculo, y especialmente la resolución (interpretación), de una función de este tipo en estructuras con un gran número de átomos. Según contó él mismo, algunas noches después de la charla mencionada, se despertó súbitamente durante la noche y exclamó “¡tiene que funcionar!” En efecto, Harker hizo patente el hecho de que la función de Patterson contiene acumulaciones de máximos, en determinadas zonas del mapa de Patterson, que son consecuencia de los vectores entre átomos relacionados entre sí por elementos de simetría, y por lo tanto cualquier vestigio de vector interatómico (entre parejas de átomos relacionados por simetría) habría que buscarla en dichas zonas, y no en todo el espacio de la celdilla del espacio de Patterson, lo cual simplificaba cualitativamente la interpretación.

Desde 1936 hasta 1941 Harker obtuvo un puesto de profesor de química-física en la *Universidad Johns Hopkins*, donde aprendió cristalografía clásica y mineralogía. Durante los restantes años de la década de 1940 investigó en la *General Electric Company* y desde allí, junto con su colaborador John S. Kasper (1915–2005), hizo otra de sus espléndidas contribuciones a la cristalografía, las desigualdades de Harker-Kasper, la primera contribución a los denominados “métodos directos” para la resolución del problema de las fases.^{1,7}

En la década de 1950 aceptó el ofrecimiento de Irving Langmuir (1881–1957) para incorporarse al *Brooklyn Polytechnic Institute* y dedicarse a la resolución de la estructura de la ribonucleasa, lo que le permitió plantear la metodología que años más tarde (1962) sería usada por Max Perutz y John Kendrew en la resolución de la estructura de la hemoglobina.

En 1959, Harker trasladó su equipo y el proyecto de la ribonucleasa al *Roswell Park Cancer Institute* y concluyó la estructura de esta proteína en 1967. En 1976 se retiró oficialmente, pero permaneció, de algún modo activo, en la *Medical Foundation of Buffalo*, hoy *Hauptman-Woodward Institute*, hasta su fallecimiento, en 1991, a causa de una neumonía.^{1,7}

“Andante”, con partitura de John D. Bernal

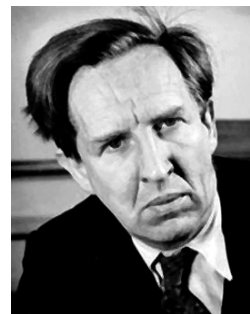


Figura 15. John D. Bernal (1901–1971).

Tras los hallazgos y desarrollos de Arthur L. Patterson y David Harker, y la facilidad que estos descubrimientos supusieron para la resolución del problema de las fases, se disparó el interés por la estructura de las moléculas, especialmente las relacionadas con la vida: las proteínas. Y en este movimiento tuvo mucho que ver un irlandés, afincado en Inglaterra, John Desmond Bernal (1901–1971), que sin lugar a dudas hizo de centro de atracción para un conjunto de personajes decisivos para el desarrollo ulterior de la cristalografía.

La familia Bernal, de origen judío sefardí, llegó desde España a Irlanda en 1840 y se convirtió al catolicismo, ambiente en el que creció John D. Bernal, aunque lentamente fue alejándose de la religión y en su madurez se manifestó como ateo, hasta el punto de que la revolución rusa de 1917 influyó tanto en Bernal, que llegó a ser un activísimo miembro del partido comunista británico.

John D. Bernal (Figura 15) se graduó en 1919 en Mineralogía y Matemáticas (aplicadas a la simetría) en la *Universidad de Cambridge*. En 1923, obtuvo un puesto como ayudante en el laboratorio de W. H. Bragg de la *Royal Institution* en Londres, y en 1927 regresó a Cambridge como profesor, en donde recibió, de sus alumnos del *Laboratorio Cavendish*, el apelativo cariñoso de “*el sabio*”. Desde allí ilusionó también en el campo de la cristalografía de las macromoléculas a muchos investigadores del *King’s College* y del *Birbeck College*. En 1937 obtuvo una plaza de profesor en este último *College* de Londres, lugar donde se formaron una gran parte de los cristalógrafos aventajados de la época.

Sin duda, a John D. Bernal le corresponde un lugar prominente en la ciencia del siglo XX, pues demostró que, en condiciones adecuadas, un cristal de proteína podía mantener su cristalinidad al exponerlo a los rayos X, y algunos de sus estudiantes fueron capaces de resolver estructuras tales como la hemoglobina y otros materiales biológicos de importancia, de tal modo que el análisis cristalográfico comenzó a revolucionar la biología. Bernal, fallecido a los 70 años, fue también el motor de estudios cristalográficos sobre virus y, junto con

su colaborador Isidor Fankuchen (1905–1964), obtuvo los primeros diagramas de difracción de algunos de ellos.

El desarrollo de los Bragg tras el descubrimiento de von Laue, y finalmente las aportaciones de Patterson y Harker abrieron enormes expectativas al mundo estructural en la biología, y la Segunda Guerra Mundial hizo que el caldo de cultivo de esta disciplina se concentrara en Inglaterra, y más concretamente alrededor de John D. Bernal.

A toda esta generación de nombres y desarrollos extraordinarios perteneció Max Ferdinand Perutz (1914–2002), nacido en Austria en el seno de una familia dedicada a la industria textil. En 1932, Perutz (Figura 16) se matriculó en la licenciatura de Química en la *Universidad de Viena* y descontento con lo que él mismo denominó “una pérdida de tiempo dedicada al análisis inorgánico”, decidió que su vida estaba en la bioquímica que parecía desarrollarse en Cambridge, y con la ayuda económica familiar en 1936 se incorporó al grupo de John D. Bernal en el *Laboratorio Cavendish* con el objeto de comenzar su tesis doctoral. Su relación con William L. Bragg fue también decisiva, y ya en 1937 realizó los primeros experimentos de difracción en cristales de hemoglobina que había podido cristalizar en el *Instituto de Biología Keilin Molteno*, de tal modo que se puede afirmar que Perutz, y su bicicleta, hicieron el primer nexo real entre la física, que representaba el *Laboratorio Cavendish*, y la biología que representaba el *Instituto de Biología Keilin Molteno*.

La invasión nazi de Austria dejó la economía familiar de Perutz totalmente exhausta. Sin embargo, a partir de enero de 1939, Max pudo sobrevivir gracias a una beca de la *Fundación Rockefeller* y un puesto como ayudante en el laboratorio de William L. Bragg. En 1945, se renovaron sus expectativas gracias a una beca de *Imperial Chemical Industries Research* y ya en 1947 fue nombrado director de la *Unidad de Biología Molecular* del recién creado *Medical Research Council*.

John Cowdery Kendrew (1917–1997, Figura 17), nació en Oxford y en 1939 obtuvo su graduación en Química en el *Trinity College* de Cambridge. La influencia personal de John D. Bernal le indujo a trabajar en la estructura de las proteínas y en 1946 ingresó en el *Laboratorio Cavendish*, colaborando con Max Perutz bajo la dirección de William L. Bragg. Se doctoró en 1949 y junto a Perutz formó las “únicas fuerzas vivas” de la *Unidad de Biología Molecular* del *Medical Research Council*.

Aunque los trabajos de Kendrew se centraron fundamentalmente en la mioglobina, Max F. Perutz y John C. Kendrew fueron laureados con el Premio Nobel de Química de 1962, por sus trabajos sobre la estructura de la hemoglobina y fueron los primeros en usar con éxito la metodología MIR (*Multiple Isomorphous Replacement*, Reemplazo Isomorfo Múltiple) introducida por David Harker. La estrategia MIR consiste en insertar átomos con gran número de electrones en los cristales de proteína, con la esperanza de que su presencia no modifique la estructura de ésta y que su participación en el fenómeno de la difracción deje una huella suficientemente clara para abordar la determinación estructural interpretando la función de Patterson.

Otro de los grandes personajes de la época, que también se gestó alrededor de la influencia directa de John D. Bernal, fue la controvertida e infortunada londinense Rosalind Elsie Franklin (1920–1958). Existen multitud de textos referentes a Rosalind E. Franklin, pero quizá merezca la pena leer también las páginas que el lector podrá encontrar a través de estos enla-



Figura 16. Max F. Perutz (1914–2002).



Figura 17. John C. Kendrew (1917–1997).



Figura 18. Rosalind E. Franklin (1920–1958).

ces: <http://1.usa.gov/M9rte9> y <http://bit.ly/MYVWYC>, porque hacen justicia a su persona y a su corta, aunque fructífera, y no reconocida labor en la ciencia de mediados del siglo XX.⁸

Rosalind E. Franklin (Figura 18) se doctoró en 1945 en la *Universidad de Cambridge* y tras pasar tres años (1947–1950) en París, en el *Laboratoire de Services Chimiques de L'Etat* se incorporó en 1951 como asociada de Sir John Turton Randall (1905–1984) en el *King's College* de Londres. Desde el laboratorio de Randall, Rosalind cruzó su trayectoria con la de Maurice Wilkins ya que ambos estaban dedicados al estudio del ADN. Lamentablemente, la competencia, desleal hasta niveles incomprensibles, la llevó a un conflicto permanente con Wilkins que finalmente le “pasó factura”, ya que en ausencia de Rosalind, Wilkins mostró los diagramas de fibra

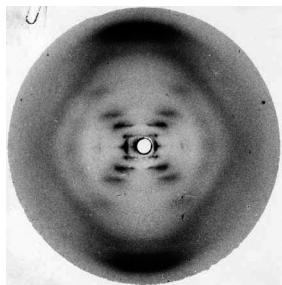


Figura 19. Diagrama de fibra del ADN, obtenido por Rosalind E. Franklin.

del ADN, que ésta había obtenido (Figura 19), a dos jóvenes sin demasiados escrúpulos, James Watson y Francis Crick. Los diagramas de difracción de una fibra de ADN, obtenidas por Rosalind (Figura 19) fueron bautizadas por Bernal como las fotos de rayos X más bellas hasta entonces obtenidas, y que definitivamente sirvieron para el establecimiento de la estructura doblemente helicoidal del ADN. Rosalind E. Franklin murió muy prematuramente, a los 37 años, a causa de cáncer de ovario y totalmente marginada de este descubrimiento.

Maurice Wilkins (1916–2004, Figura 20), nacido en Nueva Zelanda, se licenció como físico en 1938, en el *St. John's College* de Cambridge, fecha en la que se incorporó con John Randall a la *Universidad de Birmingham* y, tras obtener su doctorado en 1940, se agregó al proyecto Manhattan en California. Tras la Segunda Guerra Mundial, en 1945, volvió a Europa en donde John Randall organizaba los estudios de biofísica en la *Universidad de St. Andrews* en Escocia, y un año más tarde regresó a Londres, en donde obtuvo una plaza en el *King's College* y en el *Medical Research Council*, del cual llegó a ser vicedirector en 1950.

James Dewey Watson (1928–, Figura 21), nació en Chicago, y en 1950 obtuvo su título de doctor en Zoología por la *Universidad de Indiana*. Pasó un año en Copenhague como becario Merck y durante un simposio celebrado en 1951, en Nápoles, conoció a Maurice Wilkins, quien despertó su interés por la estructura de las proteínas y de los ácidos nucleicos. Gracias a la intervención de su director de tesis, Salvador E. Luria (1912–1991), laureado Nobel en Fisiología o Medicina en 1969, Watson consiguió, en el mismo 1951, un puesto para trabajar con John Kendrew en el *Laboratorio Cavendish*, donde conoció a Francis Crick. Tras dos años en el *Instituto Tecnológico de California*, Watson regresó en 1955 a Inglaterra para trabajar, un año más, en el *Laboratorio Cavendish* con Crick, y en 1956 ingresó en el *Departamento de Biología* de la *Universidad de Harvard*.

Francis Crick (1916–2004, Figura 22) nació en Inglaterra y estudió Física en el *University College* de Londres. Durante la guerra trabajó en el *Almirantazgo Británico*, abandonándolo con posterioridad para estudiar Biología y aprender los principios de la cristalografía con William Cochran (1922–2003). En 1949, mediante una beca del *Medical Research Council*, se incorporó al laboratorio de Max Perutz, donde en 1954, concluyó su tesis doctoral. Allí conoció a James Watson, quien posteriormente influiría definitivamente en su carrera. Sus últimos años los pasó en el *Salk Institute for Biological Studies* en California.

En el marco de la desafortunada historia mencionada algunos párrafos más arriba (al referirnos a Rosalind E. Franklin),

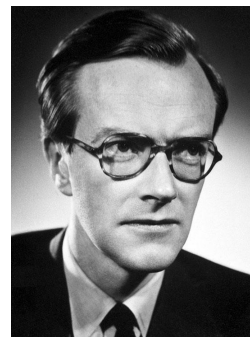


Figura 20. Maurice Wilkins (1916–2004).



Figura 21. James D. Watson (1928–).



Figura 22. Francis Crick (1916–2004).



Figura 23. Representación esquemática de la estructura del ADN.



Figura 24. Dorothy M. Hodgkin (1910–1994).

Maurice Wilkins, James Watson y Francis Crick compartieron el Premio Nobel de Fisiología o Medicina en 1962 por sus descubrimientos sobre la estructura molecular de los ácidos nucleicos (Figura 23) y su significado para la transferencia de información en la materia viva, olvidando la decisiva influencia de los resultados trascendentales que Rosalind E. Franklin había “aportado *¡sin su consentimiento!*”.

Dorothy Mary Hodgkin, nacida Crowfoot (1910–1994, Figura 24), nació en el Cairo por circunstancias familiares. Pasó también parte de su juventud en Sudán e Israel, donde su padre llegó a ser director de la *Escuela Británica de Arqueología* en Jerusalén. Desde 1928 hasta 1932 se instaló en Oxford gracias a una beca del *Sommerville College*, en donde aprendió cristalografía y los métodos de difracción. Pronto se sintió atraída por el personaje y los trabajos de John D. Bernal, de tal modo que en 1933 ya estaba en Cambridge, investigando bajo la dirección de Bernal, y por medios cristalográficos, un conjunto de problemas de interés biológico. En 1934, se volvió a trasladar a la *Universidad de Oxford*, donde trabajó el resto de su vida académica e investigadora. En 1946 obtuvo un puesto como profesora asociada en Cristalografía y aunque estuvo inicialmente ligada a la Mineralogía, pronto sus trabajos se encaminaron hacia el campo que siempre le interesó y que había aprendido con John D. Bernal, los esteroides y otras moléculas interesantes desde el punto de vista biológico. Tomó parte muy activa en la fundación de la *Unión Internacional de Cristalografía*. Sus trabajos sobre las estructuras de compuestos de mucha complejidad para la época, como la penicilina, cefalosporina, y vitamina B₁₂, entre otros, la hicieron merecedora del Premio Nobel de Química en 1964.⁹

“Finale”, aunque con melodía inacabada...

Aunque lo acontecido en los primeros 60 años del siglo XX resulta asombroso, y en cierto modo irreplicable, la melodía cristalográfica ha seguido, y sigue sonando. En este sentido aún merece la pena resaltar en estas páginas a otros personajes que hicieron de la cristalografía la base fundamental de sus investigaciones.

William Nunn Lipscomb, Jr. (1919–2011, Figura 25), nacido en Cleveland, obtuvo su doctorado en el *Instituto Tecnológico de California*. Fue profesor de Física y Química en la *Universidad de Minnesota* y, a partir de 1959, en la *Universidad de Harvard*. En 1976 se le otorgó el premio Nobel de Química por sus estudios sobre la estructura de los boranos, en los que dilucidó algunos problemas trascendentales sobre la naturaleza del enlace químico.

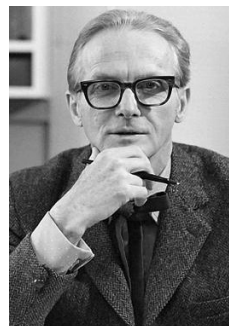


Figura 25. William N. Lipscomb (1919–2011).



Figura 26. Herbert A. Hauptman (1917–2011)



Figura 27. Jerome Karle (1918–).

No se puede concluir este apartado histórico inconcluso (ya que se está escribiendo día a día) sin hacer mención a los esfuerzos realizados por muchos otros cristalografos que, durante muchos años, han tratado de resolver el “problema de las fases” mediante alternativas diferentes a las que proporciona la metodología de Patterson, es decir, tratando de abordar el problema directamente desde las intensidades del espectro de difracción y basándose en ecuaciones de probabilidad y que genéricamente se conocen con el nombre de “métodos directos”.

Herbert Aaron Hauptman (1917–2011, Figura 26) nació en Nueva York, y se graduó en 1939, como matemático, en la *Universidad de Columbia*. Su colaboración con Jerome Karle comenzó en 1947 en el *Naval Research Laboratory* de Washington DC, obteniendo su doctorado en 1954. En 1970 se incorporó al grupo de cristalografos de la *Medical Foundation* en Buffalo, de donde llegó a ser director de investigación en 1972. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1985 compartiéndolo con Jerome Karle.

Jerome Karle (1918–, Figura 27), también neoyorquino, estudió matemáticas, física, química y biología, obtenien-



Figura 28. Isabella H. Karle (1921–).

do el grado de maestría en Biología por la *Universidad de Harvard* en 1938. En 1940 se trasladó a la *Universidad de Michigan*, en donde conoció y se casó con Isabella Hellen Lugosky Karle (1921–, Figura 28). Trabajó en el proyecto Manhattan en la *Universidad de Chicago* y obtuvo el grado

de doctor en 1944. Finalmente, en 1946, se trasladó al *Naval Research Laboratory* de Washington DC, donde conoció a Herbert Hauptman. La monografía publicada por Hauptman y Karle en 1953, titulada *Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*,¹⁰ contenía ya las ideas más importantes sobre los métodos probabilísticos que, aplicados al “problema de las fases”, les hicieron merecedores del Premio Nobel de Química en 1985. Pero no sería justo dejar de mencionar la labor de la esposa de Jerome, Isabella Karle, quien jugó un papel indiscutible, poniendo en práctica las ideas mencionadas en aquella monografía y en sus desarrollos posteriores.

Desde la última década del siglo XX hasta la actualidad ha habido múltiples y valiosas aportaciones para el progreso de la cristalografía, que han implicado la introducción de metodologías para la cristalización de compuestos biológicos, desarrollo de novedosos equipamientos para la producción de rayos X (generadores de ánodo rotatorio, centros de radia-

Tabla 1. Principales hitos en el desarrollo de la Cristalografía (1895–2012).

1895	W. C. Röntgen descubre los rayos X.
1901	W. C. Röntgen recibe el Premio Nobel de Física.
1912	M. von Laue descubre la difracción de los rayos X en un cristal de blenda (ZnS). W. L. Bragg establece la ley de Bragg y la publica al año siguiente. ¹³
1914	M. von Laue es laureado con el Premio Nobel de Física por el hallazgo de la difracción de los rayos X por los cristales. P. P. Ewald introduce el concepto de “red recíproca” para explicar el fenómeno de la difracción. W. H. Bragg y W. L. Bragg resuelven la primera estructura cristalina por difracción de rayos X en un cristal de NaCl.
1915	W. H. Bragg y W. L. Bragg son galardonados con el Premio Nobel de Física.
1917	C. G. Barkla recibe el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de la radiación Röntgen característica de los elementos.
1929	L. V. de Broglie es galardonado con el Premio Nobel de Física por la propuesta de la naturaleza ondulatoria del electrón.
1934	A. L. Patterson establece la función que lleva su nombre.
1935	D. Harker encuentra un modo simple para interpretar las funciones de Patterson.
1936	P. J. W. Debye obtiene el Premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los momentos dipolares y la difracción de rayos X y electrones en los gases.
1937	C. J. Davison y G. P. Thomson son galardonados con el Premio Nobel de Física por sus investigaciones sobre la difracción de electrones por los cristales.
1937	J. D. Bernal y sus discípulos dan comienzo al estudio de la cristalinidad y la estructura de las macromoléculas.
1946	J. B. Sumner recibe el Premio Nobel de Química por el descubrimiento de que las enzimas pueden ser cristalizadas.
1952	R. E. Franklin obtiene el diagrama de fibra del ADN.
1954	L. C. Pauling recibe el Premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre la naturaleza del enlace químico y su aplicación a la elucidación de la estructura de las sustancias complejas.
1962	J. C. Kendrew y M. Perutz son galardonados con el Premio Nobel de Química por sus estudios estructurales en proteínas globulares. F. Crick, J. Watson y M. Wilkins reciben el Premio Nobel de Fisiología o Medicina por el descubrimiento de la estructura en hélice del ADN.
1964	D. Hodgkin es galardonada con el Premio Nobel de Química por sus estudios de las estructuras de varias sustancias bioquímicas incluyendo la vitamina B ₁₂ .
1976	W. N. Lipscomb es laureado con el Premio Nobel en Química por sus estudios sobre la estructura de los boranos.
1982	A. Klug recibe el Premio Nobel de Química por el desarrollo de la microscopía electrónica cristalográfica y la elucidación estructural de importantes complejos entre ácidos nucleicos y proteínas.
1985	H. A. Hauptman y J. Karle son laureados con el Premio Nobel de Química por el desarrollo de los denominados “métodos directos” para la determinación de estructuras cristalinas sencillas.
1994	C. Shull y N. Brockhouse son galardonados con el Nobel de Física por el descubrimiento de la difracción de neutrones.
1996	R. Curl, H. Kroto y R. Smalley son laureados con el Nobel de Química por el descubrimiento del fullereno, un alótropo del carbono.
2009	V. Ramakrishnan, T. A. Steitz y A. E. Yonath reciben el Premio Nobel de Química por sus estudios sobre la estructura y función del ribosoma.
2011	D. Shechtman es galardonado con el Premio Nobel de Química por el descubrimiento de los cuasicristales.
2012	La <i>Asamblea General de Naciones Unidas</i> decide proclamar 2014 como <i>Año Internacional de la Cristalografía</i> .

ción sincrotrón), nuevos detectores (mucho más sensibles y rápidos), sin olvidar el importantísimo desarrollo de nuevos y mejores algoritmos para el tratamiento de los datos cristalográficos y la solución combinada del problema de las fases.

Muchos otros grandes personajes de la cristalografía han dejado una huella imborrable en la historia de esta ciencia. Unos ya nos dejaron, y otros siguen entre nosotros, pero con seguridad otros vendrán para mantener viva la “melodía inacabada” con la que calificábamos este apartado. La mayor parte de los grandes que ya se fueron (y de los que todavía nos acompañan) merecerían ser mencionados en estas páginas, pero la extensión impuesta para este relato no permite mayor amplitud.

Sin embargo, nos atrevemos a concluir añadiendo que, aunque en algunos países (¡por suerte pocos!) la cristalografía está siendo considerada como una disciplina menor, la Fundación Nobel sí ha hecho justicia a la aportación de esta ciencia, habiendo reconocido hasta la actualidad 26 laureados cuyas aportaciones han sido directamente atribuibles a la cristalografía: 16 (62%) bajo la etiqueta de Química, 9 (35%) en la categoría de Física, y 1 (3%) con la denominación de Fisiología o Medicina.¹¹ Más aún, algo más del 25% de todos los Premios Nobel concedidos con la etiqueta de “Química” han sido consecuencia directa de hallazgos obtenidos mediante la cristalografía. Y como primicia de última hora, añadiremos que la *Asamblea General de Naciones Unidas*, en su resolución celebrada el pasado mes de junio de 2012, consciente del papel que ha jugado (y juega) la cristalografía en el desarrollo de la ciencia, decidió proclamar 2014 como *Año Internacional de la Cristalografía*.¹²

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los principales hitos en Cristalografía desde el descubrimiento de los rayos X hasta hoy.

Bibliografía

1. F. H. Cano, M. Martínez-Ripoll, *Cristalografía*, Departamento de Cristalografía y Biología Estructural. CSIC, Madrid, <http://bit.ly/cantVe>, visitada el 02/07/2012.
2. Biografía de Wilhelm C. Röntgen, Nobel Foundation, <http://bit.ly/MNWy4D>, visitada el 02/07/2012.
3. Biografía de Max von Laue, Nobel Foundation, <http://bit.ly/Mn1HTN>, visitada el 02/07/2012.
4. Biografía de William H. Bragg, Nobel Foundation, <http://bit.ly/OUuCin>, visitada el 02/07/2012.
5. Biografía de William L. Bragg, Nobel Foundation, <http://bit.ly/OXII9n>, visitada el 02/07/2012.
6. R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, Obituary, Arthur Lindo Patterson 1902–1966, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 749–750, <http://bit.ly/N6gFf2>, visitada el 02/07/2012.
7. Biografía de David Harker, The National Academic Press, <http://bit.ly/N3Lv4k>, visitada el 02/07/2012.
8. Biografía de Rosalind E. Franklin, <http://1.usa.gov/M9rte9> y <http://bit.ly/MYVWYC>, visitadas el 02/07/2012.
9. J. P. Glusker, Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910–1994), *Protein Sci.* **1994**, 3, 2465–2469. <http://1.usa.gov/MNiIFm>, visitada el 02/07/2012.
10. H. A. Hauptman, J. Karle, *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. American Crystallographic Association, Michigan, ACA Monograph – Number 3, **1953**.
11. Laureados Nobel asociados con la Cristalografía, <http://bit.ly/Mf2I8E> y <http://bit.ly/Nuxyhl>, visitadas el 04/07/2012.
12. Resolución de la Asamblea General de la ONU, adoptada en la sesión A66/L.51 y distribuida el 15/06/2012, en la que se declara 2014 como Año Internacional de la Cristalografía. <http://bit.ly/LPiyxb>, visitada el 04/07/2012.
13. W. L. Bragg, “The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1913**, 17, 43–57.

Sistema Internacional de Unidades: resumen histórico y últimas propuestas

Gabriel Pinto, Manuela Martín-Sánchez, María Teresa Martín-Sánchez

Resumen: El trabajo consta de cuatro partes: una breve reseña histórica sobre el Sistema Internacional de Unidades (SI), un resumen de las últimas propuestas de cambios en las definiciones y en las estructuras de las unidades básicas que se hicieron en la *XXIV Conferencia General del Comité Internacional de Pesos y Medidas* (que podrían ser efectivas en los próximos años), un análisis de las consecuencias de estos cambios, y una revisión de las opiniones sobre dichas propuestas por parte de diferentes autores.

Palabras clave: Sistema Internacional de Unidades, metrología, constantes físicas.

Abstract: This work has four parts: a brief history of the International System of Units (SI), a summary of the last proposals about new definitions for the base units as considered in the *24th Meeting of the International Committee of Weights and Measures* (that may be effective in the coming years), an analysis about what are the consequences of these changes, and a review of different comments about those proposals made by some authors.

Keyword: International System of Units, metrology, physical constants.

Nos ha parecido interesante recoger las nuevas propuestas acerca del Sistema Internacional de Unidades ya que aunque aún no son efectivas y quedan pendientes de experimentos, comprobaciones y algunos cálculos, consideramos que introducen tantos cambios en la filosofía del sistema que todos los profesores de ciencias experimentales de los distintos niveles educativos las deberían conocer.

Reseña histórica del Sistema Internacional de unidades^{1,2}

Aunque antiguas civilizaciones hicieron importantes contribuciones a la metrología, y ya hace siete mil años eran utilizadas distintas unidades de medida, podemos considerar que la historia del Sistema Internacional de Unidades comienza en la Francia de finales del siglo XVIII, en plena época revolucionaria. Lavoisier fue miembro (si bien más tarde sería expulsado) de la Comisión de Pesos y Medidas encargada de definir las bases del sistema métrico y se refirió al estudio de la unificación del sistema de pesos y medidas como

“*une des plus belles et des plus vastes conceptions de l'esprit humain*”. En dicha Comisión se integraron otros grandes científicos como Laplace, Coulomb y Lagrange.

En 1790 la *Académie des Sciences* decide establecer una unidad para medir la longitud que llamará metro (del término griego *μέτρον*, metron, que significa *medida*) y que se debería basar en algún hecho de la naturaleza. Entre otras alternativas, se decidió que fuera la diezmillonésima parte del cuadrante del meridiano terrestre. Para ello, dos astrónomos franceses, Jean-Baptiste Joseph Delambre y Pierre Méchain, fueron encargados de medir la longitud de arco del meridiano que va desde Dunkerque a Barcelona (en concreto, hasta el castillo de Montjuic). El resultado de estas medidas y los cálculos siguientes quedaron materializados, en 1799, en un metro patrón formado por una barra de platino. Por aquella época, se grabaron en mármol varios patrones de metro para familiarizar al pueblo con la nueva medida (ver Figura 1).



G. Pinto



M. Martín



M. T. Martín

E.T.S. de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid. Sección de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Química y de Física. C-e: gabriel.pinto@upm.es, mmartins@edu.ucm.es

Recibido: 31/05/2012. Aceptado: 12/07/2012.



Figura 1. Patrón del metro fabricado en mármol, ubicado en un muro de París desde finales del siglo XVIII.

En 1793 la Asamblea Nacional francesa tomó como unidad de masa, denominándola *grave*, la de un decímetro cúbico de agua destilada a una atmósfera de presión y a la temperatura de 4 °C (temperatura a la que el agua tiene la

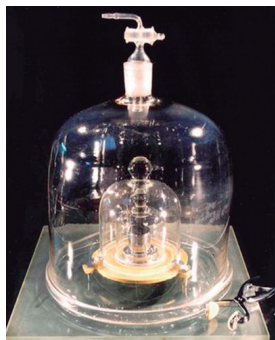


Figura 2. Patrón del kilogramo que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de Sèvres, cerca de París.

mayor densidad a presión atmosférica). En 1799 se propuso, para “materializar” la masa de un decímetro cúbico de agua, ya con la denominación de kilogramo, la masa de un cilindro de platino. En 1884 se preparó un nuevo prototipo internacional más resistente (conocido como “*Le Grand Kilo*”), para distinguirlo de las copias usadas como prototipos, fabricado con una aleación de platino iridiado (con 90% de platino y 10% de iridio, en masa) en forma cilíndrica (39,17 mm de diámetro y 39,17 mm de altura). Este prototipo (Figura 2) se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de Sèvres, cerca de París. Se estima que, desde su creación, su masa ha variado unos 50 μg .

Por otra parte, las unidades de medida del tiempo se han basado normalmente a lo largo de la historia en el movimiento del Sol y la Luna. El segundo fue introducido por Al-Biruni, en el siglo XI, como 1/86400 del día solar medio.

En 1832 Gauss midió la fuerza magnética de la Tierra utilizando como unidades básicas milímetros, gramos y segundos, unidades que el propio Gauss y Weber extendieron a los fenómenos eléctricos. En 1860 Maxwell y Thomson, a través de la Asociación Británica para el Avance de la Ciencia, aplicaron estas unidades a la electricidad y al magnetismo e insistieron en la necesidad de un sistema coherente. Dicha asociación estableció, en 1874, el Sistema CGS (centímetros, gramos y segundos).

En el año 1875 se reunieron diecisiete países (entre ellos España) en lo que se conoció como Convención del Metro y donde se firmó el Tratado del Metro por el cual se establecían los siguientes organismos:

- La Conferencia General de Pesos y Medidas (CGPM) que debería reunirse periódicamente, en periodos de entre cuatro y seis años, y en la que habría un representante de cada uno de los países firmantes del tratado.
- El Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIPM) integrado por dieciocho científicos eminentes, de países diferentes, designados por la CGPM, que se reunirían anualmente y estarían encargados de asesorar a la CGPM.
- La Oficina Internacional de Pesos y Medidas (*Bureau International des Poids et Mesures*, BIPM) donde se ubicarían los laboratorios y las secretarías de estos organismos y cuya sede estaría en Sèvres (cerca de París).

En mayo de 2012 había 56 Estados miembros del BIPM y 34 asociados a la CGPM.



Figura 3. Reproducción del patrón de metro que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de Sèvres, cerca de París.

El 28 de septiembre de 1899 se sancionaron los prototipos de metro (Figura 3) y de kilogramo que se depositaron en el BIPM, donde permanecen en la actualidad.

Giovanni Giorgi, en 1901, propuso combinar las unidades de electricidad dentro de un sistema cuyas unidades básicas fueran kilogramo, metro y segundo. Siguiendo sus ideas, después de diversas revisiones y acuerdos con otros organismos internacionales, entre ellos la *International Union of Pure and Applied Physics* (IUPAP), se aprobó en 1946 el sistema conocido como MKSA cuyas unidades fundamentales eran metro, kilogramo, segundo y amperio. En 1954 se añadieron como unidades fundamentales la candela y el kelvin.

