

ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

www.rseq.org/anales

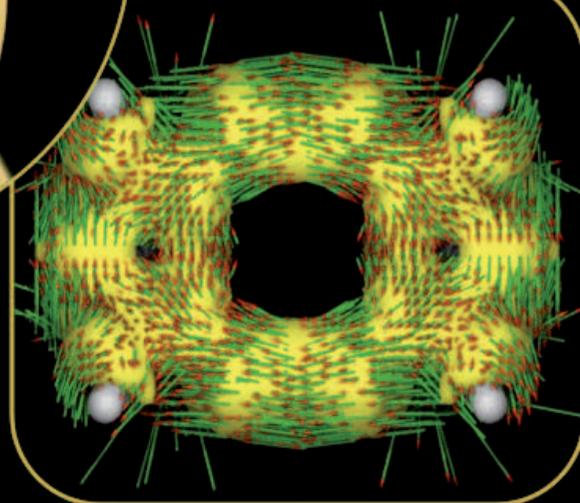
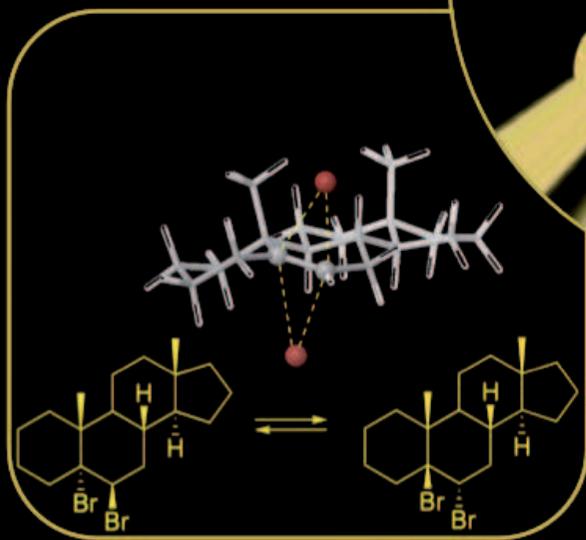
Volumen 106

Número 2

Abril–Junio 2010

Páginas 85–168

Reacciones Diotrópicas



ISSN 1575–3417

ARTÍCULO DE PORTADA

Israel Fernández
Reacciones diotrópicas:
mecanismos y aplicaciones
en síntesis

INVESTIGACIÓN QUÍMICA

José Elguero
¿Es malo publicar mucho?
o el problema de optimizar
una función

HISTORIA DE LA QUÍMICA

Pascual Román Polo
Cannizzaro: químico,
revolucionario y precursor de
la tabla periódica

Entidades
Colaboradoras



Socios
Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- Feique
- Fundación 3M
- Janssen Cilag
- Lilly España
- Thermo Fisher

Real Sociedad Española de Química • Junta de Gobierno

Presidente

Nazario Martín León

Vicepresidentes

Miquel A. Pericàs Brondo
Pilar Goya Laza

Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

Editor General

Manuel Yáñez Montero

Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez
Marta Bruix Bayés
Juan C. Carretero González
M^a Ángeles Monge Bravo
Pedro J. Pérez Romero
José Manuel Pingarrón Carrazón
Miguel Ángel Sierra Rodríguez
Ana Albéniz

Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

Presidentes de Secciones Territoriales

Alicante
Miguel Yus Astiz

Aragón
Concepción Gimeno Floría

Asturias
Marta Elena Díaz García

Cataluña
Juan Bertrán Rusca

Castilla – La Mancha
Félix Angel Jalón Sotes

Extremadura
Vacante

Galicia
Carlos Saa Rodríguez

Granada
Juan Manuel Salas Peregrín

Islas Baleares
Vacante

Islas Canarias
Vacante

La Rioja
Pedro J. Campos García

Madrid
M^a del Carmen de la Torre Egido

Málaga
Juan Teodomiro López Navarrete

Navarra
Vacante

País Vasco
M^a Dolores Badía Urrestarazu

Salamanca
Miguel Ángel Bañares Muñoz

Sevilla
Manuel Gómez Guillén

Valencia
Gregorio Asensio Aguilar

Valladolid
Juan A. Casares González

Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia

Calorimetría M^a Victoria Roux Arrieta

Coloides e Interfases Luis M. Liz-Marzán

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Santiago García Granda

Didáctica e Historia Manuela Martín Sánchez

Electroquímica Manuel Blázquez Ruiz

Física Atómica y Molecular Luis Bañares Morcillo

Física del Estado Sólido Jesús M^a González Fernández

Fotoquímica José M^a Álvarez Pez

Hidratos de Carbono Ramón José Estevez Cabanas

Historia de la Ciencia Pascual Román Polo

Jóvenes Investigadores Químicos Juan L. Delgado de la Cruz

Nanociencia y Materiales Moleculares Fernando Langa

Polímeros Julio San Román

Química Agrícola M^a Luisa González San José

Química del Estado Sólido Teófilo Rojo Aparicio

Química Inorgánica Jaime Casabó Gispert

Química Orgánica Rafael Suau Suárez

Química Organometálica Javier Cabeza de Marco

Química Productos Naturales Isidro González Collado

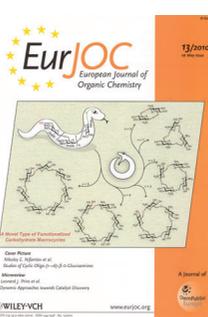
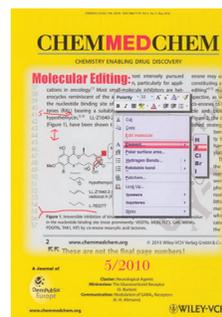
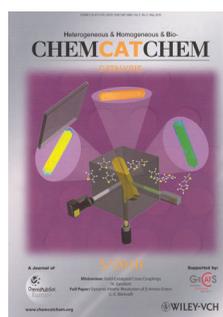
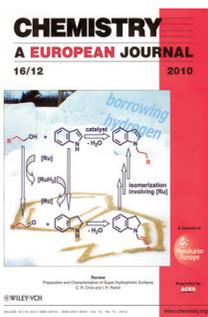
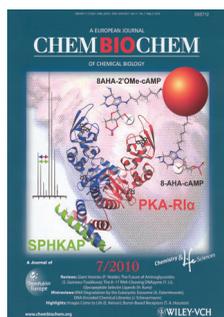
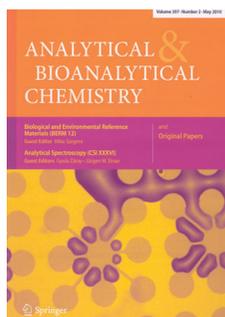
Reología Antonio Santa María Ibarburu

Resonancia Magnética Nuclear Marta Bruix Bayés

Termodinámica Jaime Amorós Arnau

Representantes
ANQUE Carlos Negro Álvarez
RSEF Enrique López Cabarcos

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Dentro de las reacciones pericíclicas, los reordenamiento diotrópicos, resultan de gran utilidad en la síntesis total de productos naturales.

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Editor General

Manuel Yáñez
Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid
manuel.yanez@uam.es

Editora Adjunta

M^a Ángeles Herranz
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
maherran@quim.ucm.es

Comité Editorial

Luis Bañares
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

M^a Luisa Blázquez
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Pedro José Campos
Universidad de La Rioja, Logroño

José Antonio Casas
Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid

Inés Corral
Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid

Sonsoles Martín-Santamaría
Universidad San Pablo CEU,
Madrid

Gabriel Pinto
Universidad Politécnica de Madrid,
Madrid

Pascual Román
Universidad del País Vasco, Bilbao

Paloma Yáñez-Sedeño
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Secretaría Administrativa

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química,
Madrid

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

Centauro Multimedia, S.L.
info@centauromultimedia.com
Luis Buñuel 2, bajo F-0
Ciudad de la Imagen
28223 Pozuelo • Madrid
Tel (+34) 902 93 30 93

Depósito Legal: M232-1958
ISSN: 1575-3417

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Volumen 106 • Número 2 • Segunda época • Abril-Junio 2010

SUMARIO

Editorial / Manuel Yáñez 88

Investigación Química

Reacciones diotrópicas: mecanismos y aplicaciones en síntesis / Israel Fernández 89-95

¿Estaba Christian Anfinsen en lo cierto? / Álvaro Martínez del Pozo 96-103

Hacia la búsqueda de nuevos electrófilos: formamidinas de urea / David Díaz Díaz, Luis Munuera, M. G. Finn 104-111

¿Es malo publicar mucho? o el problema de optimizar una función / José Elguero 112-113

Química y Medio Ambiente

Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho / Luis Federico Sala, Silvia Isabel García, Juan Carlos González, María Inés Frascaroli, Sebastián Bellú, Florencia Mangiameli, Patricia Blanes, María Herminia Mogetta, Verónica Andreu, Ana María Atria, Juan Manuel Salas Peregrin. 114-120

Aula y Laboratorio de Química

Bases y aplicaciones de dispositivos energéticos electroquímicos / Inmaculada Álvarez-Serrano, M^a Ángeles Arillo, M^a Luisa López, Patricia Martín, Carlos Pico, M^a Luisa Veiga 121-128

Historia de la Química

"El babor". Un análisis de su evolución histórica / Manuel Fernández 129-136

Cannizzaro: químico, revolucionario y precursor de la tabla periódica / Pascual Román 137-144

Noticias de la RSEQ y Científicas Relevantes y Reseña de Libro

Noticias de la RSEQ / Premios de la RSEQ 2010 • Premios ICREA Academia 2009 • Miguel Ángel Alario, Catedrático de Química de la UCM y Presidente de la Real Academia de Ciencias, galardonado con el Premio México de Ciencia y Tecnología • Premios CIDETEC 2009 • Luis Castedo investido Doctor Honoris Causa por la Universidad del País Vasco • 3rd EuCheMS congress: "The criterion was excellence" • XI Escuela Nacional de Materiales Moleculares • Una llamada a la colaboración con las Universidades Chilenas • In Memoriam Roberto Sastre • In Memoriam José Manuel Concellón 145-160

Noticias Científicas Relevantes 161-165

Reseña de Libro 166

EDITORIAL



Como viene siendo habitual el segundo número de *Anales* de Química de cada año recoge en su sección de Noticias de la RSEQ las biografías de los químicos galardonados con alguno de los diferentes premios que anualmente convoca la RSEQ, dado que se suelen fallar en esta época, con el tiempo justo para que las correspondientes reseñas se puedan incluir, frescas y flamantes en dicho número. Con periodicidad no siempre anual se asoman a esa sección investigadores de otros países que han recibido el reconocimiento a su labor científica a través de un programa de premios establecidos en acuerdos bilaterales entre diferentes Sociedades de Química Europeas y la RSEQ. Este año 2010 ha correspondido la concesión de los premios Hispano-Francés, Hispano-Alemán, Hispano-Húngaro e Hispano-Portugués. Me congratula añadir que en esta ocasión además de los Premios de la RSEQ, encontrará el lector la reseña del Premio México de Ciencia y Tecnología otorgado al Prof. Alario y los Premios Icrea Academia. Es una grata satisfacción para los que elaboramos esta revista el poder llevar a sus lectores una nueva muestra de la enorme pujanza que la Química española tiene en el campo de la investigación. Creemos firmemente que *Anales* debe ser una caja de resonancia para todo cuanto galardón se otorgue a los químicos de nuestro país. No podemos olvidar que en España el número de galardones científicos no es precisamente alto, y por ello es tanto más necesario darles el boato y la difusión que merecen. Sólo así lograremos que poco a poco, la sociedad para la cual todos estos investigadores trabajan con ilusión y esfuerzo, a veces rayano en la heroicidad, empiece a valorar en su justa medida esta actividad a veces poco o mal divulgada. Es preciso llevar a la sociedad española, en general, al convencimiento de que un futuro digno, requiere ineludiblemente potenciar y mimar la investigación en todos los ámbitos, y una forma eficaz de hacerlo es reconociendo la labor de excelencia que día a día realizan un buen número de científicos en este país. Con frecuencia lo único que llega al ciudadano es el descubrimiento o la innovación llamativa, digna de titulares periodísticos; pero esto sólo es la punta de una pirámide, que para aflorar necesita una base gigantesca que elabora un colectivo "silencioso" que cotidianamente va poniendo las piedras que permitan a los espíritus geniales auparse en los hombros de los gigantes. Tendríamos que conseguir que al igual que cuando se cosechan éxitos en otros ámbitos, con frecuencia deportivos, y los ciudadanos empiezan a gritar con orgullo "yo soy español, español, español!" ese mismo orgullo se sienta por la actividad científica y que el conjunto de la ciudadanía se enorgullezca de la investigación que se desarrolla en nuestras Instituciones.

Ser Editor de *Anales* me concede el privilegio de poder usar este Editorial para exponer ante el lector puntos de vista que no necesariamente tiene que compartir, pero que tienen la intención de provocar, al menos una reflexión y por qué no, un debate, si ello fuese menester. En este sentido déjese decir desde aquí que ahora que estamos sufriendo los efectos de una profunda crisis económica y que vamos a tener una ley de la ciencia, no deberíamos olvidar que es la investigación en ciencia y en tecnología no sólo el motor de un país, sino su única garantía de futuro y que invertir en ciencia e investigación también se hace creando estímulos a través del reconocimiento público, por muy modesto que este pueda ser. Ese es el aspecto que realmente valora un científico, el reconocimiento a una labor bien hecha, mucho más que el propio valor crematístico del premio que pueda recibir, que dicho sea de paso no suele ser, en la mayoría de los casos, muy substancial. Pere permítaseme también decir que en España, un país de autonomías, con desigualdades patentes y que no es necesario subrayar aquí, una política regional de falta de incentivos a la investigación puede acrecentar estas diferencias. Es evidente, que hay autonomías que han entendido cuál es el verdadero reto para el futuro y están haciendo serias inversiones en talento, en la promoción de la ciencia y la de sus investigadores. Ay de aquellas que, sin aprender de errores pasados, esgriman de nuevo el "que investiguen ellos" aunque en este caso el "ellos" se refiera a ciudadanos de su propio país! Si eso hicieran sepan que están hipotecando el futuro de los ciudadanos a los que creen servir y están poniendo los cimientos para agrandar y perdurar sus diferencias con las otras autonomías que configuran el estado español.

No deseo concluir este Editorial sin hacer referencia a la reseña incluida en la sección de Noticias de la RSEQ haciendo un llamamiento a la solidaridad con nuestro colegas de Concepción, que han visto como el último terremoto que asoló esa región chilena, destruía por completo su Facultad.

Manuel Yáñez
Editor General

Reacciones diotrópicas: mecanismos y aplicaciones en síntesis

Israel Fernández

Resumen: El presente artículo versa sobre un tipo especial de reacciones pericíclicas conocidas como reacciones o reordenamientos diotrópicos. Mostraremos los diferentes tipos de reacciones diotrópicas prestando especial interés a sus mecanismos de reacción más comunes. Además, para demostrar la gran utilidad que este tipo de transformaciones posee en síntesis orgánica y organometálica, presentaremos algunos ejemplos representativos orientados a la síntesis total de productos naturales.

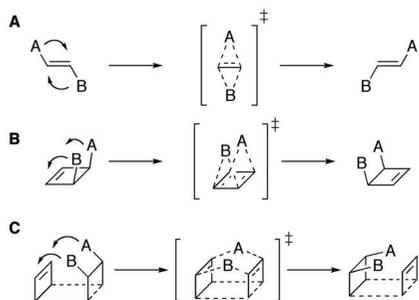
Palabras clave: Reacciones pericíclicas, reordenamiento diotrópico, síntesis total, mecanismos de reacción, cálculos DFT.

Abstract: This article is focused on a special class of pericyclic reactions defined as dyotropic reactions or dyotropic rearrangements. The different types of these chemical transformations and their main reaction mechanisms shall be discussed. Furthermore, the great usefulness of dyotropic rearrangements in organic and organometallic synthesis will be proved by showing some representative applications of these processes in the total synthesis of natural products.

Keywords: Pericyclic reactions, dyotropic rearrangement, total synthesis, reaction mechanisms, DFT calculations.

Introducción

El químico alemán Manfred T. Reetz propuso en 1972 la calificación de reacciones diotrópicas (del griego *dio* que significa dos) a aquellas reacciones pericíclicas de isomerización que implican la migración intramolecular, simultánea y no catalizada de dos enlaces- σ .^[1-3] Así, aquellas reacciones donde los dos átomos o grupos de átomos que migran intercambian sus posiciones relativas constituyen las llamadas reacciones diotrópicas de tipo I (Esquema 1A), mientras que aquellas en las que dichos grupos migran a distintas posiciones moleculares sin intercambio posicional se denominan reacciones diotrópicas de tipo II (Esquemas 1B y C).



Esquema 1. Representación esquemática de reacciones diotrópicas de tipo I (Esquema 1A) y de tipo II (Esquemas 1B y C).

A pesar de que en el momento de su definición este grupo de reacciones se consideraron como reacciones exóticas debido a su limitada aplicabilidad en síntesis orgánica y organometálica, cuatro décadas después el reordenamiento diotrópico ha demostrado ser una herramienta muy útil para la

preparación de moléculas de elevada complejidad. De hecho, en determinados casos este proceso es la única vía de acceso posible a determinadas moléculas objetivo.

Pero no sólo las aplicaciones sintéticas de este tipo de transformaciones merecen nuestra atención. Desde los años setenta, se han descrito numerosos reordenamientos diotrópicos que involucran a metales de transición, que ocurren en el estado excitado tras irradiación de los reactivos, por pasos o que incluso pueden estar catalizados, ampliando por tanto la definición original de Reetz. Por lo tanto, el estudio de los mecanismos de reacción por los que ocurren todos estos procesos es de igual importancia que sus aplicaciones sintéticas. En este artículo, pretendemos dar al lector una visión global de la tremenda evolución que han experimentando las reacciones diotrópicas desde su aparición hasta nuestros días, haciendo un especial hincapié en los mecanismos de reacción más importantes mediante los que transcurren dichos procesos. Finalmente, ejemplificaremos la versatilidad y utilidad de los reordenamientos diotrópicos con varias aplicaciones dirigidas a la síntesis total de productos naturales.

Reacciones Diotrópicas de Tipo I

Como hemos dicho anteriormente, las reacciones diotrópicas de tipo I suponen la migración 1,2 de grupos que intercambian sus posiciones moleculares relativas a través de un enlace estacionario. La primera transformación de este tipo fue descubierto por Grob y Winstein en la mutarrotación de dibromuros vecinales en sistemas esteroideos.^[4] Así, la calefacción del compuesto **1** conduce a su isómero **3**, donde los átomos de bromo han intercambiado sus posiciones y, lo que es más importante, la migración ha ocurrido con inversión de configuración en los átomos de carbono que constituyen el enlace estático (Esquema 2). Un proceso muy similar fue descrito por los grupos de Berti^[5] y Grenier-Loustalot^[6] usando dibromociclohexanos y dibromociclohexanonas, respectivamente.

Para que ocurra esta doble migración con inversión de configuración es necesario que los grupos móviles se encuentren en posición relativa *anti* en el reactivo de partida. Este requisito estructural fuerza a ambos grupos a migrar suprafacialmente a lados opuestos del enlace estático conduciendo necesariamente a la inversión de configuración observada.^[2]

Al igual que ocurre en otras reacciones pericíclicas como cicloadiciones o reordenamientos sigmatrópicos, podríamos

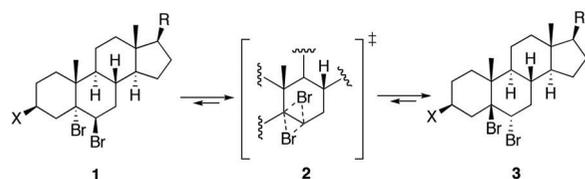


I. Fernández

Dpto. Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid

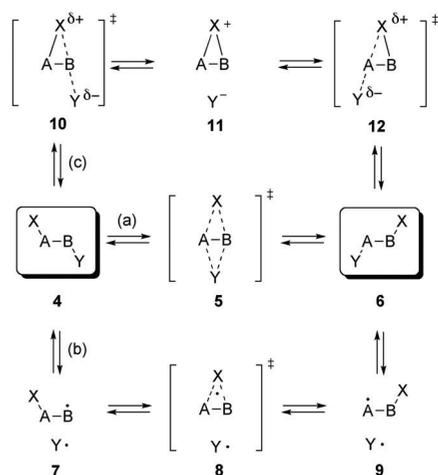
C-e: israel@quim.ucm.es

Recibido: 01/02/2010. Aceptado: 04/03/2010.



Esquema 2. Mutarrotación de dibromuros vecinales.

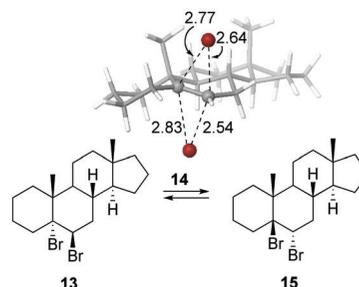
imaginar tres caminos de reacción compatibles con el resultado experimental observado (Esquema 3). En primer lugar, podemos considerar que el proceso es concertado y por tanto ocurre a través del estado de transición cíclico **5** (camino de reacción (a)). Por otro lado, la transformación también podría ocurrir por etapas a través de intermedios iónicos o radicalarios. Así, podemos proponer una ruptura homolítica del enlace B-Y en **4** para dar lugar al radical **7** que después reordenará al isómero **9** a través del estado de transición **8** (camino de reacción (b)). De manera alternativa, si X posee pares de electrones no enlazantes disponibles para realizar un ataque nucleófilo e Y es un buen grupo saliente, podría ocurrir la formación del par iónico **11** cuya apertura conduciría al producto reordenado **6** siguiendo el camino de reacción (c).



Esquema 3. Representación esquemática de reacciones diotrópicas de tipo I.

En el caso particular de la doble migración de dibromuros vecinales anteriormente comentada (Esquema 2), cálculos DFT apoyan el mecanismo concertado como camino de reacción más viable para esta transformación (Esquema 4).^[7,8a] Además, si atendemos a los valores calculados de sincronicidad (S_y),^[8b] que se encuentran comprendidos entre $0.7 < S_y < 0.9$, podemos afirmar que este tipo de reordenamiento ocurre de manera sincrónica, sin separación de cargas apreciable y siendo los átomos de bromo prácticamente equivalentes.^[8] Estos resultados están de acuerdo con los parámetros de activación experimentales (cinéticas de primer orden con $\Delta H^\ddagger = 30$ a 40 kcal/mol y $\Delta S^\ddagger = -10$ a -30 cal/ K mol) observados para reordenamientos similares que involucran enlaces C-C o C-Si como enlaces estacionarios.^[2]

Podemos construir un diagrama de interacción de orbitales moleculares para entender mejor cómo ocurre la transformación diotrópica anterior. Así, si consideramos la isomerización degenerada en XCH_2CH_2X , el correspondiente estado



Esquema 4. Reacción diotrópica de tipo I concertada en dibromuros vecinales.

transición bicíclico de simetría D_{2h} será el propuesto en la Figura 1. El diagrama considera la interacción entre los grupos móviles (fragmento $[X\cdots X]$) y la subunidad estática CH_2CH_2 . La primera conclusión que podemos obtener al inspeccionar dicho diagrama es que si los grupos que migran únicamente interactúan con el grupo estacionario a través del set- σ A, sólo la combinación σ_u^- podrá interactuar con el orbital π , generando el orbital molecular ocupado $2b_{3u}$ y permaneciendo la subunidad σ_g^+ inalterada. En este caso, un estado de transición pericíclico no es posible y la reacción está prohibida por simetría. Sin embargo, si los grupos X tienen pares de electrones no enlazantes o subunidades de simetría π , la combinación n_g^+ del set-B mostrada en la Figura 1 puede interactuar con el orbital π^* de la unidad estática completando la circulación electrónica cíclica requerida para un mecanismo de tipo pericíclico.

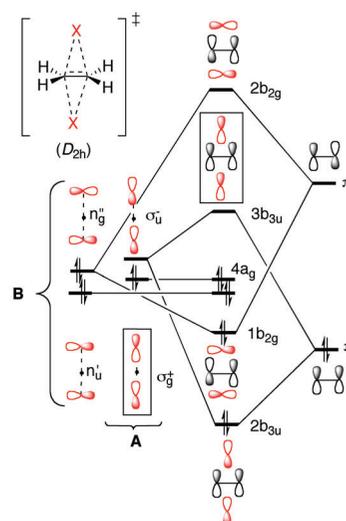
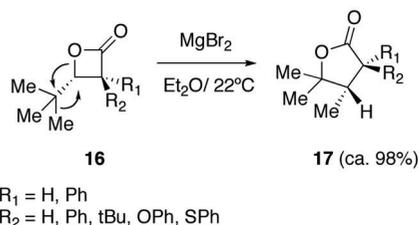


Figura 1. Diagrama de interacción para una reacción de diotrópica de tipo I en XCH_2CH_2X .

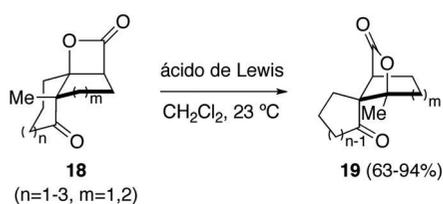
El diagrama de interacción anterior nos permite predecir fácilmente cuál será el efecto de un sustituyente directamente unido a la unidad estática. Así, grupos aceptores de electrones retirarán densidad electrónica del orbital π dificultando la transformación. El efecto contrario ocurrirá, por tanto, con grupos dadores de electrones. Los datos computacionales obtenidos mediante cálculos DFT corroboran estas predicciones:^[8] la energía de activación puede variar drásticamente desde 33.6 kcal/mol cuando tenemos un grupo $-NO_2$ hasta únicamente 5.8 kcal/mol con la presencia de dos grupos $-NH_2$ unidos a los átomos de carbono de la unidad estacionaria!!!

Una de las reacciones diotrópicas con mayor potencial en síntesis orgánica es la transformación de β -lactonas sustituidas en posición 4 en butirolactonas (Esquema 5). Este proceso, inicialmente descubierto por Mulzer y Brüntrup^[9] y desarrollado posteriormente por el grupo de Black,^[10] ocurre con rendimientos excelentes, a temperatura ambiente y en presencia de MgBr_2 de manera completamente estereoselectiva. La importancia de esta transformación radica en la posibilidad de acceder a butirolactonas sustituidas en posición 3 con grupos difíciles de introducir mediante reacciones de alquilación estándar de enolatos de lactona. Además, esta reacción se ha utilizado con éxito para la síntesis estereoespecífica de espirolactonas con esqueletos similares a los de distintos productos naturales (v.g. α -santonina y α -artemisina).^[11]



Esquema 5. Reacción diotrópica de tipo I en β -lactonas.

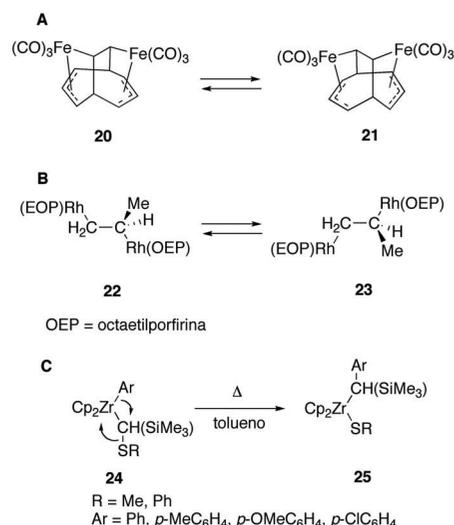
La calificación de "exótico" para el reordenamiento diotrópico queda sin sentido si consideramos la brillante aplicación que de la reacción anterior ha llevado a cabo recientemente el grupo de Romo.^[12] La simple adición de un ácido de Lewis a una disolución en CH_2Cl_2 de la β -lactona **18**, que posee la disposición requerida antiperiplanar de los enlaces que migran C-O y C-C=O, provoca la expansión de anillo esperada de manera estereoselectiva (Esquema 6). Además, la reacción puede llevarse a cabo de manera totalmente estereoespecífica, lo que permite el acceso directo y con elevado rendimiento al núcleo del producto natural curcumalactona.



Esquema 6. Reacción diotrópica de tipo I en lactonas.

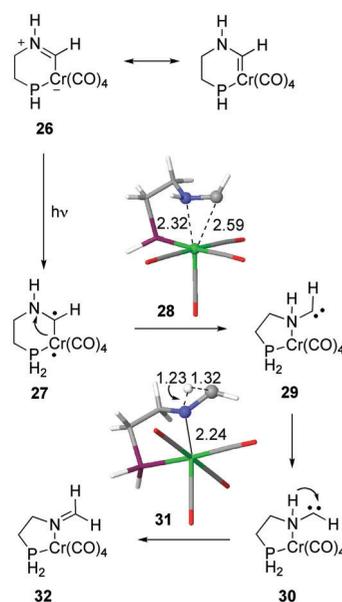
Los reordenamientos diotrópicos no sólo son posibles en compuestos orgánicos. De hecho, se ha descrito una gran cantidad de transformaciones diotrópicas con metales de transición, funcionando tanto como grupos móviles como participando en el enlace estacionario.^[3] Entre ellas, podemos destacar la migración 1,2- del $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en el complejo **20** (Esquema 7a),^[13] el intercambio estereoespecífico de grupos $\text{Rh}(\text{OEP})$ en **21** (Esquema 7b),^[14] o los reordenamientos en zirconocenos descritos por Erker y colaboradores (Esquema 7c).^[15,16]

Merece especial atención el reordenamiento diotrópico formal que ocurre tras irradiación del complejo aminocarbeno de Fischer **26**. Aunque sintéticamente poco relevante, la transformación es interesante desde un punto de vista mecanístico. Mediante cálculos DFT se ha propuesto que la transformación de carbeno **26** a la imina N -coordinada **32** ocurre por pasos y en el estado excitado.^[17] Así, el reordenamiento comienza en la superficie de energía potencial triplete con la migración 1,2



Esquema 7. Reacciones diotrópicas de tipo I que involucran a metales de transición.

del fragmento metálico desde el átomo de carbono al átomo de nitrógeno adyacente para formar el intermedio carbeno **29**. Tras rotación a través del enlace N-C y posterior prototropía 1,2, obtenemos el producto final a través del estado de transición **31** (Esquema 8). La reacción es compatible con complejos de cromo(0) y también con complejos carbeno de wolframio(0), considerados tradicionalmente como foto-inertes.^[18,19] Este último ejemplo muestra claramente que la definición original de Reetz de lo que es un reordenamiento diotrópico ha quedado obsoleta, puesto que existen procesos de este tipo catalizados, involucrando a metales y con caminos de reacción donde los grupos móviles no migran ni de manera concertada ni simultánea o incluso lo hacen en el estado excitado.

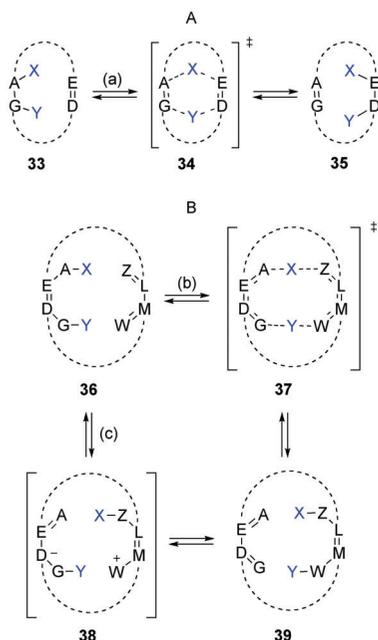


Esquema 8. Reordenamiento diotrópico de tipo I por etapas y en el estado excitado.

Reacciones Diotrópicas de Tipo II

En los procesos diotrópicos de tipo II los grupos móviles no intercambian sus posiciones relativas sino que migran a distintas posiciones moleculares. Estas reacciones pueden ocu-

rrir sobre diferentes esqueletos estacionarios, dependiendo de la naturaleza del sistema π y del número de átomos involucrados (Esquema 9). De manera esquemática, moléculas del tipo **33** pueden producir la doble transferencia de grupos a través del estado de transición cíclico de 6 miembros **34** (Esquema 9a). Alternativamente, sistemas π más extendidos **36** pueden producir los sistemas insaturados **39**, tanto a través de mecanismos concertados como por etapas involucrando a especies zwitteriónicas de tipo **38** (Esquema 9b y c).