Fue en 1960 cuando a este sistema se le bautizó como SI, que son las iniciales francesas (*Système International*) por su origen y no se le denominó IS (de *International System*) como podría haber sido si se considera el inglés como idioma científico más internacional. Ese mismo año se definió el metro partiendo de la longitud de onda de la transición entre dos niveles de energía del kriptón-86, definición que se cambió en 1983 para tomar como base la velocidad de la luz en el vacío. En 1967, como consecuencia del desarrollo de los relojes atómicos, se definió el segundo como 9192631770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre dos niveles hiperfinos del estado fundamental del cesio-133.

En 1971 se añadió el mol como séptima unidad básica, para medir la cantidad de sustancia.

Se tenía ya así el SI establecido con sus siete unidades básicas, como se recoge en la Tabla 1. Estas unidades y sus definiciones estaban dentro un marco de aceptación con

Tabla 1. Nombres y símbolos de las unidades básicas SI.

Magnitud física	Nombre de la unidad SI	Símbolo de la unidad SI
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
intensidad de corriente eléctrica	amperio	A
temperatura termodinámica	kelvin	K
cantidad de sustancia	mol	mol
intensidad luminosa	candela	cd

pequeños cambios según datos experimentales, salvo la definición de kilogramo que “chirriaba” bastante frente a las otras, pues seguía dependiendo de un patrón.

Otras unidades SI derivadas, como el hercio, el julio, el coulombio, el lumen y el vatio, cuyos símbolos son Hz, J, C, lm, y W, respectivamente, están relacionadas con las unidades básicas (segundo, metro, kilogramo, amperio, kelvin, mol y candela), según se especifica a continuación:

$$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$$

$$\text{J} = \text{N m} = \text{m}^2 \text{ kg s}^{-2}$$

$$\text{C} = \text{A s}$$

$$\text{lm} = \text{cd sr} = \text{cd m}^2 \text{ m}^{-2}$$

$$\text{W} = \text{J s}^{-1} = \text{m}^2 \text{ kg s}^{-3}$$

Donde sr es el símbolo del estereorradián (unidad SI de la magnitud física ángulo sólido).

Propuestas del Comité Internacional de Pesos y Medidas para el futuro^{3,4}

Parece que, por fin y después de muchas discusiones, se terminará aceptando una nueva definición de kilogramo y se hará una revisión de todas las definiciones de las siete unidades fundamentales del SI, ligando estas definiciones a los valores de siete constantes, aunque todo esto no tendrá efectividad hasta 2014 porque quedan pendientes varias revisiones experimentales. Así, en la XXIV Conferencia General del Comité Internacional de Pesos y Medidas celebrada en octubre de 2011 se propuso una revisión del Sistema Internacional de unidades de acuerdo a los siguientes hechos:

- La frecuencia de radiación correspondiente a la transición entre dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio-133, $\Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}$, a la temperatura de 0 K, es exactamente 9192631770 Hz.
- La velocidad de la luz en el vacío, c , es exactamente 299792458 m/s.
- La constante de Planck, h , es exactamente $6,62606X \times 10^{-34}$ J s.
- La carga elemental, e , es exactamente $1,60217X \times 10^{-19}$ C.
- La constante de Boltzmann, k , es exactamente $1,380 65X \times 10^{-23}$ J K⁻¹.
- La constante de Avogadro, N_A , es exactamente $6,022 14X \times 10^{23}$ mol⁻¹.
- La eficacia luminosa, K_{cd} , de una radiación monocromática de frecuencia 540×10^{12} Hz es exactamente 683 lm W⁻¹.

En todos esos casos, la X representa una o más cifras pendientes de revisión.

En la conferencia señalada, se propusieron los siguientes cambios:

1. **Kilogramo:** seguirá siendo la unidad de masa pero su magnitud se establecerá fijando el valor numérico de la constante de Planck.
2. **Amperio:** seguirá siendo la unidad de intensidad de corriente eléctrica, pero su valor se fijará teniendo en cuenta el valor de la carga elemental.

3. **Kelvin:** seguirá siendo la unidad de temperatura pero su valor se fijará partiendo de la constante de Boltzmann.

4. **Mol:** seguirá siendo la unidad de cantidad de sustancia o de entidades elementales especificadas tales como átomos, moléculas, iones, electrones o cualquier otra partícula. Su magnitud se fijará a partir de la constante de Avogadro.

Además, se reformularon de nuevo las definiciones de las otras tres unidades básicas:

- **Segundo:** es la unidad de tiempo y su valor se fija partiendo del valor numérico de la frecuencia de la radiación correspondiente a la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio-133 a 0 K, igual a 9 192 631 770 Hz.
- **Metro:** es la unidad de longitud y su magnitud se fija tomando como partida que el valor numérico de la velocidad de la luz en el vacío es exactamente igual a 299 792 458 m s⁻¹.
- **Candela:** es la unidad de intensidad luminosa en una dirección dada y su magnitud se toma fijando el valor numérico de la eficacia luminosa de la radiación monocromática de frecuencia 540×10^{12} Hz, exactamente igual a 683 lm W⁻¹.

La Conferencia añadió, además, varias notas relativas a las definiciones propuestas, entre las que destacamos:

- La masa del prototipo del kilogramo tendrá una incertidumbre igual al valor recomendado para la constante de Planck, h , justamente antes de la redefinición y el valor se determinará experimentalmente.
- La constante magnética de permeabilidad en el vacío, μ_0 , es igual a $4\pi \times 10^{-7}$ H m⁻¹, donde H es el símbolo del henrio (H = V A⁻¹ s), correspondiente a la magnitud física inductancia, pero con una incertidumbre igual a la del valor recomendado para la constante de estructura fina, α , cuyo valor se determinará experimentalmente. La constante de estructura fina, a veces denominada “de Sommerfeld” por haber sido introducida por este autor en 1916, es la constante física fundamental que caracteriza la fuerza de atracción electrostática. Es adimensional e incluye en su expresión la carga elemental, la constante de Planck y la velocidad de la luz en el vacío.
- La temperatura termodinámica del punto triple del agua será 273,16 K, pero con una incertidumbre relativa igual a la del valor recomendado para la constante de Boltzmann, k , cuyo valor se determinará experimentalmente
- La masa molar del carbono-12 será 0,012 kg mol⁻¹ pero con una incertidumbre igual a la del valor de la constante de Avogadro, N_A , que se determinará experimentalmente.

De alguna manera, se pretende que las actuales definiciones de las siete unidades básicas se formulen en términos de los valores de siete constantes fundamentales o constantes de la naturaleza que se cree son invariantes en el tiempo y en el espacio, asequibles a cualquiera, en cualquier lugar y en cualquier momento, que desee utilizar los valores de las unidades para hacer medidas.

En la Figura 4 se representa la relación entre las unidades básicas SI propuestas, entre sí y con las siete constantes fundamentales que tienen fijados valores numéricos.

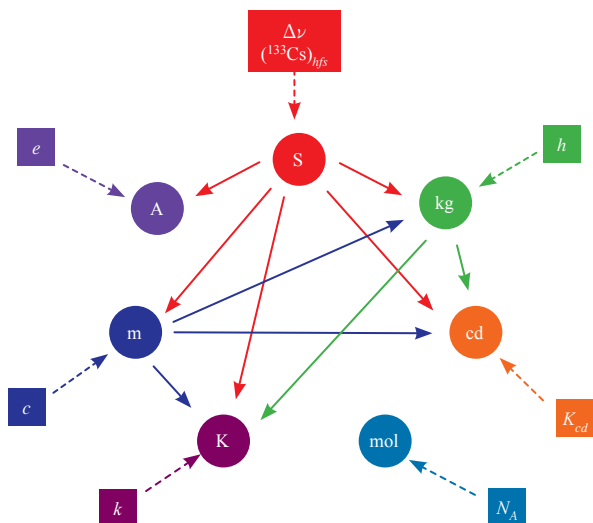


Figura 4. Relación entre las siete unidades básicas SI y las siete constantes fundamentales, según la reciente propuesta de la Conferencia General del Comité Internacional de Pesos y Medidas.

Consecuencias de los cambios propuestos

Los cambios más importantes que se vislumbran de las recomendaciones acordadas en la *XXIV Conferencia General del Comité Internacional de Pesos y Medidas* se resumen en los siguientes párrafos.

- La nueva definición del valor del kilogramo depende de las definiciones del segundo y del metro.
- En cuanto a la definición de amperio, se sustituye la actual (muy difícil de realizar con gran precisión) por otra más intuitiva y más fácil de realizar en la práctica. Por otra parte, ya no depende de las definiciones del kilogramo y del metro. Como se fija un valor exacto para la carga elemental, los valores de la permeabilidad del vacío, de la permitividad del vacío y de la impedancia del espacio libre, que hasta ahora eran exactas, quedarían con un pequeño margen de error experimental.
- La definición del kelvin sufre cambios importantes al fijar la escala según la energía proporcionada por la ecuación de Boltzmann (la energía contenida por las partículas de un sistema termodinámico es proporcional a la temperatura absoluta, siendo la constante de Boltzmann la constante de proporcionalidad). La determinación del valor del kelvin depende así de las definiciones del segundo, del metro y del kilogramo.
- La definición de mol rompe con el vínculo que tenía con el kilogramo, haciéndolo un número específico de entidades de alguna sustancia. Una consecuencia de este cambio es que la relación actual entre la masa del átomo ^{12}C , el dalton (cuyo símbolo es Da y es la unidad de masa atómica unificada, u), el kilogramo y la constante de Avogadro ya no será válida, por lo que tendrá que haber otros cambios en alguno de los valores siguientes:
 - La masa del átomo ^{12}C , que ya no sería exactamente de 12 Da.
 - La masa del propio Dalton; en este caso cambiarían las masas numéricas de todos los átomos de la tabla periódica, excepto del ^{12}C .
 - El número de átomos de ^{12}C en 12 g, que actualmente es la constante de Avogadro por definición.
- La definición propuesta de candela es similar a la actual.

Algunos comentarios en torno a las propuestas planteadas

La propuesta de cambio, a simple vista, es bastante revolucionaria en cuanto a su filosofía y está provocando diversas reacciones entre los científicos. Ya hace años que se esperaba con interés la definición de kilogramo, porque cuando se pueden hacer medidas con gran precisión parece obsoleto depender de un bloque de metal; sin embargo, no es tan fácil darle una solución y la nueva propuesta incluye cambios muy importantes en cuanto a toda la estructura y la relación de unas unidades con otras, lo que explica que el número de artículos que han salido y siguen publicándose sobre este tema es inabarcable. Por eso, nos limitaremos a citar algunos.

Atkins⁵ indica que hay varias lagunas en las propuestas y le parece muy complicado que tantas constante incluyan el kilogramo. Además, destaca que existe un importante obstáculo dentro de la filosofía que subyace como eje de las propuestas, y es que en una definición se siga echando mano de una sustancia como es la del cesio-133 en la definición de segundo porque, aunque sea una sustancia universal y de la que en cualquier sitio se puede disponer, rompe con la estructura que se defiende.

Price⁶ indica que la nueva propuesta puede tener serios inconvenientes y cita entre otros que puede:

- Causar confusión, debido a que las nuevas definiciones se refieren a constantes y no relacionan las unidades a un ejemplo de su cantidad.
- Causar problemas económicos debido a los costes de transacción y a las barreras al comercio internacional.
- Al ser un sistema de unidades con definiciones interdependientes podría llevar a la pérdida de compatibilidad y consistencia en las medidas, y lo que daría lugar a errores no fáciles de detectar que producirían, a su vez, errores sistemáticos con graves consecuencias en la toma de decisiones en actividades humanas.

Leonard⁷ ha sostenido que “*el concepto fundamental del mol requiere el número de entidades que comprende, es decir, el número de Avogadro, que ha de ser exactamente igual a la proporción de masas gramo-a-Dalton*” y que la propuesta rompe con esta condición de compatibilidad definiendo el kilogramo, el dalton y el mol de forma independiente.

Pavese⁸ piensa que hay temas que se tienen que entender mejor antes de cambiar las definiciones. Entre ellos, apunta la naturaleza del recuento y del valor del número de Avogadro, la pérdida de validez del concepto de unidad básica, la posibilidad de comprobar cambios futuros en las “constantes fundamentales”, el cambio a la unidad con incertidumbre experimental y algunos problemas léxicos entre otros.

Hill⁹ junto con Miller y Censullo¹⁰ hacen una crítica exhaustiva a la nueva propuesta del SI.

Hill⁹ opina que un amplio espectro de científicos y metrologos de diferentes países creen que la propuesta tiene fallos importantes. Insisten en la dificultad que habrá para enseñar la mayoría de esas unidades y la imposibilidad que tendrán muchos estudiantes y bastantes científicos para poder entender lo que se está definiendo. La definición de kilogramo se basa para su comprobación en un dispositivo electromecánico difícil de entender y usar para que pueda ser materializada con una incertidumbre apropiada en cualquier lugar. El hecho de que las definiciones sean circulares, porque unas dependen de otras, hace imposible hacerlas efectivas. Su crítica se centra sobre todo en la definición de mol y de kilogramo.

En la carta conjunta de Miller, Hill y Censullo¹⁰ dicen que la propuesta va en contra de las tres ideas fundamentales que defiende Mills (el presidente del grupo) que deben tener las definiciones de las unidades fundamentales: “*que sean tan simples y comprensibles que cualquiera las entienda*”, “*que estén disponibles para cualquiera y en cualquier momento*” y “*que sean verdaderas invariantes*”.

Estos tres autores¹¹ proponen una la definición alternativa de kilogramo como “*la masa de $84446889 \times 1000 / 12$ átomos de carbono-12 en su estado fundamental*”. El factor 1000 es para expresarlo en kilogramos y de esta forma se asegura que no es necesario cambiar las tablas de pesos atómicos.

Feller¹², en un extenso artículo, explica detenidamente cuáles deben ser las características de una unidad para que sea matemáticamente correcta; indica que de las siete constantes de las que se parte, en realidad solo cinco son “constantes” y se une a todas las críticas sobre la dificultad de entender estas unidades, así como la dependencia de unas con otras y la imposibilidad de materializarlas. Concluye que introducen términos y conceptos que están en contradicción con nociones matemáticas bien fundamentadas y que nunca fueron utilizados por los físicos del siglo XX. En particular, considera que “*el dogma usado con frecuencia de qué cantidad es un producto de un número y una unidad es una fuente de contradicciones y está lleno de errores lógicos. Términos más populares como: sistema de cantidades, cantidad base, cantidad derivada, unidad base y unidad derivada no suenan de forma lógica y llevan también a confusión y contradicción*”. Según su opinión, la confusión se puede evitar si se aplican las nociones matemáticas de forma correcta.

Khrushov¹³ se centra en el problema de definir las constantes físicas fundamentales (FPC), así como el de utilizar, como base de la definición de kilogramo, constantes conocidas y variables experimentales. Señala que, en este momento, las constantes de Avogadro y de Planck están medidas con una precisión inadecuada. Opina que si se adoptan las siete constantes tal como están se pueden producir problemas que afecten al progreso de la metrología y de la física y pone ejemplos de cómo la fijación de unas constantes puede influir en otras definiciones.

Conclusiones

Nuestra opinión general acerca de estas propuestas se basa sobre todo en la dificultad de entenderlas y, por tanto, de enseñarlas, así como en el hecho de que unas definiciones dependan de otras. Encontramos problemática, de una forma especial, la definición de mol y kilogramo. No obstante, el esfuerzo por mejorar la definición de las distintas unidades es digno de elogio. Por otra parte, la discusión sobre las propuestas elaboradas puede ser una buena ocasión para tratar estos temas en el aula, de forma que los alumnos aprecien que el Sistema Internacional de Unidades no es estático, sino que evoluciona por la demanda de mayores exactitudes y con el avance del conocimiento.

Agradecimientos

Se agradece la ayuda recibida por la Universidad Politécnica de Madrid, a través del proyecto de innovación educativa “*Enlaces múltiples: la química en los distintos niveles educativos*”.

Bibliografía

1. <http://www.bipm.org/en/si/history-si/>, visitada el 30/08/2012.
2. M. Bargalló, *Manual de Física*, Sardá, Reus, 1929.
3. <http://www.bipm.org/fr/convention/cgpm/resolutions.html>, visitada el 30/08/2012.
4. I. Mills, *Chem. Internat.* **2011**, 33 (5), 12–15.
5. P. Atkins *Chemistry World* **2011**, 8 (9), 42.
6. G. Price, *Accred. Qual. Assur.* **2011**, 16, 121–132; doi:10.1007/s00769-010-0738-x.
7. B. P. Leonard, *Metrologia* **2010**, 47, L5–L8; doi:10.1088/0026-1394/47/3/L01.
8. F. Pavese, *Accred. Qual. Assur.* **2011**, 16, 161–165; doi:10.1007/s00769-010-0700-y.
9. T. P. Hill, *Accred. Qual. Assur.* **2011**, 16, 471–472; doi: 10.1007/s00769-011-0810-1.
10. J. Miller, T. P. Hill, A. Censullo, *Accred. Qual. Assur.* **2011**, 16, 657–658; doi: 10.1007/s00769-011-0842-6.
11. J. Miller, T. P. Hill, A. Censullo, *Chem. Internat.* **2011**, 33 (5), 9–12.
12. U. Feller, *Accred. Qual. Assur.* **2011**, 16, 143–153; doi: 10.1007/s00769-010-0747-9.
13. V. V. Khrushov, en *Comments on redefinition of SI units based on fundamental physical constants with fixed values*, arXiv:1102.4831v1 [physics.atom-ph], **2011**.

Fabricación de cápsulas inorgánicas: Introducción experimental al desarrollo de estructuras nanométricas funcionales

Carmen Vázquez-Vázquez, Verónica Salgueiriño, Moisés Pérez-Lorenzo y Miguel A. Correa-Duarte

Resumen: Este artículo propone la fabricación de cápsulas inorgánicas como introducción experimental al desarrollo de estructuras nanométricas funcionales. El interés práctico de este procedimiento viene dado por la amplia gama de aplicaciones de estos materiales, y en ese sentido, las nanocápsulas han abierto nuevos frentes en la química, la biotecnología y la ciencia de los materiales. Como resultado, estas estructuras han empezado a ser utilizadas de forma sistemática como transportadores de fármacos, nanorreactores o modelos celulares artificiales. La síntesis aquí detallada se realiza mediante una sencilla estrategia que permite además familiarizarse con algunas de las técnicas más comunes para fabricar nanomateriales.

Palabras clave: Nanocompuestos, nanocápsulas, nanoestructuras huecas, capa-por-capla, recubrimiento con sílice.

Abstract: The fabrication of inorganic nanocapsules is reported herein as a suitable experiment for introducing the design/development of functional nanostructures. The practical interest of this procedure comes from the wide range of applications of these composites, given the versatility of the method for very different materials. Indeed, nanocapsules have opened new insights into chemistry, biotechnology and materials science, and as a result, these systems have been exploited as drug carriers, nanoreactors and prototype artificial cells among other uses. The synthesis reported herein is accomplished through an easy three-step strategy, jointly describing some of the most common techniques employed to produce nanomaterials.

Keywords: Nanocomposites, nanocapsules, hollow nanostructures, layer-by-layer, silica coating.

Introducción

El experimento que aquí se muestra se centra en el diseño y síntesis de cápsulas de tamaño nanométrico mediante el uso de soportes coloidales. La síntesis de nanoestructuras huecas ha atraído un gran interés en los últimos años debido a su gran número de aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología.¹ Entre dichas aplicaciones cabe destacar su prometedor uso como vehículos portadores de fármacos. En este sentido, la capacidad de las nanocápsulas para cargar, transportar, proteger y/o suministrar los fármacos de una manera controlada las convierte en foco de atención en la mejora del tratamiento de una gran variedad de enfermedades tales como el cáncer o los desórdenes genéticos. Por este motivo, la modificación superficial de estos sistemas es de vital importancia. Una correcta funcionalización de la superficie externa puede (i) impedir que el organismo identifique a las cápsulas como un material ajeno, evitando de ese modo la

correspondiente respuesta del sistema inmune sobre ellas, y (ii) asegurar la distribución de las cápsulas en tejidos o zonas específicas con el fin de que puedan identificar determinadas células con las que interaccionar.

En el campo de la catálisis, su capacidad para encapsular compuestos químicos las erige como excelentes reactores ya que proporcionan un entorno confinado en el cual pueden tener lugar las reacciones.² Asimismo, la incorporación de catalizadores metálicos sobre la superficie interna de las paredes de las cápsulas puede permitir la consecución de procesos químicos de forma controlada.³ En este sentido, la semipermeabilidad de la membrana del sistema, normalmente formada por sílice, polímeros o híbridos, permite la difusión de los reactivos al espacio hueco del sistema, así como la de los productos de reacción al exterior de la nanocápsula. Estos sistemas catalíticos son de hecho considerados altamente reactivos, selectivos y reutilizables, dado que combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos y los heterogéneos.

Otras de las aplicaciones de las nanocápsulas son el desarrollo de células artificiales,⁴ la protección de agentes biológicamente activos tales como las enzimas, las proteínas o el ADN,⁵ y la liberación de fármacos.⁶ Éstos y otros usos son posibles gracias a diversas estrategias propuestas para modificar (i) las propiedades de la membrana tales como la composición, la porosidad, la estabilidad o la funcionalización de la superficie externa y/o interna, (ii) el espesor de la membrana, y (iii) el diámetro de la cápsula mediante el uso de soportes del tamaño deseado. Cabe esperar que en un futuro próximo se encuentren nuevos campos de aplicación para estos sistemas dados los numerosos avances que están teniendo lugar en la modificación de las nanocápsulas, los cuales permiten a través de sencillas metodologías sintéticas, diseñar nuevas estructuras con propiedades sin precedentes hasta la fecha. Los experimentos aquí presentados consisten en el uso de partículas coloidales esféricas a modo de soporte,



C. Vázquez-Vázquez¹ V. Salgueiriño² M. Pérez-Lorenzo¹ M. A. Correa-Duarte¹

¹ Departamento de Química Física, Universidade de Vigo

² Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo

Campus Lagoas-Marcosende. 36310 Vigo

C-e: macorrea@uvigo.es

Recibido: 28/05/2012. Aceptado: 19/06/2012.

sobre las cuales se depositan consecutivamente una multicapa de polímero y una capa de sílice dando lugar a un compuesto que puede denotarse como partícula@polímero@sílice. Tras procederse a la disolución del soporte se obtiene una cápsula polímero@sílice que retiene su integridad estructural.

Descripción del experimento

En la siguiente sección se describe un procedimiento experimental que consta de tres pasos a través del cual se lleva a cabo la síntesis de cápsulas de sílice.

Paso 1. Funcionalización de la partícula soporte

El primer paso del proceso sintético consiste en la formación de una membrana de polímero cargado (o polielectrolito, PE) alrededor de una partícula soporte ya formada (Figura 1). En esta ocasión se emplean esferas monodispersas de poliestireno (PS). La funcionalización mediante el uso de estos polímeros es una estrategia muy ventajosa en el caso de partículas coloidales que no pueden ser recubiertas directamente con sílice a través del método de Stöber.⁷ De este modo, el hidrocloreto de polialilamina (PAH) y el sulfonato sódico de poliestireno (PSS) se utilizan como PEs, confiriendo a la partícula de PS la carga electrostática necesaria para su posterior recubrimiento con sílice.

Esta membrana alrededor del poliestireno puede ser construida fácilmente aprovechando el autoensamblado de los PEs sobre las partículas coloidales.⁸ Dado que la carga superficial de las partículas de poliestireno (utilizadas en este trabajo) es ligeramente positiva, el proceso comienza depositando sobre ellas una capa de PE cargado negativamente (PSS). De este modo, las moléculas de este polianión quedan rápidamente adsorbidas sobre la superficie gracias a las interacciones electrostáticas existentes entre el polímero y el soporte. Llegados a este punto es importante resaltar que no todos los grupos iónicos implicados en el proceso se ven neutralizados por dichas interacciones, ya que la carga superficial se ve sobrecompensada por la alta densidad de carga del PSS adsorbido. Esto se traduce en un cambio de signo de la carga superficial del soporte (de positivo a negativo), lo que propicia que el sistema pueda ser recubierto por una segunda capa de polímero cargado positivamente (PAH). La repetición de este procedimiento mediante la deposición alterna de sucesivas capas de PEs de carga opuesta da lugar a una multicapa alrededor del soporte de poliestireno (Figura 2).

A través de este método, más conocido como técnica de ensamblado capa-por-capita (o *Layer-by-Layer*, LbL en su acrónimo inglés)⁹ se puede modular el espesor de la membrana de polímero simplemente controlando el número de capas de polielectrolito.

La confirmación experimental del ensamblado de las diferentes capas de polielectrolito sobre el soporte de poliestireno puede ser seguida por electroforesis. Este método consiste en aplicar un campo eléctrico a la disolución de trabajo para posteriormente medir la movilidad de las partículas cargadas presentes en dicha disolución como consecuencia de este campo. De este modo, cuando mayor es la carga superficial de estas partículas, más rápido se mueven en la disolución. Una vez conocida la movilidad de las esferas de poliestireno recubiertas de polielectrolito, y mediante el uso de un software específico,

se puede calcular el valor del llamado potencial zeta (ζ). Este potencial es una propiedad física mostrada por cualquier partícula en suspensión y proporciona una medida de la carga eléctrica superficial de una partícula en un fluido. Así, si el potencial- ζ del soporte de poliestireno sin recubrir es ligeramente positivo, tras la deposición del PSS cargado negativamente, el potencial toma valores negativos. Consecuentemente, al depositar la capa de PAH cargada positivamente, el potencial- ζ vuelve a valores positivos y así sucesivamente (Figura 3).

Como se puede observar en la Figura 3 el potencial- ζ del poliestireno sin recubrir es ligeramente positivo (+5 mV). Tras la primera deposición de PSS, la carga superficial se vuelve negativa (-20 mV) y una vez se deposita nuevamente PAH el potencial- ζ torna de nuevo a valores positivos (+28 mV). Este valor se ve alterado nuevamente tras la tercera deposición de polímero (-30 mV) y finalmente la cuarta (+35 mV). Los resultados obtenidos confirman la correcta funcionalización del soporte de poliestireno en cada uno de los pasos del autoensamblado capa-por-capita.



Figura 1. Formación de la membrana polimérica constituida por polielectrolitos (PAH/PAS) alrededor de la partícula de poliestireno empleada como soporte.

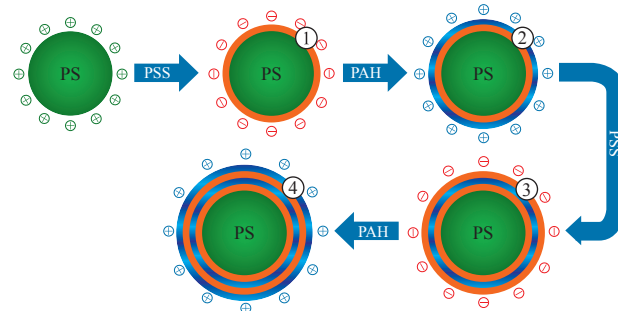


Figura 2. Formación de una membrana polimérica sobre un soporte de poliestireno mediante la deposición sucesiva de capas de PE.

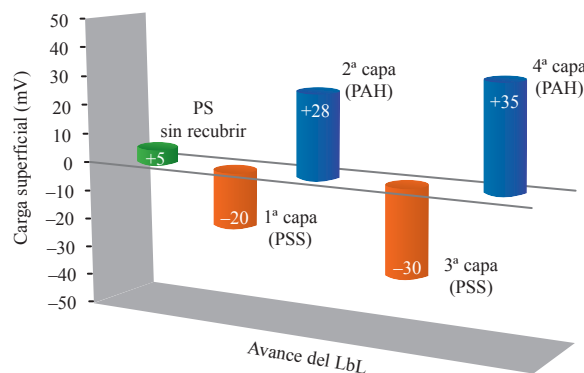


Figura 3. Evolución de la carga superficial antes y después de cada deposición de polielectrolito sobre el soporte de poliestireno.

La evolución de la magnitud de la carga superficial adquirida tras las sucesivas deposiciones de polielectrolito puede ser explicada teniendo en cuenta el valor inicial de la carga superficial del soporte. En este sentido, dado su reducido valor solo cabe esperar una moderada interacción electrostática entre el poliestireno y el PSS (capa 1). Esta baja atracción entre cargas da lugar a una escasa adsorción del PSS sobre la superficie de la nanopartícula de poliestireno, y por tanto a una sobrecompensación limitada de la carga del soporte. Una vez se deposita el PAH (capa 2), se origina una interacción electrostática más intensa entre la capa 1 y 2. Dicha interacción promueve una mejor adsorción del PAH y por tanto un incremento en la carga superficial neta. Tras la segunda deposición de PSS (capa 3) tiene lugar una atracción más intensa entre la capa 2 y 3 (en comparación con la existente entre la 1 y 2) lo que favorece la adsorción del polielectrolito y produce un aumento en el valor neto de la carga superficial. Tras la segunda deposición de PAH (capa 4), el valor de la carga experimenta un ligero ascenso. Posteriores deposiciones de PSS y PAH darían lugar a valores similares (negativos y positivos) del potencial- ζ .

Llegados a este punto es importante resaltar que la magnitud del potencial zeta puede además indicar el grado de interacción electrostática entre partículas que se encuentren próximas en una suspensión. Dicha interacción afectará a la doble capa eléctrica responsable en gran medida de la estabilidad coloidal. Así, cuando el potencial- ζ presenta un valor bajo, la atracción puede prevalecer sobre la repulsión dando lugar a la coagulación o floculación de la dispersión. Sin embargo, aquellos coloides con elevados valores de potencial- ζ (negativos o positivos) se encuentran electrostáticamente estabilizados lo que permite evitar fenómenos de agregación. Por tanto, cuanto mayor es la magnitud del potencial- ζ , mayor es la estabilidad de los coloides. Asimismo, cambios controlados en las condiciones de reacción que modifican el valor del potencial- ζ (como por ejemplo, el pH), pueden proporcionar valiosa información sobre la naturaleza de la superficie de la partícula y la estabilidad de la dispersión frente a dichos cambios.

Paso 2. Recubrimiento con sílice

Una vez se ha formado la membrana de polímero, se procede a recubrir las unidades compuestas PS@PE con sílice (Figura 4). Con este objetivo, sobre una suspensión de PS@PE se añade una disolución de polivinilpirrolidona (PVP) que actúe como agente acoplante de la sílice.¹⁰ Para ello, la PVP se adsorbe sobre la superficie de cada coloide facilitando su transferencia a una mezcla amoníaco/etanol donde mediante la adición de tetraetoxisilano (TEOS), se puede llevar a cabo un recubrimiento homogéneo con sílice de forma gradual.



Figura 4. Recubrimiento con sílice del nanocompuesto PS@PE mediante el uso de PVP como agente acoplante y TEOS.

El mecanismo a través del cual la PVP se deposita sobre la capa más externa del compuesto PS@PE (en este caso PAH) puede explicarse teniendo en cuenta que el átomo de oxígeno del grupo pirrolidona de la PVP es más electronegativo que su átomo de nitrógeno. Esto da lugar a la aparición de una carga parcial negativa y una carga parcial positiva sobre los átomos de oxígeno y nitrógeno, respectivamente. Por este motivo, la PVP puede existir en forma de dos estructuras de resonancia (Figura 5). En disolventes polares como el agua, el enlace acilamino (a) tiende a transformarse a su forma hidrófila $-N^+=C-O^-$ (b). El hecho de que el átomo de nitrógeno se encuentre en la región interior del monómero de PVP y el átomo de oxígeno en la más exterior da lugar a un ligero predominio de las propiedades aniónicas de este polímero sobre las catiónicas lo que permite depositar la PVP sobre la capa de PAH cargada positivamente.¹¹

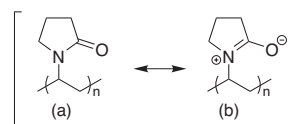


Figura 5. Representación de las dos formas resonantes del monómero de la PVP.

Como se muestra en la Figura 6, el mecanismo que controla la formación de la capa de sílice alrededor del compuesto PS@PE consiste en la hidrólisis del TEOS catalizada por base seguida de la correspondiente reacción de condensación de los grupos silanol formados (Si-OH) para dar lugar a enlaces siloxano (Si-O-Si). En esta etapa sintética el amoníaco se emplea como catalizador básico mientras que el etanol, dada su miscibilidad con el agua, se utiliza como el medio necesario para disolver los alcóxidos originados en la desprotonación del Si-OH a medida que la reacción avanza.