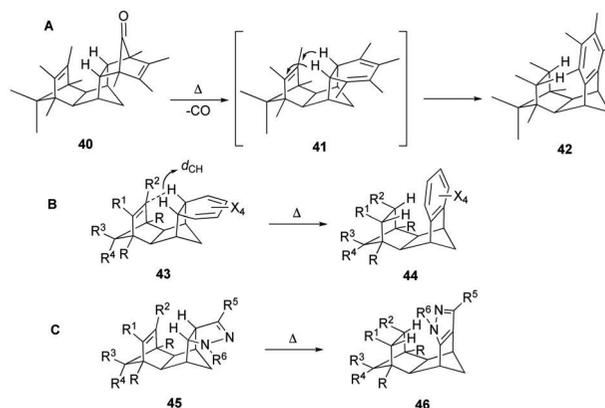


Esquema 9. Representación esquemática de reacciones diotrópicas de tipo II.

La mayoría de las reacciones diotrópicas de tipo II descritas hasta la fecha involucran la doble migración de átomos de hidrógeno en un esqueleto carbonado. Estos procesos constituyen por tanto un subgrupo dentro de las reacciones de transferencia de dos grupos según la definición original de Woodward y Hoffmann.^[20] En 1965, Mackenzie y colaboradores descubrieron la primera reacción de este tipo en isodrininas bajo condiciones térmicas (Esquema 10a).^[21] Este descubrimiento inicial dio paso a un estudio general de este tipo de procesos usando distintos esqueletos alicíclicos que contienen unidades de ciclohexa-1,3-dieno o 2-pirazolina (Esquemas 10b y 10c).^[22] No cabe duda que en estas transformaciones la fuerza motriz del proceso es la aromatización del anillo diénico junto con la liberación de la tensión de anillo en el enlace π -receptor.

Además, los parámetros de activación obtenidos para estas reacciones se encuentran en los rangos de $\Delta H^\ddagger = 25$ a 33 kcal/mol y $\Delta S^\ddagger = -8$ a -14 cal/(K mol), lo que indica que los reordenamientos diotrópicos de tipo II exhiben valores análogos a los de los procesos de tipo I. Cabe destacar, que entre otros factores, la distancia internuclear d_{CH} definida en el Esquema 10B es decisiva para el proceso, puesto que se ha comprobado que cambios en d_{CH} de tan sólo 0.1 - 0.17 Å se traducen en cambios en la velocidad de reacción de hasta 10^4 s⁻¹.^[23]

Aunque, en algunos casos, estudios estructurales y computacionales abren la puerta a posibles mecanismos de tipo *tunneling*,^[24] las reacciones diotrópicas presentadas en el Esquema 10 suponen la transferencia concertada y sincrónica



Esquema 10. Reordenamientos diotrópicos de tipo II.

de los átomos de hidrógeno a través de un estado de transición cíclico de seis miembros (similar al del Esquema 9a). Por tanto, una de las características que presentan estos reordenamientos [$\sigma 2s + \sigma 2s + \pi 2s$] es el movimiento sincrónico de seis electrones en el plano molecular formado por los átomos de los grupos aceptor y receptor y los átomos de hidrógeno.^[25] Este movimiento electrónico genera una corriente de anillo diotrópica en el plano molecular que es responsable de la aromaticidad *in-plane*^[26] que presentan los estados de transición asociados al reordenamiento (Figura 2).^[25,27] De hecho, mediante diagramas de correlación, se ha demostrado que dichos estados de transición comparten las mismas características a nivel de orbitales moleculares que heterociclos aromáticos de seis miembros.^[25]

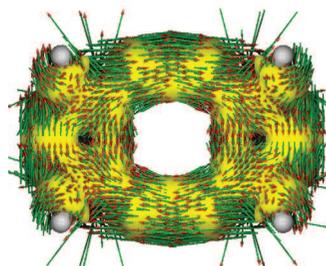
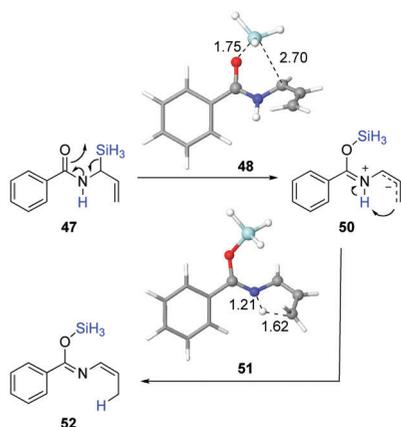


Figura 2. Diagrama de la corriente inducida (AICD) para el estado de transición concertado de la reacción de doble transferencia de hidrógeno entre etano y eteno.

Queremos destacar también que hasta la fecha sólo se ha descrito un único reordenamiento diotrópico de tipo II que ocurre por etapas. Danishefsky, Houk y colaboradores encontraron que la transformación del Esquema 11 implica las migraciones 1,4-del grupo sililo y del átomo de hidrógeno desde el compuesto **47** para formar **52**.^[28] Esta transformación, que puede considerarse como un reordenamiento diotrópico formal de 10 electrones, supone la formación, en primer lugar, del iluro de azometino **50** (equivalente al intermedio zwitteriónico **38** del Esquema 9b) tras migración del grupo sililo al átomo de oxígeno. **50** se transforma posteriormente en el producto final **52** a través del estado de transición **51**, que está asociado a la migración del átomo de hidrógeno desde el átomo de nitrógeno al átomo de carbono. En este proceso, la estabilidad del intermedio **50** es clave para que la transformación ocurra por etapas. Y es que dicho iluro se encuentra muy estabilizado tanto por la conjugación ejercida por el grupo fenilo como por la estabilización de carga por resonancia alílica.^[28]



Esquema 11. Reordenamiento diotrópico de tipo II por pasos.

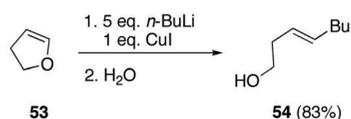
Aplicaciones en Síntesis Total

Como acabamos de ver, los reordenamientos diotrópicos provocan cambios importantes en la estructura de las moléculas. Si a esto le unimos que estas transformaciones ocurren con excelentes rendimientos y estereoselectividades y en muchas ocasiones en condiciones de reacción suaves, no es de extrañar que las reacciones diotrópicas sean hoy en día una herramienta muy útil en la construcción de moléculas complejas. Para mostrar esta utilidad, hemos seleccionado los ejemplos siguientes orientados a la síntesis total de productos naturales.

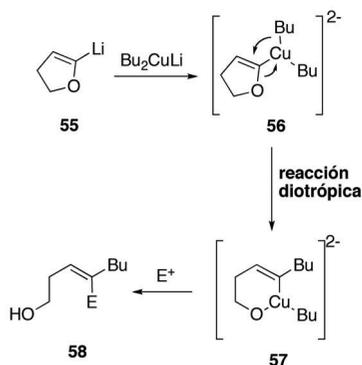
Aplicaciones del Reordenamiento Diotrópico de 5-litiodihidrofuranos en la Síntesis de Productos Naturales

Sato y colaboradores describieron en 1982 que la reacción del dihidrofurano **53** con *n*BuLi (5 equiv) en presencia de CuI (1 equiv) proporciona el alcohol homoalílico *trans* **54** en un 83% de rendimiento con alta estereoselectividad (Esquema 12).^[29] Kocienski y colaboradores propusieron que el mecanismo de reacción por el que transcurre este proceso implica el reordenamiento diotrópico formal de tipo I del cuprato de alto orden **56** al cuprato de bajo orden **57**, que tras reacción con electrófilos proporciona de manera estereoselectiva alquenos trisustituidos (Esquema 13).^[30,31]

Esta transformación se ha usado de manera profusa en la síntesis de productos naturales.^[31] A modo de ejemplo,



Esquema 12. Reordenamiento diotrópico de 5-litiodihidrofuranos.

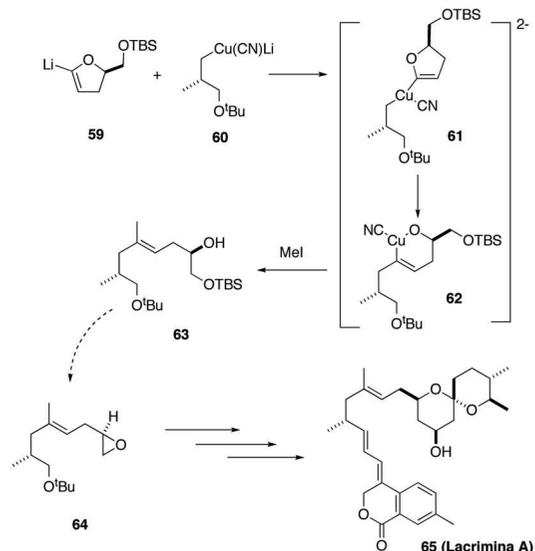


Esquema 13. Propuesta mecanística para el reordenamiento diotrópico formal de 5-litiodihidrofuranos.

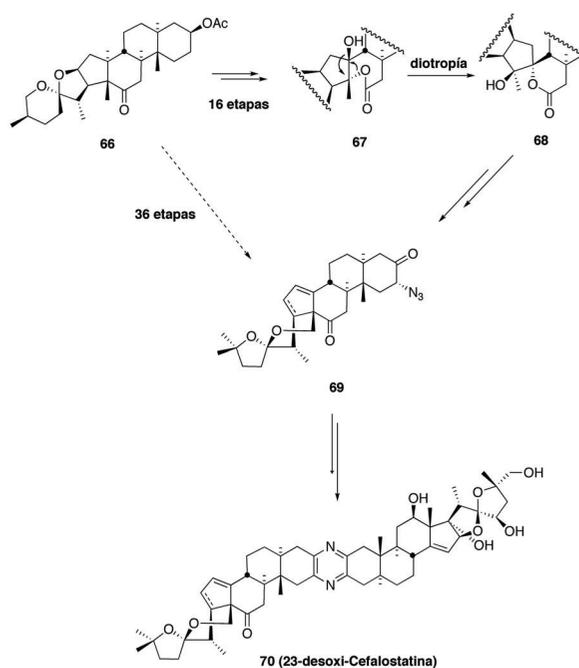
mostramos la síntesis del agente antihipertensivo Lacrimina A (Esquema 14),^[32] que constituye la primera aplicación significativa de este tipo de reacciones en la construcción de moléculas complejas. Así, el alqueno trisustituido **64**, precursor de la Lacrimina A, se genera fácilmente a partir de la formación y posterior reordenamiento diotrópico del cuprato de alto orden **61**. El oxocuprato **62** produce, tras reacción con MeI, el compuesto **63**, que se transforma posteriormente al alqueno **64** con un rendimiento global del 29%. Usando la misma metodología, se ha podido acceder fácilmente al potente agente inmunosupresor FK-506,^[33] al antifúngico Jaspamida,^[31] al precursor de la Milbemicina-β^{31]} y a los productos naturales Zoapatanol^[31] y Discodermolido.^[34]

Síntesis de Análogos de 23'-Desoxi-Cefalostatina

La síntesis original de la subunidad **69** de análogos de cefalostatina requiere 36 pasos de reacción, lo que la convierte en una ruta de síntesis realmente poco atractiva a nivel estratégico.^[35] Sin embargo, usando una reacción diotrópica, Fuchs y



Esquema 14. Síntesis de Lacrimina A.

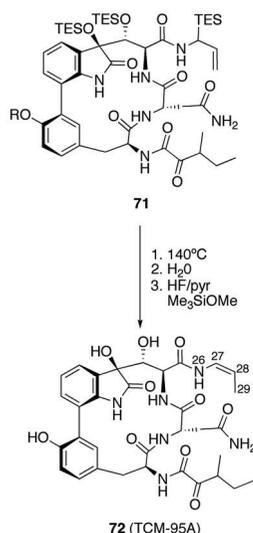


Esquema 15. Síntesis de la 23-desoxi-cefalostatina.

colaboradores han descrito una síntesis muchísimo más corta (sólo 16 pasos de reacción) y eficaz.^[36] El paso clave del proceso es el reordenamiento estereoespecífico 1,2-diotrópico de tipo I del compuesto **67** a la espirolactona **68** (Esquema 15). Esta transformación provoca de manera general la contracción de anillo de lactonas de siete miembros en lactonas espiránicas de seis miembros, mucho más estables. Este ejemplo de reducción de etapas en un plan sintético muestra de forma clara la utilidad de los reordenamientos diotrópicos en síntesis.

Síntesis de los Inhibidores de Proteosoma TCM-95A y TCM-95B

La reacción diotrópica de tipo II descrita por Danishefsky, Houk y colaboradores^[28] y que supone la conversión de α -silylalilaminas en *cis*-propenilamidas (Esquema 11), constituye el paso clave en la síntesis de los péptidos cíclicos TCM-95A y TCM-95B. Concretamente, la transformación diotrópica ocurre en los pasos finales de la síntesis total de las moléculas objetivo para llevar a cabo la formación estereoespecífica del grupo *cis*-propenilamida (fragmento N26-C29, Esquema 16).^[37]



Esquema 16. Síntesis del TCM-95A.

Conclusiones

Con este artículo, hemos pretendido mostrar cómo ha evolucionado el conocimiento que de las reacciones diotrópicas tenemos actualmente, el cual dista muchísimo del que teníamos cuando Reetz puso nombre a este reordenamiento hace más de cuarenta años. Así, de reacciones exóticas de escaso o nulo potencial en síntesis, hemos pasado a herramientas muy útiles con una gran aplicabilidad. Pero no sólo eso, ya que desde el punto de vista de los mecanismos de reacción, hemos pasado de transformaciones concertadas, no catalizadas y con migración simultánea de grupos, a procesos por etapas, implicando a metales de transición, catalizados o incluso a procesos inducidos por irradiación.

Esperamos que este artículo sirva de motivación para la investigación de nuevos reordenamientos diotrópicos, con aplicaciones novedosas en síntesis y que transcurran a través de caminos de reacción alternativos a los que hemos discutido.

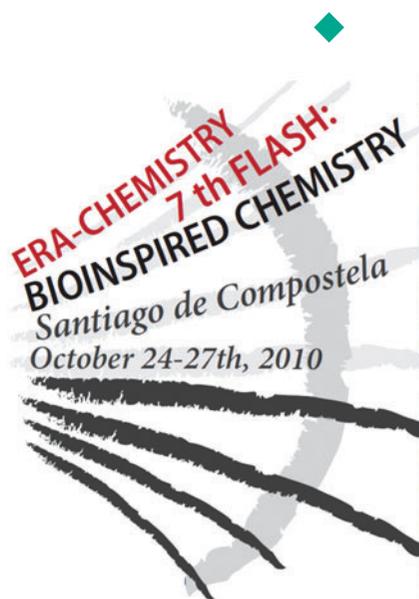
Agradecimientos

Agradecemos sinceramente a los profesores Miguel A. Sierra (Universidad Complutense de Madrid) y Fernando P. Cossío (Universidad del País Vasco) su colaboración en la elaboración de este artículo. Agradecemos también al Programa Ramón y Cajal y al MICINN (Consolider-Ingenio 2010, CSD2007-00006) por la financiación.

Bibliografía

- [1] a) M. T. Reetz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 129–130. b) M. T. Reetz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 130–131. c) M. T. Reetz, *Tetrahedron* **1972**, *29*, 2189–2194.
- [2] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33–65.
- [3] Para una revisión actual, ver: I. Fernández, F. P. Cossío, M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6687–6711.
- [4] C. A. Grob, S. Winstein, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 782–802.
- [5] P. L. Barili, G. Belluci, G. Berti, F. Marioni, A. Marsili, I. Morelli, *Chem. Comm.* **1970**, 1437–1438.
- [6] M. F. Grenier-Loustalot, A. Lectard, F. Metras, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 376–378.
- [7] a) A. Frontera, G. A. Suñer, P. M. Deyá, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6731–6735. b) J.-W. Zou, C.-H. Yu, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5649–5654.
- [8] a) I. Fernández, M. A. Sierra, F. P. Cossío, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6323–6330. b) Para una reacción perfectamente sincrona, $Sy = 1$; ver definición matemática en referencia [8a].
- [9] S. Mulzer, A. G. Brüntrup, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 793–794.
- [10] Algunos ejemplos: a) T. H. Black, J. D. Fields, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 125–130. b) T. H. Black, W. J. DuBay III, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4787–4788. c) T. H. Black, J. Hall, R. G. Sheu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2371–2374. d) T. H. Black, W. J. DuBay III, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1747–1750. e) T. H. Black, T. S. McDermott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 184–185.
- [11] T. H. Black, J. A. Hall, R. G. Sheu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5922–5927.
- [12] V. C. Purohit, A. S. Matla, D. Romo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10478–10479.
- [13] R. Aumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 189–190.
- [14] B. B. Wayland, Y. Feng, S. Ba, *Organometallics* **1989**, *8*, 1438–1441.
- [15] a) G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2437–2446. b) G. Erker, K. Kropp, C. Krfiger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2447–2460.
- [16] a) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103–109. b) G. Erker, R. Petrenz, *Chem. Comm.* **1989**, 345–346.
- [17] M. A. Sierra, I. Fernández, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. R. Torres, F. P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, A. Poveda, J. J. Jiménez-Barbero, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9572–9573.
- [18] I. Fernández, M. A. Sierra, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, F. P. Cossío, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 125–128.
- [19] I. Fernández, M. A. Sierra, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, F. P. Cossío, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2454–2462.

- [20] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 781–853.
- [21] K. J. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4646–4653.
- [22] a) K. Mackenzie, G. Proctor, D. J. Woodnut, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 977–980. b) J. A. K. Howard, K. Mackenzie, R. E. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5005–5008. c) K. Mackenzie, G. Proctor, D. J. Woodnut, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5981–5993. d) T. S. Chow, *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 101–107.
- [23] K. Mackenzie, J. A. K. Howard, S. Mason, E. C. Gravett, K. B. Astin, S. X. Liu, A. S. Batsanov, D. Vlaovic, J. P. Maher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *6*, 1211–1228.
- [24] a) K. Mackenzie, E. C. Gravett, R. J. Gregory, J. A. K. Howard, J. P. Maher, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5629–5632. b) K. Mackenzie, K. B. Astin, E. C. Gravett, R. J. Gregory, J. A. K. Howard, C. Wilson, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 879–886. c) K. N. Houk, J. Y. Li, M. A. McAllister, G. A. O'Doherty, L. A. Paquette, W. Siebrand, Z. K. Sme-darchinal, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10895–10913.
- [25] a) I. Fernández, M. A. Sierra, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1488–1491. b) G. Frenking, F. P. Cossío, M. A. Sierra, I. Fernández, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5410–5415.
- [26] a) I. Morao, B. Lecea, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7033–7036. b) F. P. Cossío, I. Morao, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6737–6746. c) I. Fernández, M. A. Sierra, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6178–6184.
- [27] I. Fernández, F. P. Cossío, M. F. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13022–13032.
- [28] X. Zhang, K. N. Houk, S. Lin, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5111–5114.
- [29] T. Fujisawa, Y. Kurita, M. Kawashima, T. Sato, *Chem. Lett.* **1982**, 1641–1642.
- [30] P. Kocienski, S. J. Wadman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2362–2365.
- [31] P. Kocienski, C. Barber, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1933–1940.
- [32] A. Takle, P. Kocienski, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4503–4516.
- [33] M. Stocks, P. Kocienski, D. K. Donald, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1637–1640.
- [34] E. Lemos, F.-H. Poreé, A. Commerçon, J.-F. Betzer, A. Pancrazi, J. Ardisson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1917–1921.
- [35] a) J. U. Jeong, S. Sutton, S. Kim, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10157–10158. b) T. G. LaCour, C. Guo, S. Bhandaru, M. R. Boyd, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 692–707. c) S. Kim, S. Sutton, C. Guo, T. G. LaCour, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2056–2070.
- [36] W. Li, T. G. LaCour, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4548–4549.
- [37] S. Lin, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 512–515.



SPEAKERS

Ada E. Yonath
Nobel Prize 2009 (Israel)

Nadrian Seeman (USA)
David Leigh (UK)
Ulf Diederichsen (Germany)
Jesús Jiménez-Barbero (Spain)
Annette G. Beck-Sickinger (Germany)
Alberto Bianco (France)
Amedeo Caflish (Switzerland)
Luigi Fabbrizzi (Italy)
Anne-Sophie Duwez (Belgium)
Helma Wennemers (Switzerland)
Gerard Roelfes (The Netherlands)

www.usc.es/congresos/7thflash/

Emmanuel Lacôte (France)
Rein Ulijn (UK)
Alan E. Rowan (The Netherlands)
Ignancio Alfonso Rodríguez (Spain)
Gilles Guichard (France)
Thorfinnur Gunnlaugsson (Ireland)
Andreas Marx (Germany)
Emilio Pérez Álvarez (Spain)
Mathieu Surin (Belgium)
Mattias Tacke (Ireland)

¿Estaba Christian Anfinsen en lo cierto?

Álvaro Martínez del Pozo

Resumen: Hace aproximadamente 50 años Christian B. Anfinsen llevaba a cabo una serie de experimentos que resultaron ser contribuciones esenciales para la comprensión del fenómeno del plegamiento de proteínas. Los resultados obtenidos le permitieron proponer lo que ha terminado por conocerse como la Hipótesis de Anfinsen. Durante este tiempo la Biología se ha transformado radicalmente por la revolución que ha supuesto el desarrollo de la Biología Molecular. En el presente artículo se reflexiona sobre la propuesta de Anfinsen y se cuestiona su actual validez.

Palabras clave: Anfinsen, plegamiento de proteínas, biosíntesis de proteínas, ribosoma.

Abstract: Approximately 50 years ago Christian B. Anfinsen performed a series of experiments which represented seminal contributions to the understanding of the protein folding phenomenon. The results obtained allowed a proposal which has become to be known as the Anfinsen's Hypothesis. After all this time, Biology has been dramatically transformed by the development of the Molecular Biology revolution. This article is a reflection about Anfinsen's proposal as well as a challenge about its present validity.

Keywords: Anfinsen, protein folding, protein biosynthesis, ribosome.

Introducción

Se cumplen 50 años de los experimentos, ya clásicos, que Christian B. Anfinsen (1916–1995) realizó sobre el fenómeno del plegamiento de las proteínas y que le permitieron formular uno de los dogmas de la química de proteínas: "*Toda la información necesaria para el correcto plegamiento de una proteína se encuentra codificada en su secuencia de aminoácidos*". Es por ello un buen momento para hacer una reflexión acerca del papel de la Biología, molecular o no, en el desarrollo científico del siglo XXI.

¿Qué es la biología?

El siglo XIX fue el siglo de la Química. Tras la revolución iniciada en el XVII por *Lavoisier*, continuada después por muchos otros ilustres químicos como *Berzelius*, *Kekulé*, *Dalton*, *Von Liebig* o *Fischer*, la Química dejó de ser alquimia. Por otra parte, es suficiente citar a *Newton* para admitir que la Física ya había adquirido un estatus de ciencia real mucho antes de iniciarse el siglo XX. Pero también es indudable que la revolución conceptual propiciada por *Einstein* y los demás físicos de partículas transformó la concepción de la realidad. Este auténtico cambio de paradigma fue tan radical que tampoco caben dudas al denominar al siglo XX como el de la Física.

Cuando se escriben estas líneas finaliza ya la primera década del siglo XXI. Un siglo que promete ser el de la Biología, ya que, a pesar de que durante la segunda mitad del siglo XX también se asistió al espectacular desarrollo de la Biología



A. Martínez del Pozo

Departamento de Bioquímica y Biología Molecular I
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid - 28040 Madrid
C-e: alvaro@bbm1.ucm.es

Recibido: 25/12/2009. Aceptado: 26/03/2009.

Molecular, todavía es necesario un tremendo esfuerzo para construir un cuerpo de doctrina unificado que la consolide definitivamente al mismo nivel que sus disciplinas hermanas, la Física y la Química.

Por este motivo, es obligado que en esta reflexión se empiece por preguntar: *¿Qué es la Biología?* Y es legítimo contestar recurriendo a los clásicos, como Ernst Mayr (1904–2005), ilustre biólogo y filósofo de la ciencia, que vivió más de 100 años. Es decir, asistió en directo no sólo a la revolución conceptual que tuvo lugar en la Biología, sino también a los acontecimientos que la precedieron y la continuaron. En una de sus últimas obras, titulada *Por qué es única la biología*,^[1] recapitula sobre toda su labor y da una serie de pautas a seguir. En sus propias palabras, la BIOLOGÍA estaría compuesta por dos campos claramente diferenciados: *la mecanicista o funcional y la histórica*. La *Biología funcional* trataría de la fisiología de las actividades de todos los seres vivientes, en especial de los procesos celulares, que pueden explicarse de forma mecanicista, recurriendo a la Física y la Química. No se necesita conocer historia para explicar un proceso funcional. Este conocimiento resulta indispensable, sin embargo, para la explicación de los aspectos que implican la dimensión del tiempo histórico, incluidos los aspectos evolutivos. Ésta sería la *Biología histórica*. Las diferencias se extienden también a la naturaleza de las preguntas que se hacen con más frecuencia. En ambos casos se plantea "¿cuáles?" son los hechos necesarios para continuar con el análisis pero, mientras que en la *Biología histórica* la pregunta más frecuente sería "¿por qué?", en la *funcional* lo que normalmente se plantea es "¿cómo?". Por ejemplo, ¿por qué hubo simios que adoptaron un sistema de marcha bípeda? o ¿por qué apareció la reproducción sexual?, frente a ¿cómo puede un simio adoptar un sistema de marcha bípeda? o ¿cómo tiene lugar la reproducción sexual?

El Dogma

Los biólogos moleculares normalmente se ocupan de responder a las preguntas que plantea la *Biología funcional*. Se trata de explicar cómo las funciones biológicas son desarrolladas por sistemas o estructuras que han evolucionado precisamente para desarrollarlas. Existe una estrecha relación entre la estructura y la función. Por ejemplo, si se plantea contestar a

la pregunta de cómo vuelan las aves, inmediatamente se concluirá que existe una inequívoca relación entre la función, volar, y la estructura responsable, las alas. *Las alas son para volar*. En último término, cuando se consigue determinar cuál es realmente esa relación, se puede aprovechar en nuestro beneficio. Sin ir más lejos, copiar las alas nos ha permitido a los seres humanos ejercer la función de volar.

Este planteamiento, que a nivel macroscópico resulta incluso simplista, también se mantiene a nivel molecular. Y es esta estrategia la que llevó a Anfinsen a realizar los experimentos que en 1972 le supondrían la obtención del Premio Nobel por "su trabajo con la ribonucleasa, especialmente aquél concerniente a la conexión existente entre su secuencia de aminoácidos y su conformación biológicamente activa". El fruto de este trabajo le permitió formular además uno de los principios de la entonces naciente Biología Molecular: "A cada cadena polipeptídica le corresponde una conformación concreta única y, además, toda la información necesaria para adoptarla está contenida en su secuencia de aminoácidos". Afirmación que yo me atrevo a rebautizar como el *Dogma universal del plegamiento de proteínas*. Cincuenta años más tarde, lo que se plantea aquí es si todavía hoy sigue siendo válido.

El establecimiento del Dogma

A finales de los años 50 se puso de moda trabajar con la ribonucleasa pancreática bovina (*RNasa A*), una proteína cuyo estudio supuso grandes avances científicos, algunos premiados con el Premio Nobel (Tabla 1). Se trata de una enzima cuya actividad resulta fácil de medir; actividad que se puede utilizar como señal del mantenimiento de su función biológica y, consecuentemente, de su estructura nativa. Es una proteína relativamente pequeña, y muy estable. Y, por último, su utilización coincidió con que una compañía americana de envasado de carne purificó 1 kg a homogeneidad, dedicándose a regalarla en generosas porciones. En definitiva, la *RNasa A* era una proteína abundante y fácil de manejar.

El conjunto de experimentos realizado por Anfinsen consistió en demostrar que esta *RNasa A* aislada se podía desnaturar y renaturalizar de manera reversible.^[2-5] La existencia de tres puentes disulfuro en la proteína nativa permitía, además, desnaturarla en presencia, o no, de agentes reductores. La retirada de estas condiciones manteniendo un ambiente reductor conducía a un estado enzimáticamente inactivo. Por el contrario, la renaturalización en condiciones oxidantes conllevaba la desaparición de los grupos tiol libres y la recuperación de la actividad ribonucleolítica y, por tanto, de

la estructura nativa (Figura 1). Estos resultados demostraban que la *RNasa A* era capaz de adoptar su estructura nativa desde un estado completamente desnaturado y que toda la información necesaria para ello debía estar encriptada en su secuencia de aminoácidos. La observación de que se formaba el emparejamiento adecuado de los grupos sulfhidrilo no era baladí, dado que con los 8 SH que contiene existen más de 100 posibilidades de emparejamiento distintas y sólo una de ellas es la correcta.

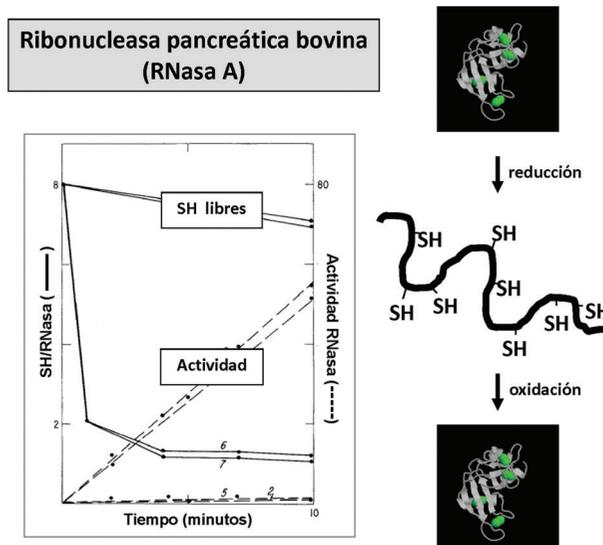


Figura 1: Representación esquemática de los experimentos de desnaturación-renaturalización llevados a cabo por Anfinsen, en distintas condiciones de óxido reducción.^[2-5]

El segundo grupo de experimentos que llevaron a la consolidación del *Dogma* fueron realizados por Frederick Richards (1925–2009), extraordinario químico de proteínas y gran navegante. En 1957 demostró que un tratamiento suave de la *RNasa A* con subtilisina rendía dos únicos fragmentos de distinto tamaño, que fue capaz de separar, aislar y caracterizar.^[6,7] Al mayor de ellos lo denominó *RNasa S* mientras que utilizó la denominación de *Péptido S* para referirse al menor (Figura 2). Además, fue capaz de demostrar que ambos fragmentos por separado carecían de actividad, pero que ésta se recuperaba si se mezclaban en cantidades equimoleculares; sin que se restableciese el enlace peptídico previamente degradado. Estos descubrimientos, por tanto, no sólo reforzaron la hipótesis aún no formulada de Anfinsen, sino que demostraron que en una proteína podían existir dominios estructurales capaces de plegarse de forma individual. Es decir, el *plegamiento* puede tener lugar de forma *modular*. La

Tabla 1. Relación de Premios Nobel concedidos a científicos cuyo trabajo implicó el estudio de diferentes ribonucleasas.

Galardonado	Año de concesión	Ribonucleasa	Descubrimiento
John H. Northrop	1946	Ribonucleasa A	Cristalización
Archer J.P. Martin	1952	Ribonucleasa A	Separación cromatográfica
Christian B. Anfinsen	1972	Ribonucleasa A	Plegamiento
William H. Stein	1972	Ribonucleasa A	Secuenciación
Stanford Moore	1972	Ribonucleasa A	Secuenciación
Howard M. Temin	1975	Ribonucleasa H	Transcripción inversa
David Baltimore	1975	Ribonucleasa H	Transcripción inversa
Bruce Merrifield	1984	Ribonucleasa A	Síntesis química
Sidney Altman	1989	Ribonucleasa P	Ribozimas
Andrew Z. Fire	2006	Dicer	Interferencia por RNA
Craig C. Mello	2006	Dicer	Interferencia por RNA

trascendencia de los trabajos de Richards, y su anticipación temporal, fueron tales que debió de haber compartido el Premio Nobel con Anfinsen, algo que nunca ocurrió.

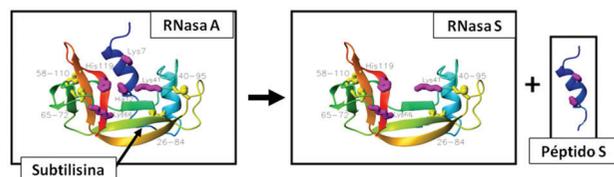


Figura 2: Representación esquemática de los experimentos que permitieron a Richards llevar a cabo el aislamiento y caracterización de la ribonucleasa S y de su correspondiente péptido S.[6,7]

El tercer hito científico realmente destacado tuvo lugar ya casi 20 años después, y se concretó en los experimentos llevados a cabo por el británico Thomas E. Creighton con el inhibidor pancreático bovino de la tripsina. Con un planteamiento muy parecido al de Anfinsen, pero en presencia de agentes químicos capaces de unirse a los grupos tiol, fue capaz de demostrar que durante el plegamiento del inhibidor se producían toda una serie de estados intermedios que se podían "atrapar".[8] Es decir, el camino que puede seguir una proteína desde su estado desplegado hasta alcanzar la estructura tridimensional nativa no es necesariamente único y comporta la aparición de intermedios. Esta demostración fue el detonante del comienzo de una intensa carrera, aún no acabada, hacia la comprensión de los mecanismos de plegamiento de las proteínas, y en la cual juegan un papel fundamental los métodos computacionales de predicción.

Durante los 15 años siguientes se fue acumulando una ingente cantidad de datos que siempre apuntaron a favor de la validez del *Dogma*. En 1994, G. D. Rose y T. P. Creamer plantearon el reto de diseñar dos proteínas con más de un 50% de identidad de secuencia que mostrasen un patrón de plegamiento completamente distinto. Esta propuesta, por la que ofrecían 1.000,00 \$ de premio, se denominó como el *Reto de Paracelso*.^[9,10] Sólo tres años más tarde este premio era entregado a Lynne Regan, por haber conseguido que una proteína cuyo plegamiento mayoritario era en forma de lámina β se transformase en otra mayoritariamente helicoidal al cambiar sólo 28 de sus 56 residuos.^[11] La nueva proteína artificial se denominó *Jano* (Figura 3), nombre que hace referencia al conocido dios mitológico romano.

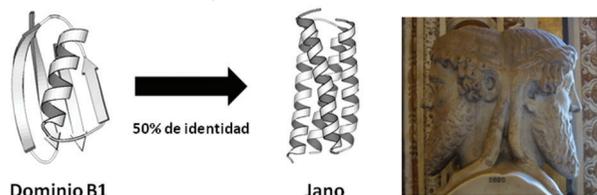


Figura 3: Esquema en el que se muestran las estructuras tridimensionales de la proteína artificial Jano y la del dominio B1 de la proteína de unión de inmunoglobulinas de *Streptococcus*.^[11] En la parte derecha de la figura se muestra también un detalle de una escultura en la que se representa al dios mitológico romano Jano.

En conjunto, todos estos resultados confirmarían inequívocamente la *Hipótesis de Anfinsen*, incluyendo nuevos aspectos,^[12] que se podrían resumir en forma de los siguientes cuatro enunciados (Figura 4):

1.- La información necesaria para el correcto plegamiento de una proteína está contenida en su secuencia.

2.- Hay intermedios de plegamiento con una existencia lo suficientemente larga como para que se puedan aislar y caracterizar.

3.- El plegamiento es modular, discontinuo y jerárquico, siendo por ello muy importantes los aspectos cinéticos del proceso.

4.- La conformación nativa final es única para cada secuencia y entorno, aunque un determinado tipo de plegamiento no vaya siempre asociado al mismo tipo de función, y viceversa.

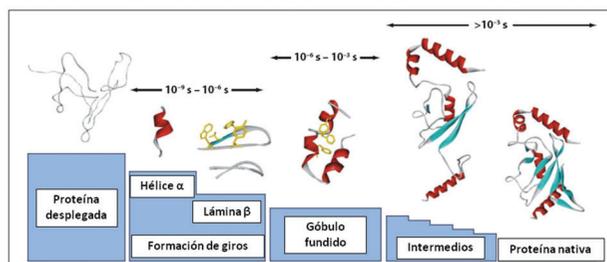


Figura 4: Resumen (adaptado de la referencia)^[12] de los conceptos generales que actualmente se aceptan como válidos a la hora de explicar el fenómeno del plegamiento de proteínas.

Descifrar el código de plegamiento de las proteínas, siendo capaces de predecir fiablemente su estructura tridimensional a partir de la secuencia de aminoácidos, es una de las grandes cuestiones a resolver durante el siglo XXI y una de las claves necesarias para que la Biología alcance el estatus al cual se hace referencia al comienzo de estas líneas.

El cuestionamiento del Dogma

En las células las proteínas no están aisladas. Más bien al contrario. Se encuentran en presencia de una concentración brutal de macromoléculas que alcanza, por ejemplo, niveles de hasta 400 mg/mL en el citosol de *E. coli*. Se habla de una auténtica "muchedumbre macromolecular". Entre estas estructuras destacan los ribosomas, no sólo por su presencia en gran número (suponen hasta el 30% del total de la masa celular) sino porque constituyen la localización donde tiene lugar la síntesis de proteínas. Simultáneamente con su síntesis por parte del ribosoma, los polipéptidos nacientes son además sometidos a procesamientos enzimáticos y plegamiento asistido por chaperonas. Por último, se dirigen hacia distintas localizaciones donde, a su vez, son translocados a través de, o insertados en, diferentes membranas. El propio ribosoma desempeña un papel importante en todas estas tareas y gobierna la interacción que se establece entre todos los factores implicados.

Todo ello es relevante porque el plegamiento de las proteínas *in vivo* no tiene lugar cuando éstas están ya completas, sino que comienza a la salida del ribosoma, mucho antes de que haya finalizado su síntesis. Es decir, cuando las proteínas se pliegan en el seno de las células *no están solas, ni completas*. Ambos aspectos introducen una serie de matices que no se pueden despreciar a la hora de valorar la vigencia de la hipótesis de Anfinsen y permiten encontrar en la Naturaleza algún caso que contradice el *Dogma*: *una misma secuencia sí puede adoptar dos conformaciones nativas distintas*. Este artículo se centra en aquellos ejemplos cuya existencia se basa en el carácter degenerado del código genético.

El código genético es degenerado

Los 20 aminoácidos proteicos no se corresponden con sólo 20 codones distintos, sino con 61. Por este motivo, todos ellos, salvo Met y Trp, pueden ser codificados por más de un triplete. La existencia de *codones sinónimos* es la que ha motivado que se hable de que el *código genético es degenerado*. Esta redundancia se traduce en que una proteína de 300 aminoácidos, por ejemplo, podría ser codificada hasta de 10^{151} formas distintas. ¿Por qué se utiliza entonces una única secuencia de DNA para cada proteína concreta?. Los genes conocidos presentan un claro sesgo, que depende de cada especie, y que se traduce en que para cada aminoácido unos codones son mucho más utilizados que otros.^[13] Estos *tripletes sinónimos* son además leídos por diferentes moléculas de RNA de transferencia (tRNA) *isoceptoras* (moléculas distintas que cargan el mismo aminoácido y reconocen codones diferentes). Al menos en *E. coli*, los genes que se expresan en abundancia muestran una marcada tendencia hacia la utilización de codones correspondientes a los tRNAs más abundantes. Por este motivo, la degeneración del código genético permite un potencial adicional para que el RNA mensajero (mRNA) sea portador de una información extra, más allá de la codificación de su secuencia, con respecto a la proteína sintetizada en cada caso.^[13,14]

¿Hay proteínas que no respetan el Dogma?

Cuando cambia un nucleótido en un gen, sin alterar la naturaleza del aminoácido codificado, se habla de *sinónimo de nucleótido único* (SNP). Puesto que un SNP no produce una secuencia codificante alterada, no es esperable que tenga lugar ningún cambio en la proteína sintetizada. Sin embargo, ya se han descrito ejemplos en los que sí se produce un cambio de funcionalidad asociado a SNPs, sin que se altere la secuencia polipeptídica.^[14-16]

El primero de estos ejemplos hace referencia al virus de la polio.^[15,17] Si de forma artificial se incorporan un gran número de codones sinónimos de uso poco frecuente al DNA codificante de la proteína que constituye su cápsida, se obtienen virus en los que la secuencia de sus proteínas tiene que seguir siendo idéntica a los de los virus naturales. Sin embargo, sorprendentemente, cuando se llevó a cabo este experimento, los virus que se produjeron se comportaron como atenuados cuando se utilizaron para infectar ratones.^[15] La atenuación observada se atribuyó a una disminución de la velocidad de traducción de la proteína de la cápsida, motivada precisamente por la presencia de los codones raros. La hipótesis de trabajo sería que una alteración en la velocidad de síntesis de una proteína repercute necesariamente sobre su cinética de plegamiento, posibilitando la adopción de conformaciones alternativas (Figura 5).

Más llamativo, si cabe, es el segundo ejemplo. El producto del gen MDR1, la *glicoproteína P*, es responsable de la resistencia multifármaco desarrollada por muchas células cancerosas. La introducción de un único SNP que incorpora un codón poco frecuente produce una proteína que tiene alterada su capacidad para interactuar con fármacos,^[16] sin que disminuyan ni los niveles de mRNA, ni los de proteína producida, indicando que tiene que ser la conformación la que está alterada. Algo que se demostró mediante una digestión

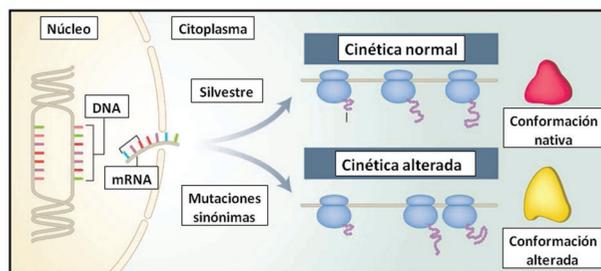


Figura 5: Esquema adaptado de la referencia^[14] en el que se ilustra cómo la introducción de mutaciones sinónimas que impliquen un aumento del número de codones poco frecuentes puede repercutir en la cinética del proceso de biosíntesis de proteínas, resultando en una conformación final alterada.

parcial con tripsina. Todo ello sin que hubiese cambios en su secuencia de aminoácidos. Los autores de este trabajo también proponen que la presencia del codón raro afectaría a la cinética del plegamiento cotraduccional de la proteína y a su subsiguiente integración en la membrana.

Pero, ¿es realmente posible que un SNP afecte a la cinética de la traducción? ¿La diferente disponibilidad de los distintos tRNAs isoceptores podría afectar a la velocidad de biosíntesis proteica y, de este modo, modificar la cinética de plegamiento?

La biosíntesis de proteínas

La velocidad a la que es traducida una región del mRNA depende de varios parámetros como la propia frecuencia de uso de codones, las interacciones codon-anticodon y la estructura secundaria de las regiones del RNA involucradas. La concentración de tRNAs isoceptores puede ser muy distinta; a veces de hasta diez veces, y varía, no sólo de unos seres vivos a otros, sino también dentro de las diferentes etapas de desarrollo de un mismo organismo. Esta distribución asimétrica de los tRNAs puede provocar diferencias en la velocidad de traducción de cada codón particular, siendo máxima para aquellos codones cuyas moléculas de tRNA correspondientes sean abundantes.^[18,19] Un cambio en la disponibilidad de los tRNAs afectaría a la velocidad de la traducción y este efecto cinético (Figuras 4 y 5) implicaría que la proteína, que empieza a plegarse antes de estar completamente sintetizada, pudiese adoptar una conformación distinta, no nativa.^[14,15,17-19]

Los ribosomas son partículas formadas por dos subunidades principales de naturaleza ribonucleoproteica, que se asocian para descodificar la información genética encriptada en el mRNA y traducirla en forma de cadenas polipeptídicas.^[20] Este es un proceso extraordinariamente eficiente, de alta fidelidad y, por ello, finamente regulado (Figura 6).

En células en crecimiento la mayoría de los ribosomas se encuentran activos y sintetizan las proteínas muy rápidamente, a una velocidad de unos 20 aminoácidos por segundo en bacterias y de 5 a 9 en células eucariotas. Además, un mismo transcrito de mRNA puede ser traducido simultáneamente por varios ribosomas, asociación que se denomina *polisoma*.

La biosíntesis de proteínas en procariotas tiene lugar como se muestra en la Figura 6. En una primera fase, dos *factores de iniciación*, IF-1 e IF-3, se unen a la subunidad menor del ribosoma, impidiendo una unión prematura, "no productiva", de la subunidad mayor. Seguidamente, a través de interac-

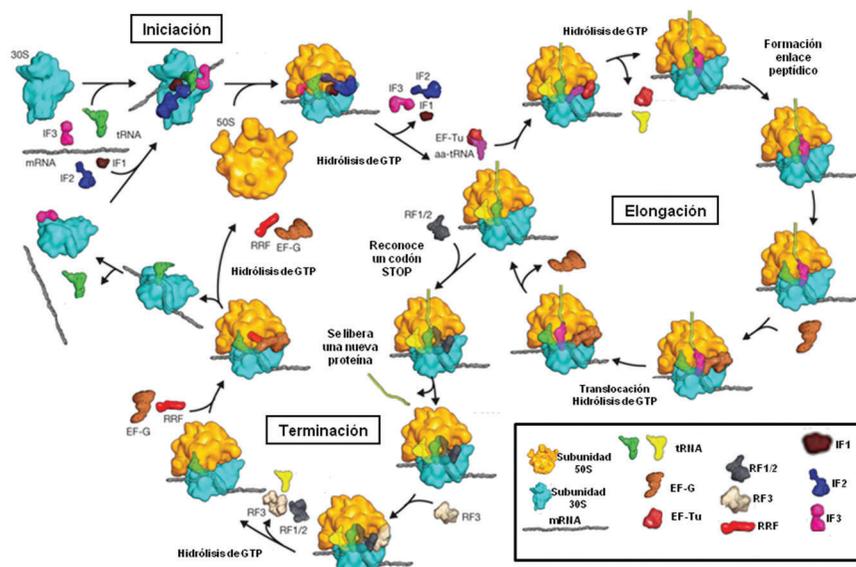


Figura 6: Representación esquemática del proceso de biosíntesis de proteínas en *E. coli*. Figura adaptada de la referencia.[20]

ciones con su RNA ribosómico (rRNA) 16S, la subunidad menor reconoce la secuencia de *Shine-Dalgarno* de un mRNA, al que se une de forma que el codón de iniciación quede convenientemente colocado en una localización que se denomina como *sitio P*. Entonces un tercer factor (IF-2) recluta el correspondiente aminoacil-tRNA (aa-tRNA), que en este caso es el correspondiente a la formil-metionina, y es capaz de colocarlo convenientemente apareado al codón de iniciación. Valiéndose de la energía suministrada por la hidrólisis por parte de IF-2 de una molécula de GTP, los factores de iniciación se disocian y abandonan el complejo ribosomal. Es entonces cuando se incorpora la subunidad mayor, quedando completamente ensamblado el ribosoma.

La siguiente fase es la de *elongación*, que se divide a su vez en tres etapas principales: incorporación del siguiente aa-tRNA, formación de un nuevo enlace peptídico y translocación para empezar un nuevo ciclo de elongación. Durante la primera etapa, la *posición A* vacía, correspondiente al siguiente codón al de iniciación, es ocupada por el correspondiente aa-tRNA. Éste es acompañado por otra GTPasa, el factor de elongación TU (EF-Tu), cuya participación es necesaria para su rápida colocación en la posición correcta. Esta asociación aa-tRNA:EF-Tu:GTP se conoce como *complejo ternario de iniciación*. Entonces se forma el enlace peptídico entre los dos aa-tRNA contiguos, una reacción que es catalizada por el rRNA, de forma que el ribosoma se comporta como una auténtica ribozima. Finalmente, tiene lugar la *translocación*. Mediante un mecanismo de rueda de trinquete, el ribosoma se desplaza sobre el mRNA de forma que el tRNA que ya no está aminoacilado pasa a ocupar una nueva *posición*, denominada *E*, mientras que aquél que contiene el dipéptido inicial pasa a la *P*, dejando el sitio *A* nuevamente vacío, listo para aceptar un nuevo aa-tRNA e iniciar un nuevo ciclo de elongación. Todo este proceso se ve facilitado por la participación de una nueva GTPasa, el factor EF-G (Figura 6).

La elongación de la cadena polipeptídica tiene lugar tantas veces como sea necesario, en función del número de aminoácidos que tenga la proteína, hasta alcanzarse un codón de terminación. Evidentemente, la eficacia de este proceso de elongación y, por tanto, la velocidad global con que tiene lugar, pueden verse alteradas por la diferente disponibilidad de los

distintos tRNAs. Ésta sería la etapa más directamente afectada por la introducción de codones poco frecuentes mediante mutaciones sinónimas.

Una vez que el ribosoma se topa con un codón de parada, tiene lugar la fase de terminación de la traducción. Los codones de terminación no son reconocidos por ningún tRNA complementario sino, una vez más, por factores proteicos que, en el caso de los procariontes, se denominan *factores de liberación* RF. Estos factores poseen una conformación que mimetiza la estructura tridimensional de los tRNA lo que les permite unirse al sitio A del ribosoma. Al unirse cualquiera de ellos, se produce la hidrólisis del enlace que une la cadena polipeptídica naciente al tRNA en la posición P y se libera, ya completa, desensamblándose todo el complejo ribosomal. Un tercer factor, RF-3, también con actividad de GTPasa, participa acelerando esta disociación y desensamblaje (Figura 6).

Durante todo este proceso se va formando una cadena polipeptídica que tiene que ir acomodándose. Para ello la subunidad mayor del ribosoma posee un auténtico túnel (Figura 7) a través del cual se "desliza" esta cadena naciente hacia el exterior del ribosoma. De esta forma la cadena emerge por la boca de salida del túnel, empezando por su extremo amino-terminal.[21]

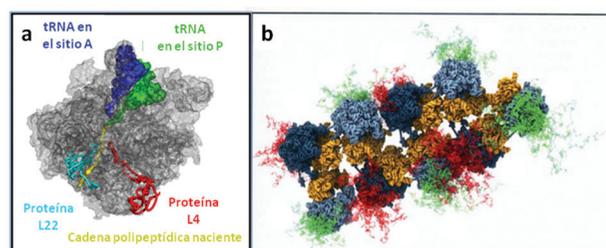


Figura 7: a) Representación en la que se aprecian dos moléculas de tRNA unidas a los sitios A y P del ribosoma, así como una cadena polipeptídica naciente, en color amarillo, atravesando el túnel ribosomal. Se trata de una adaptación de una figura que aparece en http://www.weizmann.ac.il/sb/faculty_pages/Yonath/00Sc_activities.html. b) Reconstrucción de la estructura de un polisoma a partir de micrografías electrónicas.[22] La salida del túnel queda orientada hacia el exterior de la estructura helicoidal, permitiendo que las cadenas polipeptídicas nacientes, representadas en rojo y en verde, puedan acceder al exterior sin dificultad.

Este túnel recuerda realmente a un tubo. Puede acomodar una cadena polipeptídica de unos 30 aminoácidos, en una conformación extendida, o hasta 60 en forma de hélice α . Mediante criotomografía electrónica^[22] se ha puesto de manifiesto que los polisomas se organizan en una estructura pseudohelicoidal, en la que la cara de los ribosomas que contiene la salida del túnel se encuentra orientada precisamente hacia el exterior (Figura 7). No puede tener lugar el plegamiento completo de una cadena polipeptídica naciente dentro de las reducidas dimensiones del túnel. Sin embargo, sí es posible el de pequeñas unidades elementales. El túnel no es un entorno pasivo. Las interacciones que en él se establecen pueden promover la adopción de estructuras secundarias en las cadenas nacientes,^[23] de forma que hay un mecanismo de retroregulación de la velocidad de traducción que puede producir pausas transitorias.^[23,24]

Además, a la salida del túnel las cadenas se encuentran con proteínas diversas ya que el ribosoma sirve de plataforma para la asociación temporal y espacial de enzimas varias, factores de localización y chaperonas, que actúan sobre los polipéptidos nacientes nada más emerger del ribosoma.^[25] Todas estas proteínas ejercen su función o, al menos, mejoran su eficiencia, uniéndose precisamente al ribosoma en las proximidades de la salida del túnel. Así, el plegamiento *in vivo* de las proteínas mientras todavía permanecen unidas al ribosoma puede estar favorecido no sólo por cambios en la cinética de la traducción sino también por interacciones con el propio ribosoma.^[25,26]

En definitiva, hoy en día parece ya claro que el ribosoma puede intervenir en el plegamiento de las proteínas que sintetiza, no sólo modificando la cinética del proceso o su localización final, sino también limitando el espacio conformacional a explorar, actuando así como catalizador hacia el logro de su estructura nativa.

¿Sigue siendo válido el Dogma? ¿o no?

¿Puede entonces alterarse tanto la cinética de la traducción que acabe provocando que una misma secuencia de aminoácidos pueda adoptar una conformación distinta? Ya se ha mencionado cómo el plegamiento *in vitro* de una proteína completa y aislada tiene lugar de forma discontinua y jerarquizada (Figura 4), incluso cuando es capaz de plegarse correctamente sin la asistencia de ningún otro factor. Primeramente se adquieren los elementos de estructura secundaria que representan conformaciones ordenadas. Seguidamente, se ensamblan dando lugar progresivamente a intermedios de mayor complejidad, en cuanto a su grado de estructura terciaria. Finalmente, se adquiere la conformación tridimensional nativa.^[12] En esta situación, efectivamente, el proceso viene determinado únicamente por las características de la secuencia de la proteína considerada, como correctamente propuso Anfinsen.

Ya en 1987 se propuso que el plegamiento de algunas proteínas se podría ver afectado por la velocidad a la que sus cadenas polipeptídicas fuesen traducidas *in vivo*.^[27] Las secuencias de sus genes habrían evolucionado con el fin de controlar la velocidad de elongación de manera que la síntesis de porciones definidas de las cadenas polipeptídicas estuviese temporalmente separada. La existencia de este mecanismo de traducción discontinua podría facilitar el plegamiento de dominios distintos. En el transcriptoma completo de *E. coli*,

por ejemplo, se observa que la presencia de segmentos que se predicen como de traducción lenta es fuertemente dependiente de la localización celular de las proteínas estudiadas. Estos segmentos son, además, mucho más frecuentes cuanto mayores son las proteínas estudiadas. Si el ensamblaje tiene lugar mediante etapas discretas, implicando a segmentos individuales, éste podría ser más favorable desde el punto de vista cinético. Cada unidad del plegamiento se iría estabilizando de forma secuencial, construyéndose el estado nativo de forma progresiva y evitándose así "trampas cinéticas". Este plegamiento secuencial sería ventajoso ya que, al ser cinéticamente más favorable, es de esperar que fuese también más rápido. Evidentemente, estas velocidades de traducción se podrían ver afectadas por las pausas. Cuanto más largas fuesen estas pausas, más probable sería la aparición de un escenario de cinética de plegamiento alterada^[26] (Figura 5).

En este contexto, la presencia de los "codones raros" provocaría un "atasco" ribosomal que podría reforzar unas vías de plegamiento secuencial sobre otras, conduciendo a mínimos distintos del espacio de energía. Este aspecto es, por ello, sensiblemente distinto de la situación que tiene lugar cuando el estudio del plegamiento de proteínas se realiza *in vitro* (Figura 8).

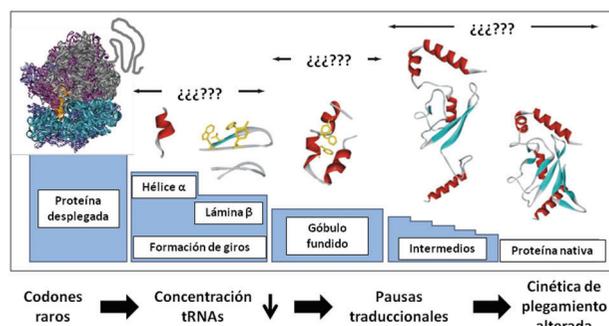


Figura 8: Esquema adaptado de la referencia^[12] que refleja cómo las pausas traduccionales provocadas por la abundancia de codones de uso poco frecuente podrían alterar el escenario de plegamiento de una proteína.

Los codones potencialmente traducidos a menor velocidad, los "poco frecuentes", se encuentran además predominantemente en regiones que codifican péptidos de enlace entre distintos dominios estructurales de una misma proteína. Hasta tal punto que los perfiles de codones raros en el mRNA pueden servir para detectar o predecir la existencia de estos dominios proteicos.^[28]

Finalmente, el examen de la conformación de los aminoácidos en el seno de una cadena polipeptídica revela una clara correlación entre la frecuencia de codones en el mRNA y las características topológicas de las proteínas codificadas. Las hélices α tienden a ser codificadas preferentemente por regiones de traducción rápida mientras que los segmentos lentos a menudo corresponden con las hebras β y las regiones no periódicas. Consecuentemente, las regiones helicoidales se traducen más rápido y los estudios cinéticos de plegamiento *in vitro*, realizados con proteínas desnaturalizadas aisladas, indican que también se pliegan más deprisa. En definitiva, todo parece indicar que la velocidad de traducción ha sido optimizada para estar a tono con la eficiencia del plegamiento cotraduccional,^[27-29] si bien hasta aquí sólo se han presentado pruebas de carácter estadístico o circunstancial.

Los codones influyen en el plegamiento

Efectivamente, todos los aspectos comentados hasta el momento sobre la posibilidad de transgredir el *Dogma de Anfinsen* son esencialmente de carácter estadístico, circunstancial o predictivo. Para cuestionarlo realmente sería necesario disponer, al menos, de alguna verificación experimental. En la primavera del año 2009 se publicó un primer trabajo que sí podría ser ya una evidencia de que la conformación final de una proteína puede ser modulada por la presencia de codones raros.^[26] El sistema experimental utilizado se centra en el estudio de la traducción *in vitro* de diferentes proteínas de *E. coli*, entre las que destaca, por los resultados obtenidos, *SuffI*, una proteína multidominio de unos 350 aminoácidos y de función todavía desconocida, aunque sí se conoce su estructura tridimensional, en la que aparecen dominios estructurales bien diferenciados (Figura 9).

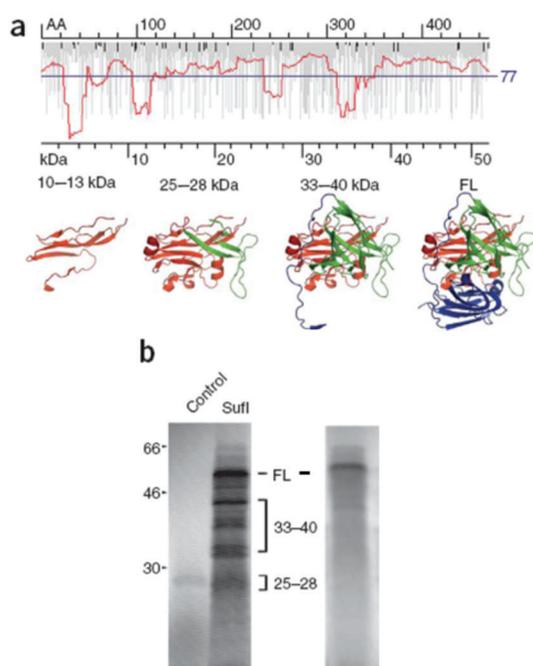


Figura 9: a) En la parte superior se muestra un análisis de la frecuencia de uso (línea roja) de los codones que aparecen en el mRNA responsable de la codificación de la proteína *SuffI*. Debajo de ella, aparece la estructura tridimensional de la proteína completa y la de los distintos dominios estructurales que la componen. b) Foto de una autorradiografía en la que se han separado los productos de una traducción *in vitro* sincronizada realizada en ausencia de mRNA (control), en presencia del mRNA natural (*SuffI*) o de una versión de éste en la que, mediante mutaciones sinónimas, se han eliminado todos los codones de uso poco frecuente. FL indica la posición correspondiente al tamaño de la proteína completa. Esta figura es una adaptación de otras que aparecen en.^[26]

Cuando se analiza la secuencia del mRNA responsable de su codificación se observa que existen cuatro zonas en las que abundan las agrupaciones de codones raros (Figura 9a) y que efectivamente coinciden con los péptidos de enlace entre los distintos dominios. Si utilizando este mRNA natural se estudia el patrón de producción de *SuffI* en un sistema de traducción libre de células sincronizado, se observa la aparición no sólo de *SuffI* completa, sino también la de otros productos discretos de la traducción, de menor tamaño (Figura 9b), que coinciden precisamente con los dominios estructurales observados en la conformación nativa. Estos intermedios de tra-

ducción representan dominios de plegamiento pues son resistentes a la digestión parcial con proteinasa K. Observación que sugiere que ya han alcanzado su conformación nativa final, todavía unidos al ribosoma, sin que la biosíntesis de la cadena polipeptídica haya acabado. Es decir, los dominios de estructura tridimensional del polipéptido naciente se plegarían de forma secuencial, aunque no independiente, durante el proceso de la traducción, y la velocidad del proceso podría alterar esta dinámica. Cuando este mismo experimento se lleva a cabo utilizando como molde un mRNA artificial en el que su composición de codones es tal que no se pueden producir "paradas" porque sólo hay codones frecuentes, únicamente se obtiene un producto, la proteína *SuffI* completa, y no hay vestigios de los intermedios (Figura 9b).

En definitiva, este trabajo demuestra que la agrupación de codones de traducción lenta condiciona no sólo este proceso, sino también el del plegamiento de dominios estructurales independientes y que, por tanto, este efecto está modulado de forma jerárquica.

Conclusión: las excepciones son importantes en Biología

¿Cuál es entonces la respuesta final a la pregunta planteada en el título que encabeza este escrito? ¿Es todavía válida la *Hipótesis de Anfinsen*? No hay ninguna duda de que este *Dogma*, a día de hoy, se mantiene con plena validez y vigencia, especialmente cuando se aplica al plegamiento de proteínas aisladas. Pero también parece claro que se pueden encontrar excepciones a la regla. Excepciones que, precisamente, son muy frecuentes en Biología, en la que la individualidad juega un papel muy importante. Tanto que, muy probablemente, las excepciones constituyen una de las principales causas por las que todavía no ha alcanzado el mismo nivel de generalización doctrinal que la Física y la Química. Al fin y al cabo, retomando el ejemplo con el que se iniciaba esta disertación, es de sobra sabido que tener alas no es siempre suficiente para poder volar. Numerosos ejemplos de aves no voladoras soportan esta afirmación. Por tanto, se debe concluir que en Biología la generalidad es importante, pero también que no se debe despreciar la excepción. Excepción que, tal vez, cuando se amplíe nuestro conocimiento se acabe convirtiendo en regla. En Biología, en definitiva, el caso aislado puede jugar el papel clave. No debemos olvidarlo.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido elaborado gracias a la financiación recibida del MICINN a través el proyecto BFU2009-10185. Se agradecen también los acertados comentarios de los revisores y de la Dra. Mayte Villalba.

Bibliografía

- [1] E. Mayr *Por qué es única la Biología*, 2006, Katz Editores, Buenos Aires.
- [2] C. B. Anfinsen, E. Haber, *J. Biol. Chem.* **1961**, *36*, 1361–1363.
- [3] C. B. Anfinsen, E. Haber, M. Sela, F. H. White Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1961**, *47*, 1309–1314.
- [4] D. Givol, R. F. Goldberger, C. B. Anfinsen, *J. Biol. Chem.* **1964**, *239*, 3114–31116.