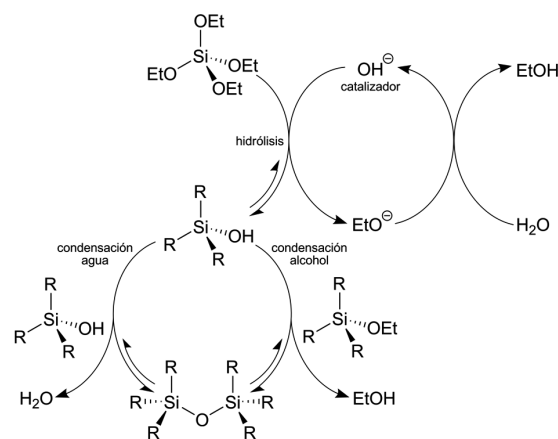


Figura 6. Mecanismo del crecimiento de la sílice usando TEOS como precursor (siendo R=OH o OEt).

A la vista de este mecanismo, la capacidad de la PVP para actuar como agente acoplante de la sílice se debe atribuir a su estructura molecular, dado que sus átomos de oxígeno cargados negativamente pueden establecer fácilmente enlaces

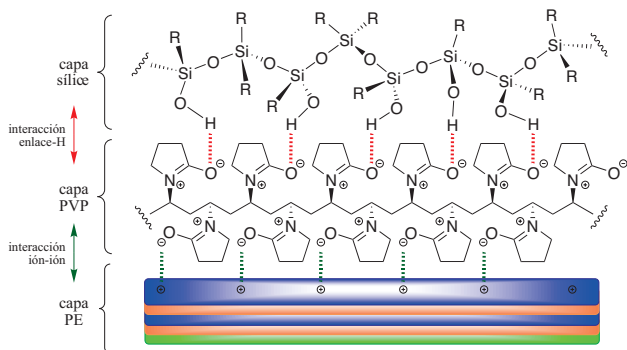


Figura 7. Representación esquemática de la actuación de la PVP como agente acoplante de la sílice (donde R=OH; OEt o OSiR₃).

de hidrógeno con los grupos hidroxilo originados a partir de la hidrólisis del TEOS.¹² Esta interacción atractiva permite acoplar la sílice a la capa de PVP, así como su posterior crecimiento (Figura 7).

Existen diversas ventajas en el uso de las membranas de SiO₂ frente a otros estabilizantes. La sílice es químicamente inerte y presenta una relativa transparencia óptica en el UV-vis e IR-cercano. Teniendo en cuenta las aplicaciones catalíticas de este tipo de sistemas, una membrana de SiO₂ ofrece ventajas adicionales ya que permite un sencillo seguimiento espectroscópico de la reacción química, que asegura al mismo tiempo la no intervención de la membrana salvo a efectos de bloqueo físico de la superficie del sistema. Asimismo, las propiedades de la sílice, especialmente en medio acuoso, dotan a las partículas de una mayor estabilidad coloidal, permaneciendo inalteradas bajo un rango más amplio de condiciones tales como la fuerza iónica, la temperatura e incluso la polaridad del medio. Además, la facilidad con la que se controla el espesor y la porosidad de la sílice constituye una herramienta importante en aplicaciones asociadas a un intercambio eficiente de reactivos entre la disolución externa y la cavidad de la cápsula (como por ejemplo, la liberación de fármacos). Otra importante ventaja de la sílice es el profundo conocimiento que se ha adquirido hasta la fecha sobre su química coloidal.¹³ En este sentido, se abre todo un abanico químico para la modificación de la superficie de las membranas de SiO₂. Dichas modificaciones pueden facilitar la incorporación de partículas recubiertas de sílice en disolventes no polares, cristales o matrices poliméricas, o incluso proporcionar una adecuada funcionalización a dichas partículas que les permita interactuar con células a través de un mecanismo de reconocimiento antígeno-anticuerpo.

Paso 3. Disolución del soporte

Después de las consecutivas deposiciones de polielectrolitos (paso 1) y del posterior recubrimiento con sílice (paso 2) de las esferas o soportes iniciales de poliestireno, se lleva a cabo la disolución de dichos soportes y por tanto su eliminación (Figura 8). Este proceso se realiza en una mezcla etanol/cloroformo durante 24 horas bajo agitación mecánica. Este proceso elimina selectivamente el núcleo de poliestireno del coloide PS@(PE/PVP)@SiO₂ a través de la membrana semipermeable, dando lugar a la correspondiente cápsula híbrida.

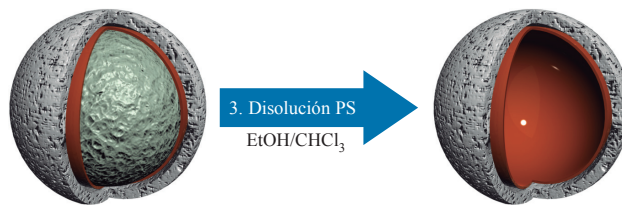


Figura 8. Eliminación del soporte de poliestireno para obtener una cápsula híbrida hueca.

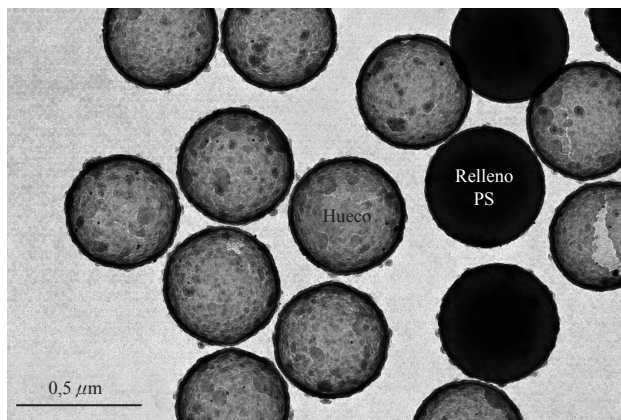


Figura 9. Imagen de TEM en las que se muestran las estructuras PS@(PE/PVP)@SiO₂ (zonas de mayor contraste) y las estructuras huecas (PE/PVP)@SiO₂ (zonas con menor contraste).

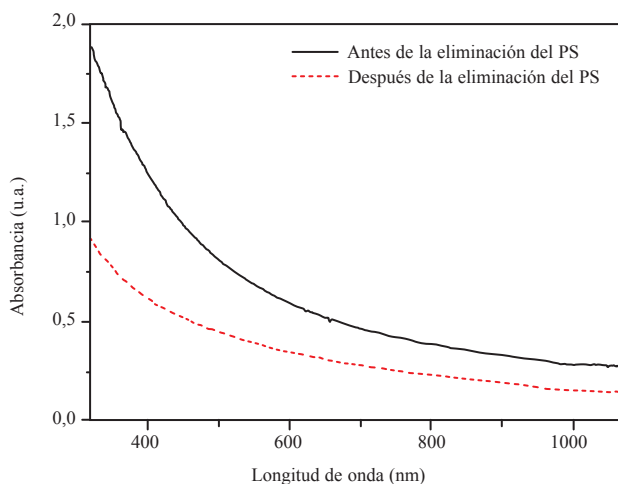


Figura 10. Espectros UV-vis antes (línea continua) y después (línea discontinua) de introducir durante 24 horas una suspensión de PS@(PE/PVP)@SiO₂ en una mezcla etanol/cloroformo 1:1.

Este método es uno de los más utilizados para fabricar esferas huecas,¹⁴ ya que disuelve el soporte de poliestireno dejando una cápsula (PE/PVP)@SiO₂ que mantiene su integridad estructural. Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión confirman tal extremo (Figura 9).

A través de técnicas espectroscópicas también pueden obtenerse pruebas que indican que la eliminación del soporte se ha llevado a cabo con éxito. En este sentido, medidas de espectroscopia UV-vis muestran una clara disminución de la absorbancia (Figura 10) después de la disolución y eliminación del núcleo de poliestireno.

Procedimiento

1. Síntesis de las estructuras PS@PE

A continuación, se describe un procedimiento general para sintetizar membranas de naturaleza polielectrolítica. Se preparan 5 mL de una dispersión del 10% en peso de partículas de PS de 530 nm¹⁵ en agua ultrapura.¹⁶ Esta dispersión se añade lentamente a temperatura ambiente sobre 50 mL de una disolución acuosa de 1 mg/mL de PSS y 0,5 M de NaCl. La muestra se introduce en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos con el fin de asegurar una dispersión homogénea de partículas de PS recubiertas de polímero. Tras esperar 60 minutos con el fin de obtener una deposición homogénea del polímero sobre el soporte de PS, la dispersión coloidal se centrifuga a 5000 rpm durante 20 minutos. Llegados a este punto se retira cuidadosamente el sobrenadante y el precipitado se dispersa en 10 mL de agua ultrapura mediante una breve sonicación (1 minuto). La centrifugación y redispersión de los coloides se repite 3 veces. Entonces, el compuesto PS@PSS obtenido se adiciona a una disolución de polielectrolito que da lugar a la formación de la siguiente capa, en este caso, una capa de PAH cargada positivamente. Siguiendo el procedimiento previamente descrito, 10 mL de una dispersión acuosa de PS@PSS se añaden gota a gota sobre 50 mL de una disolución acuosa de 1 mg/mL de PAH y 0,5 M de NaCl.¹⁷ Tras los correspondientes ciclos de centrifugado/redispersión se obtiene el compuesto PS@(PSS/PAH), sobre el cual se depositan dos capas adicionales de PSS y PAH, siguiendo el mismo procedimiento hasta alcanzar la deposición de cuatro capas (PS@(PSS/PAH/PSS/PAH)).

2. Síntesis de las estructuras PS@(PE/PVP)@SiO₂

El método propuesto para llevar a cabo el recubrimiento con sílice consiste en dos pasos: la adsorción de la PVP sobre los coloides a recubrir y el crecimiento de la membrana de sílice tras transferirlos a etanol. El procedimiento comienza preparando una disolución acuosa de PVP de 110 g/L (K30, masa molecular media 40000) en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. A continuación, se añaden gota a gota 1,5 mL de dicha disolución de PVP a 1,5 mL de una suspensión de PS@PE de 1,25 mg/mL. Para garantizar la completa adsorción de la PVP, la mezcla de reacción se deja reposar durante 2 horas a temperatura ambiente. Antes de transferir los coloides estabilizados con la ayuda de la PVP (ahora en su superficie) a etanol, la mezcla resultante se centrifuga a 6000 rpm durante 20 minutos (condiciones para soportes o esferas de PS de 530 nm), se retira el sobrenadante y se dispersan las estructuras PS@PE@PVP en agua ultrapura (1 minuto en baño de ultrasonidos). El centrifugado y redispersión de los coloides recubiertos se repite tres veces con el fin de eliminar el exceso de PVP no adsorbida. El sedimento o precipitado obtenido se redispersa en 10 mL de una disolución de amoníaco en etanol (4,2% en volumen de amoníaco (29,3% en peso de NH₃ en agua)) ubicando brevemente la disolución en un baño de ultrasonidos. A continuación se añaden 40 µL de una disolución de TEOS (10% en volumen en etanol). La mezcla de reacción se agita durante 12 horas. Después de tres ciclos de centrifugado (3500 rpm durante 20 min) y lavado, se aíslan las estructuras nanométricas de PS@(PE/PVP)@SiO₂.

3. Síntesis de las estructuras huecas (PE/PVP)@SiO₂

La disolución del soporte o núcleo de PS se lleva a cabo mediante la agitación mecánica de una suspensión

de PS@(PE/PVP)@SiO₂ en una mezcla etanol/cloroformo 1:1 durante 24 horas (mediante la homogenización de la disolución con ayuda de un agitador mecánico o rotatorio). Posteriormente, las cápsulas huecas son lavadas y centrifugadas tres veces.

Conclusiones

La fabricación de cápsulas de tamaño nanométrico ha abierto nuevos frentes en las áreas de la química, la biotecnología y la ciencia de los materiales dada su gran variedad de posibles aplicaciones. A modo de ejemplo, estas estructuras de tamaño nanométrico resultan muy prometedoras en actividades de transporte y liberación de fármacos, propician o facilitan reacciones químicas en entornos confinados y pueden reconocer células mediante la funcionalización de su superficie. Además, el control del espesor y la composición de las paredes de la cápsula pueden también permitir un paso selectivo de diferentes analitos a través de la membrana, tanto para su encapsulación como para su liberación al exterior.

En el experimento aquí descrito se ha llevado a cabo la síntesis de cápsulas huecas a través de una sencilla metodología sintética. En primer lugar, mediante el ensamblado LbL el soporte de PS se recubre con una membrana de polielectrolitos. En segundo lugar se lleva a cabo el recubrimiento con sílice gracias a la deposición previa de una capa de PVP. Por último, se disuelve el soporte de PS con una mezcla etanol/cloroformo que da lugar a las cápsulas huecas de polímero@sílice. La morfología y estructura de las nanocápsulas se confirma mediante los resultados obtenidos con técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Asimismo, medidas electroforéticas y espectroscópicas ayudan a confirmar la consecución de las diferentes etapas del proceso sintético.

Agradecimientos

V. S. and M. P.-L. agradecen el apoyo financiero del Programa Ramón y Cajal (Ministerio de Ciencia e Innovación) y el Programa Isidro Parga Pondal (Xunta de Galicia). Este trabajo ha sido financiado por la Xunta de Galicia (INCITE09209101PR, INCITE08PXIB-209007PR, 2008/077 y 2010/78) y la Unión Europea (METACHEM, CP-FP 228762-2).

Bibliografía

1. a) A. P. R. Johnston, C. Cortez, A. S. Angelatos, F. Caruso, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 203–209. b) X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mat.* **2008**, *20*, 3987–4019. c) L. L. del Mercato, P. Rivera-Gil, A. Z. Abbasi, M. Ochs, C. Ganas, I. Zins, C. Sonnichsen, W. J. Parak, *Nanoscale* **2010**, *2*, 458–467.
2. a) D. M. Vriezema, M. Comellas Aragonès, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445–1489. b) K. Renggli, P. Baumann, K. Langowska, O. Onaca, N. Bruns, W. Meier, *Adv. Funct. Mat.* **2011**, *21*, 1241–1259.
3. a) M. Sanlés-Sobrido, M. Pérez-Lorenzo, B. Rodríguez-González, V. Salgueiriño, M. A. Correa-Duarte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 3877–3882. b) B. P. Mason, J. L. Steinbacher, D. T. McQuade, *Molecular Recognition and Polymers* **2008**, 179–206.

4. B. Staedler, A. D. Price, A. N. Zelikin, *Adv. Funct. Mat.* **2011**, *21*, 14–28.
5. L. J. De Cock, S. De Koker, B. G. De Geest, J. Grooten, C. Vervaet, J. P. Remon, G. B. Sukhorukov, M. N. Antipina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6954–6973.
6. C. E. Mora-Huertas, H. Fessia, A. Elaissari, *Int. J. Pharm.* **2010**, *385*, 113–142.
7. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
8. a) X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chem. Comm.* **2007**, 1395–1405.
b) J. F. Quinn, A. P. R. Johnston, G. K. Such, A. N. Zelikin, F. Caruso, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 707–718.
9. G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
10. C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. Van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700.
11. X. Sui, Y. Liu, C. Shao, Y. Liu, C. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 340–344.
12. Y. Xu, B. Zhang, W. H. Fan, D. Wu, Y. H. Sun, *Thin Solid Films* **2003**, *440*, 180–183.
13. H. E. Bergna, W. O. Roberts, Eds. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*; Surfactant Science Series 131; **2006**; p 912.
14. M. Sanlés-Sobrido, W. Exner, L. Rodríguez-Lorenzo, B. Rodríguez-González, M. A. Correa-Duarte, R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2699–2705.
15. Se emplean como soportes esferas de poliestireno de 530 nm (Microparticles GmbH, desviación estándar 0.018).
16. a) Por lo general, en este experimento se utiliza una baja concentración de partículas de PS con el fin de evitar fenómenos de floculación debidos a la presencia de PEs. b) Se recomiendan 5 minutos de sonicación para obtener una buena dispersión de nanopartículas de PS.
17. Se obtiene un mejor resultado cuando el pH de la disolución acuosa de PAH se ajusta a 9–10 mediante la adición de hidróxido amónico. Dado que el polielectrolito PAH es una base ($pK_a = 9-11$ en disolución acuosa) bajo estas condiciones las cadenas de PAH se encuentran totalmente ionizadas.

IX Simposio de Investigadores Jóvenes

IXSÚ

Real Sociedad Española de Química
Sigma-Aldrich

7 a 10 de Noviembre de 2012

Centro Joaquín Roncal

Zaragoza

web: ixsij.unizar.es

Comité organizador:

Dra. Raquel Pérez Herrera (ISQCH, CSIC-UZ)
Dra. Eugenia Marqués-López (ISQCH, CSIC-UZ)
Dr. Pablo J. Sanz Miguel (ISQCH, CSIC-UZ)
Dr. Ignacio Delso Hernández (CEQMA, CSIC-UZ)

Colaboran

 **fundación**
CAI ■ ASC



Universidad
Zaragoza

ISQCH
Instituto de Investigación Química y Aplicaciones



CSIC
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

 **araid**
FUNDACIÓN AGENCIA ARAGONESA
PARA LA INVESTIGACIÓN Y EL DESARROLLO



Patrocinan



SIGMA-ALDRICH



Nuevos pictogramas de productos químicos peligrosos

Fernando Ignacio de Prada-Pérez de Azpeitia

Resumen: Un producto químico peligroso es toda sustancia o mezcla que, por sus características, puede dañar directa o indirectamente a personas, materiales o al medio ambiente. De acuerdo con la nueva normativa de la Unión Europea, la legislación española ha establecido una nueva serie de pictogramas e indicaciones de peligro que deben llevar los envases que contengan sustancias peligrosas. Todos los estudiantes de química de cualquier nivel deberían conocer el significado de los nuevos pictogramas y de las precauciones que deben adoptarse al utilizar las sustancias que los llevan. La mejor forma de conseguir este objetivo es mediante una sesión de laboratorio en la que se muestran los nuevos pictogramas acompañados de sus definiciones, ejemplos y demostraciones.

Palabras clave: Sustancia peligrosa, pictogramas de peligro, clases de peligro, seguridad en el laboratorio.

Abstract: A hazardous chemical product is any substance or mixture which, due to its characteristics, can cause damage to people, materials or the environment, directly or indirectly. According to the new regulation of the European Union, Spanish legislation has established a series of verbal and pictographic warnings which must be posted on packages containing dangerous substances. All chemistry students of any level should know the meaning of the new pictograms and the precautions to be taken when using substances with these warnings. The best way to achieve this is through a laboratory session in which the new pictograms accompanied by their definitions, examples and demonstrations.

Keywords: Dangerous substance, hazard pictograms, hazard classes, lab security.

Introducción

“Todos los ciudadanos deben tener unos conocimientos científicos básicos, por la salud de todos y del medio ambiente”

En el año 1992, la Conferencia de las Naciones Unidas decidió crear la norma técnica GHS¹ (*Globally Harmonized System*) o SGA en castellano (Sistema Globalmente Armonizado). El objetivo era unificar los numerosos sistemas de etiquetado y clasificación de sustancias químicas a nivel mundial para clasificarlas por el peligro que suponen mediante etiquetas y pictogramas de peligro normalizados. De esta forma se pretendía que en todo el mundo se utilizasen los mismos símbolos y criterios, para terminar con la situación que considera la peligrosidad de una misma sustancia de manera diferente en distintos países; por ejemplo, una sustancia podía ser considerada como irritante en Europa y no serlo en Japón o en cualquier otro país extracomunitario.

El GHS fue terminado y publicado diez años después y la Unión Europea lo incorporó al nuevo Reglamento CE n° 1272/2008 (Reglamento CLP) del Parlamento Europeo y

del Consejo del 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento CE n° 1907/2006.²

Como resultado de esto, desde el 1 de diciembre de 2010 (y desde el 1 de junio de 2015 para las mezclas o preparados), las empresas deben clasificar, etiquetar y envasar todos sus productos químicos puros puestos en el mercado con el nuevo sistema de pictogramas, de manera que se utilicen los mismos símbolos en todo el mundo adoptando la norma GHS de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos. Para los productos que están en el mercado desde el 1 de diciembre de 2010, este nuevo formato coexistirá con el anterior hasta el 1 de diciembre de 2012 para las sustancias y hasta el 1 de junio de 2017 para los preparados, entendiéndose por tales a las mezclas compuestas por dos o más sustancias químicas. El objetivo de este nuevo reglamento es mejorar la comunicación de la información relativa a los peligros que representan las sustancias para los trabajadores y consumidores, a través de una clasificación y etiquetado unificado, mundial y armonizado. De esta forma se garantiza un elevado nivel de protección para la salud humana y del medio ambiente.

Para trasponer la directiva europea (Reglamento CLP) a la legislación española el Consejo de Ministros aprobó el Real Decreto 717/2010, de 28 de mayo y el Real Decreto 1436/2010, de 5 de noviembre,³ por los que se modifican diversos reales decretos anteriores sobre clasificación, envasado y etiquetado de productos peligrosos, para su adaptación a la nueva normativa europea.

La ampliación y renovación de los pictogramas sobre sustancias y mezclas peligrosas relegan del etiquetado el tradicional cuadrado de fondo naranja con borde negro y lo sustituye por un rombo con el fondo blanco y el borde rojo lo suficientemente ancho para ser claramente visible. La naturaleza del peligro que representan se divide en tres clases: **Peligro para la salud, peligro físico y peligro para el medio ambiente.**



F. I. Prada-Pérez de Azpeitia

Dpto. Física y Química. IES Las Lagunas.
Gabriel García Márquez, 1. Rivas. Madrid.
C-e: fernando.pradaperez@educa.madrid.org

Recibido: 06/02/2012. Aceptado: 28/04/2012.

Además de revisar los textos, se sustituyen las antiguas frases de riesgo-R (*Risk*) y frases de seguridad-S (*Security*) por las nuevas *Indicaciones de Peligro H (Hazard)*, y *Consejos de Prudencia P (Prudence)*,⁴ respectivamente. Desaparece la indicación que acompañaba al pictograma (E, O, F, T, Xn, Xi, C), ahora se incluye una palabra de advertencia que indica el nivel relativo de gravedad de los peligros para alertar al lector de la existencia de un peligro potencial: “*Peligro*” (*Danger*) para las categorías más graves y “*Atención*” (*Warning*) para las menos graves. De esta manera, se indica a primera vista el nivel de peligro de la sustancia o mezcla etiquetada.

Los nueve nuevos pictogramas no representan exactamente ni a los mismos peligros que los antiguos ni a los mismos productos. A causa de los cambios y las duplicidades que van a verse en los próximos años es importante conocer todas las señales de peligro, tanto nuevas como antiguas (Figura 1), además de sus significados concretos. Información que no se recogerá en los libros de texto hasta que salgan nueva ediciones.

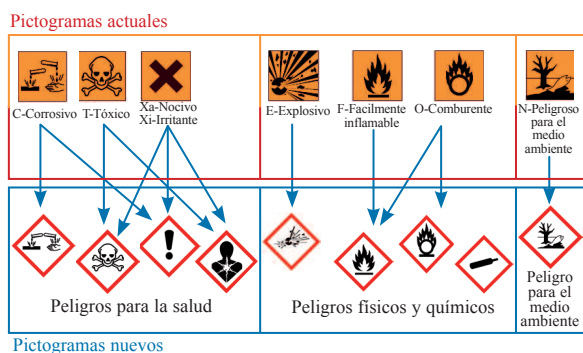


Figura 1. Cuadro de categorías de peligro que relaciona los pictogramas nuevos con los derogados.⁵

Pictogramas de peligro en el laboratorio

La nueva normativa relativa a sustancias químicas peligrosas no solo debe ser conocida por los fabricantes y trabajadores del sector químico, sino que tanto profesores como estudiantes de química de cualquier nivel, desde la enseñanza secundaria obligatoria hasta la universitaria, deberían conocer los nuevos pictogramas asociados a los productos químicos peligrosos, y los efectos sobre la salud y el medio ambiente. La mejor forma de conseguirlo es mediante una sesión de laboratorio en la que se muestren los nuevos pictogramas indicando sus definiciones, propiedades, curiosidades, ejemplos cotidianos y, si es posible, realizando demostraciones experimentales en la que los estudiantes participen activamente para comprobar las características de algunas sustancias químicas, teniendo siempre en cuenta que hacer las cosas con seguridad es la mejor y única forma de trabajar. Esta práctica tendría que ser obligatoria como introducción al trabajo en el laboratorio, junto a las normas de seguridad e higiene, ya que la manipulación de productos químicos exige un conocimiento previo de sus características y, consecuentemente, la adopción de las debidas precauciones.⁶ Una herramienta imprescindible en todo laboratorio es un póster con normas de seguridad que incluya la explicación de los nuevos pictogramas.

Los pictogramas de peligro los podemos encontrar en muchos de los productos habituales en los hogares, no solo en el laboratorio. Según los últimos informes del programa EHLASS⁷ (*European Home and Leisure Accidents Surveillance System*, es español Sistema Europeo de Información sobre Accidentes Domésticos), puesto en marcha en 1975 por la Dirección General de Salud y Protección al Consumidor de la Comisión de la Unión Europea, el interior de hogar es donde se producen mayor número de siniestros, estando causados en su mayoría por la utilización de productos agresivos de limpieza (detergentes, lejías y desinfectantes) e inflamables de droguería (pinturas, lacas y esmaltes).

La inhalación de algunos de estos productos, aún en pequeñas cantidades, afecta a los sistemas respiratorio, nervioso, inmunitario o digestivo. Debido a que no son eliminadas por el organismo, se van acumulando, pudiendo causar problemas de salud y originar graves enfermedades. Por esta razón, en el caso de que se produjese alguna situación de emergencia, como una ingestión accidental, es necesario contactar inmediatamente con el Instituto Nacional de Toxicología (Tel. 915620420) y acudir al servicio de urgencias con la etiqueta y el producto. Con el fin de evitar estas situaciones de riesgo, es absolutamente necesario que todos los ciudadanos y consumidores conozcan los significados de los nuevos pictogramas, sus características y las precauciones que deben adoptarse (Figura 2).

Antes de introducir cada pictograma, es conveniente definir un par de conceptos previos. El primero, **sustancia química peligrosa**: elementos químicos y compuestos que por sus características pueden dañar directa o indirectamente a personas, materiales o al medio ambiente.⁸ De acuerdo con la nueva normativa de la Unión Europea, la legislación española ha establecido una serie de pictogramas e indicaciones de peligro que deben llevar los envases que contengan sustancias peligrosas. El segundo concepto, **pictograma de peligro**: composición gráfica que contiene símbolos y figuras más otros elementos gráficos como un contorno, un motivo o un color de fondo, que transmiten una información específica acerca del tipo de peligro que advierten.⁹ Presentan la ventaja de ser más eficaces para llamar la atención del usuario que las instrucciones escritas y transmitir la información independientemente de su idioma.

A continuación, se resumen las clases de peligro junto a sus pictogramas y códigos, símbolos que pueden descargarse de la página web de la UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*).¹⁰



Figura 2. Divulgación de los pictogramas en una feria de ciencia.

Peligros físicos (GHS02)



Sustancias inflamables que pueden arder fácilmente, incluso por debajo de 0 °C, al contacto con una fuente de ignición (llama, chispa, electricidad estática, etc.), por calor o fricción, al contacto con el aire o agua, o si se liberan gases inflamables. Ejemplos: hidrógeno, etanol, metanol, butano, metano, sodio, acetona, dietil éter, fósforo, etc.

Los estudiantes pueden comprobar cómo artículos tan cotidianos como el “*typex*” o algunos pegamentos lo incluyen en su etiqueta. Son muchos los productos utilizados en los hogares que llevan esta indicación y por tanto deben utilizarse lejos del fuego. Si acercamos una llama a la salida de un aerosol de laca, podemos comprobar cómo se produce una gran llamarada (efecto lanzallamas), causada por hidrocarburos, como butano y propano, que contiene como agentes propulsores.

Incluso objetos tan aparentemente inofensivos como las pelotas de ping-pong, son inflamables porque se siguen fabricando con celuloide, nombre comercial del plástico obtenido a partir de dinitrato de celulosa y alcanfor. Es un material flexible y resistente, pero extremadamente inflamable. Esta propiedad se puede comprobar con seguridad sujetando una pelota de ping-pong, con guantes aislantes y una larga pinza metálica, encima de una cápsula de porcelana. Al calentarla a la llama de un mechero, en pocos segundos, se produce una rápida combustión, acompañada de una gran llama, sin dejar apenas residuos (Figura 3).

Una demostración a realizar por el profesor con una sustancia muy inflamable, el dietil éter, permite comprobar su baja densidad, 0,7 g/mL a 30 °C, elevada volatilidad y alta densidad del vapor, 2,6 veces mayor que la del aire. Para ello se humedece un pequeño algodón en un poco de éter, cerrando rápidamente el frasco de reactivo para evitar fugas, y se sitúa en el extremo superior de un tubo de cristal de aproximadamente 1 m de longitud, colocado con cierta inclinación sobre la superficie de una mesa. A continuación, con un guante de seguridad, se acerca la llama de un mechero al extremo inferior del tubo.¹¹ Debido a la alta densidad de los vapores de éter, estos descienden por el tubo y en contacto con el fuego se produce una llama azulada que asciende rápidamente a lo largo de todo el tubo hasta el extremo superior, extinguiéndose rápidamente al consumirse el oxígeno del interior del tubo, según la reacción:

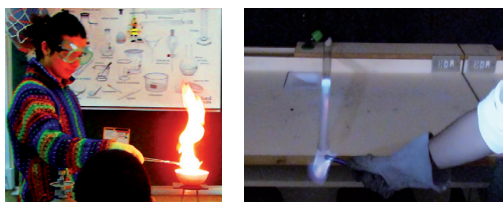
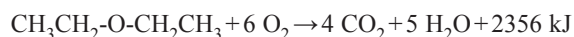


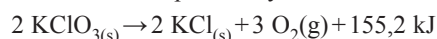
Figura 3. Combustiones controladas de pelota de ping-pong (izqda.) y de dietil éter (dcha.).

Peligros físicos (GHS03)

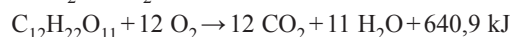


Sustancias comburentes que en contacto con otras sustancias, como las inflamables, producen una reacción fuertemente exotérmica (desprenden mucho calor), por lo que pueden provocar o agravar un incendio o una explosión. Ejemplos: oxígeno, nitrato de potasio, clorato de potasio, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, etc.

El clorato de potasio es un producto muy utilizado en el laboratorio que se descompone con el calor liberando todo el oxígeno que contiene. Al añadir una pizca en un tubo de ensayo, y calentar con un mechero Bunsen, se produce la reacción de descomposición y formación de oxígeno:



Si a continuación añadimos al interior del tubo un poco de carbón vegetal, golosina de azúcar (o papel de celulosa), se produce una enérgica y luminosa combustión causada por la alta concentración de oxígeno, según las reacciones: (Figura 4).



Este efecto se produce porque la concentración de los reactivos es uno de los factores que influye en la velocidad de reacción. Al aumentar la concentración de oxígeno, la combustión se produce vigorosamente, pero si disminuye se dificulta la combustión, fundamento de algunos agentes extintores de fuego.¹²

Un peróxido muy común en el laboratorio y en los botiquines es el agua oxigenada, reactivo que se descompone lentamente en oxígeno y agua. Esta reacción se puede comprobar al añadirla a una herida o a un pequeño trozo de carne. La presencia en la sangre de un biocatalizador (enzima llamada catalasa), aumenta la velocidad de descomposición, observándose un burbujeo causado por el oxígeno, que actúa como desinfectante en heridas.¹³ Un efecto mayor se consigue utilizando agua oxigenada concentrada (33% p/v) y un catalizador como dióxido de manganeso. En este caso, al cabo de unos segundos, el líquido entra en ebullición y se desprende un gran burbujeo de oxígeno, como se puede comprobar por la llama que se origina al acercar la punta de una astilla incandescente.

Tanto los combustibles como los comburentes, son dos de las sustancias necesarias para que se produzca y mantenga el fuego (tetraedro del fuego).¹⁴



Figura 4. Efecto comburente del clorato de potasio con azúcar.

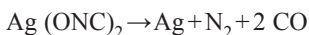
Peligros físicos (GHS01)



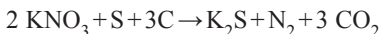
Sustancias explosivas que pueden liberar violenta e instantáneamente una gran cantidad de energía al contacto con una llama, calor, chispa, choques, fricción, etc. Ejemplos: dicromato de amonio, dinamita, (TNT), fulminato de plata, etc. Los aerosoles que contienen lacas y desodorantes, son explosivos por encima de 50 °C.

Las sustancias explosivas se clasifican en explosivos primarios (fulminatos) cuando basta con una chispa, fricción, llama o calentamiento para que aparezca la onda detonante, y explosivos secundarios (nitroglicerina, trinitrotolueno, nitrato de amonio y nitrocelulosa) cuando es necesario hacer pasar una onda de choque, y al calentarlos se descomponen sin llegar a detonar. El fulminato de plata es un explosivo sensible a los golpes y al calor, utilizado como detonador (cebo) para hacer estallar un explosivo de mayor potencia o para comunicar energía a la carga de pólvora contenida en la vaina de los proyectiles.