- [5] D. Givol, F. De Lorenzo, R. F. Goldberger, C. B. Anfinsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1965**, *53*, 676–684.
- [6] F. M. Richards, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, *44*, 162–166.
- [7] F. M. Richards, P. J. Vithayathil, *J. Biol. Chem.* **1959**, *234*, 1459–1465.
- [8] D. J. States, C. M. Dobson, M. Karplus, T. E. Creighton, *Nature* **1980**, *286*, 630–632.
- [9] G. D. Rose, T. P. Creamer, *Proteins* **1994**, *19*, 1–3.
- [10] G. D. Rose, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 512–514.
- [11] S. Dalal, S. Balasubramanian, L. Regan, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 548–552.
- [12] S. I. Chan, *Annu. Rev. Biophys.* **2009**, *38*, 1–27.
- [13] Y. Lavner, *D. Kotlar; Gene* **2005**, *345*, 127–138.
- [14] A. A. Komar, *Science* **2007**, *315*, 466–467.
- [15] J. R. Coleman, D. Papamichail, S. Skiena, B. Futcher, E. Wimmer, S. Mueller, *Science* **2008**, *320*, 1784–1787.
- [16] C. Kimchi-Sarfaty, J. M. Oh, I. W. Kim, Z. E. Sauna, A. M. Calcagno, S. V. Ambudkar, M. M. Gottesman, *Science* **2007**, *315*, 525–528.
- [17] M. Enserink, *Science* **2008**, *320*, 1709.
- [18] J. L. Parmley, L. D. Hurst, *Bioessays* **2007**, *29*, 515–519.
- [19] C. J. Tsai, Z. E. Sauna, C. Kimchi-Sarfaty, S. V. Ambudkar, M. M. Gottesman, R. Nussinov, *J. Mol. Biol.* **2008**, *383*, 281–291.
- [20] T. M. Schmeing, V. Ramakrishnan, *Nature* **2009**, *461*, 1234–1242.
- [21] F. Brandt, S. A. Etchells, J. O. Ortiz, A. H. Elcock, F. U. Hartl, W. Baumeister, *Cell* **2009**, *136*, 261–271.
- [22] J. Gumbart, L. G. Trabuco, E. Schreiner, E. Villa, K. Schulten, *Structure* **2009**, *17*, 1453–1464.
- [23] A. Kosolapov, C. Deutsch, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2009**, *16*, 405–411.
- [24] J. P. Ellis, P. H. Culviner, S. Cavagnero, *Protein Sci.* **2009**, *18*, 2003–2015.
- [25] G. Kramer, D. Boehringer, N. Ban, B. Bukau, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2009**, *16*, 589–597.
- [26] G. Zhang, M. Hubalewska, Z. Ignatova, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2009**, *16*, 274–280.
- [27] I. J. Purvis, A. J. Bettany, T. C. Santiago, J. R. Coggins, K. Duncan, R. Eason, A. J. Brown, *J. Mol. Biol.* **1987**, *193*, 413–417.
- [28] C. H. Makhoul, E. N. Trifonov, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2002**, *20*, 413–420.
- [29] T. A. Thanaraj, P. Argos, *Protein Sci.* **1996**, *5*, 1973–1983.



III Escuela de Verano sobre Historia de la Química

Sobre Átomos y Moléculas: 150 Años después del Congreso de Karlsruhe

Logroño, 14 - 16 julio, 2010



CONFERENCIANTES

Prof. Pedro J. Campos (Director)
Universidad de La Rioja, Logroño

Prof. Javier García-Martínez
Universidad de Alicante

Prof. Eduardo J. Fernández Garbayo
Universidad de La Rioja, Logroño

Prof. Nazario Martín
Universidad Complutense, Madrid

Prof. Javier Ordóñez
Universidad Autónoma, Madrid

Profa. Inés Pellón
Universidad del País Vasco-EHU, Bilbao

Prof. Fernando Peral
UNED, Madrid

Prof. Joaquín Pérez Pariente
CSIC, Madrid

Prof. Pascual Román
Universidad del País Vasco-EHU, Bilbao



Contacto: <http://fundacion.unirioja.es/cursosdeverano/historiaquimica>

Hacia la búsqueda de nuevos electrófilos: formamidinas de urea

David Díaz Díaz,^{1,2*} Luis Munuera³ y M. G. Finn⁴

Resumen: Formamidinas y ureas poseen un gran interés tanto como componentes de moléculas biológicamente activas, como reactivos en síntesis y como componentes en materiales funcionales. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos compuestos que posean estas funcionalidades tiene un considerable interés práctico. En este sentido, se ha descubierto una nueva condensación entre isonitrilos y ureas en presencia de cloruros de ácido que permite la obtención de formamidinas de ureas, para las que aún no existía una ruta sintética general. El notable carácter electrofílico de estos compuestos, y con ello su rica reactividad, puede modularse principalmente mediante el poder donador de electrones del sustituyente en el nitrógeno imínico.

Palabras clave: Amidina, formamidina, urea, electrófilo.

Abstract: Formamidines and ureas are of great interest as components of biologically active molecules, synthetic reagents and components of functional materials. The development of new compounds containing these functions is therefore of practical interest. In this sense, isonitriles and ureas have been found to undergo a condensation reaction in the presence of acid chlorides to give formamidine ureas, for which no other general synthetic routes currently exist. These compounds have emerged as powerful tunable electrophiles displaying a rich manifold of reactivity, which is governed primarily by the electron-donating power of the imine nitrogen substituents.

Keywords: Amidine, formamidine, urea, electrophile.

Introducción

Tanto las ureas como las formamidinas son compuestos de una gran importancia debido a su actividad biológica y a su implicación en reconocimiento molecular, principalmente mediante su capacidad de establecer enlaces de hidrógeno.^[1]

Las ureas, siendo menos ácidas que las sulfonamidas^[1] (figura 1) pero con un potencial de enlaces de hidrógeno muy superior a las amidas, han encontrado uso como sustituto del grupo amida,^[2] permitiendo extender su funcionalidad en el tipo de lámina β .^[3] Por otro lado, las formamidinas, y las amidinas en general, poseen propiedades estructurales ventajosas, la habilidad de formar enlaces de hidrógeno, y un rango de basicidades comparable al de las aminas.^[4] El papel de las formamidinas en síntesis orgánica abarca desde su utilización como auxiliares en síntesis asimétrica,^[5] grupos protectores de aminas primarias,^[6] electrófilos,^[7] enlazadores en síntesis en fase sólida, ligandos en complejos de metales de transición,^[8] así como unidades clave en la síntesis de materiales poliméricos bien definidos.^[9]

Por otro lado, estos compuestos cuentan igualmente con un amplio uso como pesticidas, tales como el formetanato, el clordimeformo o el amitraz;^[10] así como agentes farmacológicos.^[11] Los objetivos bioquímicos que se han descrito

para las formamidinas incluyen receptores adrenérgicos, histamínicos y neuroquímicos,^[12] la monoamina oxidasa^[13] y la síntesis de la prostaglandina E2.^[14] Los protocolos más generales para la síntesis de formamidinas y sus compuestos análogos se basan en procesos de condensación (aminas + formamidinas)^[15] y de sustitución (aminas + acetales de formamidinas).^[16]

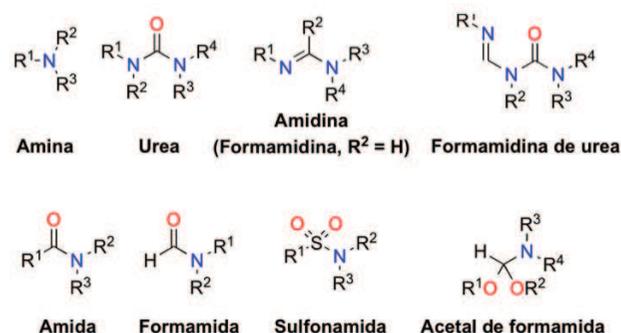


Figura 1. Algunas estructuras químicas generales de mayor interés en este trabajo.

Resulta por lo tanto evidente que el desarrollo de nuevos compuestos que contengan la unidad urea y/o la función amidínica posee un considerable interés práctico. Sin embargo, a pesar de la interesante naturaleza estructural de estos compuestos y de la actividad biológica de las amidinas análogas,^[17] ha sido tan sólo hace unos pocos años cuando se ha descrito una metodología sintética que permite, por primera vez, acceder a formamidinas de urea de una forma eficiente y práctica a partir de precursores disponibles fácilmente. Este artículo resume los aspectos claves de esta metodología, así como los principales patrones de reactividad mostrados por las formamidinas de urea.

Consideraciones sintéticas y mecanísticas

Síntesis práctica de formamidinas de urea

En el esquema 1 se describe el nuevo proceso químico que permite la obtención de las sales hidrocioradas de formamidinas de urea **1**, mediante la adición a temperatura ambiente



D. D. Díaz



L. Munuera



M. G. Finn

¹Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, Universitätstraße 31, 93053 Regensburg, Germany

²Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España

³Grantham Institute for Climate Change, Imperial College, London

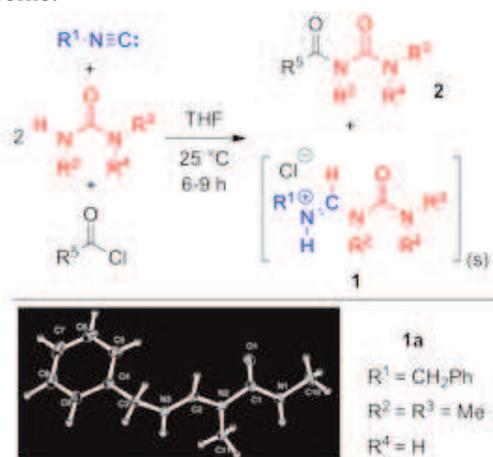
⁴Department of Chemistry and the Skaggs Institute for Chemical Biology, The Scripps Research Institute, CA 92037, USA

C-e: David.Diaz@chemie.uni-regensburg.de; diazdiaz@unizar.es

Recibido: 14/01/2010. Aceptado: 19/02/2010.

de dos equivalentes de una urea sustituida a una mezcla formada por un equivalente de un isonitrilo y un equivalente de un cloruro de ácido. En estas condiciones, las sales **1** comienzan a precipitar rápidamente en el medio de reacción permitiendo su aislamiento con un rendimiento que varía entre el 50 y el 80%.^[18] El único subproducto, la *N*-acilurea **2**, se obtiene en cantidades equimolares a la sal **1** y permanece en disolución. Desde un punto de vista práctico cabe destacar la facilidad de llevar a cabo la reacción incluso a escala multigramo,^[19] y el hecho de que en la mayoría de los casos las sales **1** se aíslan en forma pura mediante un simple proceso de filtración y lavado que permite eliminar el exceso de urea y el subproducto soluble **2**.^[19]

En general, el uso de tetrahidrofurano como disolvente en este proceso proporciona los mejores resultados (excepto cuando la urea no es soluble, en cuyo caso es preferible el acetonitrilo). Esta reacción multicomponente posee una tolerancia considerable respecto a variaciones tanto en la estructura del isonitrilo como de la urea, estando favorecida por el uso de ureas con centros nitrogenados monosustituídos (NHR) frente a aquellos sin sustituir (NH₂) o disustituídos (NR₂).^[18] De este modo, las ureas *N*-monosustituídas reaccionan exclusivamente en la posición sustituida, mientras que la *N,N*-dimetilurea permanecen inertes. Por otro lado, si bien las amidas tales como la *N*-metilacetamida tampoco reaccionan, otros nucleófilos nitrogenados como la *p*-tosilhidrazida pueden convertirse fácilmente en las formamidinas correspondientes, aunque en un rendimiento modesto (aprox. 40%), debido principalmente a la baja solubilidad relativa del nucleófilo.



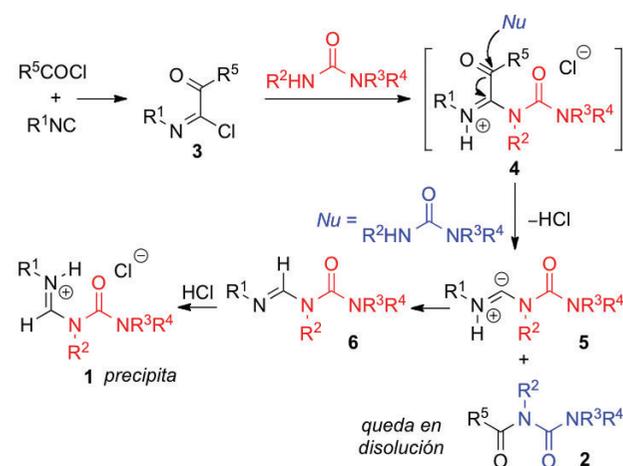
Esquema 1. Parte superior: formación de la formamidina de urea **1** y la *N*-acilurea **2**. Parte inferior: estructura cristalina de rayos-X de **1a**.

A partir de un estudio detallado de los electrófilos^[18] que pueden utilizarse en este proceso, se demostró que la reacción está restringida prácticamente a cloruros de ácido. Bromuros y fluoruros de acilo, cloruros de oxalilo, sulfurilo y sulfonilo, cloruro de trimetilsilano, bromuros y cloruros de alquilo activados, así como numerosos ácidos próticos no reaccionan bajo las condiciones de reacción descritas o bien lo hacen generando la correspondiente formamidina de urea en rendimientos muy bajos (< 5%). Sin embargo, los rendimientos son independientes de la naturaleza del cloruro de ácido si no existen impedimentos estéricos considerables como ocurre en el caso del cloruro de pivaloilo o cloruro de 2,6-dimetoxibenzoilo.

Es necesario destacar que aún no se ha completado el estudio exhaustivo sobre la conformación preferida de todas las formamidinas de urea descritas en este manuscrito. Por lo tanto, en este trabajo se han dibujado las estructuras atendiendo exclusivamente a la acomodación de las mismas en el espacio disponible.

Mecanismo de reacción

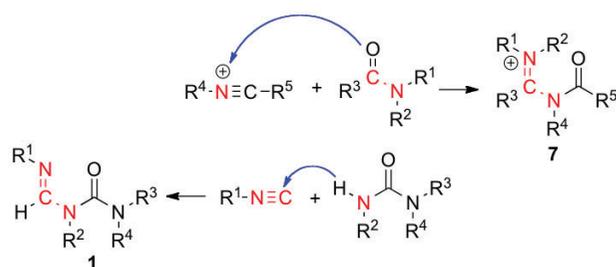
En el esquema 2 se muestra el mecanismo propuesto para esta transformación. En la química desarrollada por Livinghouse y colaboradores las especies **3**, obtenidas por reacción de isocianuros con cloruros de ácido, se tratan con Ag⁺ para generar iones acilnitrilios altamente electrofílicos que son capturados intramolecularmente para dar lugar a la formación de productos de ciclación en rendimientos elevados.^[20] En el caso de la metodología desarrollada para las formamidinas de urea, se sugiere que una especie del tipo **3** es suficientemente electrofílica como para sufrir el ataque nucleofílico por parte de una urea en el carbono cloroimínico y generar el intermedio **4**, de una forma análoga a la química de Vilsmeier-Haack-Arnold.^[21] A continuación, los datos experimentales sugieren que otro equivalente de urea ataca al grupo carbonilo electrofílico de **4** permitiendo la formación del iluro **5** con la consiguiente liberación de la acilurea **2**. Finalmente, el iluro **5** (o bien una forma resonante estabilizada de un carbeno) da lugar a la formamidina **6** a partir de una transferencia rápida de protón. La precipitación de la sal hidrocloreada **1** ocurre tras la extracción de un equivalente de HCl del medio de reacción. Por lo tanto, el uso de tan solo un equivalente de urea daría lugar a un rendimiento máximo del 50%, lo cual ha sido corroborado experimentalmente. Cabe destacar que la eficacia y facilidad de esta reacción está gobernada tanto por la generación de los intermedios reactivos como por la precipitación del producto final. Esto justifica que los disolventes más eficaces (p. ej. tetrahidrofurano, acetonitrilo) sean aquellos que, por un lado, puedan albergar de forma estable intermedios iónicos o polares y, por otro, ayudar a cristalizar a las sales de formamidinas de urea. Disolventes más polares como dimetilformamida o menos polares como éter dietílico o tolueno resultan ineficaces en este proceso.



Esquema 2. Posible mecanismo propuesto para la formación de formamidinas de urea **1** a partir de cloruro de ácido, isocianuro y urea.

De una forma general, estas formamidinas de urea podrían considerarse dentro del grupo de compuestos acilamidínicos **7**

(reacción 1 en el esquema 3), los cuales pueden obtenerse a partir de la captura de iones nitrilo con amidas nucleofílicas.^[22] En dichas reacciones, el núcleo acilamidídino se forma mediante una transferencia del átomo de oxígeno de la amida, un proceso *a priori* difícil que es permitido por la naturaleza altamente reactiva del carbono electrofílico del ión nitrilo. Por el contrario, en el nuevo proceso descrito para la síntesis de formamidinas de urea se produce una transferencia formal de un átomo de hidrógeno desde una urea hasta el carbono isonitrílico (reacción 2 en el esquema 3). A nivel global esta transformación es posible debido a la habilidad que posee el cloruro de ácido para modificar la naturaleza del carbono isonitrílico de nucleofílica a electrofílica. En principio, este proceso de inversión de polaridad también podría lograrse mediante el uso de metales de transición, aunque todavía no se han descrito ejemplos de esta estrategia donde se empleen ureas como nucleófilos.^[18]

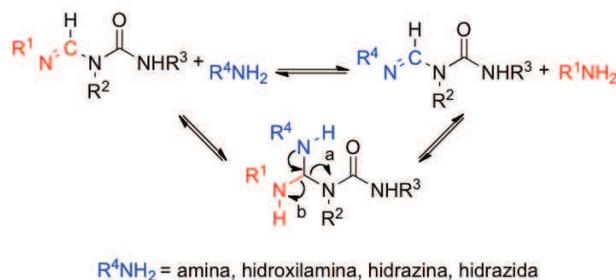


Esquema 3. Comparación entre la formación de los iones acilamidídinos 7 y las formamidinas de urea 1.

Reactividad de formamidinas de urea

Reacción de sustitución nucleofílica con aminas

En principio, la reactividad electrofílica en el carbono central de la unidad formamidínica en **1** podría además incrementarse debido a la presencia del sustituyente carbamoilo, en comparación con otras estructuras más simples de alquil- o aril-formamidinas. De hecho se ha demostrado que las formamidinas de urea **1**, en su forma de base libre, sufren un intercambio rápido y limpio del fragmento imínico al reaccionar a temperatura ambiente con nucleófilos nitrogenados primarios (p. ej. aminas primarias aromáticas y alifáticas, hidroxilaminas, hidrazinas e hidrazidas (esquema 4).



Esquema 4. Parte superior: sustitución nucleofílica de formamidinas de urea con aminas. Parte inferior: síntesis clásica de formamidinas.

Dicho patrón de reactividad permite la preparación de una

gran variedad de formamidinas de urea a partir de un único precursor.^[23] Los mejores rendimientos de este proceso de intercambio se obtienen cuando se utilizan disolventes clorados, y la versatilidad del mismo permite la introducción, tanto en fase sólida como en disolución, de aminas que portan otras funcionalidades reactivas y centros quirales.^[23]

Los resultados experimentales apuntan a que esta reacción ocurre a través de un intermedio tetraédrico^[24] que evoluciona preferentemente hacia la liberación del grupo amina en lugar de la urea (esquema 4). Este mecanismo, cuyo principio también se ha descrito con diaril y *N*-acilformamidinas,^[25] establece un equilibrio entre distintas especies de formamidinas de urea.

Por lo tanto, las formamidinas de urea son análogos respecto a su carácter electrofílico a los acetales de formamidinas (parte inferior del esquema 4).^[6,26] A partir de un estudio extenso para determinar el alcance de esta reacción se concluyó que el hidrocloreto de la 1,3-dimetil-1-*tert*-butiliminoetilurea (**1**, $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$) representa el material de partida más eficaz para el proceso de intercambio nucleofílico con derivados de aminas. Entre las mayores ventajas de este compuesto cabe destacar la posibilidad de obtenerlo de una forma sencilla y práctica en escala multigramo, así como la presencia del grupo voluminoso *tert*-butilo que provoca su sustitución nucleofílica de modo irreversible.

Reacción de hidrólisis

La actividad biológica de las formamidinas de urea y de sus derivados está probablemente condicionada por sus velocidades de hidrólisis,^[27] un proceso que viene acompañado por una pérdida de la intensidad de la banda de absorción máxima a 280 nm (figura 2). Este hecho permite una fácil monitorización de la estabilidad de estos compuestos en medios acuosos a distintos valores de pH. En particular, las velocidades de hidrólisis obtenidas mediante estudios cinéticos resultaron ser independientes de la naturaleza y/o concentración del buffer empleado. La reactividad de las formamidinas de urea en medios acuosos se describe mediante una cinética de primer orden y está principalmente gobernada por el poder donador de electrones de los sustituyentes, lo que permite obtener velocidades de hidrólisis que pueden variar en el orden de 10^3 . Se cree que este proceso comienza con el ataque nucleofílico de una molécula de agua o un ión hidróxido al carbono de la unidad formamidínica para dar lugar a un intermedio hemioamida (esquema 4). La reacción puede ser catalizada tanto por ácidos como por bases, al igual que se ha observado en el caso de las formamidinas más sencillas como las *N*-acilformamidinas, donde también existe una relación directa entre la naturaleza electronegativa de los sustituyentes y las velocidades de hidrólisis.^[25]

Dentro de la familia de las formamidinas de urea, los compuestos más estables, con una vida media superior a 116 horas, son aquellos derivados de oximas, hidrazinas e hidrazidas. Los centros nucleofílicos nitrogenados en cada uno de estos sustituyentes proporcionan una estabilización extra al carbono formamidínico aumentando la densidad electrónica sobre el mismo. De esta forma es posible modular extensivamente la reactividad de las formamidinas de urea mediante cambios en la naturaleza del sustituyente R, tal y como se muestra en el esquema 1.

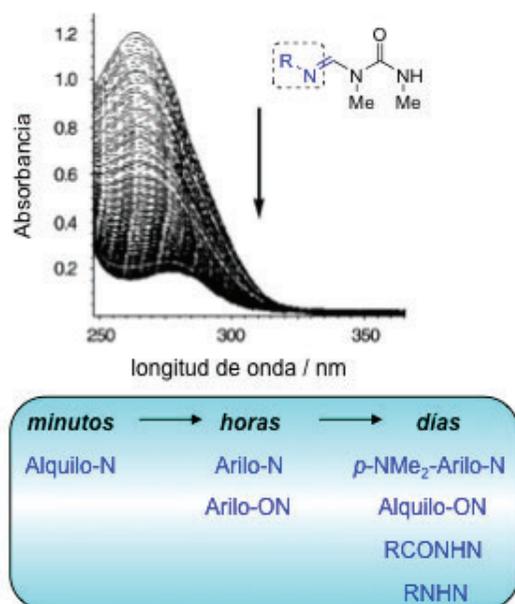
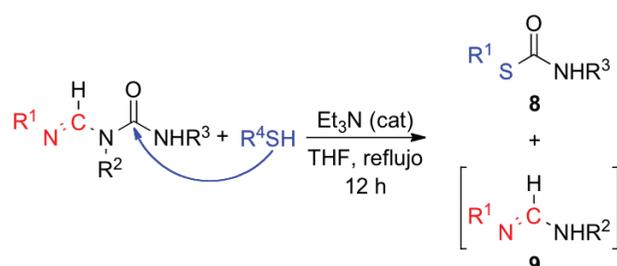


Figura 2. Parte superior: típico espectro UV-visible de formamidinas de urea en una disolución buffer de fosfato potásico (0,1 M, pH = 7,0). La flecha indica el aumento en el tiempo. Parte inferior: resumen de los tiempos de vida media en función del sustituyente imínico en formamidinas de urea calculados a partir de las ecuaciones cinéticas de primer orden de hidrólisis.

Reacción con tioles

A diferencia de la reacción de intercambio observada con aminas, la cual requiere el ataque nucleofílico sobre el carbono formamidínico, los tioles provocan la ruptura del enlace *N*-acilo central generando los tiolcarbamatos **8** en buenos rendimientos y las correspondientes amidinas **9** como subproductos (esquema 5).^[28] Este nuevo patrón de reactividad observado para las formamidinas de urea es interesante tanto desde un punto de vista teórico como práctico debido principalmente a dos razones: 1) dicha reactividad no se ha observado en ureas 1,3-disustituidas ni en *N*-acilureas, lo que demuestra que la función amidínica debe actuar como grupo activante de este proceso, y 2) estos tiolcarbamatos no se pueden obtener mediante una reacción de sustitución nucleofílica directa de ureas con tioles.

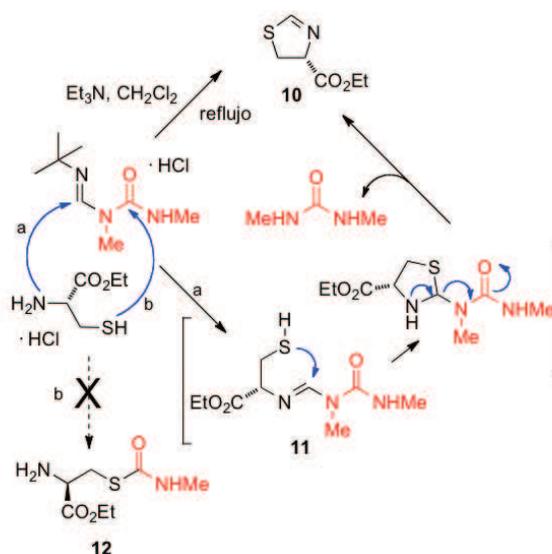


Esquema 5. Síntesis de tiolcarbamatos **8**.

La reacción entre formamidinas de urea y tioles está catalizada por bases, obteniéndose los mejores rendimientos en disolventes como THF o CH₃CN. Desde un punto de vista práctico, la reacción permite la introducción de cadenas laterales con diferentes funcionalidades reactivas incluyendo por ejemplo grupos haluros, ésteres, alcoholes y aminas. A pesar de su considerable reactividad frente a aminas, el tratamiento de la *N,N'*-difenílformamidina con tioles tampoco

da lugar a la reacción de sustitución.^[6] De manera similar a las reacción de hidrólisis discutida en el apartado anterior,^[23] las formamidinas de urea más ricas en electrones (aquellas con un heteroátomo en el sustituyente R¹ directamente unido al átomo de N) permanecen inertes en presencia de tioles.

De especial interés resulta el estudio de la competición interna generada por el uso de nucleófilos que contienen simultáneamente un grupo amina y un grupo tiol, debido a los diferentes centros reactivos de las formamidinas de urea respecto a cada uno de estos nucleófilos. Como se puede observar en el esquema 6, la reacción del hidrocloreto de la 1,3-dimetil-1-*tert*-butiliminometilurea con el hidrocloreto del éster etílico de la *L*-cisteína dio lugar exclusivamente a la formación de la tiazolina (+)-**10** enantioméricamente pura, con un 78% de rendimiento, y 1,3-dimetilurea. Desde un punto de vista mecanístico, la naturaleza de estos productos apoya la hipótesis de la existencia de una primera etapa de reacción que implica la reacción del grupo amina en el carbono formamidínico (ruta **a**), seguida de una ciclación intramolecular por reacción del tiol (o tiolato) en la formamidina de urea intermedia **11**. De otra manera resulta difícil proponer un mecanismo razonable para la formación de **10** a partir de una reacción de adición inicial del tiol para dar lugar a un intermedio del tipo **12**.

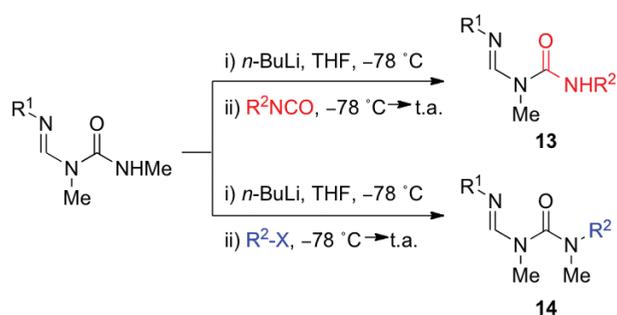


Esquema 6. Síntesis de tiazolina (+)-**10** a partir del clorhidrato del éster etílico de la *L*-cisteína.

N-Alquilación y *N*-acilación

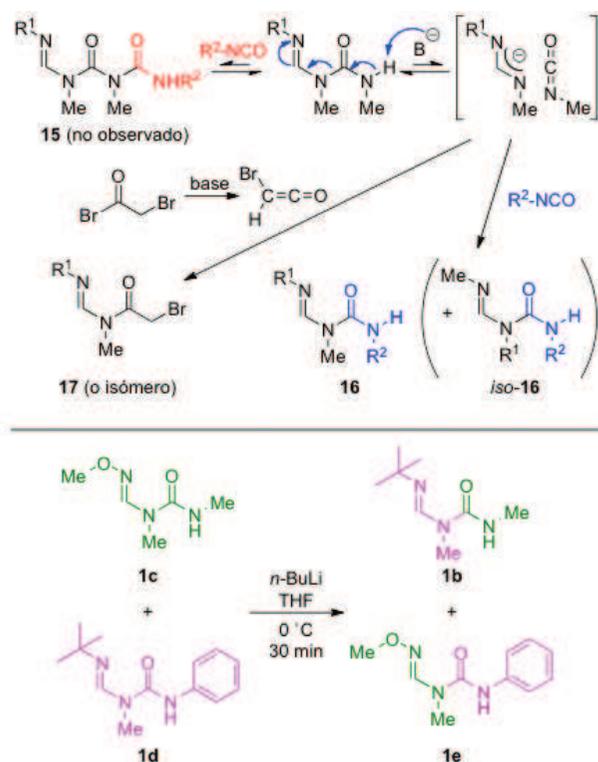
Las formamidinas de urea del tipo **1** también pueden sufrir desprotonación en presencia de bases fuertes y posterior reacción con haluros de alquilo o acilo en el N distal de la unidad urea para generar los correspondientes productos *N*-alquilados/acilados **14** (esquema 7).^[28] Aunque este patrón de reactividad podría resultar esperado, siendo común en ureas simples, el proceso adquiere un curso diferente e inesperado al utilizar isocianatos como electrófilos. En estos casos las nuevas formamidinas de urea **13**, aisladas en rendimientos modestos, presentaron la incorporación de los elementos del isocianato en el lugar de la urea original. Sin embargo, se trata de un proceso menos limpio en comparación con la *N*-alquilación, formándose además diversos subproductos que

no se han identificado y recuperándose parte del producto de partida.



Esquema 7. *N*-Alquilación/*N*-acilación de formamidinas de urea.

La parte superior del esquema 8 ilustra un mecanismo posible para la formación de los productos del tipo **13**. Esta hipótesis mecanística sugiere que las estructuras **15** son inestables bajo las condiciones básicas de reacción, permitiendo la fragmentación de la formamidina de urea para formar como intermedios reactivos los dos fragmentos moleculares correspondientes: un anión amidínico y un isocianato. La adición posterior de un nuevo isocianato o una bromoacetona (generada a partir de bromuro de bromoacetilo en medio básico^[29]) provoca, vía reacción con el anión amidínico, la formación de las formamidinas **16** (y/o su isómero *iso*-**16**, dependiendo de las correspondientes energías o velocidades de reacción) y **17** respectivamente. El mecanismo propuesto se sustenta en dos observaciones: 1) la formación de los productos de intercambio **1b** y **1e** (esquema 8, parte inferior) después del tratamiento de una mezcla de *N*-*tert*-butil y *N*-oxialquil formamidinas de urea (**1d** y **1c** respectivamente) con *n*-BuLi; y 2) la formación del correspondiente fragmento isocianato a partir del tratamiento de **1b** con *n*-BuLi.

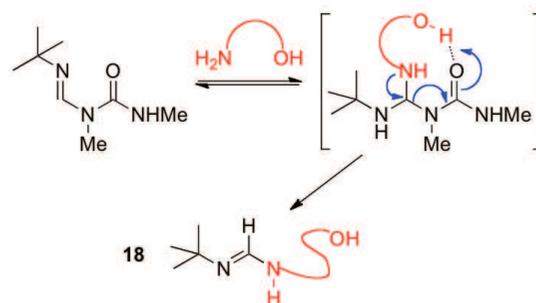


Esquema 8. Parte superior: mecanismo propuesto para la fragmentación de formamidinas de urea y reacción con isocianatos. Parte inferior: experimento de cruce en presencia de *n*-BuLi.