Se pueden conseguir fácilmente pequeñas cantidades de fulminato en productos catalogados como artículos de broma. En concreto, las cerillas explosivas llevan una pequeña cantidad de fulminato en su cabeza, que después de encenderlas originan una pequeña detonación. Al acercar una llama, libera toda la energía contenida en sus enlaces ($\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$) en forma de pequeña, pero sorprendente, detonación,¹⁵ según la reacción:



Las sustancias como la pólvora o la nitrocelulosa se consideran explosivos de bajo orden, arden con facilidad y se utilizan para propulsión (no detonan), fuegos artificiales y fragmentación de rocas en minería. La pólvora se inflama a unos 300 °C, ardiendo rápidamente y liberando 1360 julios por cada gramo de mezcla,¹⁶ de acuerdo a la reacción:



El efecto trueno de los petardos está causado por la ignición de la mezcla pirotécnica (C, KNO_3 y S) a presión. Si abrimos uno de ellos, encontramos la mezcla de pólvora comprimida entre dos bloques de yeso, a través de uno de los cuales se conecta con la mecha. En estas condiciones, pólvora sin comprimir, al sujetar el petardo abierto con guantes, gafas y pinzas metálicas, y encender la mecha, se comprueba que no se produce la explosión del artículo pirotécnico, sino una pequeña y poco ruidosa llamarada (Figura 5).



Figura 5. Sección interna de petardo (izqda.) y experiencia con petardo abierto en laboratorio (dcha.).

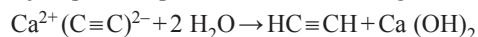
Peligros físicos (GHS04)



Sustancias gaseosas comprimidas, licuadas o disueltas, contenidas a presión de 200 kPa o superior, en un recipiente que pueden explotar con el calor. Los licuados refrigerados pueden producir quemaduras o heridas criogénicas (debidas al frío), al estar a muy baja temperatura. Por ejemplo, botellas que contienen: butano, oxígeno, hidrógeno, acetileno disuelto en acetona, nitrógeno líquido o hielo seco (CO_2 sólido), etc. En la normativa anterior no existía un símbolo para este tipo de sustancias, tan solo una frase de peligro.

Las botellas que contienen gas acetileno incorporan este pictograma. El acetileno o etino es un compuesto molecular, el primer compuesto de la serie de los alquinos y el único importante desde el punto de vista industrial. La luminosa llama de oxígeno y acetileno alcanza la temperatura más elevada de todos los combustibles, más de 3100 °C, por esta característica el soplete de oxiacetileno se usa para cortar o soldar vigas de acero y para *reventar* cajas de seguridad. Cuando se calienta o comprime, puede originarse una rápida oxidación, en la que se forman compuestos gaseosos que ocupan un volumen mayor al inicial, y como consecuencia generan una explosión.

En el laboratorio se puede obtener con seguridad acetileno a partir de una pequeña piedra de carburo de calcio de las utilizadas por los espeleólogos en sus lámparas para iluminarse en el interior de las cuevas. Para ello se añade agua a un matraz Erlenmeyer de 50 mL y se ajusta a la boca del matraz un pequeño globo que contiene la piedra de carburo de calcio en su interior. Al dejar caer la piedra de carburo dentro del agua, se produce un burbujeo que acompaña a la formación del gas acetileno:



Una vez que ha cesado el desprendimiento de gas, se estrangula el globo y se le hace un nudo. Para comprobar que puede llegar a explotar por efecto del calor, se sujeta el globo mediante unas largas pinzas metálicas, utilizando guantes y gafas de seguridad, y se aproxima a la llama de un mechero Bunsen. En pocos segundos tiene lugar la pequeña explosión, formándose partículas de hollín que flotan en el aire como residuo¹⁷ (Figura 6), según la reacción:

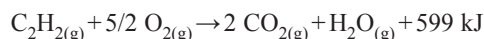


Figura 6. Obtención del acetileno en globo (izqda.) y posterior explosión del gas a presión contenido en el interior del globo (dcha.).

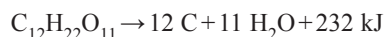
Peligros para la salud (GHS05)



Sustancias corrosivas que pueden atacar o destruir metales y causar daños irreversibles a la piel, ojos u otros tejidos vivos, en caso de contacto o proyección. Ejemplos: ácido sulfúrico $\geq 15\%$, hidróxido de sodio $\geq 2\%$, ácido clorhídrico $\geq 25\%$, amoníaco $\geq 20\%$, ácido nítrico $\geq 5\%$, etc.

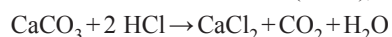
Muchos productos utilizados para limpiar desagües y desatascar tuberías contienen hidróxido de sodio (sosa cáustica). Gracias a su poder corrosivo, descomponen los residuos orgánicos que forman el atasco, sin afectar a las tuberías, dejando correr nuevamente el agua. Hay que tener precaución con su uso, ya que provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares (H314) al igual que el ácido sulfúrico concentrado.¹⁸

Una espectacular y sencilla demostración es la deshidratación del azúcar (sacarosa) con ácido sulfúrico. En un lugar ventilado o en campana de seguridad, se añade el contenido de un sobre de azúcar en un vaso de precipitados de 50 mL, humedeciéndola con un poco de agua, y se añade el ácido concentrado. El ácido sulfúrico extrae el agua del hidrato de carbono en una reacción fuertemente exotérmica, desprendiéndose calor, vapor de agua y óxidos de carbono y azufre. El azúcar blanco se carboniza formando una masa negra y esponjosa que asciende sobre el recipiente.¹⁹ (Figura 7) La reacción es:



Semejante efecto se produce también al dejar caer unas gotas de este ácido sobre una hoja de papel. Al cabo de unos minutos, se origina la corrosión y carbonización de la celulosa apareciendo manchas negras y perforaciones.

Otro ácido de uso frecuente en los laboratorios es el ácido clorhídrico concentrado (35-37%), también presente en los hogares, a más baja concentración, formado parte de productos (*Salfumán o Agua fuerte*) utilizados para limpiar y desincrustar residuos de carbonato de calcio (caliza), según la reacción:



Esta reacción es utilizada en geología para identificar carbonatos, por la efervescencia causada por el dióxido de carbono. Este ácido, además del código H314, dado su fuerte carácter fumante (emite vapores visibles), incorpora el código H335 (Irrita las vías respiratorias).



Figura 7. Deshidratación del azúcar por efecto del ácido sulfúrico.

Peligros para la salud (GHS07)



Sustancias nocivas que en contacto con la piel o por inhalación, producen efectos perjudiciales para la salud en dosis altas, como irritación cutánea, ocular o de las vías respiratorias. Esta indicación sustituye a la antigua cruz de San Andrés. Algunos ejemplos son: amoníaco, lejía (disolución acuosa de hipoclorito de sodio), yodo, acetona, etilenglicol, ácido cítrico, azufre, etc.

Productos de limpieza frecuentes en los hogares y desinfectantes del agua de las piscinas, pueden contener algunas de estas sustancias químicas potencialmente peligrosas. El amoníaco concentrado (30%), además de corrosivo, provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves (H314) y es muy tóxico para los organismos acuáticos (H400). Tanto el amoníaco como la lejía, se detectan fácilmente por su olor desagradable, a diferencia de otros productos, que aunque no huelan ni produzcan irritación, pueden ser más peligrosos porque no los percibimos ni tomamos medidas preventivas.

Son frecuentes las intoxicaciones por inhalación de los vapores liberados por la mezcla con otros productos de limpieza, tales como amoníaco o productos ácidos, como vinagre o sulfamán. La mezcla de lejía con sustancias ácidas, debido a una reducción del pH de la solución, libera cloro gaseoso, que en contacto con el agua contenida en los tejidos forma ácido clorhídrico y ácido hipocloroso. Por otro lado, la mezcla de lejía con amoníaco produce gases de monocloraminas (NH_2Cl) y dicloroamina ($NHCl_2$) que, en contacto con las membranas mucosas originan ácido hipocloroso y oxígeno “naciente”, responsables de las lesiones oculares que se acompañan de síntomas como tos, náuseas, vómitos, disnea e insuficiencia respiratoria.²⁰

Un producto utilizado como desinfectante durante generaciones, ha sido la tintura de yodo, que contiene yodo disuelto en etanol en baja concentración (2-5%). Sin embargo, el yodo puro es un halógeno sólido a temperatura ambiente, nocivo en contacto con la piel (H312) y muy tóxico para organismos acuáticos (H400), que sublima formando vapores de color violeta nocivos en caso de inhalación (H332).

Los productos anticongelantes de vehículos que contienen etilenglicol (1,2-etanodiol) incluyen, además de este pictograma, la palabra de advertencia “Atención” y la frase H303 que indica el peligro en caso de ingestión. El etilenglicol es un líquido transparente, incoloro e inodoro. Quienes la ingieren accidentalmente, la absorben rápidamente por el tracto digestivo, transformándose en ácido oxálico que puede causar daños renales y hepáticos e incluso ser letal.

Sustancias aparentemente inocuas utilizadas en la industria alimentaria, como el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), incorporan este pictograma porque puede provocar irritación ocular grave (H311). De forma semejante, el azufre lo debe llevar en su etiqueta porque puede provocar irritación cutánea (H315).

Peligros para la salud (GHS08)



Sustancias que pueden; originar efectos cancerígenos y/o mutágenos (modifican el ADN de las células) y dañar a la persona expuesta o a su descendencia; ser tóxicos para la reproducción y causar efectos nefastos en las funciones sexuales, perjudicar la fertilidad, provocar la muerte del feto o producir malformaciones; modificar el funcionamiento de determinados órganos; entrañar graves efectos sobre los pulmones; provocar síntomas de alergia, asma o dificultad respiratoria en caso de inhalación. Algunos ejemplos son: metanol, ácido bórico, queroseno, benceno, dicromato de potasio, etc.

El metanol, alcohol metílico o alcohol de madera, es un disolvente industrial y se emplea como combustible (H225-Vapores muy inflamables), anticongelante, disolventes de tintas, limpiadores, adhesivos, etc. Es también el responsable de la intoxicación y muerte de muchas personas en todas partes del mundo por su presencia en bebidas alcohólicas adulteradas ilegales (Tóxico en caso de ingestión H301, contacto con la piel H311, y por inhalación H331). Cuando se ingiere es catalizado por una enzima (ADH) oxidándolo a formaldehído y ácido fórmico, que afecta a la retina y puede causar ceguera (toxicidad organoespecífica).

La etiqueta del ácido bórico (H_3BO_3) incluye además la palabra de advertencia "Peligro" acompañada del código H360 (Puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto). Es un compuesto que se presenta como cristales incoloros o en polvo blanco, inodoro y soluble en agua. Utilizado como antiséptico y conocido por haberse utilizado en la conservación de alimentos, como el marisco, en la actualidad este uso es ilegal.

El queroseno es un líquido insoluble en agua, transparente y ligeramente amarillento procedente de la destilación del petróleo. Se utiliza como combustible de mecheros y de calefacción doméstica. Esta sustancia puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias (H304), puede provocar daños en órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas (H373) y se sospecha que puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto (H361). Debido a que emite vapores extremadamente inflamables, la etiqueta debe incorporar el código H224 junto al pictograma de inflamable.

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) es un sólido cristalino naranja-rojizo utilizado como reactivo analítico, en la producción de productos pirotécnicos, cerillas de seguridad, colorantes, etc. Debido a la variedad de peligros que presenta, su etiqueta debe incluir cinco pictogramas (GHS08, GHS03, GHS05, GHS06 y GHS09) al igual que el dicromato de amonio ($(NH_4)_2Cr_2O_7$, reactivo conocido por la clásica demostración de su descomposición espontánea a altas temperaturas (efecto volcán) originando óxido de cromo (III), nitrógeno y agua, razón por la que debe realizarse siguiendo adecuadas normas de seguridad.

Peligros para la salud (GHS06)



Sustancias tóxicas que por inhalación, ingestión o en contacto con la piel (absorción cutánea), aún en pequeñas dosis, pueden producir daños muy graves para la salud e incluso causar la muerte. Algunos ejemplos de este tipo son: óxido de arsénico (III), nicotina, fósforo blanco, mercurio, etc.

En la práctica, cualquier sustancia química puede ser tóxica si nos exponemos en la forma y dosis suficiente, ya que el grado de intoxicación depende de la cantidad de sustancia tóxica presente en el organismo. Como Paracelso indicó en el siglo XVI "Todas las sustancias son tóxicas y ninguna sustancia es tóxica. La dosis determina la toxicidad". Por ello, no debe sorprender que una sustancia como el cloruro de potasio, tan esencial para los seres vivos y que se encuentra en las tiendas de productos dietéticos al alcance de todos como sustituto de la sal común, pueda ser letal si se inyecta al organismo. Cuando hay demasiado potasio fuera de las células nerviosas, al que hay dentro le resulta imposible salir (se interrumpe la bomba sodio-potasio) impidiendo el impulso nervioso que debería transmitirse y produciendo un paro cardíaco.²² La inyección letal de cloruro de potasio se utiliza en medicina para provocar la eutanasia de animales y en algunos Estados para ejecutar la pena capital. Esta sustancia química mata, pero, a diferencia de la silla eléctrica o la cámara de gas de ácido cianhídrico, no daña los órganos, pudiendo ser donados y trasplantados.

A lo largo de la historia, muchas sustancias tóxicas se han empleado para envenenar. Sin duda, la más utilizada desde la antigüedad (Agridina, madre de Nerón, lo mando utilizar en el s. I a.C para envenenar a Claudio) ha sido el arsénico, en forma de As_2O_3 , por ser una sustancia inodora e insípida, lo que propicia que pueda ser mezclada fácilmente con alimentos y bebidas sin levantar sospechas. Al ser absorbida por vía digestiva, afecta a diferentes órganos sin aparente relación por lo que es difícil su detección. El envenenamiento puede producirse por una única dosis alta (120 mg) o también por acumulación progresiva de pequeñas pero continuadas dosis. Al penetrar en las células, se combina con enzimas que contienen azufre, provocando alteraciones en el metabolismo celular.

La nicotina ($C_{10}H_{14}N_2$), es un alcaloide procedente de la planta del tabaco (*Nicotiana tabacum*), utilizado como insecticida y que en bajas dosis relaja emocionalmente, reduciendo la ansiedad y el estrés. Su principal efecto es aumentar la secreción del neurotransmisor conocido como dopamina, 4-(2-aminoetil) benceno-1,2-diol, que se encuentra muy relacionada con los mecanismos de recompensa en el cerebro.²¹ Sus relajantes efectos se obtienen al inhalar el humo del tabaco. Una vez que pasa a la sangre a través de los pulmones, se distribuye rápidamente por todo el organismo hasta llegar al cerebro. Por ley, las cajetillas de tabaco deben incluir mensajes de peligro, como: "Fumar provoca cáncer de pulmón".

Peligro para el medio ambiente (GHS09)



Sustancias que provocan efectos nefastos para los organismos del medio acuático (peces, crustáceos, algas, plantas acuáticas, etc.) o perjudican la capa de ozono. Ejemplos: mercurio, dicromato de amonio, sulfato de cobre (II), yodo, ácido cianhídrico, benceno, ciclohexano, éter de petróleo, etc.

El mercurio, debido a su alta densidad y elevado coeficiente de dilatación térmica, se ha utilizado hasta hace poco para fabricar barómetros y termómetros. La fuente más importante de contaminación con mercurio son las emisiones al aire, pero también se producen emisiones que van directamente al agua y a la tierra. Una vez depositado, el mercurio puede transformarse por metabolismo microbiano en metilmercurio, que tiene la capacidad de acumularse en organismos y concentrarse en las cadenas alimentarias. Se encuentra especialmente en las grandes especies acuáticas, situadas en lo alto de la cadena trófica, que acumulan en sus tejidos grasos el metilmercurio²³ que absorben de sus presas (H410-Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos). El mercurio puede ser ingerido posteriormente por las personas y provocar alteraciones graves en el desarrollo neuronal del feto y de los niños (H360-Puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto). Como consecuencia, la AESAN (Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición) recomienda que embarazadas y menores de 3 años no consuman nada de pez espada, tiburón o atún rojo (las especies que acumulan mayor cantidad de este metal), y que los niños de 3 a 12 años, no superen los 50 g a la semana.²⁴ Tanto el mercurio como sus compuestos (óxidos y sales), deben adjuntar el pictograma GHS09, junto a las indicaciones de peligro GHS06 y GHS08, porque es un peligroso metal que emite vapores venenosos acumulativos (H330-Mortal en caso de inhalación).

Otra sustancia también muy tóxica para el medio ambiente con efectos nocivos duraderos (H410) y muy peligrosa para la salud, es el ácido cianhídrico (HCN). Muy conocido por su utilización en las cámaras de gas, su toxicidad se debe, entre otros efectos, a que el radical cianuro se une a un átomo de hierro de la enzima respiratoria, la citocromo oxidasa, impidiendo que el oxígeno de la respiración se una al hierro y realice la respiración celular. Las cápsulas de cianuro de sodio fueron utilizadas durante la II Guerra Mundial por Hitler y sus lugartenientes para ingerirlas en caso de caer prisioneros. El cianuro de sodio al contacto con el ácido clorhídrico del jugo gástrico se transforma en ácido cianhídrico, sustancia muy tóxica, dado que bastan 0,01 g para matar a una persona en 30 segundos.

Las mayores catástrofes ecológicas en el medio marino han sido originadas por vertidos de productos destilados del petróleo (*marea negra*) procedentes de petroleros accidentados, como el *Erika* en las costas de Bretaña (1999) y el *Prestige* en las de Galicia (2002).

Conclusiones

“Seguridad es felicidad”
(Proverbio Chino).

El estudiante bien informado en materia de seguridad sobre productos químicos peligrosos extremará sus precauciones y contribuirá a evitar situaciones de riesgo, tanto en el ámbito del laboratorio como en el doméstico. Para ello, se destaca la conveniencia de difundir la nueva normativa en todos los centros de enseñanza, así como en eventos divulgativos de carácter científico abierto a todos los ciudadanos.

Bibliografía

1. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) United Nations. New York and Geneva, **2011**.
2. Diario Oficial de la Unión Europea, 31 de diciembre de **2008**, Reglamento (CE) nº 1272/2008. L 353.
3. Boletín Oficial del Estado nº 271, 9 de noviembre de **2010**, Real Decreto 1436/2010.
4. http://www.spri.upv.es/D7_2_b.htm, visitada el 23/09/2012.
5. *Nuevos Pictogramas de Peligro*, Confederaciones de Consumidores y Usuarios HISPACOOOP y CECU, **2010**.
6. M. Álvarez, C. Gil, *Técnicas Básicas de Laboratorio de Química*. Ed. Akal, Madrid, **1993**, pp. 9–15.
7. Informe Anual EHLASS. Instituto Nacional de Consumo, **1999**.
8. V. López, *Técnicas de Laboratorio*, Edunsa, Barcelona, **1991**, pp. 183–186.
9. *Pictogramas. Conoce su significado*, HISPACOOOP y CECU, **2010**.
10. www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/pictograms, visitada el 23/09/2012.
11. L. Ford, *Chemical Magic*, Dover Publications, New York, **1993**, pp. 52–53.
12. F. Prada, *An. Quím.* **2009**, 105 (3), 213–220.
13. H. V. Roesky, K. Möckel, *Chemical Curiosities*, Ed. VCH. Germany, **1996**, pp. 82–85.
14. F. Prada, *An. Quím.* **2006**, 102 (2), 54–59.
15. R. Chang, *Química*. 6º Edición, McGraw-Hill, México, **1999**, p. 820.
16. I. Martínez, *Termodinámica Básica y Aplicada*, Editorial Dossat **1992**, 358.
17. F. Prada, *An. Quím* **2004**, 100 (1), 44–49.
18. Panreac, *Catálogo General de Reactivos para Análisis*, **2011/2013**.
19. T. Lister, *Experimentos de Química Clásica*. Editorial Síntesis, Madrid, **2002**, pp. 209–211.
20. E. Mencías, L. Mayero, *Manual de Toxicología Básica*, Editorial Diaz de Santos, Madrid, **2000**, pp. 494–495.
21. P. Atkins, *Las Moléculas de Atkins*, Ed. Akal, Barcelona **2007**, pp. 194–196.
22. J. Emsley, *Moléculas en una Exposición*, Ediciones Península, Barcelona, **1998**, pp. 125–127.
23. T. Gray, *Los Elementos*, Larousse Editorial **2011**, pp. 184–185.
24. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, *Evaluación Mundial sobre el Mercurio*. PNUMA Productos Químicos, Ginebra, **2005**.

La química, protagonista en las Islas Baleares durante el año 2011

Enrique Gómez, Juan Frau, Josefa Donoso

Resumen: 2011, el Año Internacional de la Química (AIQ) ha supuesto una oportunidad para las instituciones educativas y profesionales de la Comunidad Autónoma de las Islas Baleares para resaltar los logros de la química y celebrar sus contribuciones al bienestar de la sociedad. Durante este año, el Colegio Oficial de Químicos, la Asociación de Químicos y la Universidad de las Islas Baleares han trabajado conjuntamente para promocionar la química en la sociedad de las Islas Baleares. Este artículo resume las diversas actividades educativas, profesionales y de promoción de la química que ha organizado el comité colegiado y que han hecho a la química protagonista durante este AIQ.

Palabras clave: Año Internacional de la Química, actividades de divulgación de la química

Abstract: 2011, International Year of Chemistry (IYC) has been an opportunity for the educational and professional institutions in the Balearic Islands to highlight the achievements of chemistry and to celebrate its contributions to the well-being of humankind. During this year, *the Colegio Oficial de Químicos*, the *Asociación de Químicos* and the University of the Balearic Islands worked together to promote chemistry among the Balearic Island society. This paper summarizes the promotional, educational and professional activities carried out by the committee, which makes chemistry protagonist during this IYC.

Keywords: International Year of Chemistry, chemistry outreach activities.

Introducción

La química ha realizado desde la antigüedad enormes aportaciones al progreso y al bienestar social de la humanidad; sin embargo la apreciación social de la química, sobre todo durante las últimas décadas del siglo XX, ha sido bastante pobre y no se corresponde en absoluto con sus importantes contribuciones a la adquisición de nuestra actual calidad de vida.

Entre los diversos factores que han contribuido a la génesis de este estado de opinión se encuentra el sensacionalismo de determinados medios de comunicación no especializados a la hora de informar sobre las vicisitudes y/o accidentes de las industrias químicas. En ocasiones se atribuyen estos perjuicios a los “productos químicos” y a la ciencia química como tal y no a la mala praxis empresarial, a la falta de legislación o al incumplimiento de la existente.

Los esfuerzos de diversas entidades científicas para divulgar los logros y los beneficios sociales propiciados por la química, no han logrado trascender al público no especialista. Aún en la actualidad, la población no relaciona a la química con la revolución que las nuevas moléculas y materiales han supuesto en el mundo de las telecomunicaciones, los transpor-

tes, la medicina, la alimentación, sanidad, etc. En estos últimos años la preocupación por la divulgación es una constante. Las secciones de ciencia de las publicaciones periódicas de información general son cada vez más especializadas y el desarrollo de las nuevas tecnologías de la información están propiciando la aparición de nuevos foros realizan una magnífica labor divulgadora de los avances de la química.¹

Conscientes del problema señalado, la Asamblea General de las Naciones Unidas, en la reunión de Diciembre de 2008, decidió proclamar 2011 como Año Internacional de la Química (AIQ) para conseguir concienciar al público sobre las contribuciones de esta ciencia al bienestar de la humanidad.²

El proyecto Año Internacional de la Química 2011 en las Islas Baleares

En la Comunidad Autónoma de las Islas Baleares (CAIB) esta falta de apreciación es una realidad incuestionable. La licenciatura de química fue una de las primeras titulaciones en implantarse en la UIB y, sin embargo, la actitud de la sociedad balear hacia las aportaciones socioeconómicas de la Química ha sido de absoluta indiferencia; la cual procede, en el mejor de los casos, del desconocimiento de lo que es la química y del trabajo de sus profesionales y que ha llegado a concretarse en situaciones tan absurdas como la exclusión de los licenciados en Química del acceso a un puesto de Técnico Superior en Medioambiente en el Ayuntamiento de Palma mediante concurso oposición, mientras que los licenciados en Biología, Bioquímica, Ciencias Ambientales, Ciencias del Mar, Ciencias Geológicas, Físicas y Geografía podían acceder al concurso sin requisitos previos.³

Aprovechando la declaración del AIQ y con el fin de contribuir a la consecución de sus objetivos en el ámbito de la CAIB, el *Departament de Química de la Universitat de les Illes Balears* (DQU), el *Col·legi Oficial de Químics de les Illes Balears* (COQIB) y la *Associació de Químics de les Illes Balears* (AQIB) constituyeron una plataforma de acción



E. Gómez



J. Frau



J. Donoso

Departamento de Química.
Universitat de les Illes Balears. Palma.
C-e: josefa.donoso@uib.es

Recibido: 12/07/2012. Aceptado: 27/08/2012.

formada por un amplio grupo de profesionales, de profesores y de estudiantes de postgrado de química y cuyas actividades estuvieron coordinadas por el Comité Organizador. La plataforma contó con el apoyo inestimable del Comité de Honor, integrado por el *President del Govern de les Illes Balears*, la Rectora de la UIB, la *President del Consell de Mallorca*, diversos *consellers del Govern de les Illes Balears (d'Innovació, Interior i Justícia, d'Educació i Cultura, de Salut i Consum, de Medi Ambient i Mobilitat)** y el *Batle de Palma*.

El Comité Organizador presentó las actividades del AIQ en Noviembre de 2010, en el Teatro Municipal de Palma, en el acto conmemorativo del Día de la Química, donde el Dr. Carlos Negro, Presidente del Foro Química y Sociedad, explicó en su charla sobre “Química y Sociedad 2011”, el significado y los objetivos del AIQ.

Las actividades que se han desarrollado en Baleares en este AIQ 2011 se pueden seguir a través de página web *Any Internacional de la Química 2011. Illes Balears* (<http://www.quimica2011.uib.es/es/>). Todas las actividades han tenido el mismo lema de la declaración de la ONU “Química: nuestra vida, nuestro futuro”. Algunas de estas actividades se han presentado con un carácter más bien publicitario y propagandístico, otras con un carácter profundamente divulgativo y, en cambio, en otras ha prevalecido un carácter más relacionado con la profesión de químico.

Entre las primeras, además de las diversas entrevistas y reportajes en los medios locales de comunicación, radio, televisión y prensa escrita, hay tres actividades que merece la pena destacar por su repercusión social y mediática:

- La exposición de una pancarta publicitaria en el edificio “Sa Riera” de la UIB, situado en el centro de Palma y que ha mantenido presente el AIQ durante todo el 2011 (Figura 1).
- El concurso de fotografía “Fotoquímica” con un gran éxito de participación de estudiantes de secundaria, grado y postgrado. Las doce mejores fotografías ganadoras ilustraron el calendario conmemorativo del 2011.
- La exposición en el vestíbulo de la Estación Intermodal de Palma de una macroescultura de la estructura del diamante, “pura química, tan apreciado por su simetría y belleza, todo un símbolo de lo que la química tendría que significar para nuestra vida”, realizada por el artista balear Pep Fluxà. Actualmente la escultura está expuesta de forma permanente en el hall del edificio Mateu Orfila de la Facultat de Ciències en el campus de la UIB. (Figura 2).

Estas actividades han ayudado a hacer visible la química en los medios de comunicación y en espacios donde, tradicionalmente, no se le ha prestado mucha atención.

Otras actividades, en forma de conferencias y exposiciones han contribuido a acercar a la sociedad balear los avances y los beneficios sociales de la química. En el Club Diario de Mallorca se impartieron diversas conferencias para un público no especialista. Los conferenciantes y los títulos de sus charlas se indican a continuación: Dra. Maria Vallet (*La química en la reparación del cuerpo humano: del hombre biónico a la nanomedicina*)⁴, Dr. Luis Oro (*Química y desarrollo sostenible*)⁵, Dr. Rafel Moliner (*Contribuciones de la*

química al desarrollo de un escenario de energía sostenible)⁶ y Dr. Bernardo Herradón (*La química por un medio ambiente más limpio*)⁷. Todas las conferencias contaron con una magnífica cobertura informativa. En el Centro Cultural de Sa Nostra y dentro de las actividades de la Semana de la Ciencia 2011, el Dr. Manuel Toharia, director científico de la Ciudad de las Artes y las Ciencias de Valencia, disertó sobre “*La química o la vida*”.⁸ Coincidiendo con la Semana de la Ciencia, la sede del CaixaFòrum Palma acogió la exposición del CSIC, comisariada por el Dr. Bernardo Herradón, “*Entre moléculas. Año Internacional de la Química, 2011*” con una importante asistencia de público, principalmente de alumnado de secundaria.



Figura 1. Pancarta del AIQ en la fachada del Edificio de la Riera en el centro de Palma. Mallorca.



Figura 2. Estructura del diamante de Pep Fluxà. Estación Intermodal de Palma. Mallorca.

* Actuales consellerías d'Educació, Cultura i Universitats, de Salut Família i Benestar Social, d'Agricultura, Medi Ambient i Terriori, respectivamente.



Figura 3. Alumnos y profesores en la inauguración de “*La Taula Periòdica entre tots*” el 15 de Noviembre, Día de la Química.

Uno de los tres objetivos centrales de la declaración del AIQ es fomentar el interés de los jóvenes por la química. Persiguiendo este objetivo, el Comité Organizador buscó la complicidad del profesorado de educación secundaria de les Illes Balears para la construcción de una Tabla Periódica de los Elementos de grandes dimensiones que, está permanentemente instalada en el edificio de la Facultad de Ciencias de la UIB (Figura 3). Al proyecto se unieron más de 30 centros de las Pitiusas, Menorca y Mallorca y ha sido una magnífica experiencia de colaboración educativa entre los diferentes centros.

La *Fira de la Ciència*⁹ (Figura 4), actividad participativa de divulgación de la ciencia que el *Govern de les Illes Balears*, a través de su *Conselleria d'Educació Cultural i Universitats*, organiza cada año, tuvo su sede en Ibiza en su edición de 2011 bajo el lema “*La Química i els boscos*”. En esta tradicional feria, participan asociaciones y fundaciones científicas, clusters de empresas tecnológicas, institutos y colegios de enseñanza pública y privada y la UIB, a través de sus departamentos e institutos de investigación. Más de 80 expositores que presentan una gran número de demostraciones científicas y actividades participativas con el fin de promover el interés por la ciencia entre el público en general, pero con especial énfasis en la población juvenil e infantil. El entusiasmo de los jóvenes visitantes para realizar los experimentos que se le proponen es siempre enorme. En esta ocasión pudieron construir modelos físicos de moléculas, recrystalizar diversos compuestos químicos, separar compuestos por cromatografía en columna, preparar emulsiones para su uso en alimentación, utilizar los métodos que usan muchos cocineros de prestigio para elaborar sus recetas y un largo etcétera de actividades formativas y sobre todo divertidas.

Por iniciativa de *l'Associació de Joves Investigadors de les Illes Balears*, en 2011 Palma se une por primera vez a otras ciudades españolas para celebrar “*La Nit de la Recerca*” o la Noche de los Investigadores, de larga tradición en otras ciudades europeas.¹⁰ Palma celebró la noche del 23 de septiembre una divertida y educativa “*Revetlla amb molta Química*”.

En otro orden de cosas, este AIQ vio el primer encuentro entre las empresas y los profesionales de balears del sector químico y afines y los estudiantes, profesores e investigadores del ámbito de la química de la UIB. El 3 de Octubre, el *Parc*



Figura 4. Fira de la Ciència 2011 en Ibiza. Experimentando en el taller del Departamento de Química de la UIB.



Figura 5. Inicio de la sesión de mañana del I FòRUMQUIM-IB, inaugurado por el *Conseller d'Educació Cultural i Universitats del Govern de les Illes Balears*, Sr. Rafael Bosch y la Rectora de la UIB, Montserrat Casas.

Bit de Mallorca acogió el I-FòRUMQUIM-IB (Figura 5), una jornada en la que los más de 150 participantes de diversos ámbitos pudieron debatir sobre las aportaciones de la química a la sociedad balear, el futuro del sector, los requerimientos de las empresas hacia sus profesionales, la generación de nuevas empresas en el sector, etc. En la conferencia de apertura de la jornada, el Dr. Antonio Parente, presidente del CatalunyaBIO, la asociación catalana de empresas biotecnológicas, expuso lo que significa una empresa de base tecnológica, la importancia de la formación y la iniciativa de sus profesionales y la necesidad de este tipo de empresas para una sociedad moderna y avanzada. La opinión de los participantes sobre la utilidad de este tipo de actuaciones resultó ser muy positiva y la conclusión general es la necesidad de celebración de encuentros bianuales de este estilo que sirvan para dinamizar la sinergia entre empresas, profesionales y universidad.