Reacciones de sustitución en medios próticos

Las reacciones de las formamidinas de urea con aminas transcurren por rutas diferentes según se realicen en condiciones próticas (p. ej. MeOH) o apróticas, o bien empleando aminoalcoholes como nucleófilos. De hecho, la pérdida del fragmento de urea se observa cuando existe una disponibilidad tanto intra- como intermolecular de protones.^[30] Un ejemplo ilustrativo lo encontramos en la reacción de 1-(*tert*-butiliminometil)-1,3-dimetilurea con bencilamina en metanol, en la que se obtuvo, junto al producto de intercambio descrito anteriormente (ruta b, esquema 4), la formamidina asimétrica $R^4N=CH-NHR^1$ como producto mayoritario (ruta a, esquema 4). Este hecho generó nuevos interrogantes acerca del papel del enlace de hidrógeno en la química electrofílica de los compuestos del tipo **1**.

Gracias a la rápida protonación de las amidinas, experimentos de espectrometría de masas de ionización por electrospray permitieron concluir que la presencia de un grupo hidroxilo intramolecular dirige la ruta por la que transcurre el proceso de intercambio cuando el nucleófilo empleado es un aminoalcohol. Presumiblemente la urea es activada como grupo saliente a través de un enlace de hidrógeno intramolecular, lo que propiciaría la apertura de un camino de reacción en el que el fragmento urea es sustituido por el nucleófilo ($-NH_2$) entrante (esquema 9). Los disolventes próticos participarían en los enlaces de hidrógeno de forma similar, con una eficiencia que varía en función de las propiedades del disolvente.



Esquema 9. Mecanismo propuesto para la activación intramolecular e intermolecular del grupo urea como grupo saliente.

Es interesante destacar que la *N,N'*-bis[(*E*)-dimetilamino]metilén]urea, la cual representa un caso particular dentro de las formamidinas de urea, experimenta un intercambio selectivo de uno de los fragmentos *N,N*-dimetilamino con una variedad de aminas primarias (figura 3). De forma similar, en condiciones ácidas el fragmento de urea actúa igualmente como grupo saliente favoreciendo la formación de formamidinas simétricas *N,N'*-disustituidas después de varios ataques nucleofílicos consecutivos sobre el carbono imínico.^[31]

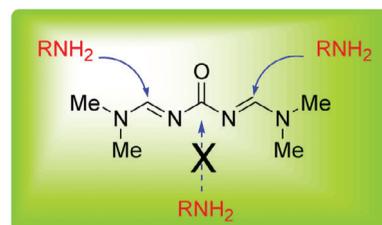


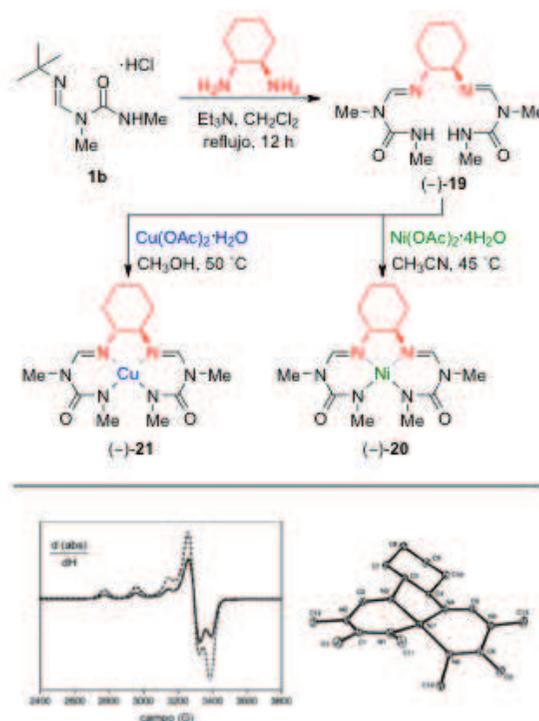
Figura 3. *N,N'*-bis[(*E*)-dimetilamino]metilén]urea y dirección del ataque nucleofílico por aminas. La distribución final de los productos de reacción es función del grupo R, concentración, temperatura, pH, tiempo de reacción y disolvente empleado.

Síntesis de complejos bis(formamidina-urea)

La química de coordinación de las ureas con níquel(II)^[32,33] es un área de considerable interés debido a que estos compuestos sirven como modelo estructural y funcional de la metaloenzima ureasa.^[32] Esta enzima activa la molécula de urea, inerte en condiciones normales, frente a la reacción de hidrólisis, mediante la coordinación del sustrato con uno o con los dos iones de níquel(II) situados en el centro activo, produciendo en última instancia dióxido de carbono y amoníaco.^[34] El análisis de los complejos de urea-níquel(II) por cristalografía de rayos X indica que la geometría en torno al ión metálico es típicamente octaédrica y la coordinación de la urea con el metal ocurre predominantemente a través del átomo de oxígeno, aunque también se han descrito casos en los que los átomos de nitrógeno de la urea participan en ese enlace.^[35] Ya que los complejos de níquel con un alto estado de oxidación se postulan como las especies catalíticas activas en las reacciones de epoxidación,^[36] los complejos en los que la urea se coordina con el níquel(II) a través del átomo de nitrógeno de una amida desprotonada podrían emplearse como precursores catalíticos.

De este modo, y gracias a la ya descrita electrofilia de las formamidinas de urea,^[23] el ligando quiral de la bis(formamidina-urea) **19**, y sus correspondientes complejos mononucleares de níquel(II) **20** y cobre(II) **21** fueron sintetizados tal y como se detalla en el esquema 10.^[37] Éste es el primer ejemplo de un ligando quiral multidentado acíclico basado en un esqueleto de urea que se coordina con iones metálicos a través del nitrógeno *endo* de la urea desprotonada en una geometría plano-cuadrada, tal y como demostró el análisis de la estructura de **20** por rayos X (esquema 10, esquina inferior derecha). La unión del ión níquel con el ligando tetradentado **19** se realiza a través de las dos iminas y de dos átomos de nitrógeno de urea desprotonados. En este caso, la preferencia por la donación de electrones a través del átomo de nitrógeno podría ser consecuencia del carácter de bajo espín del átomo de níquel en el complejo **20**. La longitud media del enlace Ni-Nurea es aproximadamente 1.89 Å, similar a la encontrada en enlaces Ni-N de complejos con ligandos aniónicos nitrogenados.^[38] La geometría del átomo de nitrógeno desprotonado de la urea es aproximadamente trigonal plana con ángulos de enlace que varían entre 111° y 121°. El átomo de níquel se sitúa centrado en el lugar de unión a sustrato con ángulos de enlace Nurea-Ni-Nimina de aproximadamente 89.5°, mientras que el ligando se halla en torsión minimizando de este modo las posibles interacciones estéricas entre los dos grupos *N*-metilo terminales de la urea (una disposición probablemente forzada por el esqueleto quiral del 1,2-diaminociclohexano). Los estudios por espectrometría de masas, análisis elemental y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, revelaron una estructura plano-cuadrada similar para el compuesto análogo de cobre(II) **21** (esquema 10, esquina inferior izquierda).

Estudios de voltametría cíclica (VC) de **20** en CH₂Cl₂ revelaron una curva característica de un proceso redox monoeléctrico cuasi-reversible,^[37] que sitúa al complejo en una posición intermedia entre el macrociclo plano-cuadrado níquel(II) tetra(amida),^[39] y el [Ni(cyclam)]²⁺ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano) y sus derivados.^[40] De los resultados obtenidos se concluyó que el ligando desprotonado de **20** no



Esquema 10. Parte superior: síntesis del ligando H₂N₄L **19** y sus complejos de coordinación [Ni(N₄L)] **20** y [Cu(N₄L)] **21**. Parte inferior izquierda: espectro EPR en banda X del complejo [Cu(N₄L)] **21** (línea continua) y espectro simulado correspondientes. Parte inferior derecha: estructura de rayos-X del complejo [Ni(N₄L)] **20**.

favorece la formación de la especie de níquel(III) correspondiente. Sin embargo, la VC del complejo **21** exhibió una curva característica de un proceso de reducción irreversible, en el que la geometría plano-cuadrada del complejo no permite la formación de la especie de cobre(I) correspondiente.

Cabe destacar que el empleo de un 10% (en moles) de **20** permitió la epoxidación, en rendimientos moderados,^[37] de una variedad de alquenos sustituidos bajo las condiciones de la reacción de Mukaiyama.^[41]

Sin embargo, la reacción no tuvo lugar en presencia de un aceptor de electrones (p. ej. 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol), y no se observó ningún exceso enantiomérico en los productos aislados cuando se utilizó el correspondiente complejo **20** enantioméricamente puro, lo cual es consistente con un mecanismo de reacción radicalario.^[42] Al margen de requerir concentraciones ligeramente superiores, las propiedades catalíticas de **20** son similares a las de los compuestos de níquel(II) con sulfonamidas tetradentadas^[43] y ligandos oxamida *N,N'*-disustituídos,^[44] difiriendo de los sistemas basados en ligandos tipo cyclam- o salen-, que no son catalíticamente activos bajo las condiciones mencionadas.

Basicidad en fase gas

Las basicidades en fase gas de una serie de formamidinas de urea con una variedad de sustituyentes sobre el nitrógeno imínico con diferente potencial donador de electrones se han determinado mediante resonancia de ión-ciclotrón.^[45] Estos valores se compararon con los correspondientes a una serie de aminas, amidinas y *N,N*-dimetil-*N'*-alquil/aril formamidinas estudiadas por Raczynska y colaboradores^[46] (figura 4).

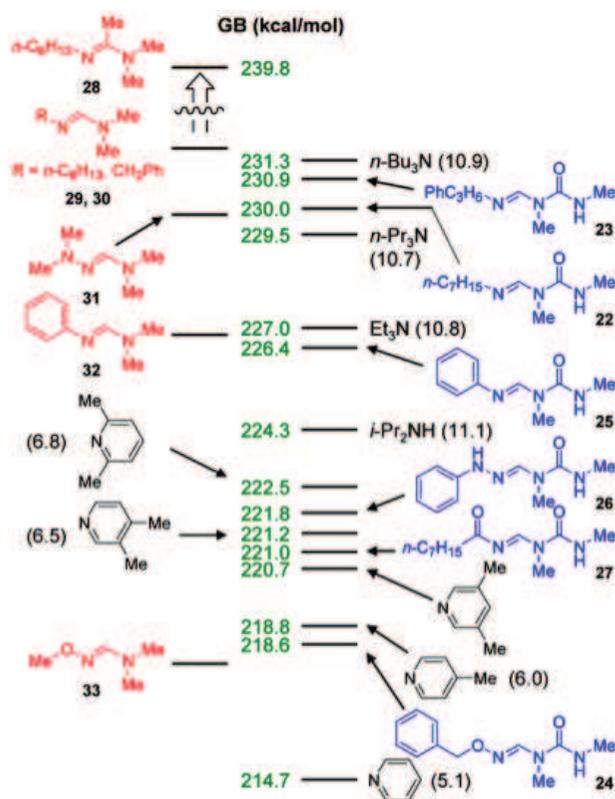


Figura 4. Valores de basicidad en fase gas para las formamidinas de urea **22-27**, formamidinas **28-33** y varios compuestos estándares. Los valores entre paréntesis corresponden a los pK_a de los correspondientes ácidos conjugados en agua. *Nota aclaratoria:* el término "nitrógeno imínico" referido a las formamidinas de urea hace referencia al átomo de nitrógeno que no pertenece a la unidad urea y que está separado de la misma por un grupo CH.

El conocimiento de las basicidades de estas especies es importante porque servirá de guía para su aplicación en campos como el diseño de nuevos fármacos y el reconocimiento molecular. Una formamidina de urea sencilla como **22** muestra dos conformaciones en su estado fundamental (una de las cuales permite la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares), y contiene cuatro heteroátomos susceptibles de ser protonados. De este modo, los cálculos mediante la teoría funcional de la densidad realizados a nivel B3LYP/6-31+G* por métodos tradicionales se llevaron a cabo considerando todos los posibles ácidos conjugados y sus conformaciones correspondientes para evaluar los efectos de distintos sustituyentes sobre la basicidad. Los resultados revelaron que, en general, el centro más básico de las formamidinas de urea es el nitrógeno imínico. La estructura calculada para cada ácido conjugado protonado en el $N_{\text{imínico}}$ muestra que el núcleo de formamidina de urea [N=C-N-C(O)-N] es plano, permitiendo la unión del nitrógeno imínico y el oxígeno carbonílico a través de un enlace de hidrógeno.^[46] La diferencia en los valores correspondientes a la protonación en el O- o en el N- puede estimarse en 11–13 kcalmol⁻¹ para los compuestos **22**, **23**, y **25**, y 6–9 kcalmol⁻¹ para **24**, **26** y **27**. En consecuencia, cuando la diferencia energética entre ambos lugares de protonación es mayor a 11 kcalmol⁻¹, no se impide la transferencia intramolecular de un protón desde el oxígeno carbonílico hasta el nitrógeno imínico.

Es importante resaltar que los mismos sustituyentes que disminuyen la basicidad de la formamidina de urea a través

del efecto inductivo aumentan su estabilidad en disolventes acuosos.^[23] Este hecho sugiere que la protonación del grupo imínico es crucial para la hidrólisis y/o que los efectos de resonancia (principalmente el efecto de donación de electrones de los sustituyentes heteroatómicos en **24**, **26** y **27**), son más importantes en el proceso de hidrólisis que en el de protonación. En particular, los derivados de éter de oxima, hidrazina e hidrazida (como **24**, **26** y **27** respectivamente) se encuentran entre los miembros más estables de la familia de formamidinas de urea respecto a su hidrólisis, siendo al mismo tiempo los menos básicos. Por otro lado, las basicidades en fase gas de las formamidinas de urea **22-27** varían en un rango de 12 kcalmol⁻¹, al igual que el comprendido entre las piridinas alquil-sustituídas y las trialkilaminas. Por último cabe destacar que una comparación entre estructuras similares de formamidinas de urea y formamidinas (**22** y **23** con **29** y **30**; **25** con **32**; **24** con **33**) reveló basicidades similares en ambas clases de compuestos.

Resumen y conclusión

¿Necesita preparar una formamidina de urea? Añada dos equivalentes de una urea sustituida a una mezcla de un equivalente de isocianuro y un equivalente de cloruro de ácido en tetrahidrofurano a temperatura ambiente y agite la mezcla entre seis y nueve horas. A continuación filtre y lave su producto. Así de sencilla es la preparación de formamidinas de urea altamente sustituidas con rendimientos que oscilan entre el 50 y el 80%, y para las que, hasta ahora, no existía una ruta sintética general. Desde el punto de vista sintético, una de las cualidades más importantes de estas especies es que presentan un amplio abanico de patrones de reactividad, los cuales están regidos principalmente por el poder electrón donante de los sustituyentes y la naturaleza del nucleófilo, permitiendo así preparar de una forma sencilla una gran variedad de derivados. Por último, la estrecha relación funcional y estructural de las formamidinas de urea con las formamidinas comunes (biológicamente activas) las cataloga como funcionalidades de un gran interés dentro del diseño de nuevos farmacóforos e inhibidores enzimáticos.

Agradecimientos

D. D. D. es becario dentro del perfil de investigadores experimentados de la Fundación Alexander von Humboldt. Los autores agradecen al Scripps Research Institute la financiación económica recibida, y a los colaboradores A. S. Ripka, W. G. Lewis, M. Masaaki, J. Kuzelka y Sayam S. Gupta que han contribuido de una manera destacada al desarrollo de la química resumida en este manuscrito.

Bibliografía

- [1] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [2] K. Burgess, J. Ibarzo, D. S. Linthicum, D. H. Russell, H. Shin, A. Shitangkoon, R. Totani, A. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1556–1564.
- [3] J. S. Nowick, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 287–296.
- [4] E. Cereda, A. Ezhaya, M. G. Quintero, E. Bellora, E. Dubini, R. Micheletti, A. Schiavone, A. Brambilla, G. B. Schiavi, A. Donetti, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2108–2113.

- [5] M. A. Matulenko, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 573–580.
- [6] S. Vincent, S. Mons, L. Lebeau, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7527–7530.
- [7] S. J. Benkovic, T. H. Barrows, P. R. Farina, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8414–8420.
- [8] P. S. Furth, M. S. Reitman, A. F. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5403–5406.
- [9] F. Böhme, C. Kunert, H. Komber, D. Voigt, P. Friedel, M. Khodja, H. Wilde, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4233–4237.
- [10] V. K. S. Leung, T. Y. K. Chan, V. T. F. Yeung, *Clin. Toxicol.* **1999**, *37*, 513–514.
- [11] M. Gall, J. M. McCall, R. E. TenBrink, P. F. VonVoigtlander, J. S. Mohrland, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1816–1820.
- [12] T. Goto, H. Sakashita, K. Murakami, M. Sugiura, T. Konodo, C. Fukaya, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 305–311.
- [13] S. A. Aziz, C. O. Knowles, *Nature* **1973**, *242*, 417–418.
- [14] G. K. Yim, M. P. Holsapple, W. R. Pfister, R. M. Hollingsworth, *Life Sci.* **1978**, *23*, 2509–2515.
- [15] S. Delarue, C. Sergheraert, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5487–5490.
- [16] A. B. Charette, M. Grenon, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1677–1680.
- [17] C. A. Longtine, G. W. Zehnder, E. B. Radcliffe, *J. Entomol. Sci.* **1996**, *31*, 89–101.
- [18] A. S. Ripka, D. D. Díaz, K. B. Sharpless, M. G. Finn, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1531–1533.
- [19] D. D. Díaz, A. S. Ripka, M. G. Finn, *Org. Synth.* **2005**, *82*, 59–63. Nota de seguridad: la preparación de las formamidinas de urea mediante esta metodología requiere la utilización de gafas de seguridad y guantes de nitrilo bajo una campana de aspiración con una ventilación adecuada, debido al olor acre y la toxicidad asociada a muchos isocianuros.
- [20] C. H. Lee, M. Westling, T. Livinghouse, A. C. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4089–4095.
- [21] C. Jutz, *Adv. Org. Chem.* **1976**, *9*, 225–342.
- [22] M. O. Glocker, P. B. Shrestha-Davadi, J. Kuchler-Krischun, J. Hofmann, H. Fischer, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1859–1865.
- [22] D. D. Díaz, M. G. Finn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 303–309.
- [23] S. Delarue, S. Girault, F. D. Ali, L. Maes, P. Grellier, C. Sergheraert, *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 933–937.
- [24] M. Ono, K. Aoki, S. Tamura, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 1379–1388.
- [25] R. F. Abdulla, R. S. Brinkmeyer, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1675–1735.
- [26] S. Vincent, C. Mioskowski, L. Lebeau, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 991–997.
- [27] D. D. Díaz, M. G. Finn, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 43–46.
- [28] A. R. de Faria, C. R. R. Matos, C. R. D. Correia, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *34*, 27–30.
- [29] D. D. Díaz, W. G. Lewis, M. G. Finn, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 78–79.
- [30] D. D. Díaz, M. G. Finn, *Letts. Org. Chem.* **2005**, *2*, 621–627.
- [31] A. M. Barrios, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9172–9177.
- [32] S. Mukherjee, T. Weyhermuller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 863–875.
- [33] P. A. Karplus, M. A. Pearson, R. P. Hausinger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 330–337.
- [34] D. P. Fairlie, T. C. Woon, W. A. Wickramasinghe, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6425–6428.
- [35] J. F. Kinneary, T. R. Wagler, C. J. Burrows, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 877–880.
- [36] D. D. Díaz, S. S. Gupta, J. Kuzelka, M. Cymborowski, M. Sabat, M. G. Finn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4489–4493.
- [37] H. Nie, C. L. Stern, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *Chem. Commun.* **1999**, 703–704.
- [38] T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708–4709.
- [39] R. I. Haines, A. McAuley, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 77–119.
- [40] T. Mukaiyama, *Aldrichimica Acta* **1996**, *29*, 59–76.
- [41] W. Nam, H. J. Kim, S. H. Kim, R. Y. N. Ho, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1045–1049.
- [42] E. K. Barefield, F. V. Lovecchio, N. E. Tokel, E. Ochiai, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 283–288.
- [43] R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6891–6894.
- [44] D. D. Díaz, M. G. Finn, M. Mishima, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 235–240.
- [45] E. D. Raczynska, M. Darowska, I. Dabkowska, M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, C. D. Poliart, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4023–4030.

The 22nd International Conference and Exhibition

SCIENTIFIC UPDATE
We've Got Chemistry

Who Should Attend?
• Process Research & Development Chemists
• Chemical Engineers in Industry
• Heads of Departments & Team Leaders

Event Sponsors: **EVONIK** **CODEXIS**

Organic Process Research and Development
The Leading International Process Chemistry Conference and Exhibition
13 - 15 September 2010
The Meliá Hotel, Barcelona, Spain

Plus an Optional Short Course
Grignard Reactions in Process Development

Discovery Research Development Pilot Plant Production Manufacturing

Media Sponsors: **WILEY** **PharmaChem** **CGEN** **CHEMISTRY** **Thieme**

www.scientificupdate.co.uk

¿Es malo publicar mucho? o El problema de optimizar una función

José Elguero

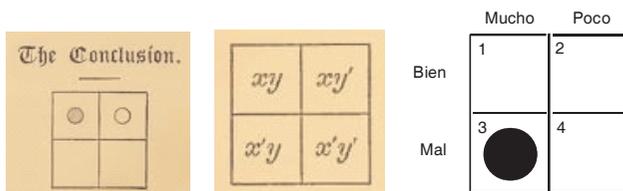
Resumen: Se discute con ayuda de un diagrama de Lewis Carroll la relación entre cantidad y calidad de las publicaciones.

Palabras clave: Índice *h*, premio Nobel, modelos matemáticos.

Abstract: Using a Lewis Carroll diagram the relationship between quantity and quality of publications is discussed.

Keywords: *h* index, Nobel prize, mathematical models.

¿Es malo publicar mucho? Un fantasma recorre la química: publicar mucho significa publicar mal. En uno de los famosos diagramas que Lewis Carroll (Charles Lutwidge Dodgson) usaba para enseñar lógica se puede resumir el problema.



Todo el mundo está de acuerdo en lo óptimo de publicar mucho y bien (caso 1) y en lo pésimo de publicar poco y mal (caso 4). La duda está entre publicar mucho y mal (caso 3) o poco y bien (caso 2).

Pero antes nos debemos preguntar ¿está vacía la casilla 1, como algunos sostienen? Un examen a vuela pluma de la base de datos "ISI Web of knowledge" muestra los siguientes resultados:

Autor	Méritos	Nacido en	Publicaciones	<i>h</i>
Noyori, R.	Premio Nobel	1938	476	102
Zewail, A.	Premio Nobel	1946	520	85
Pople, J. A.	Premio Nobel	1925	529	142
Huisgen, R.	Premio Otto Hahn	1920	556	76
Brown, H. C.	Premio Nobel	1912	732	68
Seebach, D.	Premio Rey Faisal	1937	756	98
Corma, A.	Premio Rey Jaime I	1951	838	80
Grubbs, R.	Premio Nobel	1942	851	100
Stoddart, J. F.	Premio Albert Einstein	1942	877	93
Lehn, J. M.	Premio Nobel	1939	889	114
Houk, K. N.	Premio Arthur C. Cope	1943	898	92
Whitesides, G.	Premio Príncipe de Asturias	1939	1215	155
Schleyer, P. v. R.	Premio Adolf von Baeyer	1930	1218	116
Olah, G.	Premio Nobel	1927	1357	87
Katritzky, A. R.	Medalla Curie (Polonia)	1928	1952	77

Se puede pues publicar mucho y bien, por lo tanto publicar mucho no implica publicar mal. Más aún, si se toma el índice *h* como criterio de calidad, no hay relación entre publicar mucho y publicar bien (Figura 1).

Ciertos autores sólo publican aquello que consideran excepcional. Imitando a Cesar Borgia, tienen como divisa



J. Elguero

Instituto de Química Médica, CSIC,
Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid

C-e: iqmbel7@iqm.csic.es

Recibido: 04/12/2009. Aceptado: 11/12/2009.

"*Aut Nature aut nihil*". Es conocido el caso de Huisgen cuyos artículos citan frecuentemente tesis de su grupo no publicadas (nunca publicadas). Todos conocemos ejemplos de investigadores españoles que han decidido no publicar lo que no es excepcional. Pero frecuentemente las cosas no salen tan bien como esperado (no se pueden planificar los resultados). ¿Que hacer entonces? No publicarlos daña a estudiantes de tesis, estudiantes postdoctorales y colaboradores. Un equilibrio es necesario.

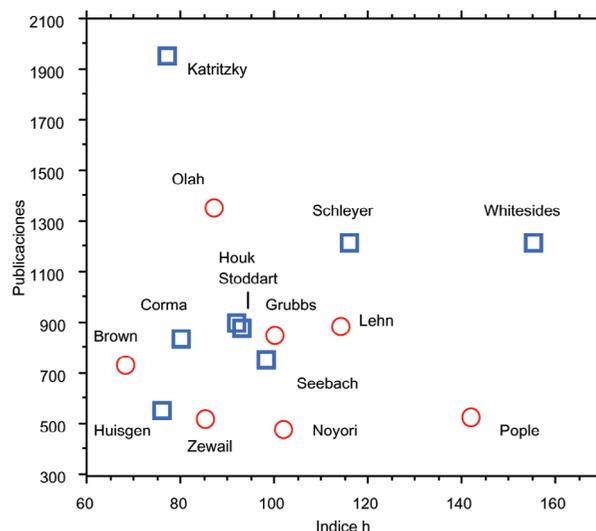


Figura 1. Representación del número de publicaciones frente al índice *h* (en rojo los Premios Nobel).

En el fondo cada investigador tiene un modelo, en general no explícito. El modelo suele ser de la forma $\max \sum p_i f_i$, ($i = 1 \dots n$) donde p_i son las publicaciones y f_i el factor de impacto de la revista donde publica.^[1] Algunos investigadores usan modelos de forma $\max \sum p_i f_i^2$ o incluso $\max \sum p_i f_i^3$. Todos son legítimos si son explícitos.

¿Cómo saber las consecuencias de una estrategia en la elección de un modelo? Tiene que pasar tiempo y aún así no es fácil. El índice *h* es un intento burdo de cuantificar el impacto de las publicaciones.^[2] Pero como muestra la Figura 1 no está relacionado con el número de publicaciones (la recta de regresión debe pasar por el origen, ya que cuando p_i tiende a 0, *h* tiende a 0). Nótese, que el número de publicaciones cesa unos pocos años después de la jubilación o fallecimiento del científico mientras que su índice *h* sólo puede crecer.

El que esto escribe ha elegido un modelo de tipo $\sum p_i f_i$, pero no sabe si no se ha equivocado. En cualquier caso no pretende imponerlo, ni siquiera aconsejarlo a los demás. Sólo pide que los demás no le critiquen por usarlo.

Bibliografía

- [1] Es posible introducir el número de autores n ($\sum p_i f_i / n_i$) pero estos modelos intuitivos pierden su gracia cuando se complican. De ahí el éxito del índice h .
- [2] J. Elguero, "Science Citation Index": Un estudio de caso. *Anal. Quim.* **2006**, *102(1)*, 18–24.



www.losavancesdelaquimica.com

II CURSO DE DIVULGACIÓN

LOS AVANCES DE LA QUÍMICA Y SU IMPACTO EN LA SOCIEDAD

Lugar de celebración: INSTITUTO DE QUÍMICA ORGÁNICA GENERAL, CSIC
C/ Juan de la Cierva, 3

Fecha: De Septiembre de 2010 a Febrero de 2011

Información: Dr. Bernardo Herradón herradon@iqog.csic.es o Dr. Carlos Miranda cmiranda@iqog.csic.es

Inscripción gratuita y diploma de participación para los asistentes

Organiza:

con el patrocinio:

Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho

Luis Federico Sala,^{1*} Silvia Isabel García,¹ Juan Carlos González,¹ María Inés Frascaroli,¹ Sebastián Bellú,¹ Florencia Mangiameli,¹ Patricia Blanes,¹ María Herminia Mogetta,¹ Verónica Andreu,¹ Ana María Atria,² Juan Manuel Salas Peregrin³

Resumen: La biosorción describe la eliminación, mediante materiales no vivos, de metales pesados en agua. Este proceso es barato ya que utiliza como biosorbentes materiales naturales como por ejemplo desechos de la agricultura (cáscara de naranja, cáscara de limón, salvado de soja, etc). Las partículas de biosorbente son empaquetadas en columnas de biosorción, que constituyen uno de los sistemas más efectivos para remoción continua de metales pesados. Se necesita más información sobre la biosorción para determinar la mejor combinación entre metal, tipo de biomasa y condiciones ambientales.

Palabras clave: Biosorción, metales pesados, biomasa no viva.

Abstract: Biosorption describes the elimination of heavy metals by a non living biomaterial from water solutions. This process is cheap because it uses natural materials as agricultural wastes (rice husk, orange peel, lemon peel, soya bran, etc) as bioadsorbent. Bioadsorbent particles can be packed into biosorption columns, which constitute one of the most effective artifact used for continuous heavy metal removal. More information is required about biosorption processes in order to determine best metal combinations, kind of biomass and environmental conditions.

Keywords: Biosorption, heavy metal, non living biomass.

Introducción

La biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados por la unión pasiva a biomasa no viva a partir de soluciones acuosas; el mecanismo de remoción no está controlado por el metabolismo. El término bioacumulación se refiere al proceso activo por el cual los metales son eliminados por la actividad metabólica de un organismo vivo. Los estudios de mecanismos del proceso de biosorción se intensificaron por la necesidad de eliminar metales pesados provenientes de efluentes industriales, como los que derivan de la minería, electroplatinado, o bien para recuperar metales preciosos a partir de soluciones en procesos industriales.^[1-3]

Se prefiere la biosorción sobre procesos más eficientes de eliminación de metales pesados en aguas de desecho, tales como precipitación química, ósmosis reversa, intercambio iónico, dado que estos son muy onerosos para la industria. En cambio la biosorción es de bajo costo, ya que emplea biomateriales sin aplicación industrial, como desechos agrícolas (cáscaras de arroz, naranja, limón y pomelo, marlo de maíz, salvado de soja y arroz, etc.), algas con pobre poder gelificante no utilizadas en procesos industriales, hongos y levaduras.

Los biomateriales utilizados en estos procesos actúan en tiempos cortos de contacto, generan efluentes de alta calidad,

con la posibilidad de trabajar en un amplio rango de condiciones.

Biosorción

Los biosorbentes completamente *saturados* pueden concentrar metales pesados, en un orden que supera miles de veces el valor de su concentración en la fase líquida. Se considera que la superficie es capaz de adsorber solamente una monocapa de adsorbato, considerando una extensión del modelo de Langmuir, desde los procesos de adsorción gas-sólido, líquido-sólido a los procesos de biosorción.

La carga de la biomasa puede ser revertida con la finalidad de *desorber* los metales y varios estudios han demostrado que la elución con soluciones acuosas ácidas llega a ser altamente efectiva.^[4-6] La elución no reduce significativamente la capacidad de unión de la biomasa, así se la puede emplear en varios ciclos consecutivos. En la biosorción de uranio por el alga *S. fluitans*, en columna de flujo continuo, Yang^[7] observó que cuando el material se había cargado en un 100% y se eluía con HCl 0,1N, se recuperaba el uranio unido en un 99,5%. Además, la columna pudo ser utilizada en forma consecutiva durante todo un mes completando cinco ciclos de biosorción-desorción. Durante ese período, la capacidad de biosorción del sustrato disminuyó ~ 7,00% después del primer ciclo y fue menor al 20% después del quinto ciclo, respecto a la biomasa fresca. La disminución de eficiencia de biosorción, se asignó a la pérdida, por lixiviación, de alginato de la pared celular del alga, siendo éste el polisacárido al que se atribuye la capacidad de retener iones metálicos livianos y pesados.

El proceso de biosorción es adecuado como técnica de refinamiento en aguas de desecho con metales pesados, en concentraciones en un rango de 1 a 100 ppm. Así, estos niveles se logran disminuir hasta aquellos correspondientes al *agua potable*, utilizada en el consumo diario de personas y animales.