Algunas otras actividades en forma de mesas redondas, como la realizada sobre “*Mujeres y Ciencia*”, también en el Club Diario de Mallorca en colaboración con la Asociación de Mujeres Investigadoras y Tecnólogas (AMIT) para conmemorar también el centenario del Premio Nobel de Química a Marie Curie. Por otro lado, las conferencias dentro de los

ciclos “*Ciència i Societat*”, de la Facultad de Ciencias, y “*La nostra ciència de cada dia*”, del *Servei d'Activitats Culturals (SAC)* de la UIB, también contribuyeron a resaltar el papel social de las mujeres científicas, de la ciencia en general y de la química en particular.

En definitiva, durante el año 2011 la química, sus logros, sus ventajas y sus inconvenientes han estado presentes en los medios de comunicación y en las Islas Baleares. Estamos profundamente convencidos de que las actividades realizadas durante este año han acercado esta ciencia a la sociedad que ahora tiene una visión menos distorsionada de lo que es la química. Quizá sirva como prueba de esta afirmación el aumento en más de un 40% del alumnado matriculado en la titulación del Grado de Química en la UIB. En cualquier caso, la tarea de la divulgación científica es un trabajo obligado si se quiere que la sociedad tenga una visión acertada y real de la ciencia y la tecnología química.

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin la financiación de diversas instituciones públicas y privadas: *Conselleria d'Educació Cultura i Universitats del Govern de les Illes Balears* (AAEE0078/09; AAEE0185/09; 023FC2011); la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FCT-11-2612); *Universitat de les Illes Balears*; la Obra Social *Sa Nostra Caixa de Balears*; la empresa TIRME S.A.; la Obra Social de la Caixa (Caixa Fòrum Palma). Agradecer también el trabajo entusiasta de profesores del DQU de la UIB (Joan Jesús Fiol, Ángel García-Raso, Ángel Terrón, Miquel Barceló, Carmen Rotger, Bartomeu Vilanova, Catalina Genestar) y de los alumnos Marta Torres y Carlos Palomino, que se han encargado puntualmente de mantener la página web y de diseñar y editar los elementos publicitarios y a Eva Tur que coordinó todas las actividades de Ibiza. Nuestro más sincero

agradecimiento a Andreu Garau, Director General de Emaya; a Francisco Iniesta, Director de Operaciones de Cemex España en Baleares; a Joan Matas, Gerente del Cluster Químico de Baleares y a Joan Mateu, Relaciones Institucionales y Comunicación de Tirme S.A, por su apoyo y colaboración desinteresada. Nuestro agradecimiento también a todos los profesionales que participaron en los foros de debate y mesas redondas: Joan Perelló (Sanifit), María Teresa Oms (Gemax Estudios Ambientales S.L.), María Marroig (*Institut Bioteològic de les Illes Balears*), Laura García (Policlínica Miramar), Olga Uría (*Servei de Recerca i Desenvolupament Tecnològic del Govern de les Illes Balears*), Fernando Barreda (FUEIB), Francesca Campabadal, (CSIC) Bàrbara Terrasa (*Servei de Recerca i Desenvolupament Tecnològic del Govern de les Illes Balears*), Núria Marbà (IMEDEA).

Bibliografía

1. Foro Química y Sociedad: <http://www.quimicaysociedad.org/>, visitada el 02/09/2012; Los avances de la química (CSIC): <http://www.losavancesdelaquimica.com/>, visitada el 02/09/2012.
2. <http://www.chemistry2011.org/>, visitada el 02/09/2012.
3. Resolución 22278 del regidor del área delegada de Función Pública, Desconcentración Territorial y Población de 30 de Diciembre de 2008 por la que se convoca oposición para cubrir 3 plazas de Técnico Superior en Medio Ambiente. BOIB de 20-01-2009. Pag. 157
4. <http://bit.ly/f9bNtE>, visitada el 02/09/2012.
5. <http://bit.ly/NKt3yX>, visitada el 02/09/2012.
6. <http://bit.ly/PBGRxi>, visitada el 02/09/2012.
7. <http://bit.ly/RBfUt4>, visitada el 02/09/2012.
8. <http://bit.ly/QdFDL6>, visitada el 02/09/2012.
9. <http://fira2011.balearsfaciencia.org/>, visitada el 02/09/2012.
10. <http://ec.europa.eu/research/researchersnight/>, visitada el 02/09/2012.

Un año del CSIC entre moléculas

Laura Ferrando, Laura Llera, Pilar Tigeras

Resumen: El Consejo Superior de Investigaciones Científicas se implicó de forma decidida en el Año Internacional de la Química, al que ha contribuido con un programa de actividades de fomento de la cultura científica. El programa se vertebró en torno al portal web de referencia nacional www.quimica2011.es (con más de 95000 visitas en 2011), una exposición itinerante y descargable y sus unidades didácticas (ambos materiales descargados más de 5000 veces durante 2011). Lejos de quedarse en una iniciativa puntual, estos recursos siguen estando disponibles, dando continuidad a los objetivos del año.

Palabras clave: Cultura científica, conmemoración, web, exposición, unidad didáctica.

Abstract: The Spanish National Research Council has worked hard in the International Year of Chemistry (IYC) in Spain, contributing with a complete program of outreach activities. This program has included a national reference web site –www.quimica2011.es– (with more than 95000 visits in 2011), an itinerant and downloadable exhibition and teaching units (both downloaded more than 5000 times during 2011). The program has not finished at the end of the year, and has still working, with its opened resources, keeping the objectives of the IYC.

Keywords: Scientific culture, celebration, web site, exhibition, teaching unit.

Introducción

El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) ha trabajado activamente en el Año Internacional de la Química (AIQ) 2011, promovido por la ONU bajo el lema “*Química: nuestra vida, nuestro futuro*”. La institución ha participado con un programa de actividades de fomento de la cultura científica, adaptadas a distintos públicos y en diversos formatos: un portal web con artículos divulgativos escritos por investigadores e investigadoras, una exposición itinerante y descargable, unidades didácticas, ciclos de conferencias, libros de divulgación, cursos, congresos, etc. No en vano, el CSIC tiene entre sus funciones “fomentar la cultura científica” y “colaborar en la actualización de conocimientos en ciencia y tecnología del profesorado de enseñanzas no universitarias”, según recoge su Estatuto.

Un año más, el CSIC quiso aprovechar la oportunidad que ofrecen las conmemoraciones científicas para destacar una de las áreas de conocimiento en las que trabaja y ponerla en valor. Y lo hace sumando esfuerzos con otras instituciones. Así fue, por ejemplo, en 2009 en el Año Internacional

de la Astronomía con la Comisión Nacional de Astronomía, en 2010 en el Año Internacional de la Biodiversidad con la Fundación Biodiversidad, o en 2011, en el AIQ, con el Foro Química y Sociedad, la Real Sociedad Española de Química y la Conferencia Española de Decanos de Química, entre otras instituciones.

Gracias a su potencial científico en el área de química (cuenta con 14 centros de investigación y 1500 personas trabajando, así como otros tantos centros en áreas relacionadas), el CSIC ofreció un amplio programa de actividades de fomento de la cultura científica. El objetivo era resaltar y dar a conocer el papel que ha tenido, tiene y tendrá la química en el bienestar social, así como promover el interés por la investigación científica en general, especialmente entre los jóvenes.

El CSIC ha venido participando en las diferentes celebraciones científicas internacionales desde hace más de una década. En los últimos años ha desarrollado un modelo conmemorativo estructurado que le ha permitido llevar la ciencia a cada vez un mayor número de personas de todas las edades y procedencias. Este modelo, que da soporte a las múltiples iniciativas que se desarrollan desde los diferentes institutos de investigación del CSIC, se estructura en torno a un portal web, una exposición itinerante y descargable y materiales de divulgación y didácticos que lo complementan.

Pero el modelo y su estructura no tendrían ningún valor si no fuera por lo que les nutre y diferencia de otros materiales divulgativos: sus contenidos científicos, elaborados por expertos en cada materia y especialidad. Ellos adaptan la información, con rigor, para garantizar el acceso al conocimiento más actual al mayor número de personas posible.

En el Año Internacional de la Química este modelo alcanzó altas cuotas de impacto social, que no ha terminado con el año, sino que sigue estando “vivo” en la actualidad.

El punto de partida fue el 8 de febrero, con la inauguración oficial en España del AIQ, celebrada en la sede central del CSIC en Madrid, y retransmitida en directo a través de INTERNET. El acto tuvo una gran afluencia de público,



L. Ferrando



L. Llera



P. Tigeras

Vicepresidencia Adjunta de Organización y Cultura Científica
del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
C/Serrano, 117. 28006-Madrid

C-e: vaocc@csic.es, laura.ferrando@csic.es, laura.llera@csic.es

Recibido: 20/07/2012. Aceptado: 06/09/2012.



Figura 1. El salón de actos del CSIC, abarrotado el día de la inauguración del AIQ.

con más de 600 asistentes. Cerca de 800 personas más lo siguieron a través de la plataforma audiovisual del CSIC, la Cienciatick (Figura 1).

El acto de inauguración contó con la participación de la exministra de Ciencia e Innovación Cristina Garmendia, el exministro de Educación Ángel Gabilondo y Alfredo Pérez Rubalcaba, siendo entonces Vicepresidente Primero del Gobierno. También hubo una presencia destacada de representantes del mundo de la química, como Carlos Negro (Foro Química y Sociedad), Luis Oro (Asociación Europea de Ciencias Químicas y Moleculares), Reyes Jiménez (Conferencia Española de Decanos de Química) y Nazario Martín (Real Sociedad Española de Química), así como el entonces presidente del CSIC, Rafael Rodrigo. Asimismo, durante el evento se presentó el sello conmemorativo emitido con motivo del AIQ. En el acto se hizo también entrega de la I Medalla de Oro otorgada por el Foro Química y Sociedad a Avelino Corma, profesor de investigación del CSIC, que tiene en su haber numerosas distinciones y más de un centenar de patentes registradas. El galardón representa un reconocimiento a toda su trayectoria científica.

Portal web de referencia

La inauguración dio paso a un programa de actividades que tuvieron su principal escaparate en el portal web que el CSIC creó para la conmemoración y que hoy se sigue actualizando (Figura 2).¹ Este portal ha obtenido una mención especial del comité organizador del año internacional en su página web, como parte del legado de la conmemoración.²

La página web alberga artículos sobre la historia de la química y sus protagonistas, y sobre la química y su desarrollo en los ámbitos de la salud, el medio ambiente, la alimentación, la exploración de nuevas fuentes de energía o la solución a la demanda de nuevos materiales. Además, ofrece contenidos sobre la química en la vida cotidiana (los sentidos, el deporte, el cine, el vino...), una exposición virtual descargable y recursos didácticos de apoyo al profesorado (experimentos, talleres, unidades didácticas, vídeos...). Todo este material se complementa con información sobre publicaciones y artículos representativos de la química, que todo el público puede recomendar a través de la página web, y también se ofrecen enlaces de interés.

La página www.quimica2011.es se convirtió en la principal plataforma de difusión donde seguir las actividades que se



Figura 2. Pantallazo del portal del CSIC dedicado a la Química.

realizaban en el marco de la conmemoración, ya que estuvo abierta a la participación de todas las instituciones de España. Éstas, junto a institutos de investigación y delegaciones del CSIC, han contribuido con cerca de 250 actividades entre febrero de 2011 y la primera mitad de 2012.

Entre el 8 de febrero y el 31 de diciembre de 2011 la web recibió un total de 95085 visitas por parte de 72186 visitantes únicos, con 380751 páginas vistas. Las visitas procedieron de 85 países/territorios. Los diez con un mayor tráfico de visitas fueron: España (40660), México (15935), Colombia (11423), Argentina (5233), Uruguay (3612), Chile (3531), Venezuela (3100), Perú (2916), Panamá (2178) y Ecuador (1235).

Lejos de constituir un portal temporal, la web sigue estando viva hoy día, con actualizaciones periódicas de contenidos y con un seguimiento que supera todos los pronósticos: entre el 1 de enero y el 30 de junio de 2012 la web ha recibido 48323 visitas (de las cuales 41786 son de visitantes únicos).

Si nos fijamos en el uso del material ofrecido en la plataforma, los datos son bastante positivos. En 2011 hubo más de 5000 descargas y en la primera mitad de 2012, hubo 662. Estos datos deben ser interpretados teniendo en cuenta que una descarga no equivale a un uso individual, sino que un gran número de éstas han sido realizadas por profesores, gestores culturales o museos, multiplicando el número real de las personas que acceden a los contenidos y elevando notablemente la participación ciudadana en el AIQ.

Entre moléculas

La exposición *Entre moléculas* y las unidades didácticas que la complementan constituyen dos de los principales materiales descargados de la web. La exposición, comisariada por el investigador del CSIC Bernardo Herradón, ofrece una visión amena, divulgativa y didáctica de la química y está dirigida a toda la población, con especial atención a los jóvenes estudiantes de los distintos ciclos educativos de secundaria. Está compuesta por 22 paneles que introducen al visitante en el papel central de la química y sus aportaciones a la humanidad (Figura 3).³

Comienza con una primera visión general de la química y su papel central en la ciencia: es la ciencia de las moléculas, de sus componentes, estructuras, propiedades y transformaciones químicas; la ciencia que estudia las propiedades de la materia y las trabaja para obtener nuevos materiales, nuevos compuestos.

Un segundo bloque de la exposición realiza un repaso breve de los momentos más decisivos de la química a lo largo

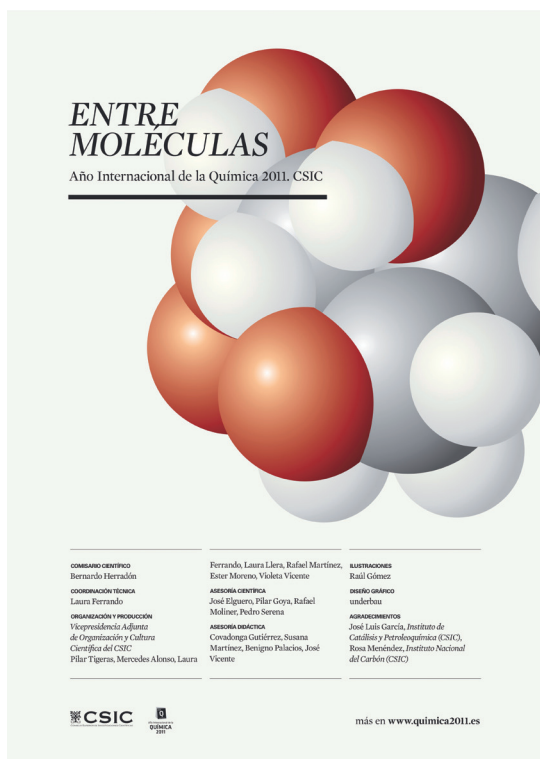


Figura 3. Cartel de la exposición “Entre moléculas”.

de la historia, desde el control del fuego, las contribuciones de los alquimistas hasta las aportaciones de Boyle, Lavoisier, Avogadro o Medeleiev. Sin olvidar el siglo XX, que incluye a algunos de los grandes avances y protagonistas.

En un tercer bloque, la exposición se adentra en la química presente en grandes campos como el medio ambiente, la salud, la energía y la alimentación, poniéndolos en relación con la investigación desarrollada en los laboratorios españoles. En este contexto, destaca el uso habitual del adjetivo “químico” ligado a los efectos negativos para el medio ambiente. Sin dejar de recordar los malos usos y abusos de sustancias nocivas, la exposición recuerda las aportaciones de la química para la mejora de la actividad biológica, en la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan minimizar el impacto del CO₂, el desarrollo de nuevos materiales para energías renovables, la potabilización del agua, la producción de alimentos o la generación de nuevos fármacos, biomateriales y técnicas en beneficio de la salud (Figura 4).

La química en la vida cotidiana y el futuro de la química cierran esta exposición que incluye amenas ilustraciones que facilitan la comprensión de los contenidos.

Para garantizar el máximo acceso a la exposición, ésta se ofrece en dos formatos: por un lado, existen dos copias impresas que se prestan a todas aquellas instituciones y organismos que deseen exponerlas en sus instalaciones. Durante 2011, ambas copias han itinerado por España, exhibiéndose en 26 espacios de 13 comunidades autónomas (Madrid, Cantabria, Asturias, Castilla la Mancha, Comunidad Valenciana, Murcia, Galicia, País Vasco, Andalucía, Castilla León, Aragón, Cataluña y Navarra). Cabe mencionar que la demanda superó en más del doble los espacios que se pudo cubrir con las dos copias impresas (Figura 5).



Figura 4. Uno de los paneles de la exposición, que ofrece una panorámica general sobre las aportaciones de la química.



Figura 5. La exposición ha sido visitada por cientos de personas de toda España, y sigue itinerando en 2012.

Por otro lado, la exposición se ofrece en formato digital para su descarga on-line gratuita. Su tamaño original facilita la impresión en función de los instrumentos de cada entidad ya sea una asociación cultural, un centro educativo o un individuo con una impresora doméstica. Los datos de descarga obtenidos, tanto en número como por países de procedencia, confirman este objetivo.

Entre las entidades que han decidido imprimir esta exposición y exponerla en sus museos se encuentran el Museo de la Ciencia y el Agua en Murcia, el CETA-CIEMAT, el Planetario de Pamplona y el Museo de la Ciencia de Valladolid. De hecho, estos dos últimos han incluido la exposición como parte de su contenido permanente.

Unidades didácticas

Como avanzábamos antes, la exposición se complementa con unas unidades didácticas dirigidas a la comunidad docente y al alumnado. Sus contenidos han sido desarrollados acorde con los currículos educativos de educación secundaria y bachillerato, adaptándolos a los distintos cursos. Estas unidades, que pueden descargarse de la web, se estructuran en torno a preguntas que profundizan en los contenidos de la exposición y exigen reflexión, así como propuestas prácticas de carácter creativo: fotografías y dibujos. Aún en 2012 seguimos recibiendo los resultados de las propuestas creativas procedentes de distintos puntos del planeta. Estas contribuciones muestran cómo los jóvenes son capaces de estudiar la química y relacionarla con su entorno, desde una visión práctica y con una perspectiva en positivo.⁴

Tanto la exposición como las unidades didácticas se ofrecen en su versión digital en catalán, castellano, euskera y gallego, con el fin de llegar al mayor número de personas que se escolarizan en esas lenguas.

Precisamente, el carácter didáctico de ambos materiales ha favorecido que el principal uso proceda del ámbito docente, tanto de profesores como de alumnos.

Animación audiovisual

El modelo de la conmemoración contó en 2011 con una breve animación audiovisual cuyo objetivo era lograr que la ciudadanía pudiera hacerse una idea del papel que tiene la química en el desarrollo de soluciones a los grandes retos energéticos, medioambientales, alimentarios, informáticos, etc., de una forma fácil, rápida y cómoda. El vídeo se puede visionar online, en la página web de la química del CSIC, en la Cienciatick, en la web del Foro de Química y Sociedad y en Youtube.⁵

La animación nos introduce en un viaje hilado a través de moléculas. Se inicia con un fuego primitivo que nos remite a los orígenes de la química, para llevarnos al agua, el mundo y la vida. Una red neuronal nos dirigirá a diferentes aplicaciones de la investigación científica, que incluyen la industria textil y un ordenador molecular. Estas moléculas se desintegrarán formando la tabla periódica, una de las mayores contribuciones conceptuales de la historia de la ciencia.

“Todo es química”

Las actividades desarrolladas por los centros e institutos de investigación del CSIC y sus delegaciones institucionales se sumaron a la conmemoración con un programa completo de actividades que tuvieron la química como protagonista. Cursos, congresos, ciclos de conferencias, libros de divulgación, talleres, etc. acercaron la química a miles y miles de ciudadanos de España.

La serie de libros de divulgación científica “¿Qué sabemos de?”, editada por el CSIC en colaboración con Los libros de la Catarata, incorporó títulos sobre química como *Los avances de la química* o *La química verde*, entre otros títulos donde la química está implicada.^{6,7}

Entre estas actividades también destacó la participación del CSIC en la feria de divulgación “Finde científico” en Madrid, impulsada por el Museo Nacional de Ciencia y Tecnología. El CSIC participó con varios *stands* con experimentos desarrollados por el Museo Nacional de Ciencias

Naturales, el Real Jardín Botánico, el Centro de Astrobiología (centro mixto CSIC-INTA) y el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, que desarrolló un taller sobre la química de los materiales.

Igualmente, el CSIC participó en la feria sectorial Expoquimia, celebrada en noviembre en Barcelona, con diversas actividades que incluyeron cafés científicos con investigadores del Consejo, visitas guiadas a la exposición “Entre moléculas” para estudiantes de secundaria y una mesa redonda sobre el papel de la mujer en la química y en la ciencia en general. En el marco de esta feria sectorial se celebró la clausura oficial en España del Año Internacional de la Química.

Un laboratorio sobre ruedas

El MOVILAB fue una de las actividades itinerantes que se sumó a la conmemoración. Se trata de un laboratorio móvil instalado en el remolque de un camión de 17 metros que viaja por ciudades españolas para incentivar el interés por la ciencia y fomentar las vocaciones científicas entre los más jóvenes (Figura 6).⁸

La iniciativa concita una gran participación ciudadana con una importante repercusión en los medios de comunicación. MOVILAB, puesto en marcha en 2009, contó en su última edición 2010/2011 con la colaboración conjunta del CSIC, la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT), la Fundación Repsol y la Fundación Padrosa surgida de Transportes Padrosa, empresa internacional de transportes que cedió el tráiler.

Está dirigido a todo tipo de públicos. En su interior cuenta con dos laboratorios donde se desarrollan experimentos adaptados a todos los niveles y edades. Durante 2010/2011 estos talleres incorporaron la química como temática central, con experimentos como “H₂O, la molécula de la vida” o “Hágase la luz”.

Desde su puesta en marcha, el MOVILAB ha dado la vuelta a España y ha estado presente en todas las provincias españolas, dando preferencia a localidades con una población inferior a 100.000 habitantes y en las que la oferta de cultura científica es menor.

Por supuesto, otras iniciativas de divulgación de tradición arraigada como la Semana de la Ciencia y la Tecnología dieron una especial importancia a la química, con 81 actividades sobre un total de 303 organizadas en el CSIC en toda España.



Figura 6. El MOVILAB cuenta en su interior con dos laboratorios habilitados para talleres.

Estas y otras iniciativas son ejemplos de acciones transversales que contribuyeron a fortalecer la participación del CSIC en el Año Internacional de la Química y que han dejado un legado de calidad, vivo y accesible, dando continuidad a los objetivos de la conmemoración.

Igualmente, los éxitos alcanzados nos han motivado a seguir trabajando en este sentido. Ejemplo de ello son las iniciativas que se han desarrollado en el marco del *Año Internacional de la Energía Sostenible para Todos*, que incluye de nuevo un portal web con artículos elaborados por decenas de investigadores procedentes de diversos centros del CSIC, una exposición itinerante y descargable, y unidades didácticas adaptadas a los currículos de diferentes niveles educativos. Esperamos que esta nueva iniciativa, alcance la misma acogida que en su día obtuvo la del AIQ (Figura 7).

Conclusiones

El Año Internacional de la Química marcó un hito en la divulgación científica, ya que logró implicar no sólo al sector científico sino también al conjunto de sectores involucrados en la química, como el industrial y empresarial, el político, el educativo y la sociedad en general. La colaboración y la suma de esfuerzos demostraron su eficacia en los resultados alcanzados, confirmando la importancia de la celebración de conmemoraciones científicas que pongan el “dardo” sobre un tema concreto. Un momento clave para el éxito del AIQ fue, sin duda, la celebración del acto de inauguración en el CSIC, con la presencia de representantes políticos y científicos.

Por su parte, el CSIC puso en marcha un programa de actividades de fomento de la cultura científica con dos objetivos claves: 1) ofrecer contenidos de divulgación de alta

calidad elaborados por los propios investigadores que trabajan en cada materia y 2) hacerlo en un formato y lenguajes accesibles al mayor número de personas posible.

Podemos concluir que la creación de recursos descargables *on-line*, como la exposición y las unidades didácticas, favorece el acceso de estos materiales a un mayor número de público, en ocasiones disperso, con especial incidencia en puntos geográficos de habla hispana. El potencial didáctico de los materiales ha favorecido también un amplio uso de estos por parte de la comunidad educativa, tanto de profesorado como de alumnado.

Otro aspecto destacable es que en el Año Internacional de la Química se ha logrado incrementar el número de investigadores participantes en la elaboración de contenidos con respecto a otras conmemoraciones, así como el número de instituciones colaboradoras (científicas, culturales, sociales, educativas...) que han difundido sus actividades a través de la plataforma web del CSIC dedicada a la Química.

La presencia de los investigadores también ha venido acompañada por un mayor espacio para el ciudadano a quien se le dotó de vías de participación a través de la web (recomendación de libros, redes sociales...).

En resumen, a través de la conmemoración del AIQ, el CSIC ha logrado favorecer el acceso a contenidos de calidad a un público cada vez más amplio, con materiales perdurables en el tiempo y elaborados por los mismos investigadores e investigadoras que cada día trabajan en la búsqueda de soluciones que contribuyan a un mundo mejor. Con este material, y según los datos de impacto en la sociedad (cuantificado sobre todo por el número de visitas y descargas), se ha contribuido a introducir la química en el lenguaje cotidiano de la ciudadanía y con una visión positiva. El tiempo dirá si también hemos logrado poner nuestro granito de arena para contribuir a una sociedad más formada y crítica y a una nueva cantera de jóvenes investigadores.

Agradecimientos

La participación del CSIC en el Año Internacional de la Química no hubiera sido posible sin la colaboración y el entusiasmo de los investigadores e investigadoras del CSIC y de otras instituciones que han contribuido tanto en la elaboración de los contenidos como en el desarrollo de las actividades. El apoyo institucional así como la participación activa de todas las unidades de cultura científica del CSIC han sido indispensables para alcanzar los objetivos.

Bibliografía

1. www.quimica2011.es, visitada el 10/09/2012.
2. <http://bit.ly/yViqZN>, visitada el 10/09/2012.
3. <http://www.quimica2011.es/exposicion-virtual>, visitada el 10/09/2012.
4. <http://www.quimica2011.es/materiales-didacticos>, visitada el 10/09/2012.
5. <http://bit.ly/OyXSZb>, visitada el 10/09/2012.
6. B. Herradón, *Los avances de la química*, Libros de la Caratara-CSIC, Madrid, 2011.
7. J. M. López, *La química verde*, Libros de la Caratara-CSIC, Madrid, 2011.
8. <http://www.proyctomovilab.es/>, visitada el 10/09/2012.



Figura 7. Cartel de la exposición realizada por el CSIC en el marco del Año internacional de la energía sostenible para todos, 2012.

Historia contra la quimiofobia alimentaria

José M. Mulet

Resumen: Para el público la palabra “química” asociada a la alimentación significa malo o peligroso. La historia demuestra que esta afirmación es falsa. Gracias a la comida hemos aprendido aspectos básicos de la química y gracias a la química hemos mejorado la seguridad y la calidad de los alimentos. En este artículo describo como descubrimos algunos de los principios básicos de la química como las reacciones redox o ácido-base, gracias a la alimentación, de la misma manera que disciplinas como la bioquímica no nacen de la ciencia básica o de aplicaciones médicas sino al investigar los procesos que sufren los alimentos.

Palabras clave: Quimiofobia, historia, alimentación, bioquímica, enzima.

Abstract: For most people the word “chemistry” associated to food stands for bad or toxic. History teaches us that this affirmation is false. Thanks to food, we have learned basic aspects of chemistry and thanks to chemistry we have improved food security and quality. In this paper I describe how the civilization discovered and learned how to use some principles of chemistry such as redox or acid-base reactions by manipulating what they were going to eat. Similarly, the discipline of biochemistry did not originate from basic science or for health purposes, but from the investigation of the changes affecting food.

Keywords: Chemophobia, history, feed, biochemistry, enzyme.

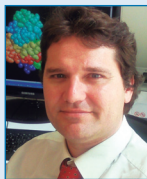
Introducción

Debido a los recortes en educación y en ciencia últimamente se oye hablar mucho de la generación perdida y del impacto nefasto que tendrán estas medidas en el futuro. Por desgracia el problema viene de hace bastante. Ya dijo Carl Sagan “Vivimos en una sociedad profundamente dependiente de la ciencia y la tecnología y en la que nadie sabe nada de estos temas. Ello constituye una fórmula segura para el desastre”. Y desgraciadamente lo estamos sufriendo, cada vez más. La incidencia del sarampión se ha incrementado un 88,7 % en año y medio por la moda de no vacunarse. Por otro lado, hay empresarios que están ganando fortunas vendiendo pulseras que mejoran el equilibrio porque llevan un holograma, bolas ecológicas que lavan la ropa sin detergente (pero emitiendo iones negativos), o píldoras de azúcar, que etiquetadas con el sugerente nombre de homeopatía, se venden como remedio para todos los males.

Tener un conocimiento mínimo de conceptos básicos de química como las leyes de la termodinámica, el principio de conservación de la carga o el número de Avogadro serviría

para reconocer que realmente nos están timando. Pero este conocimiento no existe y la gente se deja estafar. Por eso es tan importante la labor de docentes y profesores de ESO y de Bachillerato porque son la primera línea de batalla contra la pseudociencia y contra la falta de cultura científica de nuestra sociedad. Un buen material para combatir la quimiofobia es darse cuenta que muchos de los aspectos fundamentales de la química o el nacimiento de la bioquímica se lo debemos a que comemos química, y en algún momento nos dimos cuenta.

Un aspecto preocupante de la quimiofobia es que en la sociedad ha quedado establecido que la palabra química tiene un carácter peyorativo. Desgraciadamente parece que entre los publicistas de productos alimentarios se ha impuesto la tendencia de demonizar la química. La norma es decir que la mejor comida es la natural (signifique lo que signifique el término) y que utilizar la palabra química es poco menos que decir que estás comiendo veneno. Tenemos el ejemplo de Eduard Punset, que para el español medio es la imagen de un científico de la misma manera que durante muchos años Ramón Sánchez Ocaña era la imagen de un médico de familia, aunque ni Punset es científico ni Sánchez Ocaña médico. Recientemente Eduard Punset ha protagonizado una campaña para un pan de molde que se anunciaba como “*todo natural, nada artificial*”. Esta campaña incluye un anuncio que a mí me causa vergüenza ajena en el que afirma, ante unas presuntas nietas, que el pan que promociona no utiliza nada artificial, mientras con aire despectivo aparta una serie de matraces y probetas llenos de agua teñida de vistosos colores. El problema es que este tipo de mensajes cala en la población. Hace poco me encontré una distribuidora de carne de ternera ecológica que anunciaba que su carne no tenía nada de química. Por lo visto, la carne no era de terneras reales sino de terneras espirituales. También desanima leer el estudio sobre comprensión de la ciencia publicada en fechas recientes por la fundación BBVA. Según dicho estudio, el 54,9% de los españoles piensa que “las plantas no tienen ADN, pero las transgénicas sí”, el 75,7%, que “los antibióticos destruyen los virus”; el 69,6%, que “los átomos son más pequeños que



J. M. Mulet

Instituto de Biología molecular y celular de Plantas (IBMCP)
 Universidad Politécnica de Valencia-CSIC
 Camino de Vera S/N
 46022 Valencia
 C-e: jmmulet@ibmcp.upv.es

Recibido: 29/05/2012. Aceptado: 27/06/2012.

los electrones”; el 67,1% que “los láseres funcionan mediante ondas sonoras”; el 58,7%, que “toda la radiactividad es producida por la actividad de los seres humanos” y el 55,1%, que “casi todos los microorganismos son perjudiciales para los seres humanos”.