La biomasa suele ser pre-tratada por lavado con ácidos y/o bases, antes de secada y molida.^[8-11] El corte y/o pulverización y granulación de la biomasa seca puede dar lugar a partículas estables,^[12-14] aunque algunos tipos de biomasa deben ser inmovilizados en una matriz polimérica y/o se injertan en un soporte inorgánico,^[15-17] para obtener partículas con



L. F. Sala



A. M. Atria



J. M. Salas

¹Área Química Inorgánica, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. IQUIR-CONICET. Suipacha 531(2000) Rosario, Santa Fe. Argentina.

²Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile, casilla 233, Santiago, Chile.

³Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, 18071, Granada, España.

C-e: sala@iquir-conicet.gov.ar

Recibido: 30/11/2009. Aceptado: 04/02/2010.

las propiedades mecánicas requeridas.^[18] Las partículas pueden empaquetarse en columnas, que operan en ciclos de carga, regeneración y lavado, siendo más efectivas para la eliminación continua de metales pesados. La operación comienza con la carga del material sorbente, luego se hace pasar el efluente y el metal es captado por el biosorbente. Cuando la capacidad de sorción del biosorbente se agota, la columna se retira y su relleno es regenerado con soluciones de ácidos o de bases. Este proceso produce volúmenes pequeños de una solución concentrada del metal pesado, adecuados a los procesos convencionales de recuperación de metales. El ciclo termina al lavar con agua el material regenerado, eliminando los restos de solución regenerante y sólidos suspendidos capturados en la columna. La biosorción opera como proceso continuo empleando columnas en paralelo, tal que, cuando una columna está en regeneración y lavado, otra es cargada con la solución del metal pesado. La Figura 1 da una idea simplificada del proceso que hoy se conoce como *descarga cero* donde se llevan a cabo múltiples ciclos de sorción-desorción.

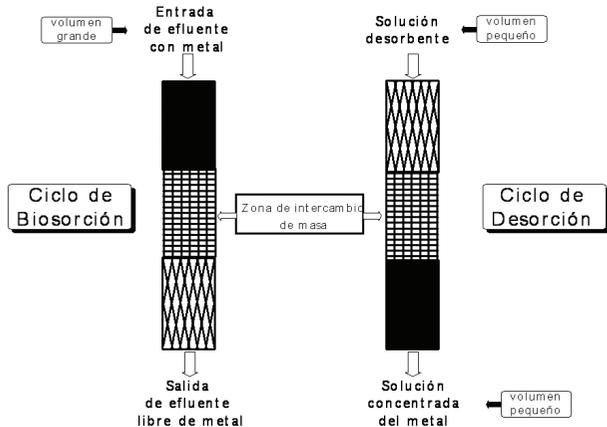


Figura 1. Ciclo sorción-desorción

Por aplicación de un proceso iterativo de *sorción-desorción*, se puede reducir el volumen de desecho y se genera un volumen muy pequeño de sólido; se regenera el biosorbente y se obtiene una solución concentrada del metal, que puede tratarse por co-precipitación o floculación. Así, se minimiza el volumen de sedimento químico y/o biológico a ser desechado, se logra alta eficiencia en la detoxificación de efluentes muy diluidos y no se requieren micronutrientes. Estas ventajas han sido los incentivos primarios para el desarrollo en gran escala de procesos de biosorción con la finalidad de limpiar cuerpos acuíferos contaminados con metales pesados.

Se han analizado varios mecanismos posibles por el cual opera la biosorción y se han realizado estudios sistemáticos de la unión de metales pesados a biomasa,^[19–24] particularmente en algas y hongos. Si bien hay varios procesos desarrollados y comercializados en los '90 ya patentados, (Alga SORBTM^[25] y AMT-BioclimTM^[26]), falta comprender los mecanismos intrínsecos del proceso de sorción, sus limitaciones y estandarizar la forma de expresar la capacidad de sorción para comparar los resultados de diferentes fuentes.

¿Qué sorbente es el mejor? No existe una contestación a esta pregunta, hasta que no se especifique ¿a qué concentración residual? La captación de metal por distintas biomazas debe ser comparada en la misma concentración de equilibrio. Se debe trabajar comparando C_f bajas (10mg/L) y C_f altas (200mg/L), siendo C_f la concentración final de equilibrio del

sorbato residual en la solución. La mejor comparación es la que se lleva a cabo bajo las mismas condiciones experimentales tales como pH, temperatura y fuerza iónica.^[27,28]

Fundamentos fisicoquímicos de los procesos de biosorción

Existe evidencia que indicaría que el intercambio iónico es el principal mecanismo de captación del metal por la biomasa. Además, se establecieron vínculos muy fuertes entre la captación de metales por diferentes tipos de biomasa y las uniones de metales por biopolímeros, extraídos a partir de células de organismos vivos.^[29]

Para cumplir los objetivos es necesario cuantificar la capacidad de una dada biomasa para capturar metales pesados de una solución acuosa, lo que implica caracterizar el estado de equilibrio, después de reaccionar la biomasa con la solución del metal. El modelo empleado para describir los resultados obtenidos debe ser capaz de predecir la capacidad del metal para unirse, a cualquier concentración, buscando comprender el mecanismo de biosorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir se emplea frecuentemente para cuantificar y comparar la acción de diversos biosorbentes. Para evaluar si el modelo es apropiado se deben analizar los principios fisicoquímicos en los que se basa. La isoterma de Langmuir se desarrolló para evaluar el proceso de adsorción de fases gas-sólido,^[30] con carbón activado, considerando que en la unión a la superficie operan fuerzas electrostáticas o de London-van der Waals y suponiendo que todos los sitios de adsorción poseen igual afinidad por el adsorbato. Empíricamente se extiende para describir relaciones de equilibrio entre fase líquida y fase sólida.

En forma simplificada, el modelo de Langmuir se presenta asumiendo que la adsorción está determinada por la ocupación de los sitios activos en la superficie del sólido S (adsorbente) por parte de un A (adsorbato), para dar el complejo adsorbido SA. Esto se representa por el equilibrio:



La concentración de la especie en la superficie se puede expresar en distintas unidades. Considerando que todos los sitios de la superficie presentan la misma afinidad por el soluto A, la ley de acción de masas correspondiente al proceso puede escribirse:

$$K_{ads} = [SA]/[S][A] = \exp(-\Delta G_{ads}^0/RT) \quad (2)$$

La concentración total de sitios superficiales, ST , es:

$$[ST] = [S] + [SA] \quad (3)$$

De las ecuaciones (2) y (3) se llega a:

$$[SA] = [ST] (K_{ads}[A]/1 + K_{ads}[A]) \quad (4)$$

Definiendo la concentración superficial como:

$$\Gamma = [SA]/\text{masa de adsorbente} \quad (5)$$

y

$$\Gamma_{max} = [S_T]/\text{masa de adsorbente} \quad (6)$$

obtenemos:

$$\Gamma = \Gamma_{max} (K_{ads}[A]/1 + K_{ads}[A]) \quad (7)$$

La ecuación (7) es la ecuación de Langmuir, si bien se pueden llegar a encontrar otras expresiones.

La teoría de la isoterma de Langmuir^[31] requiere que: (a) la adsorción se vea limitada a la formación de una monocapa, o que el número de especies adsorbidas, [SA], no excedan la concentración total de sitios superficiales [S_T], (b) la energía de adsorción sea independiente de la relación [SA]/[S_T] (todos los sitios superficiales tengan la misma energía o presenten igual afinidad por el adsorbato).

Una gráfica de Langmuir típica se presenta en la Figura 2.

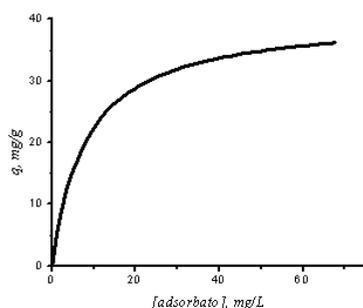


Figura 2. Isoterma de Langmuir.

En los procesos de biosorción, al menos una de estas condiciones no se cumple. La biomasa contiene más de un tipo de grupo funcional que contribuye al proceso, y cada uno posee afinidad diferente por el metal. Además, la relación estequiométrica 1:1 no se cumple, ya que el intercambio iónico suele ser el mecanismo dominante y dos protones se liberan cuando un ion divalente del metal pesado se une al sitio activo. A pesar de esto, la ecuación (7) se emplea para ajustar los datos experimentales, aunque para los estudios de sorción esta ecuación se expresa de la siguiente forma:

$$q = b C_f q_{\max}(1 + b C_f) \quad (8)$$

donde:

q = capacidad de adsorción del soluto (mmol de soluto/gramo de biosorbente), siendo *soluto* el metal pesado o adsorbato.

q_{\max} = capacidad máxima de adsorción del soluto (mmol de soluto/gramo de biosorbente).

C_f = la concentración final de equilibrio del soluto en solución.

En este contexto, el parámetro b no es la verdadera constante de adsorción de Langmuir, sino más bien un parámetro de ajuste. Considerando lo expresado anteriormente, el sistema no cumple las suposiciones del modelo original, y por lo tanto, no puede ser relacionado a la energía libre de Gibbs (2) para una reacción específica. Sin embargo, el parámetro es útil como una medida de la afinidad de biosorción o eficiencia de la biomasa. Una pendiente inicial pronunciada de la isoterma da valores altos de b , que indican una alta afinidad por el adsorbato. Los biosorbentes más buscados son aquellos que presentan q_{\max} y b altos.

Un ejemplo del uso de la ecuación (8) se ilustra en la Figura 3, para la adsorción de Cr(III) con cáscara de naranja. Las condiciones experimentales para 1,45 g de biomaterial fueron: volumen final = 75 mL, pH 4,4, tiempo de contacto 4 horas y $T = 20^\circ\text{C}$. Al variar la $[\text{Cr(III)}]_0$ entre 76,96 y 769,60 mg/L, se determinó un valor de q_{\max} de 39 mg/g, y de b de 0,14 L/mg.^[32]

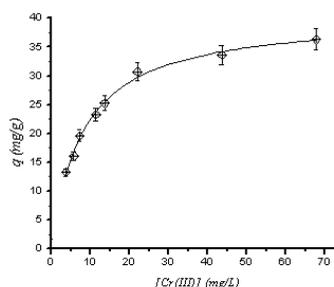


Figura 3. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr(III) con cáscara de naranja.

Otra isoterma empleada para cuantificar los sistemas de biosorción en equilibrios, es la de Freundlich.^[33] Al igual que la de Langmuir, la magnitud del proceso de adsorción/sorción se determina en función de la concentración de equilibrio del metal en solución, sin mencionar el valor del pH del medio o la presencia de otros iones en el mismo sistema. Esta isoterma, originalmente empírica, se utiliza para interpretar procesos de sorción sobre superficies heterogéneas o superficies con sitios de unión con afinidades variables. Se asume que los sitios de unión más fuertes son ocupados en primera instancia y que la fuerza de unión disminuye a medida que se incrementa el grado de ocupación de los sitios de unión. La isoterma de Freundlich se define con la siguiente expresión:

$$q = k C_f^{1/n} \quad (9)$$

donde k y n son constantes empíricas, relacionándose el valor de k con la máxima capacidad de enlace y n con la afinidad o fuerza del enlace al biomaterial.^[34,35]

Incorporación del concepto de intercambio iónico en la isoterma de Langmuir

Es posible incorporar el concepto de intercambio iónico dentro de la expresión de la ecuación de Langmuir. La constante de intercambio iónico para el enlace de un ion metálico M^+ (para simplificar se considera un ion monovalente), el cual reemplaza a un H^+ en el sitio de coordinación, puede definirse de la siguiente forma:

Considerando Langmuir, donde B^- es la biomasa:



En las ecuaciones (1) - (6) S es la superficie, la cual ahora es reemplazada por la biomasa B

$$BMK^* = \frac{[BM]}{[B^-][M^+]} \text{ y } [B]_t = [B^-] + [BM] \quad (11)$$

Considerando el intercambio iónico:



$$BMK = \frac{[BM][H^+]}{[BH][M^+]} \text{ y } [B]_t = [BH] + [BM] \quad (13)$$

Por lo tanto:

$$BMK^* = \frac{BMK}{[H^+]} \quad (14)$$

El modelo de intercambio iónico supone que todos los sitios a los cuales el ion metálico puede unirse se encuentran inicialmente ocupados, y es una representación más acertada del mecanismo de biosorción activa que la isoterma de Langmuir. Sin embargo, tampoco este modelo describe con

exactitud el fenómeno de biosorción en forma completa. Por ejemplo, la capacidad de intercambio catiónico de la biomasa aumenta con el incremento de pH, mientras que la estequiometría de la reacción varía con el incremento en la concentración del metal. Es lógico pensar, que no puede modelarse en forma simple la unión competitiva de metales y protones, empleando una constante de intercambio iónico metal-protón.

Otros modelos de interacción sorbato-sorbente han sido desarrollados por Dubinin-Radushkevich y Donnan⁹.

Biosorción por acción de biomateriales microbianos de aplicación industrial

Hongos y levaduras

El metal más estudiado en biosorción es el uranio, y los microorganismos son el biomaterial más apto para su captación. El *R. arrhizus*^[36,37] puede captar más de 200 mg U/g biomaterial, y la levadura *S. cerevisiae*,^[38] un biomaterial pobre para procesos de biosorción de otros adsorbatos, captura uranio en grandes cantidades. La biomasa de hongos filamentosos del orden Mucorales constituye un buen material biosorbente de metales pesados, y los sitios de unión se encuentran asociados a la estructura de la pared celular. Tanto *R. arrhizus* como *R. nigricans*, contienen quitosano y quitina en sus paredes celulares, que juegan un rol en la captación de iones uranilo a partir de la solución.^[37-39] Si bien quitina y quitosano eliminan gran número de iones metálicos de efluentes acuosos, como titanio, zirconio, hafnio, mercurio, cobre y uranio; no parecen ser los compuestos coordinantes mayoritarios en la captación de metales por biosorción.^[39]

Aspidia orchidis exhibe excelente capacidad para captar plomo.^[40] Existen varias razones por las que este hongo, frecuentemente empleado en reacciones de transhidroxilación de metilpiridinas^[41] o esteroides,^[42] podría unir metales pesados como son la presencia de: (a) grupos iónicos capaces de coordinar al metal (ácido D-glucurónico, componente del polisacárido lineal (1→4)-β-D-glucuronano y grupos fosfatos); (b) grupos hidroxilos con orientación espacial *cis* en el polisacárido α-D-manano capaces de formar complejos quelatos metálicos; (c) grupos SH, más abundantes en los hongos transformadores de esteroides con niveles elevados de citocromo P₄₅₀, que llevan a cabo las reacciones de transhidroxilación. Se forman enlaces covalentes fuertes Pb-SH (principio de dureza y blandura de Pearson) y (d) polisacáridos como quitina y glucan, los que captan el metal no sólo por los grupos acetamido de la quitina, sino también por la retención de metales en las inter- e intrafibrillas capilares, en ambos.

Penicillium sp no presenta tal diversidad, ya que sus polisacáridos estructurales son glicanos y quitina, que contienen glucosa, galactosa, manosa y algunas veces ácidos orgánicos tales como ácido masónico.^[43,44]

Algas

Algunas algas oceánicas presentaron una asombrosa capacidad para biosorber metales.^[45] Las algas pardas, en particular, son muy propensas a la unión de iones metálicos, probablemente debido a su contenido en polisacáridos.^[46] Según resultados obtenidos,^[47] el proceso de biosorción de metales pesados

tiene dos fases: (a) una rápida reacción superficial, inferior a los 4 s y (b) una captación del metal mucho más lenta, de alrededor de 2 h. La primera fase se atribuye a adsorción superficial, por un proceso de intercambio aniónico con participación de grupos carboxilo de los ácidos urónicos; y la segunda fase a la difusión de iones dentro de las estructuras celulares.

Crist y col.^[48] demostraron que el cobre se adsorbe no sólo por intercambio iónico, sino además por formación de enlaces adicionales de carácter covalente con grupos carboxilo de las pectinas de *Vaucheria sp*. El cobre también se une por procesos de quelación a través de los grupos hidroxilo *cis* de C2 y C3 de α-manano de levadura,^[49] por formación de un complejo insoluble. Es posible que coordinaciones similares se presenten entre grupos hidroxilos *cis* de C2 y C3 en los ácidos urónicos -D-manurónico y L-gulurónico- de polisacáridos de algas. El intercambio iónico en algas no es un proceso simple, ya que poseen al menos dos grupos capaces de llevar a cabo el proceso: los grupos carboxilos de los ácidos urónicos y los grupos sulfatos de los carragenanos, xilanos y galactanos.

Sargassum sp presenta excelentes propiedades en la captación de oro.^[50] *Ascophyllum sp* puede retener cantidades importantes de cobalto,^[51] cadmio,^[52] y plomo,^[53] debido a la presencia de polisacáridos con excelentes propiedades coordinantes.

Los alginatos pertenecen a la familia de los glucuronanos y se encuentran constituidos por uniones β-D-manopiranosiluronato (1→4) y su epímero en C5 α-L-gulopiranosiluronato. Ambos ácidos urónicos se presentan en relaciones variables y diferentes cantidades en muestras de polisacáridos de distintas especies; parámetros que pueden diferir de acuerdo a la edad, estación y origen del alga.^[54,55]

El alga roja *Rhodophyta* posee en su estructura carragenanos, agares, porfiranos, furcellaranos y funoranos entre otros polisacáridos, que son galactanos sulfatados en C2, C4 o C6, con diferentes proporciones de residuos galactosil unidos 1→3 y 1→4.^[56]

Por lo tanto, podemos decir que, los grupos carboxilo de ácidos urónicos y los grupos sulfato, son los principales ligandos responsables de la captación de metales en los procesos de sorción.

Metales de interés en biosorción

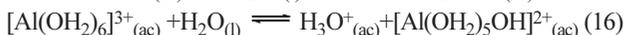
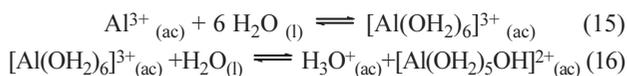
Se pueden clasificar los metales, según el interés y su impacto ambiental, en cuatro categorías: (1) pesados tóxicos, (2) estratégicos, (3) preciosos y (4) radionúclidos. Los metales de las categorías 1 y 4 son los de mayor interés en eliminarse del medio ambiente.^[57] Al considerar el impacto ambiental el conjunto *mercurio, plomo y cadmio*, se encuentra en primer lugar, aunque por la introducción de nuevas tecnologías y *combustibles verdes*, la contaminación por mercurio y plomo ha disminuido notablemente. En cambio, el cadmio se emplea con mayor asiduidad y es un factor contaminante importante y ubicuo.

Además de su toxicidad, interesa cuán representativo es su comportamiento, para generalizar los resultados obtenidos. El zinc, elemento esencial en la activación de enzimas, es tóxico a niveles de 100 - 500 mg/día. El cobre no es tóxico, pero su uso intenso en el medio ambiente llega a preocupar. El cromo hexavalente es extremadamente tóxico, se presenta en forma aniónica, y sus propiedades son diferentes a las de los

cationes metálicas más comunes. Se reduce con facilidad a cromo(III) por métodos químicos o bioquímicos, transformándose en una especie accesible para eliminarse por procesos de biosorción.^[58,59] Algunos radioisótopos necesitan un procedimiento de control individual, su nivel de riesgo depende de su vida media. El uranio es un contaminante nuclear, con un nivel de radiación bajo, y el radio-226 es el más dañino de todos los isótopos de los desechos nucleares. Hay pocos datos de biosorción de radio^[60] y torio.^[61] Los estudios de biosorción de metales preciosos (no contaminantes) buscan su recuperación.

Química de metales en solución

Importa la química en solución de los metales, en particular sus reacciones de hidratación e hidrólisis. Cationes de metales pesados con relación carga/radio grande poseen alta energía de hidratación. La adición de agua (o grupos neutros) al mismo no modifica la carga, pero favorece la deposición del sorbato al aumentar la masa del mismo. La hidrólisis se produce si la acidez del catión es tan grande que provoca ruptura de los enlaces H-O, ionizando el hidrato según:



Se forman productos de hidrólisis multinuclear por procesos de condensación; un dímero puede sufrir hidrólisis adicionales, dando grupos hidroxilo, que originan nuevos puentes, formando polímeros coloidales que precipitan. Estas reacciones cambian la composición química de la solución.

En agua, los óxidos de metales o metaloides se cubren con una superficie de grupos hidroxilo, tal que las partículas del óxido hidroxiladas pueden considerarse oxoácidos u oxo bases poliméricas. La carga de estos óxidos hidratados depende del pH, por lo tanto se debe tener en cuenta la química superficial. El estudio de sorción de metales que tienden a formar microprecipitados insolubles es más complicado, ya que las especies que se pueden determinar no sólo se originan durante el proceso de captación.

En un concepto general, cuando la solución se vuelve eléctricamente neutra, el pH resultante representa el punto isoeléctrico en el cual, la solubilidad de los iones metálicos es muy baja; alcanzándose la mínima solubilidad a valores altos de pH (posiblemente valores superiores al punto isoeléctrico).

Esta situación, favorable a la deposición de sorbatos metálicos, dificulta el estudio de los sitios de unión. La microprecipitación aumenta la inmovilización del metal, aumentando de forma aparente la captación total del biosorbente.

Biosorción de aniones provenientes de metales pesados

La captación de aniones por acción de biomasa es de gran interés desde el punto de vista industrial y ecológico; un ejemplo es la eliminación del anión molibdato (MoO_4^{2-}) por acción de lechos sólidos de quitosano.

Se ha estudiado la eliminación de Cr(VI) por acción de moho de los pantanos,^[62] cabello de la mazorca de maíz,^[63] marlo de maíz,^[64] y alga marrón^[65] con resultados prometedores. El valor óptimo de pH para la eliminación de Cr(VI) para todas estas biomasa se encuentra en el rango de pH de 1,5-2,5. Los estudios con Cr(VI) revelaron que cantidades

considerables del mismo son reducidas a Cr(III) y una parte es captado por la biomasa directamente como Cr(VI). Sharma y Foster^[62] proponen un mecanismo de intercambio aniónico para la sorción de Cr(VI), en el cual los grupos protonados y débilmente básicos de la biomasa captarían al ion HCrO_4^- de la solución intercambiándolos por grupos OH^- . La reducción del Cr(VI) a Cr(III), a valores bajos de pH, se produce debido al efecto que el mismo ejerce sobre el potencial de óxido-reducción de la cupla $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr(III)}$. Dicho mecanismo ha sido confirmado por Sala y col.^[64] en el estudio de materiales lignocelulósicos y pectínicos.

Sin embargo, la comunidad científica avocada a estos estudios, coincide en que se deben realizar más investigaciones para asignar el mecanismo de acción y a su vez, desarrollar modelos matemáticos para el proceso de sorción de aniones. Dado que muchos metales tóxicos, como arsénico, selenio, cromo, molibdeno, vanadio, etc., se presentan bajo forma aniónica, el estudio de biosorción de aniones permanece abierto y se constituye en un gran desafío.

Influencia de la composición del agua de desecho

La factibilidad y aplicabilidad de un proceso de biosorción no depende únicamente de las propiedades del biosorbente, sino también de la composición del agua residual. Las tecnologías emergentes para tratamiento de aguas se basan en el éxito de experiencias de plantas piloto con efluentes industriales específicos. Sólo los efluentes tratados eficientemente se seleccionan para estudios extensivos del proceso.

La mayoría de los efluentes industriales contienen más de un metal tóxico. Por ello, la biosorción en columnas es un proceso de intercambio iónico competitivo, donde varios iones compiten por un número limitado de sitios activos de coordinación del biomaterial. En la práctica, la carga de las columnas debe detenerse cuando la concentración de una de las especies tóxicas en el efluente que sale de la misma excede los valores regulatorios límites. Según la teoría del intercambio iónico, la primera especie que sale es la que posee menor afinidad por la resina de intercambio. Así, el tiempo de servicio de las columnas está determinado por el metal tóxico con menor afinidad por el biomaterial. El tiempo útil de servicio de las columnas puede disminuir si el efluente contiene una especie no tóxica que interfiere con la sorción del metal tóxico. Las especies iónicas de hierro son preocupantes en los procesos de sorción al tratar efluentes mineros. El ion Fe^{2+} puede competir potencialmente con cationes tóxicos por los sitios de unión de la biomasa y el ion Fe^{3+} se encuentra generalmente en forma de sólidos suspendidos, por lo que se requiere una cuidadosa evaluación de los procesos de biosorción, antes de ser aplicados en el tratamiento de aguas provenientes de la explotación de minas. Por lo tanto, se debe establecer la selectividad de los biosorbentes por diferentes metales tóxicos y por el Fe^{2+} . Incluso, se debe analizar el efecto del nivel de los sólidos suspendidos en el proceso de alimentación de la columna.

Un caso especial de contaminación es la de efluentes que contienen una especie tóxica a un nivel relativamente alto, en combinación con uno o más metales a niveles bajos, que pueden considerarse no tóxicos. Ejemplos típicos son los efluentes diluidos de la industria del electroplatinado, originados a partir de un baño de zinc agotado que contiene trazas de Cu^{2+} y Al^{3+} , o efluentes producidos en minas de cobre que

contienen niveles altos de Cu^{2+} y trazas de Cd^{2+} , Ni^{2+} y/o Mn^{2+} . Generalmente, se considera sólo al metal tóxico con alta concentración como objetivo del proceso de eliminación, y es de esperar que la afinidad y concentración de este metal determine la eficiencia del proceso de biosorción. Sin embargo, debido al intercambio iónico competitivo que tiene lugar en la columna, uno (o más) de los metales presentes a nivel de trazas puede exceder el límite aceptable en el efluente de la columna antes de alcanzarse el límite de saturación fijado para el metal de interés; lo que determina que la columna se agote antes de tiempo. (Figura 4 (a)). No obstante, no todos los excedentes en los límites de los metales trazas producen una reducción de la utilidad de la columna. (Figura 4 (b)). Estas figuras, presentan ejemplos de concentraciones metálicas que poseen límites excedentes a la salida de la columna de biosorción, cuando dos iones metálicos están siendo sorbidos. El tiempo en el cual se presenta el límite excedente depende de las afinidades relativas de cada metal por el biosorbente. En este caso se fijó para el ion metálico de interés, de manera arbitraria, una relación de concentraciones crítica de salida de 0,05. En la Figura 4 (a) puede observarse que se reduce la vida útil de la columna ya que rápidamente se excede el límite aceptable para el metal traza, que posee baja sorción en el biomaterial. La superación del límite aceptable del metal 2 a la salida (a tiempo: t_2) se produce antes que para el metal de interés, metal 1, (a tiempo: $t_1 \gg t_2$). La columna ya deja de ser operable a t_2 . Mientras que en la Figura 4 (b) la superación del límite aceptable del metal 2 no interfiere en el tiempo de operación de la columna ($t_2 > t_1$) y la columna puede operarse correctamente por todo el período t_1 .

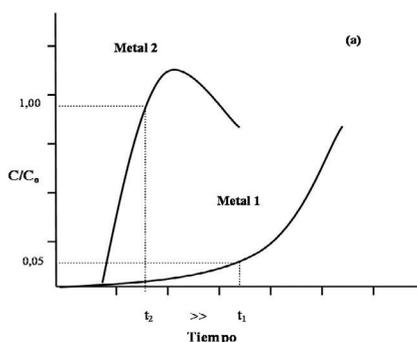


Figura 4a. Tiempo de vida útil de la columna reducido.

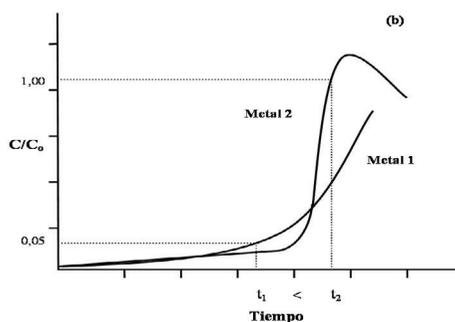


Figura 4b. Tiempo de vida útil de la columna normal.

Conclusiones

La investigación llevada a cabo en las últimas dos décadas ha permitido, en cierto grado, entender mejor la biosorción pasiva de metales por ciertos tipos de biomasa, muy efectivos en la captura de iones metálicos sobre su superficie. Una familia

completa de biosorbentes muy baratos, basados en biomasa natural o de desecho, constituye la base para una nueva tecnología que puede encontrar grandes aplicaciones en los procesos de detoxificación de metales pesados presentes en efluentes de origen industrial. El gran desafío para el campo de la biosorción consiste en seleccionar la biomasa más prometedora para el fin buscado, la que debe ser abundante y sobre todo de muy bajo costo. Esta tarea está muy lejos de haberse completado, aunque experimentalmente se han chequeado un gran número y tipos de biomasas, evaluándose su capacidad de unir iones metálicos en diferentes condiciones, publicándose un gran número de resultados experimentales en la literatura científica.

Se requiere mayor información sobre el proceso de acción de la biosorción para poder determinar la mejor combinación de metales, tipo de biomasa y condiciones medioambientales. Esto representa un desafío para los laboratorios de investigación interdisciplinarios, dado que los estudios son realizados por ingenieros químicos, químicos y biólogos, con el fin de lograr optimizar el proceso de biosorción. Los modelos matemáticos son útiles en este aspecto, porque se constituyen en guías visuales para el diseño experimental y suministran las predicciones para la ejecución del proceso de biosorción en cuestión, bajo diferentes condiciones operativas. Avanzar en la temática de la biosorción significa realizar tanto ciencia básica como aplicada. Por esta razón, se puede concluir que estamos frente a uno de los campos más fascinantes y desafiantes de la biotecnología.

La biosorción es un desafío para cualquier científico ya que requiere la aplicación de principios fundamentales de química orgánica y geoquímica. Los principales objetivos son elucidar los mecanismos de unión metal-biomaterial, determinar la afinidad relativa de los metales pesados por la biomasa y la influencia de variaciones en las condiciones medioambientales. Por último, el objetivo fundamental es la implementación de un programa de remediación exitoso.

Para lograr una visión amplia de la aplicación de las biomasas de bajo valor agregado, empleada para estudios de remediación de aguas contaminadas con iones metálicos, se recomienda la lectura del trabajo de revisión de D. Sud et al.⁶⁶

Bibliografía

- [1] X. S. Wang, Z. Z. Li, C. Sun, *J. Haz. Mat.* **2008**, *153*, 1176–1184.
- [2] S. Schiewer, B. Volesky en *Remediation*; (Ed.: J. J. Valdes), Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, The Netherlands, **2000**; pp. 139–169.
- [3] S. V. Gokhale, K. K. Jyoti, S. S. Lele, *Biotech.* **2008**, *99*, 3600–3608.
- [4] P. Sharma, P. Kumari, M. M. Sirvastava, S. Srivastava, *Biotech.* **2007**, *98*, 474–477.
- [5] V. Sarin, K. K. Pant, *Biotech.* **2006**, *97*, 15–20.
- [6] V. J. P. Vilar, S. C. R. Santos, R. J. E. Martins, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura; *Biochem. Eng. J.* **2008**, *42*, 276–289.
- [7] J. Yang en *Biosorption of uranium, cadmium on Sargassum seaweed biomass*; Ph. D. Thesis. Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada, **1999**, pp. 150.
- [8] D. Park, Y-S. Yun, H. W. Lee, J. N. Park, *Biotech.* **2008**, *42*, 276–289.