Es decir el *marketing* quimiofóbico en alimentación encuentra un terreno abonado en el imaginario colectivo de la población. Además, funciona como refuerzo positivo entre anunciante y consumidor, con el mensaje: “yo creo que lo natural es mejor y la química es artificial y mala, este fabricante me dice que tengo razón y además me señala que su producto es natural (el de los otros fabricantes debe ser artificial)”. Por una parte vendes y por otra tienes un cliente pensando que el producto que le acabas de vender es mejor para su salud. Lo más curioso es ¿qué entienden como natural? Cualquiera diría que el pan de molde se recolecta en el bosque o se pesca, pero es un alimento procesado. ¿Un alimento procesado es natural? Pues es una contradicción, puesto que son términos antagónicos. Otra particularidad en el consumidor medio es que es muy exigente con la comida, pero no con otros aspectos de su vida cotidiana. Existe también una medicina “natural” y alternativa que es claramente una pseudociencia, pero no tiene tanto predicamento como la alimentación. Si algo va a servir para aliviarte un dolor no pones ninguna pega, pero como tenemos la suerte de poder comer todos los días nos adornamos con tonterías. De hecho muchos que se manifiestan en contra del uso de aditivos alimentarios o del uso de transgénicos no ponen ninguna objeción al hecho de que en las farmacias se vendan transgénicos y moléculas de síntesis química.

Para combatir esta quimiofobia no hay nada mejor que sumergirse en la historia de la alimentación y de la química, que siempre han ido de la mano. Asociamos el avance de la química, la bioquímica o incluso a la biotecnología con aplicaciones médicas, cuando realmente, el nacimiento y desarrollo inicial de esas disciplinas está intrínsecamente relacionado con la alimentación y con el estudio de la comida. Se considera como inicio de la bioquímica el experimento de Wöhler en 1828 cuando demostró que los cristales de urea sintetizados a partir de un compuesto inorgánico (el cianato amónico) eran indistinguibles de los aislados a partir de la orina, demostrando que la materia biológica tenía la misma composición que la inerte. Esto contradecía a Berzelius, uno de los padres de la química moderna, que sostenía que la materia viva era diferente de la inerte, teoría que en su momento se llamó *vitalismo*. Años después Pasteur recoge algunas de las ideas de Berzelius. Si bien el experimento de Wöhler demuestra que la materia inerte es indistinguible de la viva, Pasteur propugnó que las reacciones químicas de un ser vivo se regían por unas leyes diferentes que las de la materia inerte. El alemán Justus von Liebig, en cambio, defendía que todas las reacciones químicas que sucedían en un ser vivo deberían poder ser reproducidas fuera de él. La polémica la zanjó Büchner cuando fue capaz de reproducir la fermentación de la levadura *in vitro*, demostrando que la bioquímica no es más que la química que se da dentro de un ser vivo. Las leyes que rigen las reacciones químicas son las mismas dentro y fuera de una célula. De hecho ahora sabemos que son iguales en todo el universo. Recapitulemos, en este párrafo he nombrado a cinco químicos ilustres y su participación en el nacimiento de la

bioquímica. Curiosamente si llegaron a muchos de sus descubrimientos no fue por investigar enfermedades humanas, sino por fijarse en la química que hay detrás de la comida. Gracias a los alimentos básicos nos hemos familiarizado con conceptos fundamentales de la química que hoy aparecen en los libros de ESO o de bachillerato. Pasteur descubrió la isomería óptica a partir de los cristales de ácido tartárico del mosto, Liebig fue el inventor del fertilizante sintético y del concentrado de carne (la marca de productos alimentarios *Liebig* perduró muchos años después de su muerte) y en 1837 fue el descubridor de la emulsina, la enzima capaz de descomponer la amigdalina de las almendras en glucosa, ácido cianhídrico y benzaldehído (algunas fuentes atribuyen este descubrimiento a Wöhler o que se realizó de forma conjunta entre ambos). La primera reacción que se realizó *in vitro* fue una reacción clave en la industria alimentaria, como es la fermentación alcohólica de la glucosa. Es decir, gracias a la química que hay en la comida han nacido ciencias como la bioquímica (Figura 1).

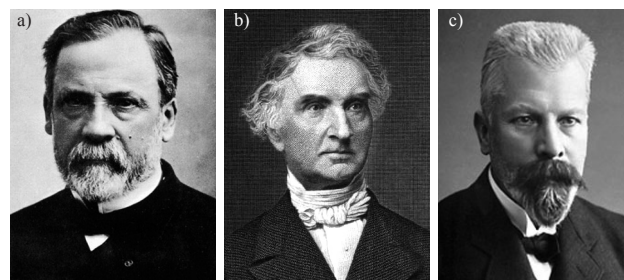


Figura 1. Louis Pasteur (a), Justus von Liebig (b) y Eduard Buchner (c).

No obstante, esta historia no se remonta al siglo XIX, es mucho más antigua. El hombre ha aprendido química y a utilizarla en la medida que necesitaba alimentarse, mucho antes de pensar en otras necesidades. Por ejemplo, veamos el caso de la leche. Cuenta la leyenda árabe que un mercader llenó con leche un pellejo de estómago de cordero que normalmente se utilizaba para transportar agua. Cuando llegó a su destino la leche había cuajado y se había convertido en queso y en suero. Cierto o no, la coagulación de la leche por medio de pepsinas presentes en el estómago o en el intestino de animales es una reacción química conocida desde el origen de la civilización, a pesar de que la enzima responsable no fue aislada hasta el año 1874 por el danés Hansen y llamado originalmente renina. Gracias a la leche también hemos tenido el primer contacto con las reacciones ácido-base, y cómo pueden alterar la solubilidad de determinadas sustancias. La leche, cuando no se sometía a ningún tratamiento térmico, se agriaba con el tiempo. Esto producía por una parte una precipitación, un cambio en el sabor y, sobre todo, permitía alargar su conservación. Lo que estaba pasando es que las bacterias crecían en la leche y consumían los azúcares presentes en ella transformándolos en lactato, lo cual bajaba el pH del medio, provocando el característico sabor agrio del yogurt. También se produce ácido fórmico, que es un conservante. Este cambio del pH hacía que la principal proteína de la leche, la caseína dejara de ser soluble. La caseína precipitada se digiere mejor, además, el ácido láctico producido reacciona con el calcio e incrementa su biodisponibilidad al poder absorberse en forma de lactato cálcico. Algunas bacterias ambientales provocaban

sabores desagradables o que el yogurt fuera tóxico, por lo que pronto se domesticaron bacterias que hacían yogurt con características óptimas como el *Streptococcus thermophilus* y el *Lactobacillus bulgaricus* por el método de utilizar una partida de yogurt con sabor agradable para inocular la leche recién ordeñada, de esta forma se aumentaba el tiempo de conservación y se evitaba que fuera contaminada por otras bacterias que no producían el efecto deseado. Por lo tanto, acidificar la leche es algo que ha resultado interesante a lo largo de la historia para civilizaciones muy diferentes. El yogurt que consumimos en Europa tiene su origen en Bulgaria, aunque las menciones históricas más antiguas se remontan al 500 a. C. en la India y en Irán y es el producto de una fermentación bacteriana, en la mayoría de los casos por parte de las dos especies mencionadas anteriormente que actúan de forma simbiótica. El *dahi* indio es un yogurt similar al europeo que además es utilizado en cosmética y en diferentes rituales religiosos. El *laben* consumido en Egipto también procede de una fermentación bacteriana. Sin embargo la misma idea de acidificar la leche por acción de microorganismos puede cambiarse utilizando bichitos con núcleo, es decir, eucariontes. El *kefir* de oriente medio se hace por fermentación de levaduras, similar al *kumys* de Asia central, que tiene la particularidad de elaborarse a partir de leche de yegua. Hoy en día en muchos lugares de África todavía se transporta la leche en calabazas vacías, lo que provoca que los ácidos de la fruta, junto con el calor y alguna que otra bacteria ambiental la convierta en yogurt durante el transporte. Estudiando la leche no sólo hemos aprendido química, sino que también hemos sacado aplicaciones. Por ejemplo el test de Berridge que mide el tiempo que tarda en coagularse una determinada cantidad de leche sirve para evaluar la actividad proteasa de diferentes enzimas o extractos enzimáticos.

No obstante la leche no es lo único que nos ha enseñado química ni el único alimento que somos capaces de modificar en nuestro propio beneficio. Hay una bebida que nació a la vez que la civilización y a la que en cierta forma le debemos nuestra historia. Hace unos 8000 años los sumerios en Mesopotamia humedecían cebada o trigo de Emmer (un antepasado del trigo actual) para hacerlo germinar. Una vez germinado se desmenuzaba y se mezclaba con agua. Ese jugo se almacenaba en cubas que empezaban a burbujear. No siempre se separaba el cereal del líquido por lo que a veces se bebía directamente de la cuba succionando por tubos, inventando otro gran avance de la civilización como son las pajitas (qué hubiera sido de los granizados de limón veraniegos sin este invento mesopotámico). Realmente lo que estaban haciendo es domesticar o dirigir reacciones químicas. Si con la leche aprendimos lo que son las reacciones ácido-base, la elaboración de la cerveza sirvió para aprender a hidrolizar el almidón o cómo un polímero se puede descomponer en monómeros que tienen propiedades muy diferentes. Al germinar se activan unas enzimas llamadas celulasas, que destruyen las envolturas externas del grano del cereal y permiten que otras enzimas, las amilasas, hidrolicen el almidón que contiene el grano a azúcares más simples como maltosa o glucosa. Estos azúcares son utilizados por las levaduras como alimento produciendo etanol. Varios milenios después Büchner fue capaz de reproducir esta reacción en un tubo de ensayo (Figura 2).



Figura 2. La cerveza en la historia. (a) Bajorreleve mesopotámico donde se aprecia como se bebía cerveza utilizando una pajita. (b) Figura egipcia que representa la elaboración de la malta. (c) A partir del siglo VI, las abadías centroeuropeas se convierten en centros de elaboración de cerveza, algo que recuerdan muchas etiquetas.

La cerveza sumeria se contaminaba frecuentemente por bacterias que realizaban la fermentación láctica del azúcar, lo que le daba un sabor agrio, pero mejoraba su conservación. En Egipto en cambio se inventó la primera botella de cerveza. En la antigua Europa prerromana también se preparaba algo similar a la cerveza al que se le añadía miel para preparar una bebida conocida como hidromiel. Y en Centroeuropa, en el siglo VI, los monjes empezaron a “profesionalizar” en la elaboración de la cerveza por la máxima que “*liquida non fragunt ienum*” (el líquido no vulnera el ayuno) y allí fue donde se hace un invento decisivo, la adición del lúpulo, que gracias a su contenido en terpenos y humulonas, actúa como conservante, permite su conservación durante todo el año y le da su sabor amargo característico. Es decir, los antiguos monjes descubrieron cómo sacar provecho de otra disciplina: la química orgánica de productos naturales, asignatura que yo, y otros muchos lectores de esta revista, cursamos en la carrera. Pero la cerveza sirvió para algo más. El hecho de que en su proceso de elaboración se calentara y de que contuviera alcohol la convertían en una bebida sanitariamente más segura que el agua de las ciudades, que servía para consumo humano y también como alcantarilla. Por lo tanto, gracias al consumo generalizado de cerveza, se pudieron controlar enfermedades como el tífus o el cólera, lo que permitió que las ciudades medievales aumentaran la población. Este aumento de población incide en un aumento de recursos de las ciudades y así pasamos del románico al gótico, es decir, las pirámides de Egipto se construyeron con la ayuda de los botellines de cerveza, y las grandes catedrales góticas indirectamente también. Se puede concluir que tan magnos monumentos y las civilizaciones que los construyeron no se hubieran llevado a cabo

sin la participación de amilasas, glucanasas, la fermentación alcohólica y las propiedades bactericidas de algunos compuestos naturales. La idea es tan buena que ofrece infinidad de variaciones, tantas como tipos de cerveza diferentes existen. Una de mis preferidas es la cerveza de mijo africana. Esta bebida se fermenta con la levadura *Schyzosaccharomyces pombe*, que en la naturaleza habita en la piel de los plátanos.

Una historia similar pasa con el vino que además nos ha servido para introducirnos en el concepto de las reacciones redox gracias a la oxidación de la glucosa. Tradicionalmente se creía que el vino fue descubierto hace 6000 años en el monte Ararat, más que nada porque lo dice la Biblia. En el Génesis capítulo 9, a partir del versículo 20, se relata cómo Noé, después de que el arca embarrancara en el monte Ararat plantó una viña, hizo vino y se emborrachó, pasando a ser una de las primeras borracheras documentadas de la historia (Figura 3). Este pasaje bíblico también nos muestra que algunas actitudes de la gente cuando ha bebido más de lo que debe son innatas a la especie humana y se siguen repitiendo cada fin de semana. Noé en plena euforia etílica se quitó la ropa y empezó a bailar desnudo. Su hijo Cam lo vio y avisó a sus dos hermanos Sem y Jafet. Noé en vez de agradecer que el hermano avisara, se enfadó por haberlo visto en tan lamentable estado y le echó una maldición. La historia sagrada atribuye a Cam ser el padre de los cananeos, que según algunas escuelas serían los antepasados de los actuales africanos, por este motivo este fragmento de la Biblia es utilizado por los supremacistas blancos como justificación de sus ideas racistas (*¡no hay que mezclar ciencia y religión!*). La arqueología le ha dado la razón en parte a la Biblia. La fabricación de vino se puede rastrear arqueológicamente buscando restos de ácido tartárico en la arcilla. Gracias al trabajo del arqueólogo y químico analítico Patrick Mc Govern, de la Universidad de Pensilvania, sabemos que el vino en occidente tiene un origen geográfico similar y próximo en el tiempo a la cerveza. Los restos más antiguos se han hallado en la ciudad iraní de Hajji Firuz Tepe y datan de hace 7400 años, aunque luego su difusión divergió, centrándose en el arco mediterráneo mientras la cerveza conquistaba Centroeuropa. No obstante, el vino no sólo se inventó en Mesopotamia. Los chinos llevaban más de 1500 años de ventaja cuando en Mesopotamia se empezó a fermentar el mosto. Los restos más antiguos que indican fabricación de vino datan de Jiahu, en la provincia de Henan y son de hace 9000 años. Este vino contenía además cera de abejas, arroz fermentado y bayas, lo que posiblemente aportarían las levaduras para la fermentación. De hecho la técnica



Figura 3. *Noé borracho*, de Giovanni Bellini (óleo sobre lienzo realizado en Venecia entre 1500 y 1515).

fue perfeccionándose y durante la dinastía *Shange* el vino contenía resina de pino (como la *retsina* griega de la actualidad), alcanfor, aceitunas y curiosamente, ajeno. Muchos siglos después el ajeno se haría popular como ingrediente de la absenta, sobre todo entre los impresionistas, que usaron (y abusaron) de esta bebida como fuente de inspiración, bautizándola como “el hada verde”. Los chinos también utilizaban plomo para sus recipientes igual que los romanos de la época imperial, lo que sirvió para introducir el concepto químico de inhibición no competitiva de enzimas, aunque de forma bastante desagradable. El pH ácido del vino disuelve el plomo, que debido a su afinidad por los puentes disulfuro de las proteínas es un potente inhibidor de enzimas y por tanto muy tóxico... por lo tanto lo de la “química mala” en los alimentos no se puede decir que sea un problema de la alimentación moderna, al revés, ahora sabemos detectar y evitar los compuestos nocivos de la alimentación.

El vino también tuvo un papel fundamental en el desarrollo de la química moderna en el siglo XIX. En 1810 Gay-Lussac descubrió que la fermentación convierte el azúcar de la uva (glucosa) en dióxido de carbono y alcohol etílico. En 1856 un comercial de una fábrica de alcohol llamado Bigo consultó a Pasteur debido a que a partir de algunos barriles de jugo de remolacha se producía alcohol pero en otros se producía una masa gris, viscosa con olor ácido. Examinando al microscopio muestras de barriles “sanos” y “enfermos” Pasteur descubrió que en los sanos había unas esferas amarillas que forman racimos, que ya habían sido identificadas como levaduras responsables de la fermentación unos años antes. Concretamente en 1837, Cagniard-Latour, Kützing y Schwann, trabajando independientemente, demostraron que la levadura estaba formada por células vivas que se reproducían. Pasteur descubrió que los barriles donde no se producía etanol, se veían al microscopio unos palitos temblones más pequeños y que se producía ácido láctico. Pasteur denominó a los palitos bacterias por *bakterion*, palabra griega que significa palito. Pasteur también descubrió que un tratamiento térmico de poca duración eliminaba las bacterias, y que este tratamiento no solo era aplicable al jugo de remolacha, también a la leche o al mosto de vino. Este tratamiento fue denominado pasterización, otro avance de la química hecho gracias a observar los alimentos. Y por supuesto, la disputa de Liebig y Pasteur que dio origen a la bioquímica, sobre si las reacciones de un ser vivo se pueden dar fuera de él, fue resuelta gracias a la fermentación alcohólica *in vitro* conseguida por Büchner en 1897, aunque en 1858 Mauritz Traube, un estudiante de Liebig, ya había adelantado que las levaduras contienen fermentos que actúan como moléculas químicas definidas y que son capaces de catalizar reacciones químicas fuera de las células. De hecho al estudio de las fermentaciones alimentarias debemos la misma palabra enzima (que en griego significaría, en la levadura) nombre acuñado en 1876 por Kühne, para designar algo presente en las células de levadura capaz de catalizar reacciones químicas, pero que no era la levadura misma, que mantenía el nombre de “fermento”.

Y hay muchísimos más ejemplos de cómo hemos aprendido química estudiando la alimentación. De hecho muchos de nuestros alimentos más sociales también son fermentados y sufren un elaborado procesamiento químico, aunque este hecho no es tan asumido como el de las bebidas alcohólicas. El café se fermenta con bacterias para degradar la pulpa y con

ella la pectina que le da firmeza, estas pectinasas también son responsables de que las manzanas y las peras se hagan pochadas y la industria alimentaria las utiliza para aclarar los zumos de frutas y que se queden transparentes y fluidos. Algunos cafés de élite sufren fermentaciones peculiares. Por ejemplo, para elaborar el café indonesio *kopi luwak*, los granos son ingeridos por civetas. Las enzimas digestivas (proteasas) del animal se encargan de degradar la cubierta, y a su vez, rompen proteínas que le dan mal gusto (Figura 4). Después de este procesado, totalmente natural, los granos son separados del resto de excrementos del animal y procesados para hacer un café que se vende a 400 euros el kilo al distribuidor y por el que fácilmente se pueden cobrar alrededor de 100 euros por una taza. Otro ejemplo sería el tratamiento al que debemos someter a la orquídea *Vanilla planifolia*. Sus frutos deben secarse a la luz del sol. En este proceso, y por acción de varias enzimas, se genera un glicósido llamado vainillina, principal responsable del aroma característico.

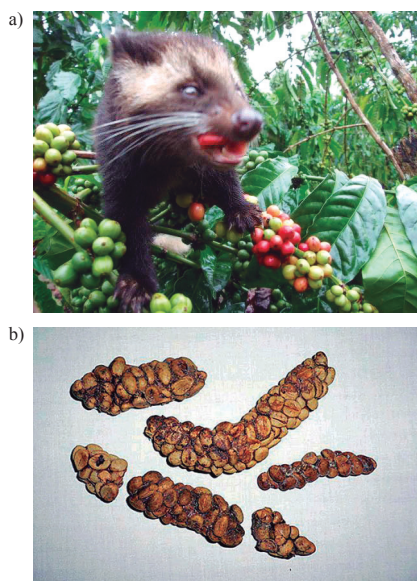


Figura 4. Biorreactores animales para el café más caro del mercado, el *kopi luwak*. (a) La civeta encargada de digerir los granos de café. (b) Aspecto de los granos tras ser “procesados”.

Los diferentes tipos de té que conocemos no dependen únicamente de la variedad de la planta de té (*Camellia sinensis*) que utilizamos. El té no solo es un producto fermentado, sino que además según la fermentación tendremos las diferentes variedades. Al marchitarse las hojas se produce una

pérdida de agua y una rotura de las membranas celulares, esto provoca una oxidación celular y las hace más sensible al ataque de levaduras y bacterias. El proceso de los cambios químicos se puede trazar por la aparición de polifenoles, responsables del cambio de color de verde a castaño rojizo y después marrón oscuro o violeta. Para elaborar té negro y té rojo la fermentación se desarrolla durante más tiempo, mientras que en el té verde el proceso de oxidación se detiene al poco tiempo mediante un tratamiento térmico. El té menos fermentado es el té blanco, el oolong o el té amarillo, que se hace a partir de hojas jóvenes y solo se permite una oxidación muy corta para que desarrolle el aroma. Si la fermentación fuera demasiado corta no sabría a nada, pero si fuera larga desarrollaría un sabor amargo desagradable.

Conclusiones

En esta reseña he tratado de argumentar por qué anunciar una comida como que no contiene química es una gran barbaridad y profundamente inexacto. En la naturaleza todo está formado por átomos que a su vez forman moléculas, moléculas que a los químicos nos da por identificar y que además participan en reacciones que a los químicos también nos gusta investigar, es lo que tiene haber estudiado química. La comida no es una excepción, también son moléculas que reaccionan entre ellas siguiendo inexorablemente las leyes de la termodinámica para formar otras moléculas diferentes y también las estudiamos los químicos. Así que guste o no, la comida tiene química, es más, hemos aprendido mucha química gracias a la comida y lo que nos queda. Aunque en un anuncio comercial se diga que un pan es natural o la carne de ternera ecológica se anuncie como que no tiene química.

A continuación se citan diversos libros generales y sitios web relacionados con el tema de este artículo.

Bibliografía

1. C. Sagan, *El Mundo y sus Demonios*, Planeta, Barcelona, **1997**.
2. R. Renneberg, *Biología para principiantes*, Reverté, Barcelona, **2008**.
3. J. M. Mulet, *Los Productos Naturales ¡vaya timo!*, Laetoli, Pamplona, **2011**.
4. S. Damodaran, K. L. Parkin, O. R. Fennema, *Química de los Alimentos*, 3ª ed., Acribia, Zaragoza, **2010**.
5. Blog “Los productos naturales ¡vaya timo!”: <http://www.losproductosnaturales.com>, visitada el 28/08/2012.
6. Página web de “European Food Safety Authority”: <http://www.efsa.europa.eu/>, visitada el 28/08/2012.

La química en la web

El material disponible de carácter divulgativo y/o educativo y con recursos diversos (experimentos, problemas, ejercicios, unidades didácticas, etc.) es abundante en la web. Esta sección se dedicará a recomendar sitios de interés e iniciativas de distintas índoles (carnavales de química, artículos de carácter divulgativo en diversas revistas científicas, sociedades científicas, *posts* en blogs, etc.).

Sitios web recomendados

A hombros de gigantes

(<http://bit.ly/ptKKjO>). Programa semanal de radio dedicado a la ciencia con frecuente mención a la divulgación de la química. Se emite los lunes a las 00:05 en RNE-1. Los *podcast* se pueden descargar de la web.

Año Internacional de la Química en el CSIC

(<http://www.quimica2011.es/>). Fue una web preparada para las conmemoraciones del AIQ, pero sigue estando activa con material útil para la enseñanza y divulgación de la química. Desde esta web se puede descargar (formato PDF) y solicitar la exposición *Entre moléculas* (<http://www.quimica2011.es/exposición-virtual>).

Quimicajmol

(www.uv.es/quimicajmol). Esta web, desarrollada en las universidades de Valencia, Oviedo y Alcalá, tiene varios contenidos. Por un lado, un proyecto para visualizar procesos físicos y químicos. Para ello se utiliza *Jmol*, un programa de código abierto para la representación de estructuras químicas. Una de las páginas más avanzadas contiene mecanismos de reacción de compuestos inorgánicos. (www.uv.es/quimicajmol/visualizaciones). También se están elaborando diversos contenidos orientados a cursos de ESO y Bachiller (www.uv.es/quimicajmol/bachiller). Quimicajmol es un proyecto abierto a la participación. Se estudiará cualquier sugerencia de elaboración de nuevos contenidos que se consideren de interés para la enseñanza de la química. En el caso de que se lleve a cabo la elaboración de los mismos y la posterior publicación web se incluirán los nombres de todos los participantes. Los creadores de la web agradecen cualquier comentario que ayude a mejorar la calidad de los contenidos (quimicajmol@uv.es).

La noche de los investigadores

(<http://lanochedelosinvestigadores.esciencia.es/>) Esta es una actividad que se desarrolla en toda Europa y en la que participan diversas ciudades españolas. Este año se celebrará en la tarde-noche del viernes 28 de septiembre. Bastantes actividades están relacionadas con la química, como por ejemplo, la representación de la obra de teatro *Estáis hechos unos elementos. Una historia de la tabla periódica* (<http://bit.ly/OlrwRo>). En INTERNET se puede encontrar información de

las actividades en Andalucía (<http://bit.ly/QeRT0g>) y Madrid (<http://bit.ly/aYsEKB>).

Quimitube

(<http://www.quimitube.com/>). Página web especialmente dirigida a resolver problemas de 2º de bachillerato y PAU. La web aloja muchos videos con resolución de problemas y un blog con temas variados de química.

Sociedad Española de Bioquímica y Biología Molecular

(<http://sebbm.es/>). Una web con material muy valioso, tanto divulgativo como educativo. El sitio es muy “amigable”, con acceso fácil a la información. Las secciones *Acércate a nuestros científicos* y *El rincón del profesor de ciencias* son especialmente recomendables.

Carnavales de química

Los carnavales de química es una iniciativa en la web en la que se publican *posts* relacionados con la química. Cada edición es gestionada por un *bloguero* distinto y tiene una duración aproximada de un mes. Las últimas dos ediciones se han alojado en los siguientes sitios:

XVI Carnaval de química

(<http://bit.ly/L6R7uL>). Del mes de junio, fue alojado en el blog *¡Jindetrés, sal!*, contando con 33 entradas participantes en temas muy diversos: bioquímica, comentarios de noticias de actualidad, historia de la química, etc.

XVII Carnaval de química

(<http://bit.ly/RpNKDC>). El blog *Un geólogo en apuros* acogió esta edición del carnaval desde el 6 de julio hasta el 6 de septiembre de 2012. Con el lema *Todo es química... ¡hasta la Tierra!* publicó 37 artículos, no sólo de geoquímica, sino de historia y protagonistas de la química, elementos químicos, química analítica, química forense, medio ambiente, problemas de química, etc.

Post de especial interés publicados recientemente en la web

Clonando un agua de diseño

Publicado en El *blog del búho* (<http://bit.ly/MWBfh0>) se explica cómo un agua del grifo (cualquiera) se puede convertir en cualquier agua de diseño (y carísima), simplemente ajustando adecuadamente la concentración de sales se logra el objetivo deseado. En INTERNET existe una hoja de cálculo EXCEL para facilitar los cálculos de la conversión. Desde el punto de vista químico, todo bastante fácil y que recuerda que cualquier agua mineral no es nada más que una mezcla de sustancias químicas en una disolución de una sustancia química (H₂O).

Explorando y navegando el espacio químico-biológico. Un atlas para facilitar el diseño de fármacos (AtlasCBS)

El blog *Bio (Ciencia+Tecnología)* se hace eco de una investigación reciente publicada por investigadores de las universidades de Alcalá e Illinois en Chicago y el Centro de Biología Molecular (CBMSO-CSIC-UAM) en la que se ha desarrollado una herramienta informática poderosa que puede facilitar el diseño de fármacos (<http://bit.ly/TfH2SK>). La referencia de la publicación original es A. Cortés-Cabrera, A. Morreale, F. Gago, C. Abad-Zapatero, *J. Comput. Aided Mol. Des.* en prensa (DOI 10.1007/s10822-012-9587-5).

La imagen de la química ¡destápala!

(<http://bit.ly/tcXDvQ>). Se describe la exposición itinerante del mismo título, preparada por la Universidad de Valencia y la Sección Territorial de Valencia de la RSEQ. Se da información de cómo solicitar la exposición.

La ONU declara 2014 como el Año Internacional de la Cristalografía

(<http://www.iucr.org/iycr>). En esta página web se puede encontrar el anuncio del IYCr y los objetivos y actividades previstas en el mismo.

La química del profesor Deveraux

Post publicado en el blog *Educación química* (<http://bit.ly/UvgegK>), recogiendo una serie de problemas con enunciados atractivos para estudiantes de ESO y bachillerato. También se mencionan diez libros de problemas de química, descargables de la web, útiles para preparación de las olimpiadas de química y para cursos de química general.

Los azúcares

Serie de tres *posts* publicados en la web *Moléculas a reacción* (<http://isqch.wordpress.com/>), describiendo aspectos básicos como su estructura, importancia biológica, metabolismo y las alternativas no calóricas (edulcorantes no calóricos).

Primera detección de flúor elemental natural en la Tierra (que no en la naturaleza)

En el blog *Experientia Docet* se explica un artículo sobre la detección y cuantificación de diflúor (F_2) en nuestro planeta (<http://bit.ly/NLlxoU>). La referencia del artículo original es J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl, F. Kraus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7847-7849.

Retos EPAP

Durante el mes de agosto de 2012, el blog *Ese punto azul pálido* (<http://www.esepuntoazulpálido.com/>) publicó acertijos sobre personajes importantes de la historia de la ciencia y de la química. Los *post* y las respuestas contienen información muy interesante.

Redes sociales

Feelsynapsis

Es una red social en español en la que participan científicos de todas las áreas. En este sitio web se publican artículos, anuncios de diversa índole y ofertas de trabajo. Feelsynapsis

convoca un concurso de microrrelatos científicos (<http://bit.ly/m7AhBg>) y edita la revista *Journal of Feelsynapsis* (JoF, <http://feelsynapsis.com/jof/index.html>), posiblemente la revista española de divulgación científica de más calidad. Se han publicado cinco números, que se pueden descargar de la web. La descarga es gratuita.

Grupo de la RSEQ de Facebook

(<http://on.fb.me/zORV36>). Grupo abierto en el que se cuelga información de interés, tales como enlaces a artículos científicos, noticias de política científica, anuncios de becas y contratos de trabajo, congresos, etc. Para acceder a cualquier cuenta de Facebook, es necesario crear el perfil en esta red social. Cualquier miembro del grupo puede colgar la información que considere pertinente relacionada con la química y la ciencia.

Grupo de Química de Facebook

(<http://on.fb.me/ArIUwb>). Grupo de discusión y exposición sobre los avances de la química. Principalmente, pero no exclusivamente, se mencionan artículos publicados recientemente en revistas científicas.

Página *Todo es química-2012* de Facebook

(<http://www.facebook.com/todoesquimica2012>). Se enlazan y comentan artículos de divulgación, historia de la química y biografía de químicos.

Twitter de la RSEQ

(<https://twitter.com/#!/rseq2012>). En 140 caracteres se informa de novedades en química y en la RSEQ.

Artículos de interés en revistas científicas

Photochemical restoration of visual responses in blind mice

A. Polosukhina *et al.* *Neuron* **2012**, *75*, 271-282. Los investigadores han encontrado que el uso de un derivado de azobenceno es capaz de devolver la vista a ratones ciegos. Esta investigación ha sido noticia en diversos medios de comunicación, entre otros: *Science Daily* (<http://bit.ly/Pn6Km6>), *El País de Montevideo* (<http://bit.ly/Thr7ER>), *Cadena SER* (<http://bit.ly/OMU5VU>), *Europa Press* (<http://bit.ly/OoCTHY>), *La Razón* (<http://bit.ly/QwW1n6>) y *20 Minutos* (<http://bit.ly/OrfXb3>). Todos los medios de comunicación han destacado la utilización de una "sustancia química", que supone un aspecto positivo en el empleo de este término.

The bitter side of sugars

S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2012**, 16 de julio, 44. <http://bit.ly/OHmJHT>. El reportaje alerta de los problemas de salud (diabetes tipo 2, obesidad, hipertensión, enfermedades cardíacas, cáncer e, incluso, autismo) que puede causar el excesivo consumo de sacarosa, glucosa o fructosa. En el mes de febrero, la revista *Nature* (R. H. Lustig, L. A. Schmidt, C. D. Brindis, *Nature* **2012**, *482*, 27-29) publicó el comentario **The toxic trae about sugar**, que también alentaba sobre los peligros del excesivo consumo de azúcar para la salud, comparando sus efectos a los del alcohol e informando que algunos países se están planteando (algunos ya lo están llevando a cabo) imponer un impuesto a los alimentos con alto contenido en azúcar.

Desde el Comité Editorial de Anales queremos felicitar a los socios que han sido galardonados con diversos premios y distinciones en reconocimiento a su trabajo y a sus grupos de investigación respectivos.

EuCheMS Lectureship 2012



Prof. Nazario Martín

Prof. Nazario Martín, Catedrático de Química Orgánica en la Universidad Complutense de Madrid y Director Adjunto del Instituto IMDEA Nanociencia de la Comunidad de Madrid.

La *European Association for Chemical and Molecular Sciences* (EuCheMS) ha concedido la *EuCheMS Lecture* de 2012 al Prof. Nazario Martín. La *EuCheMS Lecture* tiene la finalidad de reforzar la imagen de EuCheMS y de la química europea en general, promoviendo la cooperación científica entre los investigadores dedicados a la química en Europa. Este premio se concede normalmente de forma anual a un investigador destacado de un país europeo. El galardón reco-

noce la labor de investigación del Prof. Martín en la química de las nanoestructuras de carbono, como los fullerenos y los nanotubos de carbono.