- [9] A. Sari, M. Tuzen, *J. Haz. Mat.* **2008**, *160*, 349–355.
- [10] D. Onyancha, W. Mavura, J. C. Ngila, P. Ongoma, J. Chacha; *J. Haz. Mat.* **2008**, *98*, 661–665.
- [11] A. Baran, E. Biçak, S. H. Baysal, S. Önal; *Biortech.* **2006**, *98*, 661–665.
- [12] G. C. Silva, I. F. Vasconcelos, R. P. de Carvahlo, M. S. S. Dantas, V. S. T. Ciminelli, *Environ. Chem.* **2009**, *6*, 350–356.
- [13] S. Schiewer, S. B. Patil; *Biortech.* **2008**, *99*, 1896–1903.
- [14] D. Kratochvil, B. Volesky en *Biominet Proceedings* (Eds.: L. Lortie, C. Bedard, W. C. Gould, CANMET, Natural Resources Canada, Ottawa, ON, Canada, **1997**, pp. 41–60.
- [15] B. Greene, G. Bedell en *An Introduction to Applied Phycology* (Ed.: I. Akatsuka), SPB Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, **1990**, pp. 137–149.
- [16] T. Jeffers; P. Bennett, R. Corwin, *Biosorption of Metal Contaminants Using Immobilized Biomass-Field Studies. Report of Investigations*, US Bureau of Mines, Salt Lake City, UT, USA, **1993**.
- [17] G. Bedell, D. Darnall en *Biosorption of Heavy Metals* (Ed.: B. Volesky), CRC Press, Boca Raton, **1990**, pp. 313–326.
- [18] L. Yang, J. P. Chen, *Biortech.* **2008**, *99*, 297–307.
- [19] K. Chong, B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, *47*, 451–460.
- [20] D. Sharma, C. Forster, *Water Res.* **1993**, *27*, 1201–1208.
- [21] E. Fourest, B. Volesky, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 277–282.
- [22] Catálogo Rohm and Haas Company.
- [23] T. Jeffers, C. Ferguson, P. Bennet en *Mineral Bioprocessing* (Eds.: R. W. Smith, M. Misra), The Minerals, Metals, and Materials Society, Washington, DC, USA, **1991**, pp. 289–299.
- [24] R. Crist, J. Martin, D. Crist en *Mineral Bioprocessing*; (Eds.: R. Smith, M. Misra), The Minerals, Metals, and Materials Society; Washington, DC, USA, **1991**, pp. 275–287.
- [25] D. Darnall, *Ser. Biol. Proc.* **1991**, *3*, 65–72.
- [26] J. Brierley, C. Brierley, G. Goyak en *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy* (Eds.: R. Lawrence, R. Brannon, H. Ebner), Elsevier; Holanda, **1986**, p 291–304.
- [27] M. Bansal, V. Garg, D. Singh, V. K. Garg, *J. Haz. Mat.* **2009**, *162*, 312–320.
- [28] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao, *Colloids and Surface A.* **2008**, *317*, 512–521.
- [29] L. Macaskie, A. Dean en *Biosorption of Heavy Metals*; (Ed.: B. Volesky), CRC Press; Boca Raton, **1990**, pp. 199–248.
- [30] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, pp. 1361–1403.
- [31] W. Stumm, J. Morgan, *Aquatic chemistry*; Wiley Interscience; New York, **1996**, pp. 1022.
- [32] S. Bellú; *Reducción y estabilización del cromo hipervolante por pectina. Uso de biomateriales en la eliminación de cromo en aguas*; Tesis, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina, **2008**.
- [33] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1907**, *57*, 385–470.
- [34] M. Tsezos en *Microbial Mineral Recovery* (Eds.: H. L. Ehrlich, C. L. Brierley), McGraw-Hill Publishing Co: New York, **1990**; pp. 325–340.
- [35] W. Weber en *Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application* (Ed.: F. L. Slejko), Marcel Dekker, New York, **1985**; pp. 9–17.
- [36] M. Treen-Sears en *Biosorption of the Uranyl Ion by Rhizopus*; M. Eng. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, **1981**.
- [37] M. Tsezos en *Biosorption of Uranium and Thorium*, P. D. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, **1980**.
- [38] L. Macaskie, A. Dean en *Biohydro Metallurgy: Proceedings of the International Symposium* (Eds.: P. Norris, D. Kelly), Sci. Technol. Letters: Kew, Surrey, U.K., **1988**, pp. 556–557.
- [39] R. Muzzarelli en *Chitin*, Pergamon Press; London, **1972**.
- [40] Z. Holan, B. Volesky; *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 1001–1009.
- [41] G. Skryabin, K. Koshcheenko en *Methods in Enzymology* (Ed.: K. Mosbach), Academic Press; New York, **1987**; Vol. 135, pp. 198–216.
- [42] Z. Gai, Z. Gao, B. Peng, X. Yu, *Chem. Abstr.* **1982**, *97*, pp. 90333.
- [43] A. Edwards, C. Ho, *Biotechnol. Bioeng.* **1988**, *32*, 1–7.
- [44] V. Grisaro, D. Chipman, N. Sharon, R. Barkai-Golan, *J. Gen. Microbiol.* **1968**, *51*, 145–150.
- [45] N. Kuyucak, B. Volesky en *Biosorption of Heavy Metals* (Ed.: V. Volesky), CRC Press, Boca Raton, **1990**, pp. 173–198.
- [46] E. Percival, R. McDowell en *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*; Academic Press, London, **1967**.
- [47] R. Crist, K. Oberholser, D. Schwartz, J. Marzoff, D. Ryder, D. Crist, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 755–760.
- [48] R. Crist, J. Martin, P. Guptill, J. Eslinger, D. Crist, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 337–342.
- [49] S. Peat, W. Whelan, T. Edwards, *J. Chem. Soc.* **1961**, 29–34.
- [50] B. Volesky, N. Kuyucak, *Biosorbent for Gold*. U.S. Patent 4 769 233, **1988**.
- [51] N. Kuyucak, B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.* **1989**, *33*, 809–814.
- [52] Z. Holan, B. Volesky, I. Prasetyo, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 819–825.
- [53] Holan, Z.; Volesky, B.; *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 1001–1009.
- [54] T. A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res.* **2004**, *37*, 4311–4330.
- [55] K. Chojnacka, A. Chojnacki, H. Garecka, *Chemosphere.* **2005**, *59*, 75–84.
- [56] T. Stevenson, R. Furneaux, *Carbohydr. Res.* **1991**, *210*, 277–298.
- [57] B. Volesky en *Biosorption of Heavy Metals* (Ed.: B. Volesky), CRC Press, Boca Raton, **1990**; pp. 139–172.
- [58] A. Verma, S. Chakraborty, J. K. Basu, *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *50*, 336–341.
- [59] M. Dukiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, *Adv. Envir. Res.* **2002**, *6*, 533–540.
- [60] M. Tsezos, B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.* **1981**, *23*, 583–604.
- [61] M. Tsezos, S. Matar, *Talanta* **1986**, *33*, 225.
- [62] D. Sharma, C. Forster, *Water Res.* **1993**, *27*, 1201–1208.
- [63] S. Bosinco, J. Roussy, E. Guibal, P. LeCloirec, *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 55–62.
- [64] S. Bellú, S. García, J. González, A. Atria, S. Signorella, L. Sala, *Separ. Sci. and Technol.* **2008**, *43:11*, 3200–3220.
- [65] T. Davies, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res.* **2003**, *37*, 4311–4330.
- [66] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, *Biortech.* **2008**, *99*, 6017–6027.

Bases y aplicaciones de dispositivos energéticos electroquímicos

Inmaculada Álvarez-Serrano,¹ M^a Ángeles Arillo,^{1,2} M^a Luisa López,¹ Patricia Martín,^{1,2}
Carlos Pico,¹ M^a Luisa Veiga¹

Resumen: Este trabajo es una adaptación del original que recibió el Premio Salvador Senent, sobre "Química y Energía", convocado por el Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y de la Química y patrocinado por el Foro de la Industria Nuclear Española, y trata de describir magnitudes, procesos y dispositivos que son de interés para comprender algunas aportaciones importantes de la química al almacenamiento y producción de energía eléctrica. Se revisan principios –termodinámicos, cinéticos, estructurales, de reactividad y, en definitiva, químicos– que están implicados en la aplicación a dispositivos de fenómenos tan útiles en la sociedad actual como son los destinados al almacenamiento y aprovechamiento de la energía.

Palabras clave: Energía, dispositivos electroquímicos, materiales.

Abstract: This paper is an adaptation of the original one, which gained the "Salvador Senent" award, dealing with "Chemistry and Energy", announced by the Specialized Group in Didactic and History of Chemistry and sponsored by Forum of the Nuclear Spanish Industry. Its aim is to describe magnitudes, processes and devices of interest in order to understand some important contributions of Chemistry in electrical energy storage and production. The main –thermodynamic, kinetic, structural, reactivity and, definitely, chemical– principles implied in these processes are revised.

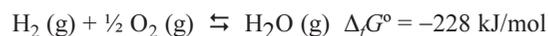
Keywords: Energy, electrochemical devices, materials.

Introducción y conceptos básicos

La energía es una magnitud física fundamental, aunque de difícil comprensión; es un atributo de la materia cuyos efectos son perceptibles a través de diversas vías y su existencia se manifiesta cuando la materia la intercambia con el exterior, disminuyendo o aumentando así su contenido de energía. En general, en las reacciones químicas se transmite en forma de energía térmica (calor), o como energía eléctrica o luminosa (fotones).

Se entiende por energía química la que almacena un sistema químico o la que se transforma en el curso de una reacción. En función de la naturaleza del proceso, la variación de energía entre el sistema inicial y el final recibe diversos nombres, que precisan la transformación: energía de enlace, energía reticular, energía de formación, etc., así como otras magnitudes derivadas entre las cuales se encuentra el potencial de reducción. En muchos casos, la liberación de energía no se produce mediante un único efecto; por ejemplo en una combustión se produce emisión de calor y luz. La cantidad de energía desprendida, evaluada por su $\Delta_f G^\circ$, es una medida de la ten-

dencia termodinámica a que se produzca la reacción; por ejemplo, en el caso del hidrógeno en condiciones estándar:



Todo sistema químico puede liberar una parte de su energía almacenada en forma de calor o trabajo al experimentar un cambio. En definitiva, la energía no sólo procede de cambios sino que, a su vez, su uso produce otros cambios. Conceptualmente, la energía es la capacidad de realizar un trabajo y puede emplearse para multitud de usos que hacen que nuestra actividad cotidiana sea más eficiente y la vida más comfortable.

La electricidad –o energía debida al movimiento de los electrones– es una de las formas energéticas más demandadas. En este contexto –como en otros muchos de la ciencia y la tecnología– la química desempeña un papel central en el diseño de sistemas para la alimentación de dispositivos electrónicos, que tienen una importancia creciente. Otra de las manifestaciones más conocidas de la energía es el calor, Q , que se pone en evidencia a través de los cambios de temperatura cuando se transfiere. Una característica del calor es que nunca puede realizarse su transformación completa en otras formas de energía, a diferencia de lo que sucede con las demás; esta cualidad del calor es la esencia del segundo principio de la Termodinámica.

Tanto el calor como la electricidad se usan para realizar trabajo. Si consideramos un sistema termodinámico y su entorno, se realiza un trabajo, W , cuando interactúan mutuamente el sistema y su entorno de forma que se produce una variación en el conjunto de fuerzas entre ambos. La acción determinante puede ser una fuerza ejercida sobre una masa o una diferencia de potencial sobre una carga eléctrica, y la cantidad de trabajo es el producto de la acción por la propiedad.

Al referirnos específicamente a las propiedades termodinámicas de un sistema químico que se transforma reversiblemente a presión y temperatura constantes, la espontaneidad del proceso se puede evaluar por la variación de la energía de Gibbs, o energía libre, que mide la cantidad máxima de energía que puede "ceder" el sistema para realizar trabajo útil hacia el entorno: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; donde las magnitudes entalpía, H , entropía, S , y temperatura, T , están referidas a los



I. Álvarez-Serrano



M. A. Arillo



M. L. López



P. Martín



C. Pico



M. L. Veiga

¹Dpto. de Química Inorgánica I, Facultad de CC Químicas, UCM, 28040 Madrid.

²Dpto. de Ciencias Experimentales, Facultad de Educación, UCM, 28040 Madrid.

C-e: ias@quim.ucm.es

Recibido: 02/12/2009. Aceptado: 23/03/2010.

componentes del sistema. Conforme avanza la reacción, ΔG va siendo menor en valor absoluto y, cuando se alcanza el equilibrio, se tiene que $\Delta G = 0$; en condiciones estándar, se obtiene la siguiente relación con la constante de equilibrio, K_{eq} : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$.

En el caso de reacciones redox, con transferencia de electrones entre dos especies químicas, la variación de la energía de Gibbs está también relacionada con el valor del potencial: $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ (J/mol = C/mol V); siendo n la cantidad de electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday (o carga eléctrica que transporta un mol de electrones, es decir, $1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) y E° el voltaje de la celda en condiciones estándar. Mientras que E° es un término intrínseco de cada par de electrodos (factor de intensidad), la cantidad de electricidad que puede obtenerse, nF , está determinada por la cantidad de reactivos disponible en el sistema (factor de capacidad). La variación negativa de ΔG° implica que el potencial deba ser positivo en una reacción espontánea.

El dispositivo más conocido de una reacción redox es la celda de Daniell. Entre dos electrodos metálicos de Zn y Cu, sumergidos en disoluciones de sus iones respectivos, Zn^{2+} y Cu^{2+} , se establece una diferencia de potencial (ddp) que es consecuencia de la tendencia a producir la oxidación en el Zn y la reducción en el Cu. El potencial del oxidante siempre es más alto que el del reductor y el potencial eléctrico resultante, experimental, es la diferencia entre ambos:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,10 \text{ V.}$$

Al tomar como referencia cero de los potenciales el del electrodo de hidrógeno, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$, se obtienen los valores de los potenciales estándar de los sistemas indicados: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. Dichos potenciales se refieren a concentraciones (actividades = 1) de los iones disueltos 1 M y presiones parciales (fugacidades = 1) de los gases de 1 bar. Los valores de estos potenciales se pueden evaluar a partir de otras magnitudes termodinámicas, como son las entalpías de formación, $\Delta_f H^\circ$, las de vaporización de los metales, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$, las de hidratación, $\Delta_{\text{hid}} H^\circ$, y las energías de ionización, I , para alcanzar los estados de oxidación de los cationes presentes. Con estos datos se construye un ciclo termodinámico (basado en la ley de Hess), como el representado en la Figura 1. En la Tabla 1 se muestran los valores de las entalpías anteriores referidas a algunos cationes. Las componentes fuertemente endotérmicas (procesos de vaporización y, sobre todo, de ionización) se compensan prácticamente con las exotérmicas de hidratación, siendo estas últimas de gran interés para comprender la tendencia termodinámica a que se realicen los procesos redox considerados (en todos estos casos, M^{2+}/M).

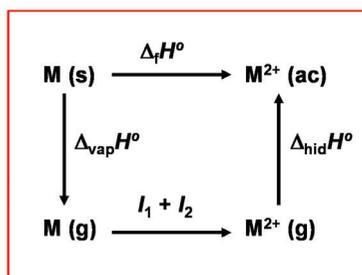


Figura 1. Ciclo de formación de cationes disueltos a partir del metal.

Los valores de $\Delta_f G^\circ$ se obtienen teniendo en cuenta la contribución de la entropía del proceso global (aunque su influencia es relativamente pequeña en los casos citados y las entalpías suelen representar una buena aproximación). Estos comentarios tienen interés para comprender mejor la naturaleza de los procesos redox y la utilidad de los argumentos termodinámicos en diferentes contextos.

Tabla 1. Magnitudes implicadas en la reducción de metales.

	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ kJ/mol	$I_1 + I_2$ kJ/mol	$\Delta_{\text{hid}} H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	E°, V (M^{2+}/M)
Ca	190	1710	-2440	-540	-553	-2,87
Co	415	2410	-2890	-65	-55	-0,28
Cu	340	2700	-2980	60	65	0,34
Zn	130	2640	-2930	-160	-147	-0,76

Una vez analizado el significado de los potenciales, una observación importante es que la ddp que se establece entre los dos electrodos representa el trabajo útil que puede obtenerse a partir de la reacción química considerada. La corriente eléctrica se genera en el ánodo y los electrones circulan hacia el cátodo al cerrar el circuito mediante un hilo conductor; ello supone un trabajo eléctrico aplicable en un dispositivo exterior que funcione con energía eléctrica.

Otro elemento conceptual de interés es que la diferencia de potencial, E° , es una magnitud intensiva (no depende de la cantidad de sustancia implicada en el sistema) y es igual a la relación entre dos magnitudes extensivas, como son la energía y la carga transportada. Tales magnitudes deben referirse a la misma cantidad de sustancia, y por ello al mismo número de electrones intercambiados en las semi-reacciones anódica y catódica. Este es el principio de ajuste de las reacciones redox: los coeficientes de los reactivos se ajustan sobre la base del número de electrones que intervienen en cada semi-reacción. Una consecuencia de lo anterior es que, una vez ajustados los coeficientes estequiométricos, el valor del potencial de la celda no varía aunque todos ellos se multipliquen por cualquier factor. Al despejar el potencial de la ecuación anterior, resulta:

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF$$

Lo que evidencia que el potencial de la celda representa la variación de energía libre por mol de electrones intercambiados.

Finalmente, puede comprobarse que las reacciones redox espontáneas son prácticamente irreversibles, es decir, que cuando $\Delta G^\circ < 0$ (proceso con $E^\circ > 0$) la K_{eq} tiene un valor muy elevado.

Los recursos energéticos y la química

La mayor parte de la energía utilizada en el mundo procede de recursos no renovables; esta realidad hace acuciante el desarrollo de otros recursos capaces de proveer la energía necesaria a partir de materias primas que puedan regenerarse y, en lo posible, mediante métodos eficientes y limpios. Se entiende por eficiencia energética la cantidad de energía útil que se puede obtener de un proceso; la termodinámica impone que una parte de la energía que podría producirse teóricamente siempre se desperdicia.

De la amplia variedad de métodos que aplica la química para producir energía, nos centraremos en los que permiten

obtener electricidad y, en especial, en el hidrógeno como recurso o vector energético químico; se habla de vector energético porque el hidrógeno no es una materia prima sino una sustancia derivada capaz de "almacenar" energía. Así, la electricidad y el hidrógeno tienen en común que son fuentes secundarias de energía –o portadores– que se usan para desplazar y suministrar energía de alguna forma que sea utilizable. El hidrógeno se puede preparar del gas natural o también obtenerlo del agua por medios químicos; el problema en el primer caso es que procede de una fuente no renovable y, en el segundo, que resulta demasiado caro y por ahora no puede competir económicamente con otros combustibles.

En nuestros días, el almacenamiento y producción de energía electroquímica son dos retos de prioridad estratégica. Al respecto, nos referiremos a las celdas de combustible y baterías, con muy variadas y extendidas aplicaciones: telecomunicaciones, usos domésticos, transporte, etc. También se emplean los condensadores electroquímicos que presentan ciertas semejanzas con los otros dispositivos. Tales semejanzas derivan de que en los tres casos hay dos electrodos en contacto con un electrolito y que los procesos tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito, de forma que el transporte de iones y electrones se verifica por separado y simultáneamente; no obstante, los mecanismos de almacenamiento y conversión de la energía son diferentes.

Baterías

El término batería describe un conjunto de celdas electroquímicas que están conectadas entre sí para proporcionar el voltaje (V) y la capacidad (A h kg⁻¹) deseados. En esencia, cada celda consta de dos electrodos, donde se producen las reacciones químicas que intercambian electrones, y un electrolito, que permite la transferencia de iones entre los electrodos. Un conductor externo conecta ambos electrodos y transporta la corriente eléctrica al dispositivo. Suele incorporarse un separador –material poroso e inerte–, que es una barrera física entre los electrodos para evitar que se produzca un cortocircuito.

Con fines comparativos, la Figura 2 presenta esquemas de una pila y de un condensador. El electrolito es un medio conductor de iones (pero no electrónico; es un dieléctrico) y los electrodos deben ser buenos conductores de electrones (y de iones).

Las baterías son sistemas cerrados, de forma que en un mismo compartimento se produce el almacenamiento y la conversión de la energía. En cambio, las celdas de com-

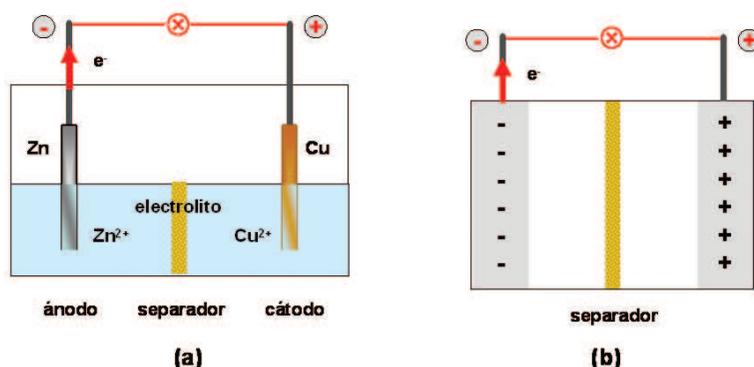


Figura 2. Esquemas: (a) de una pila; (b) de un condensador.

combustible, que se tratan más adelante, son sistemas abiertos al recibir del exterior el suministro de reactivos. Los condensadores electroquímicos, también llamados frecuentemente supercondensadores, almacenan la energía eléctrica en una doble capa eléctrica entre cada electrodo y el electrolito; la electricidad no procede de reacciones redox sino que los iones se orientan en la interfase electrodo-electrolito y se producen movimientos de electrones por el circuito externo.

La investigación actual en baterías se centra en la obtención de electrodos y electrolitos para construir con ellos los dispositivos; tanto en microbaterías como en las destinadas a dispositivos portátiles y vehículos eléctricos o híbridos. En definitiva, se trata de obtener electrodos con alta energía específica, intercambio iónico rápido de especies iónicas y larga vida, siendo para ello esenciales los aspectos de composición, estructura y morfología de los materiales.

a. Curvas de descarga

La diferencia de potencial teórica, E° , deducida de la relación termodinámica con la energía de Gibbs, es mayor que la que se obtiene en la práctica, debido a factores cinéticos del proceso y fenómenos de polarización en los electrodos. Por tanto, la curva experimental (Fig. 3) muestra inicialmente cierta caída de voltaje con respecto al correspondiente al circuito abierto, debida a la resistencia óhmica de los materiales, $I \cdot R$; una segunda meseta central, en la que el voltaje permanece casi constante, corresponde a las variaciones de concentraciones de especies activas en la interfase electrodo-electrolito según progresa la reacción; por último, hay una caída final cuando el proceso se está agotando. Al llegar a este límite debe procederse a la recarga (o a la sustitución en las baterías primarias). En un dispositivo ideal, la recarga seguiría las mismas pautas, en sentido inverso, si bien en la práctica va disminuyendo paulatinamente el voltaje obtenido conforme aumenta el número de ciclos de carga-descarga.

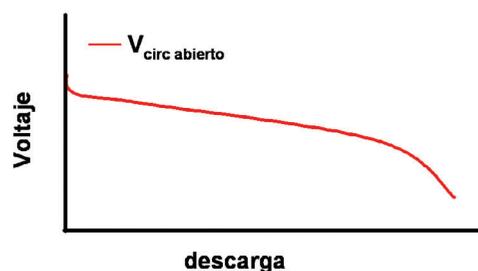


Figura 3. Curva de descarga de una batería.

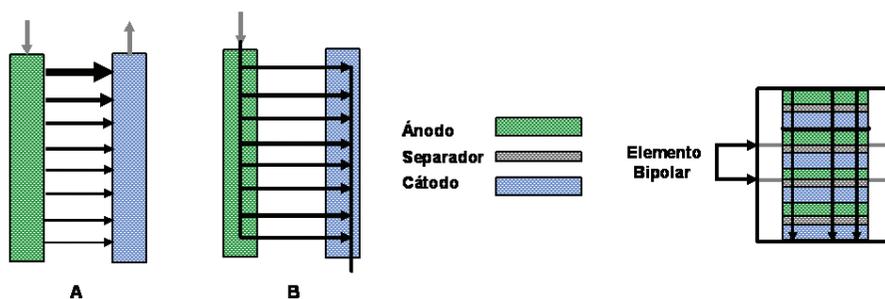


Figura 4. Distribución de la corriente (véase texto).

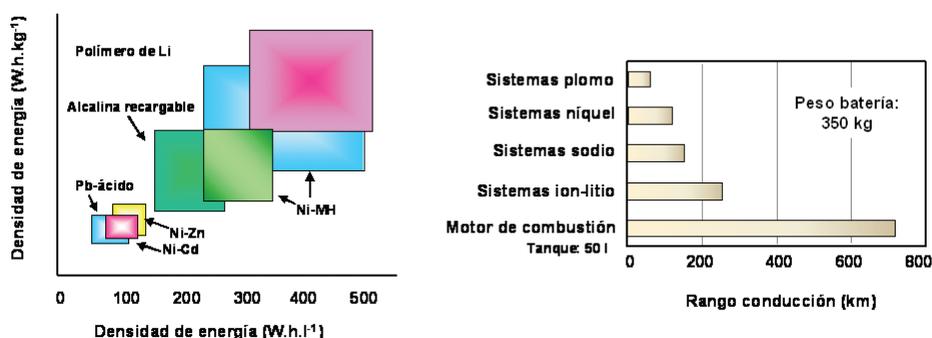


Figura 5. Capacidad de almacenamiento y prestaciones de baterías (Adaptada de ref. [6]).

b. Electrodo

Los electrodos deben poseer alta porosidad de forma que la reacción se produzca tanto en la superficie externa como en el interior de los poros; con ello, aumenta la superficie de contacto del material activo. En algunos casos, el ánodo es de metal (litio o zinc) al cual se añaden polímeros o partículas de grafito para aumentar su porosidad.

Es muy conveniente que la corriente se produzca de modo uniforme entre las superficies de ambos electrodos. Si los contactos con el circuito exterior se sitúan en el mismo lado de los electrodos, el flujo de corriente es más intenso en sus inmediaciones y va disminuyendo conforme aumenta la distancia (Fig. 4.A). Al colocar los contactos en lados opuestos de los electrodos, la resistencia es semejante en cualquier punto de la superficie de los electrodos y la corriente es uniforme (Fig. 4.B). Otra opción es incorporar una placa bipolar de forma que ésta conecta cada ánodo de una celda con el cátodo de otra contigua (Fig. 4.C).

c. Electrolitos

El electrolito es un material dieléctrico, buen conductor iónico, que separa físicamente el cátodo del ánodo y permite la difusión de iones; cada electrolito es sólo estable en ciertos intervalos de voltaje, fuera de los cuales se descompone.

Una disolución acuosa de una sal es termodinámicamente estable hasta 1,23 V, pero por razones (cinéticas) de sobrepotencial, puede soportar hasta unos 2 V. La conductividad de estas disoluciones es del orden de 1 S cm⁻¹ mientras que las de electrolitos orgánicos que se usan en las baterías de litio son mucho menores, 10⁻² a 10⁻³ S cm⁻¹. Las diferencias se deben a la mayor constante dieléctrica del agua con respecto a los disolventes orgánicos y a la mayor energía de solvatación de los iones disueltos. En cambio, los electrolitos orgánicos tienen una estabilidad mucho mayor frente al potencial, soportando unos 4,5 V. La conductividad eléctrica se define como la inversa de la resistividad y ésta se relaciona

con la resistencia eléctrica (de la ley de Ohm) como el producto de la resistencia por el área del conductor, dividido por su longitud. La resistividad es así una propiedad intrínseca de los materiales, que no depende de su geometría. La resistividad se expresa en ohmios × m y la conductividad en ohmios⁻¹ × m⁻¹; la unidad recíproca del ohmio es el Siemens (S). También se usan como unidades de la resistividad los S × cm⁻¹.

Tipos de baterías

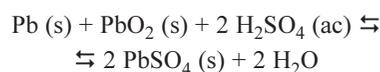
La Figura 5 representa esquemas de la capacidad de almacenamiento de las baterías más comunes (izquierda) y un gráfico comparativo (derecha) de sus prestaciones con respecto a combustibles del petróleo en los desplazamientos de un vehículo. Se evidencia así la escasa competitividad que aún poseen las baterías para el transporte, siendo más factible en un futuro inmediato el uso de vehículos híbridos. A continuación se describen algunas de las baterías mencionadas.

a. Plomo-ácido

Las baterías o acumuladores de plomo-ácido predominan en el mercado de las baterías recargables y se basan en principios ya establecidos hace 150 años. La celda puede esquematizarse:



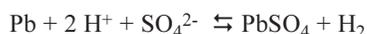
La reacción global es la siguiente, y transcurre hacia la derecha en la descarga:



En ese sentido se consume ácido sulfúrico, lo que produce una disminución de la densidad del electrolito (al ser el ácido unas dos veces más denso que el agua) y la medida de la densidad es un buen indicador del estado de carga. Los procesos anódico y catódico son:



El voltaje resultante real es de unos 2 V y al conectar en serie seis de estas celdas resulta una ddp total de 12 V. El alternador del vehículo invierte el sentido espontáneo y recarga la batería. Un proceso indeseable es la autodescarga, que implica ciertos riesgos por el desprendimiento de hidrógeno dado que, como indica su potencial, el plomo es reductor frente al hidrógeno, en medio ácido:



Este PbSO_4 precipita en el fondo y no es reutilizable. Otro inconveniente es que la densidad del electrolito aumenta a baja temperatura y ello supone una menor difusión de los iones en su seno. El resultado bien conocido es que la eficacia disminuye con la temperatura, lo que hace difícil arrancar un coche en ambientes muy fríos.

La tecnología de esta batería ha experimentado pocos cambios desde finales del siglo XIX y, en estos momentos, su uso para ser fuente de energía en vehículos eléctricos presenta el inconveniente de su elevada masa. La densidad de energía máxima es de sólo unos 35 A h kg^{-1} , si bien en la práctica es bastante menor.

b. Níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico

Las baterías de **Ni-Cd** funcionan con ánodo de Cd, cátodo de Ni(OH)_2 y disolución de KOH como electrolito, formándose Cd(OH)_2 . Durante mucho tiempo fueron las únicas empleadas en muy diversos dispositivos portátiles. Actualmente, estas baterías están siendo desplazadas en el mercado por las de níquel-hidruro metálico (**Ni-MH**), en las que el ánodo de cadmio (metal perjudicial para el medio ambiente) es sustituido por un hidruro metálico. Estas últimas muestran muy alta ciclabilidad, de unos 1000 ciclos de carga-descarga, y alta densidad de energía, del orden del doble que las de Ni-Cd. Las baterías de Ni-MH se basan en que determinados metales y aleaciones son capaces de almacenar elevadas cantidades de hidrógeno en su estructura.

Algunos metales de transición y lantánidos dan lugar a hidruros intersticiales (no estequiométricos) en los que el hidrógeno se difunde en el interior de la estructura del metal (Figura 6.a). Varios de estos metales son precisamente los que se utilizan en síntesis como catalizadores de hidrogenación en otros contextos químicos. El proceso de formación del hidruro consiste en la disociación del hidrógeno molecular en la superficie y su distribución por los intersticios de la estructura metálica; a partir de una cierta cantidad de hidrógeno incorporado, se reorganiza la propia estructura del metal. En la reacción global se libera energía, de forma que la componente endotérmica debida a la disociación del H_2 se compensa con la exotérmica de formación del hidruro. Otro aspecto muy interesante, con vistas a la obtención de baterías con electrodos de MH, es que el proceso es completamente reversible y, al calentar el hidruro, se regeneran los elementos iniciales. La cantidad de hidrógeno contenida por ejemplo en el $\text{PdH}_{0,7}$, y que podría parecer muy pequeña a primera vista, es muy superior a la que hay en el H_2 sólido o líquido, por unidad de volumen (Fig. 6.b).

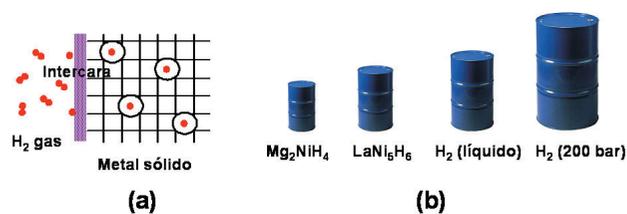


Figura 6. (a) Formación de un hidruro intersticial por difusión de hidrógeno en la estructura; (b) volúmenes comparativos de hidrógeno en Mg_2NiH_4 , LaNi_5H_6 , H_2 líquido y H_2 a 200 bar (de izquierda a derecha).

Entre las aleaciones que atraen más atención como electrodos están las de Mg_2Ni y LaNi_5 ; éstas proporcionan mayor seguridad en el almacenamiento de hidrógeno con respecto a los recipientes a alta presión. Otras alternativas buscan utilizar hidruros de elementos más ligeros (B, Li, Mg, Al, etc.) por las ventajas asociadas que ello conlleva en su almacenamiento y transporte.