Nazario Martín León estudió en la Universidad Complutense de Madrid (UCM) donde obtuvo el grado de Doctor en 1984 bajo la dirección del Prof. Seoane. Realizó su estancia postdoctoral con el Prof. Hanack en Tübingen (1987-1988), trabajando en compuestos orgánicos conductores eléctricamente. En 1994, fue Profesor visitante en la Universidad de California, trabajando con el Prof. Wudl en fullerenos. Actualmente, es Catedrático de Química Orgánica en la UCM y Director Adjunto del Instituto IMDEA Nanociencia de la Comunidad de Madrid. Nazario Martín ha dirigido 23 tesis doctorales, publicado más de 420 artículos en revistas científicas, co-editado seis libros y editado siete números especiales en revistas de prestigio internacional. Ha sido, y es en la actualidad, miembro de comités asesores y editoriales de varias revistas científicas internacionales. Es *Fellow of the Royal Society of Chemistry* (UK) y miembro de la Real Academia de Doctores de España. Ha recibido el Premio Dupont de la Ciencia (2007), el Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ (2012) y el Premio de Investigación Jaime I (2012). Nazario Martín ha sido Editor General de *Anales de Química* (2000-2005) y Presidente de la Real Sociedad Española de Química (2006-2012).

Premio Hispano-Francés Catalán-Sabatier



Prof. Santiago Álvarez

Prof. Santiago Álvarez, Catedrático de Química Inorgánica en la Universidad de Barcelona

La *Société Chimique de France* ha concedido el Premio Hispano-Francés Catalán-Sabatier al Prof. Santiago Álvarez, de la Universidad de Barcelona (UB), como reconocimiento a su labor destacada en química teórica y a la introducción de nuevos conceptos en la química de coordinación, así como por sus numerosas colaboraciones con colegas franceses.

Santiago Álvarez (Panamá, 1950) es catedrático de Química Inorgánica desde 1987 y dirige el grupo de investigación de Estructura Electrónica en la Facultad de Química de la UB. Forma parte del comité de la IUPAC para el estudio de la terminología química de química teórica. Entre otras distinciones, en 2003 recibió el Premio Solvay, en 2006 fue nombrado nuevo académico correspondiente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, y en 2008, miembro de la Academia Europea de la Ciencia. Asimismo, el Prof. Álvarez es miembro de la RSEQ y está vinculado a los grupos especializados de Química Organometálica, Química Inorgánica, Química del Estado Sólido e Historia de la Ciencia.

Premio “Chancellor Award in Neuroscience” de la LSU



Prof. Julio Álvarez-Builla

El Prof. Julio Álvarez-Builla, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Alcalá (UAH), ha recibido el premio “Chancellor Award in Neuroscience”, concedido por el Neuroscience Center of Excellence de Louisiana State University (Nueva Orleans, EEUU). Con motivo de la concesión de este premio, el Prof. Álvarez-Builla impartió la conferencia “Drugs are Molecules”. El grupo de investigación de la Universidad de Alcalá ha estado colaborando con el equipo del Prof. N. G. Bazan, del citado centro de Neurociencias, desde el año 1998 hasta la actualidad, desarrollando y suministrando moléculas para la investigación sobre enfermedades relacionadas

con el deterioro neuronal, dando lugar a numerosas publicaciones y trece patentes base que han sido extendidas a numerosos países.

Julio Álvarez-Builla (Madrid, 1946) obtuvo el Doctorado en la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), en 1976, trabajando bajo la dirección del Prof. G. Gonzalez Trigo. En 1978 se unió al grupo del Prof. A. R. Katritzky en la University of East Anglia (Norwich, UK), volviendo en 1980 a la UCM. En 1981 accedió a la UAH, donde organizó el Grupo de Heterobetaínas, y donde es catedrático desde 1993. En 1989 organizó, en colaboración con otros investigadores, la Planta Piloto de Química Fina. Ha desempeñado diversos cargos académicos en la UAH, es consultor de Lilly S. A. y cuenta con proyectos con diversas compañías del sector químico-farmacéutico.

Premio “Silver Jubilee 2011” de la MGMS



Prof. Marcel Swart

Marcel Swart, profesor de investigación ICREA de la Universidad de Girona (UdG), ha recibido el *Silver Jubilee Award* que la *Molecular Graphics and Modeling Society* (MGMS) ha otorgado en su quinta edición, por el desarrollo de nuevos programas de química computacional y por el diseño de nuevas herramientas

de investigación y su aplicación a los sistemas (bio)químicos.

Marcel Swart obtuvo su Doctorado en la Universidad de Groningen y, después de varias estancias postdoctorales, se incorporó al Instituto de Química Computacional de la UdG en 2006.

Desde 2009 es profesor de investigación ICREA. Ha publicado más de 80 artículos científicos, es revisor de más de 20 revistas científicas internacionales y anteriormente ha sido galardonado con el premio Joven Científico 2005 por la organización de la *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering* (ICCMSE). Su trabajo se centra en aspectos metodológicos de la química computacional, diseñando nuevos algoritmos e implantando nuevas aplicaciones. Ha desarrollado nuevas herramientas de modelado que ha aplicado al estudio de nuevos materiales, como los fullerenos, sistemas bioquímicos relacionados con el ADN y catalizadores de tipo organometálico.

Remitido por: **Miquel Solà**
Catedrático de la Universidad de Girona

Doctorado Honoris Causa a Mario Molina y Harold Kroto, y jornada “La química de nuestro tiempo”



De izquierda a derecha: Profesores Morán, Santamaría, González Rubio, Molina, Jiménez Aparicio, Carrillo, Kroto, Martín León y Alario.

El día 7 de junio de 2012 tuvo lugar el acto de investidura como Doctores Honoris Causa de los profesores Mario Molina (premio Nobel de Química en 1995) y Harold Kroto (premio Nobel de Química en 1996) por la Universidad Complutense. El acto presidido por el Profesor José Carrillo, rector de la UCM, contó con la intervención de los galardonados, cuyas *laudatios* fueron realizadas por los profesores González Rubio (del profesor Molina) y Morán Miguélez (del profesor Kroto, leída por el profesor Martín León). Las intervenciones de los dos Premios Nobel tuvieron rasgos comunes; pues ambos incidieron en la importancia que la ciencia tiene en nuestro progreso y los múltiples benefi-

cios que aporta a la sociedad, destacando la importancia que tiene una buena educación secundaria en enseñanza preuniversitaria.

Las *laudatios* reseñaron la trayectoria científica de los dos nuevos Dr. H. C., destacando el impacto de sus investigaciones y sus preocupaciones por aspectos sociales relacionados con la ciencia. La investigación del profesor Molina ha sido clave en la explicación de la formación del “agujero de ozono” y la posterior prohibición de los CFCs. Por otro lado, el profesor Kroto fue co-descubridor del fullereno, que ha tenido repercusiones trascendentales en la química como molécula a partir del cual obtener nuevos materiales funcionales.

Aprovechando la presencia de los dos Premios Nobel en Madrid, los días 7 (por la tarde) y 8 de junio, la Fundación Areces en colaboración con la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales organizaron unas jornadas científicas tituladas “La química de nuestro tiempo”, en la que impartieron conferencias los dos galardonados y otros destacados investigadores españoles (Eugenio Coronado, Miguel A. Alario, Luis Bañares, Luis Liz-Marzán, José M. Pingarrón, Javier de Mendoza, Jesús Santamaría, Arturo Romero, Nazario Martín, Teófilo Rojo, Regino Sáez y Pilar Goya).

Remitido por: **Bernardo Herradón**
IQOG-CSIC

El 26º Simposio Internacional de Carbohidratos reúne a un millar de investigadores en Madrid



Investigadores jóvenes participantes en el 26ICS premiados por los grupos especializados de la RSEQ. De izquierda a derecha: J. Rojo (chair), E. M. Muñoz (premio oral GQB), J. C. Muñoz García (premio flash QOR), F. Corzana (premio oral QOR), R. Rísquez (premio flash GQB), M. I. García Moreno (premio oral GERMN), M. F. García Mayoral (premio flash GERMN) y G. Valencia (chair).

Durante los días 22-26 de julio, se ha celebrado en Madrid el 26º Simposio Internacional de Carbohidratos (26th International Carbohydrate Symposium, ICS, www.ics2012madrid.com). El ICS es el evento internacional más importante dentro de la química y bioquímica de los carbohidratos, y se organiza cada dos años bajo los auspicios de la *International Carbohydrate Organization* (ICO) desde 1960, fecha en que tuvo lugar la primera reunión en Gif-sur-Yvette (Francia). El 26ICS ha cubierto todas las ramas de las glicociencias modernas, desde la investigación básica a la aplicada. Ha contado con 967 participantes de 46 países diferentes (de los cuales 341 han sido estudiantes) y 852 resúmenes. Durante los días del simposio se han impartido 10 conferencias plenarias, 59 conferencias invitadas, 138 presentaciones orales, 171 comunicaciones *flash* y se han defendido 645 carteles. Durante la celebración del congreso, el Prof. Peter Seeberger (Max Planck, Berlín) recogió el Premio Whistler 2012, la distinción más importante concedida por la ICO. Los grupos especializados de la RSEQ de Carbohidratos, Química Orgánica, RMN y Química Biológica, así como la Sección Territorial de Madrid, han patrocinado la celebración de este evento científico, financiando la inscripción de algunos de sus socios jóvenes. Terminado el evento, Jesús Jiménez Barbero ha sido nombrado Presidente de la *International Carbohydrate Organization* para el próximo bienio.

Remitido por: **Comité Organizador 26ICS**

Química en el Pirineo



Desde el año 2008, se han venido celebrando diferentes ediciones de la "International School on Organometallic Chemistry *Marcial Moreno Mañas*". Recientemente, entre el 2 y el 4 de Julio de 2012, más de un centenar de investigadores se han dado cita en Jaca, en pleno corazón del Pirineo aragonés, para asistir a la quinta edición de esta escuela internacional. Se trata de un evento que reúne a científicos de conocido prestigio nacional e internacional, pero en el que, sin embargo, el papel protagonista recae sobre los estudiantes de máster y doctorado participantes (www.unizar.es/icma/orfeo/teamschool.php). El equipo Consolider ORFEO concibió esta idea como una manera de implicar a los investigadores en período predoctoral en las tareas, no sólo de realización, sino también de análisis y presentación de sus resultados a la comunidad científica.

Las conferencias plenarias impartidas durante la escuela abarcaron diferentes áreas de investigación como la

química de complejos borileno (Holger Braunschweig – Universidad de Würzburg), la necesaria conexión *investigación básica – aplicaciones en síntesis* desde un punto de vista de la química computacional (Gernot Frenking – Philipps-Universität de Marburg), las reacciones dominó en química orgánica (Carmen Carreño – Universidad Autónoma de Madrid), los últimos avances en ciclaciones tipo Nazarov (Alison J. Frontier – Universidad de Rochester), la cooperación entre la catálisis homogénea y heterogénea (Emilio Bunel – Argonne National Laboratory), la catálisis asimétrica asistida por DNA (Gerard Roelfes – Universidad de Groningen) o la activación de enlaces C-H (Alan S. Goldman – Rutgers The State University of New Jersey). Además, el programa se completó con 14 presentaciones cortas, 42 presentaciones *flash* y 60 carteles.

Remitido por: **Mª Cristina García Yebra**
Universidad de Zaragoza-CSIC.

Jornada sobre “Enseñanza y divulgación de la química y la física”



Algunos de los participantes en la Jornada.

Auspiciada por el *Grupo de Didáctica e Historia de la Física y de la Química* de las Reales Sociedades Españolas de Química y de Física, y el *Grupo de Innovación Educativa de Didáctica de la Química*, de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM), el 12 de julio se celebró la jornada “Enseñanza y Divulgación de la Química y la Física” en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la UPM, y constituyó el V Foro de Profesores de Física y Química organizado en esta Universidad. En los últimos años, tanto en la enseñanza media como en el ámbito universitario (en este caso debido principalmente al conocido como proceso de Bolonia), el sistema educativo español ha sido objeto de una reestructuración profunda. En este contexto de cambio,

con objeto de facilitar la información, contrastar opiniones y compartir experiencias sobre diversos aspectos de la enseñanza y la divulgación de la física y la química desde una amplia perspectiva, se organizó esta jornada específica, intentando cubrir tanto aspectos metodológicos (aprendizaje activo, aprendizaje basado en problemas/proyectos, adquisición y evaluación de competencias, uso de las TIC, ¿cómo divulgar de forma adecuada los temas científicos?, etc.) como epistemológicos (¿qué contenidos deberían plantearse?) y de otro tipo (implicaciones de la divulgación científica en la sociedad, imbricación de actividades de divulgación con el quehacer docente, etc.).

En la jornada participaron, entre asistentes y autores, cerca de trescientos profesores de universidades, centros de Educación Secundaria y otras entidades, de casi toda la geografía española, con aportaciones también de docentes de Estados Unidos, México, Perú, Argentina e Italia. En el libro que se entregó a los asistentes se recogieron los textos de los trabajos presentados en dicho evento, que fueron elaborados por un total de 132 autores. El citado libro, junto con más información sobre la jornada, se encuentra disponible en la dirección web: <http://quim.iqi.etsii.upm.es/vidacotidiana/Inicio.htm>.

Remitido por: **Gabriel Pinto**,
Universidad Politécnica de Madrid

XXIV Reunión Bial del Grupo de Química Orgánica de la RSEQ en San Sebastián



Participantes agrupados ante la sala de sesiones.

Entre los días 11 y 13 de julio de este año se ha desarrollado en San Sebastián la XXIV Reunión Bial del Grupo Especializado de Química Orgánica de la RSEQ (GEQOR). Este encuentro periódico ha servido, una vez más, para dejar constancia de la extensa y variada actividad investigadora que se lleva a cabo en España en el área de la Química Orgánica y promocionar el intercambio de ideas en este campo. Organizada en esta ocasión por el grupo que dirige el profesor Claudio Palomo, perteneciente al Departamento de Química Orgánica I de la Universidad del País Vasco UPV/EHU con sede en Donostia-San Sebastián, la cita ha contado con la asistencia de más de 300 investigadores, tanto experimentados como noveles, provenientes de todas las comunidades autónomas, incluyendo además ponentes extranjeros y jóvenes doctores que actualmente realizan estancias fuera del país. Las sesiones de trabajo tuvieron lugar en el marco del Palacio de Congresos y Auditorio Kursaal, y han contado con el apoyo económico de diversas instituciones (Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno Vasco y Universidad del País Vasco) y compañías

privadas (Lilly, Oppac, Gilson, Scharlab, Almirall, Mestrelab, Bruker, PharmaMar, Esteve, Panreac y Kutzabank).

Del programa científico cabe destacar las cinco conferencias plenarios impartidas por los profesores P. Baran (SCRIPPS, La Joya), M. Rueping (RWTH Aachen University), N. Martín (Universidad Complutense de Madrid), H. Mayr (Ludwig-Maximilians – Universität München) y M. Gaunt (University of Cambridge). El programa se completó con las contribuciones de R. P. Herrera (Premio Lilly), A. B. Cuenca-González, F. López, C. Valdés, P. Melchiorre, A. M. Castaño, M. Amat, J. J. Fernández, S. Ortega-Gutiérrez, L. A. Sarandeses, E. Pérez-Inestrosa y T. Sierra. Junto a las sesiones científicas, en las que también se presentaron 50 comunicaciones orales breves y 128 comunicaciones *flash*, tuvo lugar la reunión correspondiente de los socios del GEOR, en la que entre otros temas se acordó encargar la tarea de organizar la próxima edición al equipo de los profesores Nájera y Yus de la Universidad de Alicante. También tuvo lugar el acto de entrega de las recién instauradas Medallas del Grupo de QO: la dirigida a premiar toda una trayectoria investigadora en el área y una trayectoria relevante en los últimos 5 años, respectivamente, y que han sido concedidas en la primera edición (2011) a los profesores J. L. García-Ruano (Universidad Autónoma de Madrid) y F. P. Cossio (Universidad del País Vasco), y en la edición 2012 a los profesores M. Yus (Universidad de Alicante) y C. Saá (Universidad de Santiago de Compostela).

Los organizadores de esta edición, junto con la dirección del GEQOR, quieren agradecer a todos los participantes su contribución al éxito de esta Bial, también animar a los más jóvenes a que formalicen su inscripción como socios del Grupo, y finalmente anuncian que se va a poder conceder una beca a todos los estudiantes participantes que así lo solicitaron.

Remitida por: **Comité Organizador XXIV Reunión Bial GEQOR**

Actividades de las Secciones Territoriales

ST de La Rioja. IV Escuela de Verano sobre “Historia de la Química”

La cuarta Escuela de Verano sobre “Historia de la Química” se ha celebrado en Logroño del 4 al 6 de julio de 2012, dentro de la programación de los Cursos de Verano de la Universidad de La Rioja (UR). Esta escuela ha contado con el patrocinio la UR (Extensión Universitaria y Cursos de Verano-Banco Santander), el Grupo Especializado de Historia de la Ciencia, la ST de La Rioja y las bodegas Altanza de Fuenmayor (que propició una visita con degustación de sus magníficos vinos). Los ponentes han sido profesores e investigadores de varias universidades españolas, del CSIC y profesores de bachillerato. La inauguración de la Escuela contó con la presencia de la Secretaria General de la UR y el director del curso. Después del éxito de las tres primeras versiones de la Escuela celebradas en 2007 (*An. Quím.* 2007, 103, 76), 2008 (*An. Quím.* 2008, 104, 241) y 2010 (*An. Quím.* 2010, 106, 246) parecía razonable consolidar la actividad como una referencia en el panorama de la historia de la química en España. Estas escuelas están ayudando a levantar interés entre los químicos españoles por la historia de su disciplina.

En esta edición se ha tratado preferentemente un momento muy interesante de la historia de la ciencia, la crisis que las ciencias físicas sufren a final del siglo XIX y comienzos del XX con la aparición de la radioactividad, los modelos atómicos, las teorías cuánticas y la relatividad. Así el curso se ha titulado *Materia y radiación. La ciencia en la frontera de los siglos XIX y XX*. El primer día se dedicó a *La física y la química en la frontera de los siglos XIX y XX* [ponentes: A. Moreno (UCM), B. Herradón (CSIC), I. Pellón (UPV/EHU) y P. Román (UPV/EHU)]. Las charlas del jueves día 5 se centraron en *La química española en ese periodo* [ponentes: J. Mora (UAB) y J. Pérez Pariente (CSIC)]. En el tercer día intervino G. Pinto (UPM) para hablar sobre *El inicio de las Conferencias Solvay*, dentro del tema



Algunos profesores y alumnos de la IV Escuela de Verano sobre Historia de la Química

central del curso, y se puso en marcha una nueva sección en estas Escuelas, la historia de la química española contada por sus actores. Este año se ha elegido al Dr. J. F. García de la Banda, profesor de investigación jubilado del CSIC, fundador del Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC y pionero del renacimiento de la catálisis en España, quien dictó una interesante charla sobre la catálisis en España. También se trataron dos temas recurrentes en las Escuelas anteriores: *la didáctica de la química*, con un taller impartido por F. de Prada y J. A. Martínez Pons, profesores de educación secundaria y bachillerato, y *la química en el siglo de la información*, con una mesa redonda con B. Herradón y H. Busto, químicos activos en las redes sociales. Los organizadores de la IV Escuela de Verano sobre Historia de la Química quieren manifestar el apoyo recibido a esta escuela por la UR y la RSEQ, así como a los ponentes y alumnos que de forma entusiasta participaron en las sesiones

Remitido por: **Pedro J. Campos García**
Director de la IV Escuela de Verano sobre Historia de la Química.
Presidente de la ST de La Rioja.

ST de Castilla-La Mancha. “VI Jornadas de Ciencia Joven” y “Jornadas sobre Energía Nuclear”

La divulgación científica sigue siendo el principal objetivo de la RSEQ y de su ST en Castilla-La Mancha, que en la pasada primavera ha organizado dos importantes eventos. Por un lado, y en colaboración con la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), ha organizado y patrocinado las “Jornadas de Ciencia Joven”. Esta iniciativa se lleva realizando desde 2006, alcanzando este año su sexta edición, y trata de establecer un foro multidisciplinar donde parte de los trabajos de investigación desarrollados por jóvenes investigadores de nuestra universidad son expuestos bajo un punto de vista divulgativo. Se han desarrollado durante los meses de mayo y junio de 2012.

Alternativamente, el pasado 15 de junio nuestra ST organizó unas jornadas sobre “Energía Nuclear”, un evento que contó con una importante afluencia de público. El programa de estas jornadas consistió en tres conferencias divulgativas y una mesa redonda. La primera conferencia “Centrales nucleares y ciclo del uranio” fue impartida por Francisco Javier González Bayón, ex-coordinador del área de energía de Ecologistas en Acción. En segundo lugar, Lorenzo Francia González (Foro Nuclear) habló sobre “La energía nuclear en el panorama energético español”, completando el ciclo de intervenciones Raúl Sánchez



Inauguración de las VI Jornadas de Ciencia Joven. De izquierda a derecha: J. Rodríguez (presidente de la ST Castilla-La Mancha), A. Ríos (Decano de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, UCLM), M. A. Collado (Rector de la UCLM) y M. V. Gómez (Comité Organizador).

Fernández, Catedrático de la Universidad Carlos III de Madrid, con la conferencia titulada “La fusión nuclear: estado actual de esta opción energética del futuro”.

Finalmente, se celebró una mesa redonda con la participación de los conferenciantes anteriores así como de María Andrés, Portavoz de la Plataforma “Contra el Cementerio Nuclear en Cuenca”, y Santiago Escobedo, Portavoz de la Plataforma “Sí queremos el ATC en Villar de Cañas”. En este punto se estableció una animada discusión donde se expusieron diferentes opiniones a favor y contra de la energía nuclear y donde se trataron aspectos no sólo científicos, sino también económicos, sociales y políticos asociados a este tipo de energía.

Remitido por: **Comité Organizador**

ST de Málaga. Premios del 4º Concurso de Química “La química en mi ciudad”

El pasado día 19 de junio en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga (UMA) tuvo lugar la entrega de los Premios del 4º Concurso de Química “La química en mi ciudad” organizado por la ST de Málaga de la RSEQ en colaboración con la Facultad de Ciencias de la UMA, manteniendo ambas su esfuerzo para dotar tres premios para cada una de las dos categorías por valor de 600, 400 y 200 €, respectivamente. El jurado, integrado por J. T. López Navarrete (presidente de la ST de Málaga), F. J. Ramírez Aguilar (delegado del decano de la Facultad de Ciencias), T. Lupión Cobos (asesora de formación del CEP Málaga), E. Pérez-Inestrosa Villatoro (tesorero de la ST de Málaga) y F. Nájera Albendín (secretario de la ST de Málaga), decidió por unanimidad otorgar los siguientes premios según categorías:

- **Enseñanza Secundaria Obligatoria.** 3er PREMIO: IES Manuel Romero, coordinado por M. L. Prolongo Sarria. Alumnos de 4º ESO. Trabajo *En el pueblecillo hay mucha química*. 2º PREMIO compartido: Colegio Mª Auxiliadora, coordinado por Y. Alarcón López. Alumnos de 4º de ESO. Trabajo *Fuengirola, un sol de ciudad*. IES Juan Ramón Jiménez, coordinado por A. J. Franco Mariscal. Alumnos de 3º y 4º de ESO. Trabajo *Los elementos químicos también están en mi instituto*. 1er PREMIO: IES Manuel Romero, coordinado por M. L. Prolongo Sarria. Alumnos de 3º de ESO. Trabajo *Olores de Málaga*.
- **Bachillerato.** 3er PREMIO: Colegio Cerrado de Calderón, coordinado por A. C. López Sánchez. Alumnos de 1º de Bachillerato. Trabajo *La química eco-inteligente*. 2º PREMIO compartido: IES Bezmiliana, coordinado por I. Durán Torres y A. M. Martínez Martín. Alumnos de 1º de Bachillerato. Trabajo *Los elementos: una tabla periódica en mi ciudad*.



La profesora M. L. Prolongo y las alumnas ganadoras del concurso de ESO

IES Cerro del Viento, coordinado por M. C. Ramos Peinado. Alumnos de 1º de Bachillerato. Trabajo *Química y medioambiente*. 1er PREMIO: IES Politécnico Jesús Marín, coordinado por J. R. Girón Gambero. Alumnos de 1º de Bachillerato. Trabajo *Quimiqueando en Málaga*.

La RSEQ en Málaga ha pretendido con este concurso, por un lado, promover, desarrollar y divulgar la disciplina de la química, tanto en su aspecto de ciencia pura como en el de sus aplicaciones; y por otro, estimular la creatividad de los alumnos de ESO y Bachillerato hacia el conocimiento de la ciencia como una parte fundamental de nuestra vida. La organización aprovecha esta ocasión para ofrecer su colaboración en cualquier actividad que se desarrolle en el ámbito de nuestra sección territorial, y que permita acercar la ciencia en general y la química en particular al gran público.

Remitido por: **Juan T. López Navarrete**
Presidente de la Sección Territorial de la RSEQ en Málaga

ST de canarias. VIII Congreso de Estudiantes de la Facultad de Química de La Universidad de La Laguna



De izquierda a derecha: Tomás Martín Ruíz (Secretario RSEQ-STC), Javier Izquierdo (doctorando premiado) y Carmen Arévalo Morales (Tesorera RSEQ-STC).

Durante los días 16-18 de abril de 2012 se celebró en Canarias el VIII Congreso de Estudiantes de la Facultad de Química de La Universidad de La Laguna. Este año, como en ocasiones anteriores, La Real Sociedad Española de Química-Sección Territorial de Canarias (STC) contribuyó económicamente al evento y tomó parte activa en el mismo como miembro de su comité científico. El congreso contó con una

participación activa y numerosa de nuestros estudiantes que se tradujo en la presentación de 18 comunicaciones orales y 18 presentaciones tipo póster. Junto a estas contribuciones, el congreso contó, además, con cuatro conferencias plenarias y una mesa redonda muy interesante sobre las posibles salidas profesionales de los alumnos de nuestra facultad. Este año, y como novedad, la STC decidió instituir un premio a la mejor comunicación oral para los alumnos de tercer ciclo. El premio consistió en una aportación económica y un año de suscripción gratuita tanto a la RSEQ como al Grupo Especializado correspondiente a la afiliación del ganador. Este año el premio recayó en el alumno D. Javier Izquierdo, que presentó la comunicación titulada “Aplicación de la microscopía electroquímica de barrido en modos amperométrico y potenciométrico para el estudio de la corrosión del magnesio”. Javier Izquierdo es estudiante de doctorado en Química e Ingeniería Química en el Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna.

Remitido por: **Fernando García Tellado**
IPNA-CSIC

In Memoriam

Enrique Meléndez Andreu



Prof. Enrique Meléndez
Andreu

El pasado día 27 de Julio de 2012 falleció en Zaragoza el Profesor, Catedrático jubilado de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza. El Profesor Meléndez nació en Zaragoza el 17 de Julio de 1933. Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Valladolid (1955), fue Doctor en Sciences Physiques por la Université de la Sorbonne de Paris (1962) y también Doctor en Ciencias por la Universidad de Valladolid (1963).

Durante su carrera científica fue investigador en el CNRS (Paris, 1956-1964), en el CSIC (Madrid, 1964-1968), profesor en la Universidad de Barcelona (1968-1974) y en 1974 se trasladó a Zaragoza como Catedrático de Química Orgánica donde se jubiló en 2003. Su investigación, dedicada inicialmente al estudio de mecanismos de reacción, evolucionó hacia aspectos más aplicados como la síntesis de compuestos con actividad farmacológica o nuevas moléculas con características de cristal líquido. Desde su incorporación al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza, el Prof.

Meléndez fue pionero en la investigación en cristales líquidos y química de azlactonas dirigida hacia la síntesis de aminoácidos, que con el tiempo derivó en la consolidación de las líneas de investigación de “Cristales Líquidos y nuevos materiales orgánicos” y de “Aminoácidos y Péptidos”, que se siguen desarrollando con gran éxito en el mismo departamento. Apoyó el nacimiento de nuevas líneas como “Catálisis Heterogénea” y “Síntesis Asimétrica” y en todo momento fomentó con su espíritu la investigación de primera línea en el Departamento del que fuera director durante varios años. Fue Secretario (1966-1972) y Vocal (1976-1981) del grupo especializado de Química Orgánica de la Real Sociedad Española de Física y Química. También fue Vicepresidente (1977-1979) y Presidente (1985-1989) de la Sociedad Española de Química Terapéutica de la que fue, además, socio de honor. Desde 1990 hasta 1996 fue presidente de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza en la que ingresó en 1982 con un discurso sobre “Cristales Líquidos”, y desde 1988 fue también miembro de la Real Academia de Medicina de Zaragoza.

En todo momento se distinguió por su educación formal y sus relaciones humanas, especialmente con sus amigos y discípulos. Descanse en paz.

Remitido por: **Pedro Merino**
Catedrático de la Universidad de Zaragoza

Christian G. Claessens



Christian G. Claessens

El 3 de junio pasado falleció, tras una admirable resistencia en su lucha contra el cáncer, nuestro amigo y compañero Christian G. Claessens. Nacido en Valenciennes, Francia, en 1969 y afincado en Madrid, fue profesor de la Universidad Autónoma, donde ejerció la docencia y la investigación con una extraordinaria dedicación durante los últimos 14 años.

Christian estudio Química en la École Normale Supérieure de Lyon, y se doctoró en la Universidad de Birmingham en 1997, bajo la supervisión del profesor J. Fraser Stoddart, desarrollando trabajos en el área de la química supramolecular. Tras un año de estancia posdoctoral en el laboratorio del profesor André Collet, en la ENS Lyon, se incorporó a nuestro grupo de investigación en la Universidad Autónoma con una beca Marie Curie, y posteriormente obtuvo un contrato Ramón y Cajal. Poco más tarde accedió a la posición de Profesor Titular que ocupaba a su fallecimiento. Casado con M. Victoria Martínez-Díaz, también compañera nuestra, deja dos hijos de corta edad, Daniel y Hugo.

La actividad investigadora de Christian Claessens ha estado siempre ligada a la química supramolecular, habiendo contribuido de manera decisiva al desarrollo de la química de subftalocianinas, incluyendo desde aspectos básicos a otros más aplicados, dentro de la óptica no lineal o en el área de la

fotovoltaica molecular. Mención aparte merece su aportación a la química metalosupramolecular, y más concretamente al diseño y preparación de cápsulas diméricas de piridilsubftalocianinas, no conocidas hasta entonces, con novedosas propiedades. Su interés por la nanociencia se puso de manifiesto muy pronto habiendo realizado, entre otras, aportaciones relevantes a la organización de subftalocianinas en nanocristales sobre superficies metálicas. Un punto y aparte merece su relevante actividad como escritor de artículos y de revisiones. Su dedicación docente en distintas áreas de la química orgánica ha sido paralela a su actividad investigadora, y dentro de ella cabría destacar su participación como profesor, desde su comienzo hace cinco años, en el Máster de Nanociencia y Nanotecnología Molecular de la UAM. En el momento de su fallecimiento era Coordinador del Máster de Química Orgánica de nuestra universidad.

En lo personal, Christian era un hombre tranquilo, comedido en sus actuaciones, gran aficionado a la lectura, fundamentalmente en lengua inglesa, y muy dedicado a sus hijos. Desde aquí queremos compartir con Mariví, su mujer y nuestra compañera, y el resto de su familia y amigos, nuestro más profundo sentimiento de dolor por tan inesperada e inexplicable pérdida, y unirnos a las innumerables muestras de afecto recibidas de sus colegas de España y del extranjero.

Todos te recordaremos como un hombre bueno, con una sonrisa suave. Descansa en paz Christian, y mucha fuerza, Mariví.

Remitido por: **Tomás Torres Cebada**
Catedrático de la Universidad Autónoma de Madrid e Investigador Asociado Senior de IMDEA Nanociencia

Actividades en enseñanza secundaria

Olimpiada Internacional de Química

España ha participado un año más en la Olimpiada Internacional de Química (IChO). Este año se ha celebrado en Washington D.C, del 21 al 30 de Julio en la Universidad de Maryland, College Park, y la ceremonia de clausura tuvo lugar en la Universidad de Georgetown. Han participado 283 estudiantes que representaban a los 73 países que compitieron este año. Liechtenstein, Nigeria, y Serbia lo hacían por primera vez. Además han asistido 6 países observadores. El equipo español ha estado formado por tres estudiantes: Sergio Tomás Martínez, del IES Hermanos Amorós de Villena (Alicante), Marta Pita Vidal del IES Rosalía de Castro de Santiago de Compostela y Jorge Lacaba Reina, del Colegio El Valle de Alicante, ganadores de la olimpiada nacional.

La olimpiada internacional, con costes elevados y logística compleja, ha sido financiada totalmente por Dow Chemical y organizada por la American Chemical Society (ACS) y la Universidad de Maryland. Sigma-Aldrich proporcionó los productos químicos utilizados en las pruebas de laboratorio. Durante un total de diez horas de examen, cinco horas de examen práctico, precedido de 30 minutos de un cursillo de seguridad en el laboratorio, y otras cinco horas de examen teórico, los estudiantes han tenido que realizar dos prácticas y resolver ocho problemas teóricos. La primera medalla de oro la consiguió un alumno alemán, siendo las siguientes para



La delegación española participante en la IChO.

Corea, China Taipei, Rusia y China. Sergio Tomás Martínez recibió una medalla de bronce. Toda la información de la olimpiada, incluido el contenido de las diferentes pruebas, en la que se puede valorar la dificultad de las mismas, se puede consultar en la red: (www.icho2012). La próxima Olimpiada Internacional de Química se celebrará en Moscú en 2013 y en Hanoi, Vietnam en 2014.

Remitido por: **Carmen Cartagena**,
Universidad Politécnica de Madrid

Estudiantes de secundaria de La Rioja ganan el Premio de la Google Science Fair



De izquierda a derecha Marcos Ochoa, Antonio Guillén, Sergio Pascual e Iván Hervías.

Por segundo año consecutivo, Google ha convocado el concurso *Google Science Fair* entre estudiantes de todo el mundo con edades comprendidas entre los 13 y 18 años <http://www.google.com/intl/es/events/sciencefair/index.html>. Se pretende con este certamen premiar aquellos proyectos científicos innovadores que respondan a algunos nuevos retos para el futuro de la humanidad y que puedan mejorar

las condiciones de vida en nuestro planeta. De los cerca de 5000 proyectos presentados, el desarrollado por un grupo de tres estudiantes riojanos de 15 años de edad (I. Hervías, M. Ochoa y S. Pascual), con la dirección de su profesor de Biología (A. Guillén) del IES "Batalla de Clavijo" de Logroño, ha obtenido el primer premio. "La vida oculta del agua" es el título de la investigación que han llevado a cabo durante cuatro años. Recoge gran cantidad de información sobre los organismos microscópicos que viven en el agua dulce, se ha creado una importante base de datos con imágenes de varios miles de organismos <http://www.flickr.com/photos/microagua/> y <http://www.biodiversidadvirtual.org/micro/> y establecido la relación entre algunos parámetros físico-químicos del agua y la presencia de microorganismos bioindicadores. Todo ello ha permitido evaluar la calidad de las aguas en varios centenares de localidades de nuestro país, establecer cuáles pueden ser sus posibles usos, además de conocer el valor de estos seres microscópicos en la biosfera y abrir nuevas perspectivas sobre el uso de este valioso recurso en nuestro planeta. También hay que destacar que otros ocho proyectos presentados por estudiantes españoles fueron finalistas del concurso.

Remitido por: **Antonio Guillén**
Profesor del IES "Batalla de Clavijo" (Logroño)

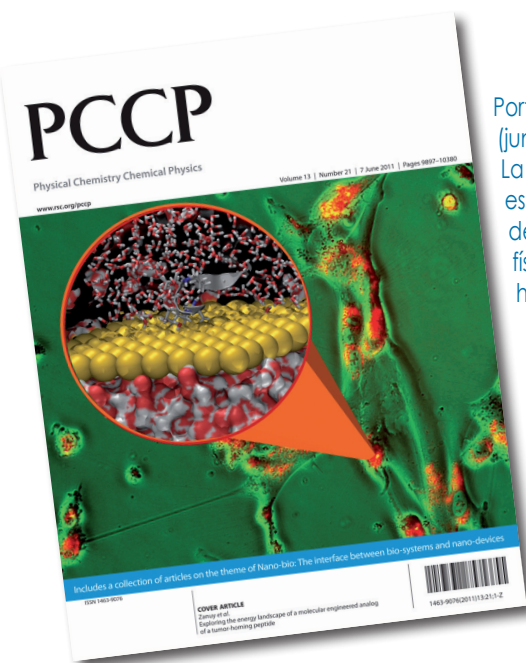
Propuestas educativas del VII Encuentro Nacional de Química: Declaración sobre la enseñanza de la química en educación secundaria

En todos los países de nuestro entorno se considera que la formación científica y técnica es esencial para el progreso y el desarrollo de la sociedad, así mismo la actual Ley Educativa española reconoce la necesidad de que todos los alumnos adquieran una cultura básica en ciencia y tecnología. La formación de buenos profesionales en los sectores de la ciencia y de la tecnología que nos permita ser competitivos y que asegure el bienestar de nuestra sociedad depende, en gran

medida, de la formación inicial con la que los estudiantes acceden a los estudios superiores.

Con el objetivo de paliar el déficit educativo en materias científicas, en general, y de la química en particular en las enseñanzas secundarias, el Encuentro de Profesores de Química ha elaborado un documento con una serie de propuestas. El documento completo se puede descargar en <http://bit.ly/RcaAM9>.

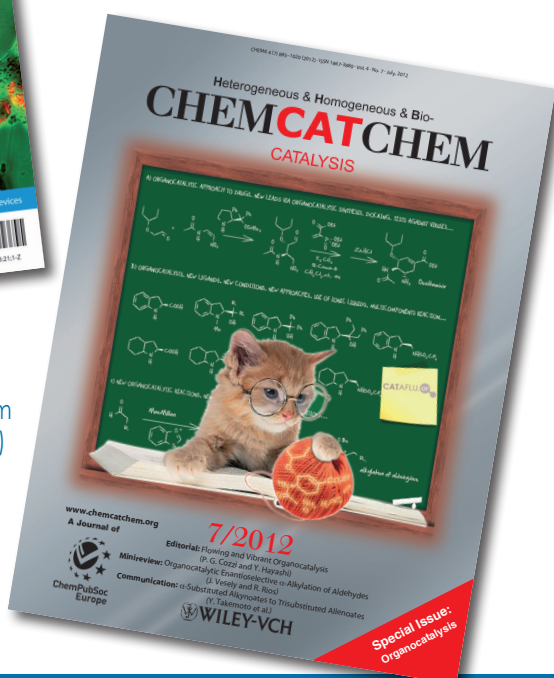
Physical Chemistry Chemical Physics y ChemCatChem



Portada de Physical Chemistry Chemical Physics (junio de 2011)

La revista de la Royal Society of Chemistry está especializada en la publicación de resultados de investigación en fisico química, química física y química biofísica.

<http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/cp>



Portada de ChemCatChem (julio de 2012)

La revista editada por Wiley-VCH está especializada en todos los aspectos de la catálisis, homogénea, heterogénea y bio-catálisis.

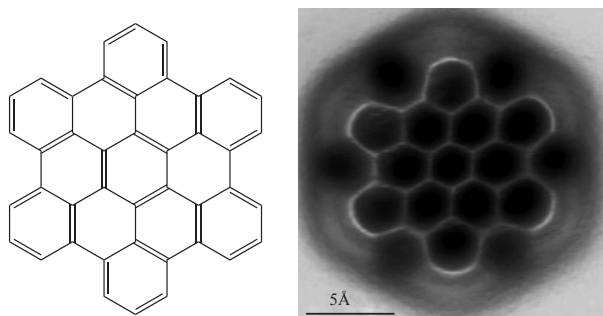
<http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/>
(ISSN) 1867-3899

La RSEQ es socia de ambas revistas, lo que redunda en el retorno económico de los artículos publicados por grupos españoles. Animamos a los socios a enviar sus manuscritos a dichas revistas.

Observando enlaces covalentes

El orden de enlace, uno de los conceptos básicos en química, permite predecir la geometría, la distribución electrónica, la aromaticidad, la reactividad y la estabilidad de una molécula. El orden de enlace está estrechamente relacionado con la distancia de enlace: a mayor orden de enlace, menor distancia de enlace entre átomos iguales. El orden de enlace se puede determinar experimentalmente a través de métodos de difracción de monocristales. Estos métodos proporcionan una media del conjunto de las muchas moléculas que forman el cristal. En contraste a esta técnica, la microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*, AFM) permite el estudio de moléculas individuales, permitiendo mapear sus propiedades electrónicas y estructurales, lo que resulta en imágenes, muchas veces espectaculares.

En la edición de *Science* (2012, 337, 1326–1329) del 14 de septiembre se describe un hito de la aplicación de la AFM en química estructural. Investigadores de IBM (Zürich), CNRS (Toulouse) y la Universidad de Santiago de Compostela han encontrado que la AFM es capaz de detectar diferencias sutiles en la densidad de carga y en la longitud de enlace carbono-carbono de tres moléculas complejas (fullereno C₆₀, hexabenzocoroneno y dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno). Los resultados obtenidos se pueden correlacionar con el orden de enlace. La determinación de propiedades moleculares fundamentales, como el orden de enlace, puede tener repercusiones tecnológicas importantes en campos tan diversos como la catálisis, materiales fotovoltaicos y electrónica molecular.



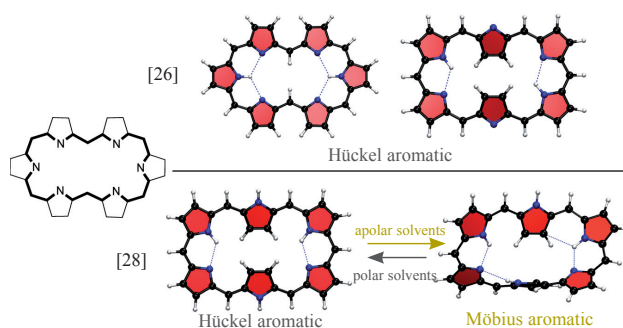
Jugando con la aromaticidad para obtener topologías Hückel y Möbius

En los últimos años ha habido un creciente interés en compuestos macrocíclicos que tienen la posibilidad de presentar topologías Hückel o Möbius. Una de las sustancias químicas que puede presentar ambas topologías es la hexafirina, que son moléculas con interesantes propiedades tecnológicas, tales como óptica no-lineal, que pueden ser modulables a través de su flexibilidad conformacional y por su diferente capacidad para coordinar cationes metálicos. Una de las aplicaciones más atractivas de este tipo de compuestos es la posibilidad de intercambiar entre topologías Hückel y Möbius, que poseen diferentes propiedades y estructuras electrónicas. Este intercambio se puede lograr aplicando pequeños cambios en las condiciones externas (temperatura, disolvente, pH).

En un reciente artículo, *Alonso et al. (Chem. Eur. J. 2012, 18, 10916)* han descrito estudios computacionales (DFT) en [26]hexafirinas y [28]hexafirinas, en los que analizan el efecto de la temperatura y el disolvente en el intercambio topológico y estabilidad de estos sistemas macrocíclicos. La conformación de las hexafirinas depende del estado de oxidación y del carácter aromático/antiaromático del sistema π -electrónico. Se ha encontrado que las [26]hexafirinas aromáticas adoptan una conformación plana, con disposición en forma de *pesa* o *rectangular*, dependiendo de los sustituyentes.

Por otro lado, los conformeros Hückel antiaromático y Möbius aromático coexisten en equilibrio dinámico en las [28]hexafirinas. Los cálculos han mostrado que el intercambio topológico es posible en los sistemas [4*n*] electrónicos. Este proceso transcurre con una barrera energética pequeña (7,2-10,2 kcal mol⁻¹), que está de acuerdo con los resultados experimentales. El equilibrio conformacional entre las distintas topologías es sensible al disolvente, encontrándose que la topología Hückel rectangular es más estable que la Möbius en disolventes polares. Adicionalmente, la conformación con *forma de ocho* es más accesible en la [28]hexafirina, a pesar de su carácter antiaromático.

La investigación se completa con un riguroso estudio de evaluación de parámetros torsionales (para cuantificar la tensión de anillo), así como diferentes índices de aromaticidad. De esta manera se pondera el papel relativo de cada factor estructural en las topologías Hückel, Möbius y Hückel *torcida* en las hexafirinas. Se ha encontrado que mientras la estabilidad relativa de los conformeros de las [26]hexafirinas son gobernadas principalmente por la tensión de anillo, las energías relativas de los conformeros con topología Hückel son determinadas por la aromaticidad. También es importante indicar que el intercambio topológico induce un efecto considerable en las propiedades magnéticas y la reactividad de estos macrociclos, lo que implica un cambio de aromaticidad en una única molécula. Esta propiedad hace que las [28]hexafirinas sean unas plataformas prometedoras para el desarrollo de *interruptores moleculares*.

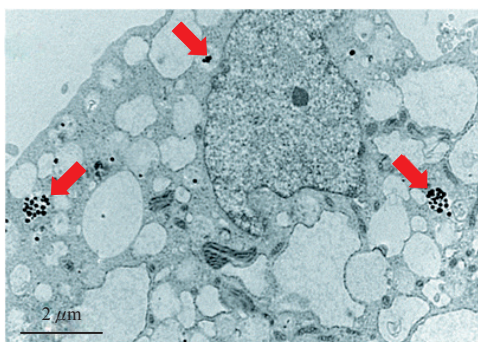


Nanofármaco para combatir el cáncer

El empleo de terapias fototérmicas para el tratamiento de tumores presenta una serie de ventajas, como son mayor habilidad y simplicidad y, principalmente, mayor selectividad en la destrucción de las células tumorales, frente a otras técnicas basadas en la destrucción del tumor mediante

calor. Esta terapia, no invasiva, se basa en el empleo de láseres que emiten entre 650-900 nm, rango en el cual los compuestos del organismo con mayor capacidad de absorción, hemoglobina y agua, presentan el menor coeficiente de absorción. De este modo, si uno de estos compuestos, localizados en las células cancerosas, es capaz de absorber la luz emitida por el láser, ésta se transforma rápidamente en calor y las células malignas son destruidas mediante hipertermia selectiva.

Investigadores del Instituto de Tecnología Química de Valencia (UPV-CSIC), del Instituto de Bioingeniería (UMH), y del Centro de Investigación Biomédica en Red en Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN) han desarrollado un nanofármaco que combina fototerapia y quimioterapia para la lucha contra el cáncer. Los resultados obtenidos son esperanzadores para los tratamientos del cáncer de piel (melanomas) y de tumores no sólidos del sistema nervioso (gliomas) (*Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9286–9296). El nanofármaco consiste en partículas híbridas formadas por nanoclústeres de oro recubiertos de sílice porosa. Las nanopartículas de oro presentan actividad fototérmica y son capaces de absorber luz en el rango del infrarrojo cercano, mientras que los tejidos son prácticamente transparentes a dicha radiación. Al utilizar un láser biomédico (800 nm) se produce absorción de luz por parte de los nanoclústeres de oro y con ello un gran incremento de temperatura y de tensiones internas dentro de las células, lo que conduce a la destrucción de la misma. En el interior de la cubierta porosa de las nanopartículas se coloca el fármaco antitumoral (20(S)-camptotecina), y su liberación permite eliminar de forma selectiva aquellas células tumorales que no hayan sido destruidas por el láser. Por tanto, este nuevo nanofármaco supone un gran avance frente a la terapia tradicional, consiguiendo evitar los efectos secundarios provocados en otros tejidos.



Liberación controlada de fármacos: TiO₂

En la actualidad el empleo de sistemas de transporte y liberación de fármacos de manera específica y controlada (drug-delivery systems, DDSs) es uno de los aspectos de mayor interés y relevancia en el campo de la biomedicina. Estos sistemas tienen como finalidad conseguir por un lado, liberar el fármaco en el *sitio específico* y no en otras partes del organismo y por otro lado, *regular la dosis* de fármaco en el organismo para reducir o eliminar los efectos secundarios. En general, el material portador del fármaco

debe ser capaz de *incorporar* la cantidad requerida del fármaco, *preservarlo* y *liberarlo* de manera gradual y en el sitio específico. Para ello, se han utilizado materiales como: polímeros y óxidos inorgánicos (alúmina nanoporosa, sílica porosa, titania nanoestructurada y materiales cerámicos nanoestructurados); y procedimientos de preparación como: síntesis mediante el uso de plantillas y síntesis sol-gel.

Un grupo de investigadores, de las universidades de Ca'Foscai y de Turín, han estudiado distintos ejemplos de materiales comerciales de TiO₂ nanoestructurados con diferentes propiedades texturales sugiriendo que existe una estrecha correlación entre las dimensiones de los poros de la matriz del material y su comportamiento en el proceso de liberación de ibuprofeno (*Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 189–196). Los autores estudian la propiedades físico-químicas de los sistemas TiO₂ con ibuprofeno (TiO₂/Ibu) ya que en el caso de estos materiales el proceso de liberación de fármacos está principalmente controlado por difusión a través de los canales de los poros. Así, comprueban como en el caso de sistemas TiO₂/Ibu con poros bi-modales y de relativamente pequeñas dimensiones (2±5 nm), el ibuprofeno se queda atrapado en los poros de menor tamaño ($d \sim 2$ nm); y en sistemas TiO₂/Ibu con poros de grandes dimensiones (15-40 nm) la liberación de ibuprofeno es demasiado rápida y, por tanto, de manera no controlada. En cambio, se obtiene un buen compromiso con sistemas TiO₂/Ibu que poseen tamaño de poro entre 6-25 nm. Además, los autores verifican la importancia del tamaño de poro en los sistemas de TiO₂ para el proceso de liberación de fármacos, preparando un nuevo material de TiO₂ mediante la síntesis sol-gel con las propiedades físico-químicas controladas.

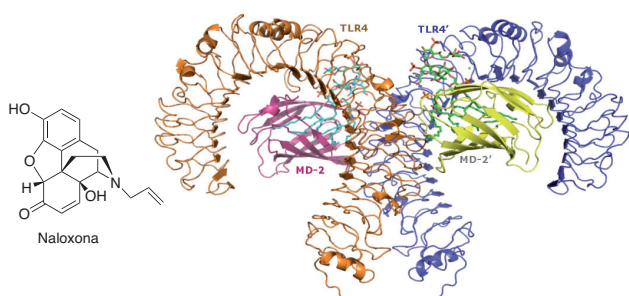
Más recientemente, han publicado el primer estudio existente en utilizar nuevos materiales TiO₂ como portadores en la liberación de fármacos vía oral (*Chem. Eur. J.* **2012**, DOI:10.1002/chem.201201355). Los autores preparan mediante síntesis a partir de plantilla-surfactante, portadores de TiO₂ con tamaño de poro y área superficial controlada y evalúan el efecto de parámetros como: tipo de surfactante, valor de pH, temperatura de calcinación y cantidad de fármaco, para determinar las condiciones óptimas para que se produzca el mejor rendimiento en la liberación del fármaco mediante vía oral.

¿Luchando contra la adicción a drogas opiáceas?

En un artículo (*J. Neurosci.* **2012**, *32*, 11187–11200) publicado por investigadores de la universidad de Colorado y Adelaida han encontrado un mecanismo que podría servir para tratar la adicción a drogas de abuso de tipo opiáceo, como la heroína y la morfina. Los resultados se basan en el descubrimiento de un mecanismo clave del sistema inmune que amplifica la drogadicción.

Siempre se ha pensado que los compuestos opiáceos ejercen sus efectos de refuerzo únicamente a través de la acción agonista sobre los receptores opiáceos. Sin embargo, en este trabajo se presentan evidencias que apuntan al papel de un nuevo receptor responsable del efecto de refuerzo por drogas de abuso: el receptor de la inmunidad innata *Toll-like 4*

(TLR4). El bloqueo de la formación del complejo entre TLR4 y su proteína reguladora MD2 (ver figura), a través de la administración de (+)-naloxona, condujo a la supresión de comportamientos condicionados inducidos por opiáceos en ratas. Una combinación de ensayos biológicos y estudios de modelado molecular ha permitido descubrir que los opiáceos son capaces de reconocer el complejo TLR4/MD2. Esto se suma a la hipótesis de la existencia de mecanismos neuronales de refuerzo, e identifica al TLR4/MD2 como una nueva diana para el tratamiento de adicciones, proporcionando más evidencias que apoyan el papel de la señalización inmune pro-inflamatoria a nivel del sistema nervioso central en el refuerzo por drogas.

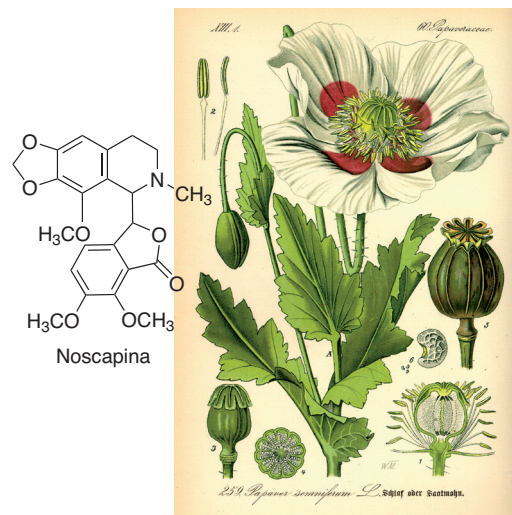


Cultivo de moléculas

La ingeniería del metabolismo tiene como objetivo la sobre-producción de sustancias naturales (metabolitos secundarios) por medio de la manipulación de sus rutas biosintéticas. Es conocido que los productos naturales son biosintetizados a través de secuencias multietapas promovidas por sistemas enzimáticos que actúan secuencialmente. También se ha descubierto que los genes que codifican estas proteínas se encuentran en posiciones cercanas en el genoma. La ingeniería del metabolismo usa las herramientas de la biología molecular (ingeniería genética) para silenciar o sobre-exresar las enzimas responsables de las distintas etapas de la biosíntesis de un producto natural. Aunque esta área de investigación aún está en su infancia, promete resultados espectaculares, como la posibilidad de obtener sustancias híbridas de dos o más productos naturales o sobre-producir productos naturales biológicamente activos, incluso con aplicaciones comerciales.

La noscapina, alcaloide isoquinolinico sin efectos narcóticos que se extrae del opio, ha sido empleada como fármaco antitumoral durante décadas. En 1998 se demostró su actividad como potente agente antitumoral capaz de unirse a la tubulina, deteniendo así la división celular e induciendo apoptosis. Un grupo de la Universidad de York ha dado pasos de gigante en la elucidación a nivel molecular de su ruta biosintética (*Science*, 2012, 336, 1704–1708). El análisis transcriptómico de tres variedades de amapola *Papaver somniferum* ha revelado la expresión exclusiva de un grupo de 10 genes (*gen cluster*) que codifica para cinco tipos de enzimas diferentes, sólo en la variedad de amapola que más producía noscapina. El estudio ha permitido identificar cada una de las enzimas y la modificación química que catalizaba. Este trabajo proporciona así una plataforma para la producción comercial

de noscapina y de otras moléculas bioactivas relacionadas, a través del cultivo “molecular” de variedades de amapolas o ingeniería de nuevos sistemas de producción.



Síntesis eficaz de prostaglandinas

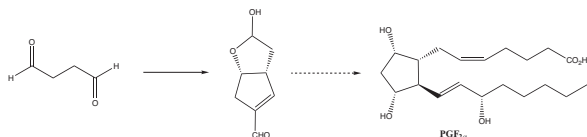
Las prostaglandinas (PGs) son mensajeros químicos, similares a la hormonas, presentes en prácticamente todas las células de mamíferos y que median en multitud de procesos biológicos, entre los que podemos citar la regulación de la temperatura corporal, menstruación, nacimiento, agregación plaquetaria, entre otros. Desde su descubrimiento en los años 1930s, por von Euler (Premio Nobel de Química en 1929), las PGs despertaron el interés de la comunidad científica, que culminó a mediados de los años 1960s con la determinación estructural y estudio de la actividad biológica por Bergström (Premio Nobel de Medicina en 1982).

Este tipo de compuestos son biosintetizados a partir del ácido araquidónico y son compuestos con una vida media muy corta. Su disponibilidad a partir de fuentes naturales es escasa; por lo que para estudiar su interesante actividad biológica (con potencial aplicación farmacológica) se hacía necesaria la síntesis de las PGs naturales y análogos artificiales. Por estas razones, junto a su interesante estructura química, que supone un gran reto sintético, siempre se ha promovido la investigación en su síntesis; en las que han participado, de manera independiente, algunos de los más grandes químicos orgánicos del siglo XX, como Corey, Woodward, Stork, Noyori y Danishefsky.

En la edición de *Nature* (2012, 489, 278–281) del pasado 13 de septiembre, un grupo de la universidad de Bristol ha publicado una síntesis muy corta (7 etapas) de la prostaglandina $F_{2\alpha}$ ($PGF_{2\alpha}$), la prostaglandina estructuralmente más compleja.

La etapa inicial supone el acoplamiento de dos moléculas de succinaldehído dando lugar a un ciclopentano convenientemente funcionalizado, que se forma a través de tres reacciones consecutivas: reacción aldólica, condensación aldólica (con eliminación de agua) y formación de hemiacetal. Hay que destacar que el succinaldehído puede dar lugar a multitud de productos a través de reacciones aldólicas, muchos de ellos oligómeros de alto peso molecular. Aunque el producto deseado se formó solo en un 20%, su purificación es muy sencilla, pues a través de una simple filtración se eliminan los

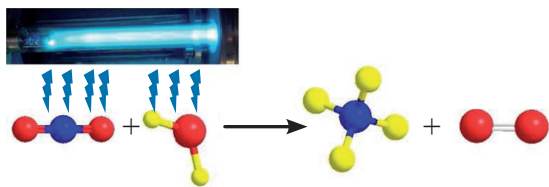
productos oligoméricos. Además, la reacción se consigue con alta enantioselectividad (98% ee) y diastereoselectividad (único diastereoisómero) a través de una reacción organocatalizada por (*S*)-prolina. Los autores optimizaron esta etapa inicial, encontrando que la reacción aldólica es catalizada por prolina, pero la condensación aldólica y la formación del hemiacetal es, preferentemente, promovida por trifluoroacetato de bencilamina. Con este procedimiento mejorado, los investigadores describen la síntesis de partidas de 15 gramos del derivado ciclopentánico en una única etapa sintética. Una vez realizada esta etapa, la síntesis de PGF_{2α} es bastante similar a las síntesis clásicas desarrolladas por los grupos de Corey y Noyori.



Reducción de dióxido de carbono: resolviendo problemas medioambientales energéticos y de materias primas

Uno de los grandes problemas de la sociedad actual es el impacto medioambiental causado por el excesivo consumo de hidrocarburos. Éstos se agotan y su combustión genera CO₂ que es uno de los gases principales responsable del efecto invernadero y, por lo tanto, del calentamiento global. La conversión eficiente del CO₂ en hidrocarburos y alcoholes puede contribuir a paliar estos dos graves problemas; y son temas de investigación muy activos en la actualidad.

En una reciente investigación, *Sastre, Corma y García (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14137–14141)*, han usado la fotólisis de CO₂ en presencia de agua para obtener metano. Para conseguir esta transformación es necesario el uso de radiación ultravioleta lejana de 185 nm de longitud de onda (lámpara de Hg comercial). La conversión en ausencia de catalizador es modesta (0,67% después de 14 horas), pero se puede conseguir mayores conversiones realizando la reacción en presencia de catalizadores sólidos, como hidrocalcitas y zeolita Y modificadas. El coste energético del proceso optimizado es de 4,5 Gcal mol⁻¹, que es comparable a procesos industriales basados en el reformado de CO₂ con vapor. Este resultado, aún preliminar, abre las puertas a futuras investigaciones que mejoren la productividad y el coste energético del proceso.



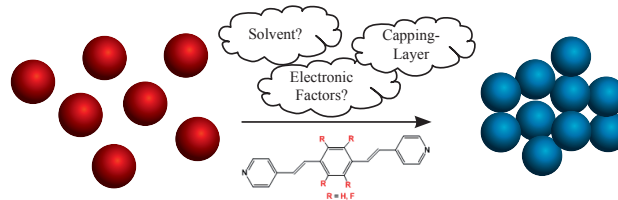
En una investigación relacionada publicada en *Angew. Chem. Int. Ed. (2012, 51, 7499–7502)* por autores de la Universidad de Aachen se describe la reducción de CO₂ a metanol usando hidrógeno como reductor. Una novedad del método es el uso de un complejo de rutenio como catalizador homogéneo, siendo la primera vez que se usa un catalizador homogéneo en la transformación de CO₂ en metanol.

Control en el ensamblaje de nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro (AuNPs) han despertado un gran interés como sistemas basados en la detección de biomoléculas. Algunos de estos métodos de detección están fundamentados en la habilidad de las AuNPs en formar agregados en presencia de determinados iones o moléculas. El control en la formación de agregados de AuNPs ha sido estudiado con una gran variedad de sustancias diversas (agentes de entrecruzamiento, *cross-linker*, CL) como: polímeros, moléculas cargadas, dendrímeros, biomoléculas (DNA, antígeno-anticuerpo, avidina-biotina); principalmente, en función de su tamaño y carga.

Científicos del Weizmann Institute of Science de Israel han demostrado que la estructura molecular del CL y, también, el número disponible de sitios de coordinación tiene una gran influencia en la formación y propiedades ópticas de los agregados de AuNPs (*Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1218–1221*). Los autores estudian diferentes CLs con restos piridinil (de una a cuatro unidades), observando diferencias en cuanto a la formación de agregados de AuNPs. Estas diferencias están basadas, principalmente, en las diferentes geometrías moleculares de los CLs y, aparentemente, los factores electrónicos, en este caso, no juegan ningún papel en el proceso de agregación. Sin embargo, el uso de CL con estructura más flexible, sistema saturado, implica un mayor grado de agregación.

Más recientemente, los autores han comprobado como las propiedades electrónicas y/o interacciones hidrofóbicas influyen también en el proceso de agregación de las AuNPs (*Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 7142–7145*). Los autores comparan el proceso de ensamblaje a partir de nanopartículas de oro estabilizadas por citrato y por bromuro de tetraoctilamonio y, usando dos CLs, cuyas estructuras moleculares consisten en dos unidades vinilpiridina, unidas por un puente areno o fluoroareno. Ambos estabilizadores son remplazados por los CLs para dar lugar a la formación de agregados de AuNPs. El proceso de reemplazar la capa de citrato (cargado negativamente) debe ser más favorable en el caso de utilizar el CLs más rico en electrones (derivado areno) y, por consiguiente se produce, en este caso, un mayor grado de agregación. En contraste, la sustitución de la monocapa de bromuro de tetraoctilamonio es más efectiva usando el derivado fluoroareno, debido a la posibilidad de interacciones p entre los iones bromuro y el residuo fluoroareno, que debe facilitar la penetración del CL a la superficie de la NP y, por tanto, incrementar la habilidad en la formación de los agregados.



Noticias redactadas por:
**Yolanda Pérez-Cortés (Universidad Rey Juan Carlos),
 Sonsoles Martín-Santamaría (Universidad CEU San Pablo)
 y Bernardo Herradón (IQOG-CSIC).**



Nosotros comprometidos
Tu hogar protegido
Tú satisfecho

3h
Urgencias

LLEGAMOS

24h

EVALUAMOS

48h

PLANIFICAMOS

72h

ARREGLAMOS

94%
de satisfacción*

Queremos
ser tu banco

 Santander

SEGUROS

EL VALOR
DE LAS IDEAS

Los plazos indicados quedan sujetos a las condiciones del producto contratado.
*Encuesta realizada por la empresa Stiga a todos los clientes que han tenido una prestación de un Seguro de Hogar Santander entre el 1/01/10 y el 31/12/10.

NOW Available!

Your NEW Analytical Catalogs

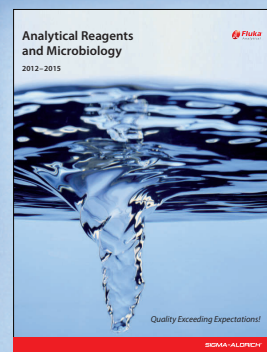
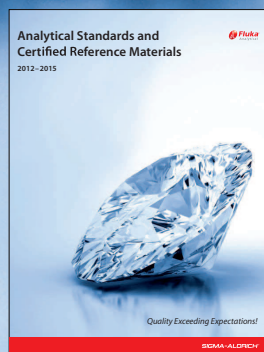
2012-2015

Over 9,000 Analytical Standards Including:

- Reference Materials
- Certified Reference Materials (CRM)
- Proficiency Testing Materials (PT)

Over 7,700 Reagents & Solvents for:

- Chromatography
- Microbiology
- Spectroscopy
- Titration/Karl Fischer Titration



Order at: sigma-aldrich.com/analytical_catalog

OQT