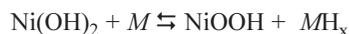
La reacción catódica en la batería de Ni-MH, que ejemplifica el comportamiento general de esta clase de dispositivos, en el sentido de carga (recibiendo electrones de una fuente externa) es:



El " H_2 " es realmente hidrógeno incorporado al metal (MH_x). Por tanto, la reacción inversa, de descarga, implica la cesión de ese hidrógeno desde el MH. La reacción complementaria es:



Y la global, representando el hidruro metálico por MH_x , es:



Estas baterías, además de sus usos para dispositivos portátiles, también son candidatas para la construcción de vehículos híbridos de gasolina-eléctricos.

c. Ion litio

Compiten con las anteriores las baterías de ion litio, con alta densidad de energía y bajo peso, y se consideran los dispositivos con mejores perspectivas de futuro. Ello se basa en que el litio es un metal muy reductor ($E^\circ = -3,04 \text{ V}$) y muy ligero ($M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$, $d = 0,53 \text{ g cm}^{-3}$), lo cual le hace muy adecuado como ánodo y con alta densidad de energía.

Las **baterías primarias** de litio usan un ánodo de este metal, protegido con una lámina permeable a los iones Li^+ . El ánodo actúa como fuente y el cátodo como sumidero de iones Li^+ , igual que sucede con los electrones; éstos circulan por el conductor para realizar un trabajo mientras que los cationes se desplazan a través del electrolito. Como cátodos se usan óxidos como LiCoO_2 , MnO_2 o PbO_2 , muy oxidantes, con aditivos (como el grafito) que mejoran su conductividad electrónica y aumentan su porosidad. Un electrolito muy usado es el LiClO_4 .

En las baterías secundarias de litio el ánodo es un material de inserción de iones Li^+ , por ejemplo en grafito, el cátodo un óxido mixto o un sulfuro, p. ej., LiCoO_2 o LiTiS_2 , y suele

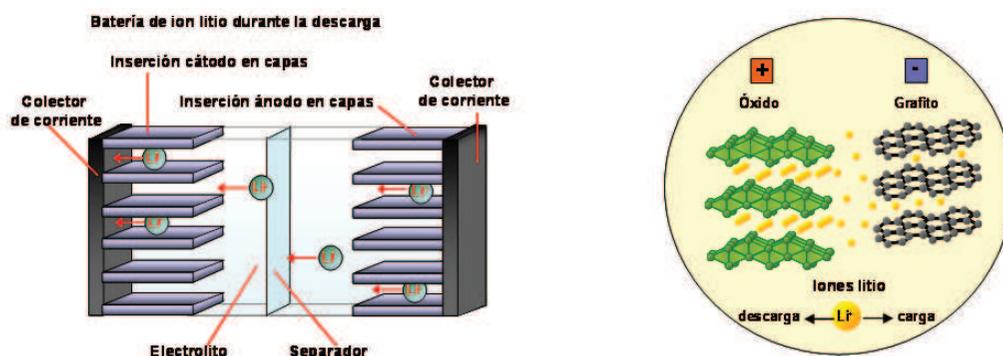


Figura 7. Esquemas de los electrodos de una batería de ion litio, basados en especies de estructura laminar que alojan iones litio. El cátodo está representado a la izquierda (Adaptada de ref. [2]).

emplearse LiPF_6 como electrolito en un disolvente orgánico. Los iones litio son los que realizan los procesos de inserción-desinserción (Figura 7).

Los materiales catódicos deben contener un elemento reducible, como es el caso de metales de transición, en una estructura cristalina abierta en la que se realice con facilidad la intercalación de los iones litio. Además, para que sea eficaz el proceso de carga, la desintercalación debe realizarse de forma reversible, sin que se altere la estructura. Las claves de la eficacia del cátodo son: a) que proporcione una alta capacidad, es decir que pueda alojar mucho litio, hasta un Li^+ por cada ion de transición de la estructura anfitriona; b) que el voltaje, con relación al ánodo, sea elevado, hasta 4 V; c) que los procesos redox sean rápidos. Cierta número de óxidos y sulfuros metálicos cumplen con estos requisitos generales; muchos de ellos son de estructura laminar, ya que es precisamente en el espaciado interlaminar donde se alojan los iones litio; otros tienen estructuras más complejas y no serán comentados aquí, aunque comparten con los anteriores los mismos principios de actuación.

Como complemento, en la Figura 8 se representan las estructuras de algunos de los materiales catódicos más comunes en estas baterías. La estructura cristalina del LiCoO_2 (Fig. 8.a) deriva del tipo NaCl, donde los aniones óxido (en rojo) forman planos compactos, perpendiculares a diagonales principales de la celdilla cúbica; los cationes $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (en gris) y Li^+ (en azul) se alternan a ambos lados de los planos aniónicos, en una distribución de tipo *sandwich* (Fig. 8.b); así se tendría el material totalmente desinsertado. El estado de oxidación formal del cobalto depende del grado de inserción de litio en la estructura, siendo $3+$ para el sistema con inserción completa, LiCoO_2 . Algo semejante sucede en sulfuros, como el TiS_2 , cuya estructura se basa igualmente en la coordinación octaédrica de los cationes de transición; la única diferencia significativa con el caso anterior es que es distinta la secuencia de los planos aniónicos (hexagonal y cúbica, respectivamente). Las baterías basadas en este electrodo de TiS_2 presentan prestaciones más favorables que las de Ni-Cd y de Ni-MH.

Por último, el material anódico más común es el basado en grafito (Fig. 8.c), constituido por planos de átomos de carbono. Todos estos materiales tienen moderada conductividad electrónica, que se aumenta con aditivos, y actúan por tanto como conductores mixtos (electrónicos y iónicos).

Las baterías recargables de ion litio son las de más amplio uso en los equipos portátiles, cuyo consumo alcanza unas

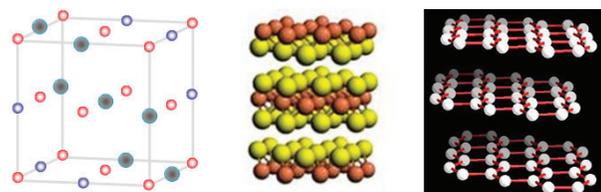
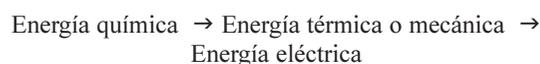


Figura 8. Estructuras de algunos materiales usados en las baterías de litio como electrodos. De izda. a dcha.: LiCoO_2 ; *sandwich*; grafito (webelements.com).

cotas ciertamente impresionantes que se estima en $2/3$ del total del mercado de baterías para dichos equipos.

Celdas de combustible

La energía almacenada en el hidrógeno y en combustibles fósiles es mucho más alta que la de las baterías (cf. Fig. 5). Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía capaz de producir energía eléctrica en continuo mediante la combinación electroquímica de un combustible, en general gaseoso, con oxígeno también gaseoso. El proceso puede esquematizarse:



Al suministrar el combustible por el compartimento anódico se producen electrones que pasan al cátodo por el circuito externo; por el compartimento catódico se inyecta continuamente O_2 , que se reduce a aniones óxido. El electrolito permite el paso de iones entre ambos electrodos y cierra el circuito. La fuerza electromotriz es el potencial electroquímico entre los electrodos. La Figura 9 representa un esquema de celdas de combustible de diferentes clases. También se usan dispositivos en los que los combustibles son el gas natural, hidrocarburos o alcoholes procedentes del tratamiento de biomasa. Siempre que haya carbono en éstos se produce CO_2 , poco conveniente por sus efectos medioambientales.

Consideremos el caso del H_2 , que es el combustible más característico. El hidrógeno es muy adecuado porque posee la relación más elevada de energía respecto a su masa; no obstante, si se almacena como gas comprimido o líquido, la masa de los contenedores reduce su densidad energética efectiva. Algo parecido, aunque en menor medida y con mayor seguridad, sucede si se almacena como "hidruro" en metales o aleaciones, según se ha comentado. La energía liberada en

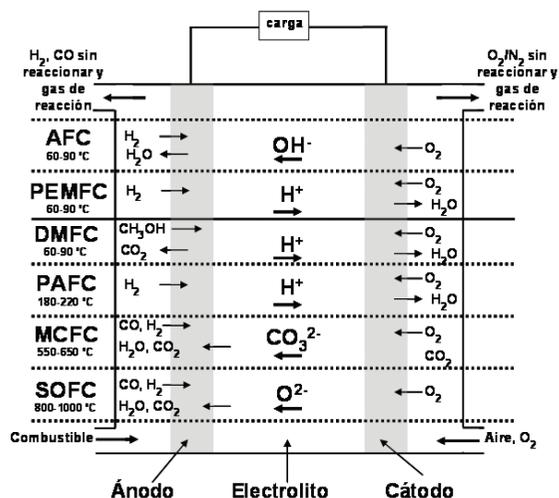
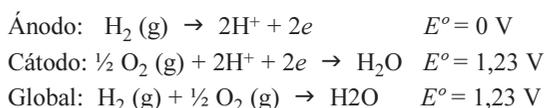


Figura 9. Esquema de diversos tipos de celdas de combustible.

la reacción entre H_2 y O_2 puede transformarse en calor (que vaporice agua y este vapor mover una turbina obteniendo así energía eléctrica) o, también, directamente en energía eléctrica. Este segundo método es mucho más eficiente que el de aprovechar el calor de la combustión ya que no se alcanzan conversiones de calor en trabajo superiores al 50% en esos procesos (se deduce del 2º principio de la termodinámica que la fracción de conversión es $[1 - T_{\text{alta}}/T_{\text{baja}}]$). Las celdas de combustible son así mecanismos alternativos a las electroquímicas tradicionales para obtener electricidad a partir de una transformación química.

Por tanto, la finalidad de la celda de combustible es extraer el máximo trabajo a partir del cambio de energía libre de una reacción en forma de electricidad, en lugar de obtener el trabajo del flujo de calor.

Las celdas de combustible con H_2 comenzaron a usarse para la exploración espacial hace unos 40 años, aunque el principio de su funcionamiento se conoce desde mediados del siglo XIX, al descubrirse la "electrólisis inversa" del agua, es decir que la recombinación de H_2 y O_2 producía una ddp entre dos electrodos:

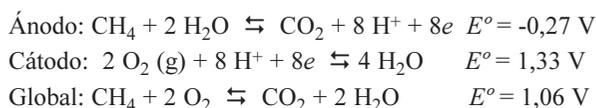


Actualmente también se emplea un electrolito alcalino, de forma que las reacciones en los electrodos son algo diferentes [$H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$; $\frac{1}{2} O_2(g) + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$], pero la reacción neta es la misma.

Otras celdas operan con electrolitos conductores protónicos. En ellas, los iones H^+ generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo donde reaccionan con los iones óxido, procedentes de la reducción del oxígeno con los electrones del circuito, formando agua. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, que evita la dilución del combustible en el ánodo. Las temperaturas de trabajo para este tipo de pilas varían entre 60-90 °C (PEMFC, DMFC, más usadas en automóviles y dispositivos portátiles), y unos 700 °C (PCFC, en instalaciones grandes). En el sector del automóvil, prototipos mixtos de H_2 líquido o gasolina (Ronn

Scorpion o BMW H2R) alcanzan velocidades superiores a 300 km/h.

Entre los combustibles alternativos se encuentra el metano, según los procesos:



La variación de energía libre del proceso neto es $\Delta G^\circ = -818 \text{ kJ/mol}$ y la de entalpía $\Delta H^\circ = -892 \text{ kJ/mol}$, con una pérdida de calor de 75 kJ/mol (eficiencia del 90%).

Las celdas más actuales (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*) utilizan metanol, procedente del tratamiento de biomasa, como combustible. El metanol se oxida directamente en el ánodo y la temperatura de trabajo está entre los 50 y 100 °C. Sus aplicaciones se centran en los vehículos de transporte y dispositivos portátiles; los períodos de funcionamiento entre cargas son muy superiores a los de las baterías. Posee inconvenientes derivados de que poseen baja densidad de corriente y que el catalizador utilizado (Pt) es caro. Las principales ventajas son que el almacenamiento del metanol no requiere de sistemas complicados, como en el caso del hidrógeno, lo que se traduce una reducción drástica de costes, y es un dispositivo de emisión casi cero de subproductos (salvando la formación de CO_2).

Igualmente prometedoras son las celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC, Solid Oxide Fuel Cells*) cuya tecnología ha despertado entusiasmo desde los proyectos Géminis y Apollo de la NASA. Su producción en 2009 se evalúa en unos 200 millones de dólares. Estas celdas de combustible se basan en un electrolito sólido conductor de aniones óxido. El electrolito más popular es el ZrO_2 estabilizado por calcio u otros cationes; la composición es $Zr_{1-x}Ca_xO_2$. Se "estabiliza" una red de tipo CaF_2 a temperatura ambiente en la que se crean vacantes aniónicas como consecuencia de que los iones Ca^{2+} ocupan posiciones estructurales de la fluorita y la diferencia de estados de oxidación entre Zr^{4+} y Ca^{2+} crea un número equivalente de vacantes aniónicas a los cationes sustituidos, x . La Figura 10 representa esquemas de la celda (izquierda) y la celdilla unidad, con un posible camino de difusión de aniones óxido a través de las vacantes.

El principal objetivo de las *SOFC* es trabajar a temperaturas moderadamente altas (500-700 °C) y con bajas pérdidas por resistencia. Los materiales deben cumplir requisitos de alta conductividad eléctrica, estabilidad química y mínima reactividad entre los componentes. Hasta ahora, la *YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)* y las manganitas o ferritas de lantano son los materiales más ampliamente usados como electrolito y cátodos, respectivamente. Las celdas se acoplan en serie, superponiendo cátodos a ánodos y separadas mediante capas bipolares, permeables a la difusión de los gases.

Una limitación notable de las celdas de combustible es que la velocidad de las reacciones en los electrodos es baja, y por ello también la corriente generada. Entre sus ventajas está que no se necesitan combustibles de alta pureza e incluso se pueden emplear mezclas (véase la Fig. 9). Las *SOFC* se aplican sobre todo en generar electricidad en plantas de varios cientos de kW y se están implantando en vehículos desde 2001, como unidades auxiliares de energía (APU).

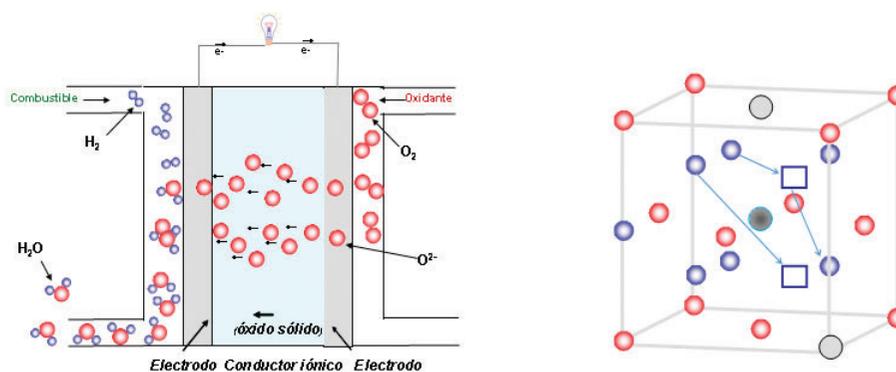


Figura 10. Esquemas de: (a) una SOFC; (b) electrolito $Zr_xCa_{1-x}O_2$ con dos cationes Zr^{4+} (rojos) sustituidos por Ca^{2+} (grises), creando dos vacantes aniónicas (□) y movimiento de aniones a través de vacantes (flechas).

Por último, citaremos las denominadas celdas de combustible regenerativas (RFC), que son capaces de separar el agua en sus elementos por medio de un electrolizador que funciona con energía solar. Los productos se utilizan después como combustibles y oxidantes de una celda de combustible que proporciona electricidad, calor y agua. El agua se vuelve a recircular hacia el electrolizador y así continúa el proceso regenerativo (de ahí su peculiar nombre). Su principal ventaja es que no precisa de una instalación específica para el manejo del hidrógeno.

Conclusiones

La Figura 11 resume el propósito del presente trabajo: presentar y aplicar cierto número de conceptos –termodinámicos, cinéticos, estructurales, reactividad, y en definitiva, químicos– que están implicados en la interpretación de fenómenos tan importantes y útiles en la sociedad actual, como son los relacionados con el almacenamiento y aprovechamiento de la energía. La propia esencia de la química, que trata no sólo de fenómenos e interpretaciones sino también de aplicaciones prácticas, orienta la investigación actual en este campo.



Figura 11. Relación entre la química y la energía.

Si bien es cierto que, con frecuencia, pasan muchos años –y, como se ha esbozado en algún caso, incluso un siglo o más– hasta que se obtienen dispositivos que transforman fenómenos en tecnología, es evidente el interés de seguir estudiando procesos básicos que fundamentan dicha tecnología. La docencia, pues, cumple un papel primordial en este desarrollo: incentivar el interés de los estudiantes por el conocimiento de las bases conceptuales de la química, que deben complementarse con el conocimiento –al nivel que sea adecuado en cada etapa del proceso formativo– mostrándoles algunas de las aplicaciones que derivan y que influyen en su actividad cotidiana.

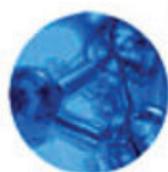
Dedicatoria y agradecimiento

A la memoria del Prof. D. Salvador Senent, de quien tanto aprendimos quienes tuvimos la fortuna de compartir su entrañable amistad.

Agradecemos a la UCM la concesión del PIE-28 (2009).

Bibliografía

- [1] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, **2008**, *451*, 652–657.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, *414*, 359–367.
- [3] B. C. H. Steele, A. Heinzel, *Nature*, **2001**, *414*, 345–352.
- [4] L. Schlapbach, *Nature*, **2009**, *460*, 809–811.
- [5] M. R. Palacín, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2565–75
- [6] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. White, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4463–4492.
- [7] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4245–4270.



Challenges in Physical Chemistry
and Nanoscience (ISACS2)
13-16 July 2010 • Budapest, Hungary

"El Babor". Análisis de su evolución histórica

Manuel Fernández González y José Manuel Selas Pérez

Resumen: El presente artículo estudia un libro que ha formado a generaciones de químicos, particularmente en España donde estuvo vigente más de cincuenta años. "El Babor" apareció en 1935 y pasó por ocho ediciones. A lo largo de su dilatada historia experimentó una evolución profunda, a la que el profesor Ibarz contribuyó decisivamente. La obra pasó de ser un libro de texto típico a un libro de consulta, no menos valioso. En su etapa final se mantuvo sin perder sustancialmente las altas cotas de difusión alcanzadas.

Palabras clave: Historia de la química, enseñanza de la química, análisis de libros de texto, Joseph Babor, José Ibarz.

Abstract: This article analyzes a book studied by generations of chemistry students and chemists, particularly in Spain, where it was used for more than fifty years. "El Babor" appeared in 1935 and went through eight editions. Throughout its long history, the book underwent significant changes to which Professor Ibarz contributed decisively. During this time the book evolved from a conventional textbook to a valuable reference book. Even in its final phase, it was still very popular, and was widely used throughout the Spanish-speaking world.

Keywords: History of chemistry, chemistry education, textbook analysis, Joseph Babor, José Ibarz.

Introducción

El libro de texto ha sido valorado de forma diversa en los últimos tiempos. En muchas ocasiones la sola palabra provoca sentimientos encontrados.^[1] Concretamente en el campo educativo, la irrupción de los movimientos de enseñanza renovada trajo consigo una crítica acentuada al libro de texto al que pretendió reducir su protagonismo, cuando no, sacarlo de las aulas. Mientras esto ocurría, y por motivos diferentes, en la enseñanza superior era visto con recelo y considerado como "poco universitario" frente a los apuntes de clase. En todo caso, las críticas iban dirigidas especialmente a los enfoques didácticos que propiciaba. Lejos habían quedado los tiempos (siglo XIX y anteriores) en que, por el mero hecho de recoger y dar cuerpo a una información científica naciente y dispersa, se concedía al manual un valor inapreciable.

La influencia del libro de texto en la mejora de las condiciones de enseñanza de una disciplina es indudable y esta influencia se ejerce directamente sobre los protagonistas del hecho educativo. Para el estudiante constituye un recurso inestimable que facilita el estudio y el aprendizaje. Para el profesor es una fuente de información valiosa y una guía que orienta su enseñanza.

Desde una perspectiva histórica pueden señalarse libros que han marcado una época y contribuido notablemente al desarrollo de su disciplina. Un ejemplo paradigmático es el *Traité élémentaire de Physique* de Ganot, que, edición tras edición, ocupó la segunda mitad del siglo XIX y se extendió hasta bien avanzado el siglo XX.^[2] Supo combinar los conocimientos académicos, tecnológicos y cotidianos, apoyarse en una

iconografía modélica, e incorporar elementos didácticos hoy día muy usuales (como la resolución de problemas).

No es de extrañar que la historia de la ciencia junto a la didáctica de la ciencia comiencen a prestar una atención creciente al libro de texto histórico.^[3] Aunque las razones son diversas, vamos a señalar dos fundamentalmente. Bajo el punto de vista histórico, muestra el estado de la ciencia en una determinada época y su evolución temporal; bajo el punto de vista didáctico, el contraste con lo actual borra la idea de "solución única" y hace ver lo sugerentes que pueden ser algunas propuestas del pasado.

En el presente artículo abordamos el estudio de un libro muy significativo, que ha formado a generaciones y generaciones de químicos, y que en España jugó un papel especialmente destacado, pues surgió en tiempos difíciles y se mantuvo en primera fila durante nada menos que 50 años. Estamos hablando del que fue conocido popularmente como "el Babor".

Los orígenes norteamericanos

Nuestro conocido libro tiene sus orígenes en los Estados Unidos y aparece en una fecha mucho más temprana de lo que habitualmente se piensa: 1929. Es obligado entonces comenzar prestando una atención particular a este texto y a otros del profesor Babor que, traducidos al español, constituyeron la base de las ediciones aparecidas en nuestro país (Tabla 1).

General Chemistry

En 1929 la editorial Crowell Co. publica la obra titulada *General Chemistry. A Text-book for College Students*.¹ Su autor, Joseph A. Babor, es un joven profesor del City College de New York que en aquel momento cuenta 34 años. Este libro va a ser el primero de la serie de textos del profesor Babor.

Un aspecto fundamental, responsable de la buena acogida que tendrá el libro, reside en la introducción de la estructura atómica al principio del programa, y su uso en la explicación teórica de las propiedades de los elementos y procesos quími-



M. Fernández



J. M. Selas

Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales.
Fac. de Ciencias de la Educación. Universidad de Granada.
Campus de Cartuja. 18071 Granada

C-e: mfgfaber@ugr.es

Recibido: 22/09/2009. Aceptado: 05/11/2009.

¹A veces se cita como *General College Chemistry* porque se considera la primera edición de los libros que aparecieron con tal título.

Tabla 1. Libros de Babor que sirvieron de base a ediciones españolas (todos editados por Crowell Co., New York).

Título	Año	Ed.	Autor/es	Pags.	Caps.
General Chemistry	1929	1ª	Babor	586	42
General College Chemistry	1940	2ª	Babor y Lehrman	659	43
Laboratory Manual for General College Chemistry	1940	2ª	Babor y Lehrman	292	
Basic College Chemistry	1946	1ª	Babor	701	42
Basic College Chemistry	1953	2ª	Babor	766	43

cos. Así lo señala el autor en el prólogo (p. V) y así se manifiestan los comentaristas de la época:

"La inclusión de conceptos sobre la estructura atómica en la discusión de la actividad de los elementos y de la oxidación-reducción es una mejora considerable sobre el tipo de libro de texto tradicional".^[4]

En 1940, con el título de *General College Chemistry*, se publica la segunda edición. A ella se incorpora como coautor Alexander Lehrman, compañero en el City College y colaborador de Babor en textos anteriores. Los autores se reafirman en las características ya marcadas en la obra original y, manteniendo el plan general, reorganizan el libro por completo, apareciendo nuevos capítulos y alterando mínimamente el orden primitivo. Del éxito editorial que tuvo da cuenta el hecho de que se hicieron de ella 14 reimpressiones.

Todavía en 1951 aparece la tercera y última edición, que no varía mucho con relación a la segunda, excepto la inclusión de un capítulo sobre química nuclear y ciertos cambios de puesta al día de algunos temas, particularmente, el de estructura atómica.

Basic College Chemistry

Otro libro fundamental que debemos comentar, por la parte que nos afecta, es el *Basic College Chemistry*, que se publica en 1946. Babor, que figura como único autor, indica en el prólogo que no desea un curso crecido en contenidos que por tal motivo sea difícil de organizar.

"Durante muchos años ha luchado el autor de este libro con tal problema, lo mismo que otros muchos profesores, para llegar finalmente a la conclusión de que el único modo de resolverlo es usar una tabla periódica larga e introducir y aplicar constantemente los conceptos modernos de la estructura atómica" (tomado de la cuarta edición española, p.V).

La trama del libro va a estar regida, pues, por dos ideas principales: la estructura atómica, como soporte explicativo, y la "nueva tabla periódica", como soporte organizativo. De hecho, Babor comenzará a utilizar en el *Basic College Chemistry* una tabla periódica larga que mantendrá en lo sucesivo.

Además de las dos ideas antes citadas, otra constante mantenida desde el año 1929 es el plan de la obra. A grandes rasgos, muestra siempre 42 ó 43 capítulos, distribuidos de manera idéntica, esto es: a) alguno de introducción (normalmente 2); b) menos de la mitad dedicados a la química teórica, entre los que van intercalados 3 de descriptiva (hidrógeno, oxígeno

y agua); c) casi la cuarta parte de descriptiva de no metales, incluido uno de oxidación-reducción; d) una cuarta parte de descriptiva de metales, con un capítulo de electroquímica y otro de metalurgia; e) una parte muy reducida (2 ó 3 capítulos) de química orgánica descriptiva.

Tras varias reimpressiones de la primera edición del *Basic College Chemistry*, en 1953 se edita la segunda, que apenas se diferencia de la anterior, sólo en que es algo más extensa y puesta al día. El autor insiste en su preocupación de lograr un equilibrio entre la enseñanza de los principios y la química descriptiva, explicando el porqué y el cómo.

Notas relevantes del libro inicial

¿Qué rasgos mostraba en 1929 el *General Chemistry* que lo hacían un manual destacable y promovieron su adaptación en nuestro país? Algún estudio comparativo con otros manuales señala como singular la extensión dedicada a la estructura atómica y molecular y su uso continuado en la justificación de propiedades y fenómenos químicos.^[5]

En el prólogo de la segunda edición de 1940, Babor y Lehrman confirman esta idea:

"Cuando se publicó la primera edición de este libro, hace más de diez años, se apartaba considerablemente de los demás textos, por la amplísima aplicación de las ideas existentes sobre la estructura atómica, a la explicación de las propiedades, físicas y químicas, de los elementos. El uso de esta obra por muchos miles de estudiantes nos ha demostrado ahora la conveniencia de este método [...]" (tomado de la tercera edición española, p. V).

Visto desde el contexto español de la época, Masriera, traductor de la primera edición española, apunta en el mismo sentido:

"Esto ha inducido al Prof. Babor a introducir estos conceptos electrónicos como base, ya en la enseñanza elemental de la Química, y sacando hasta sus últimas consecuencias, lograr reducir a un mínimo la parte empírica [...a lo] que no nos tiene acostumbrados la mayor parte de los textos que nos son familiares" (pp. VIII-IX).

Se señala pues como mérito principal de la obra la introducción de la teoría electrónica a un nivel básico y su extendido uso en la explicación de las propiedades de los elementos y de procesos químicos fundamentales como la oxidación-reducción. Esta innovación permite un tratamiento explicativo donde antes sólo había podido desarrollarse una exposi-

ción descriptiva, lo que representa un paso importante hacia el abandono de la tradición del aprendizaje memorístico de la química.

La introducción de la teoría electrónica tiene otra consecuencia muy significativa. En esa época existen dos corrientes de opinión enfrentadas acerca de lo que debe ser un curso de Química General. La de aquellos que lo conciben todavía como una exposición de química descriptiva ("*la parte empírica*") y la de aquellos que creen que debe concedérsele más importancia a los contenidos teóricos ("*los principios*"). Los primeros contemplan con desconfianza cualquier exceso de teoría que vaya en detrimento de la descriptiva. Para ellos, el *General Chemistry* estaría en este caso, y así se trasluce en alguna reseña:

"[...] suministra un material satisfactorio para ser usado en cursos en que se considera deseable desarrollar la materia más a partir de consideraciones teóricas que desde un punto de vista experimental [...]".^[4]

En términos químicos diríamos que el equilibrio mantenido entre química descriptiva y química teórica, que tradicionalmente se encontraba desplazado casi totalmente hacia la primera, comienza a evolucionar en sentido contrario. En los años venideros esta tendencia ganará fuerza,^[6] pero en ese momento un libro con presencia teórica de cierta consideración se ve aún como innovador.

Por otra parte, como la estructura electrónica de los átomos aparece estrechamente ligada a la tabla periódica, surge el problema de darle una nueva configuración que destaque este hecho. En esos años se entabla una interesante polémica acerca de la presentación que debe darse a la tabla periódica. Hay casi unanimidad en que sea la configuración electrónica de los elementos quien guíe la disposición, lo que implica el abandono de la tabla periódica corta de dobles columnas, inspirada en Mendeléiev. Pero hay dos opciones a seguir, según se interrumpa o no el orden que marca el número atómico.^[7] La primera será la que termine imponiéndose (lantánidos y actínidos se sacan de la secuencia principal). Babor, por el contrario, cree posible la segunda opción^[8] y, en consecuencia, a partir del *Basic College Chemistry* (cuarta edición española, 1949) comienza a utilizar una tabla larga, diseñada según esta idea. Sin embargo, más tarde (sexta edición española) termina adoptando el modelo actual de tabla larga (primera opción), más compacto.

Las ediciones españolas

Una vez visto lo esencial de la obra de Babor, vamos a centrarnos en la aparición y desarrollo del libro en nuestro país.

En general, la evolución de un libro de larga trayectoria pasa por ampliaciones y revisiones de actualización, que modifican la obra original y contienen su declive, provocando a veces desequilibrios en la misma. Dentro de este contexto "el Babor" presenta aspectos particulares. Así, su evolución a lo largo de las ocho ediciones no se produce de modo lineal. Por el contrario, lo mismo en unos casos se suceden ediciones idénticas a las anteriores, que, en otros, surgen discontinuidades bruscas entre ellas.

²Por esto cuando hablamos de "el Babor" más que utilizar el nombre con que era conocido, hacemos referencia a su significado colectivo, aludiendo a la trayectoria global de la obra en español.

Así, podemos encasillar las ediciones en cuatro grupos bien diferenciados. Los cambios que marcan estas diferencias son de autores, de libro-base y de aportes recibidos. Estos grupos están constituidos por: a) primera y segunda ediciones; b) tercera edición; c) cuarta y quinta ediciones; d) sexta, séptima y octava ediciones².

Las ediciones españolas y sus características se han resumido en la Tabla 2. Pasamos ahora a comentar cada una de las etapas señaladas.

Tabla 2. Ediciones españolas de "el Babor" (todas editadas por Marín, Barcelona).

Ed.	Año	Autor/es	Título	Pags.	Caps.
1ª	1935	Babor	Química General	620	42
2ª	1941				
3ª	1944	Babor y Lehrman	Química General	680	43
4ª	1949	Babor e Ibarz	Química General Moderna	902	56
5ª	1956				
6ª	1958	Babor e Ibarz	Química General Moderna. Una introducción...	1144	57
7ª	1962				
8ª	1974				

Primera y segunda ediciones: Babor

Tras haberse publicado en Norteamérica el *General Chemistry*, la editorial Marín encarga a Miguel Masriera, profesor de Físicoquímica de la Universidad de Barcelona, la traducción de la obra. Así aparece en 1935 la primera edición en español con el título de *Química General*.

El traductor, en las páginas iniciales, transmite la impresión innovadora que le causa el texto con respecto a la enseñanza de la química que se imparte en nuestro país. Señala que el aspecto más interesante es la introducción de la estructura atómica, hasta entonces reservada a obras especializadas, como soporte teórico de las propiedades y reacciones de las sustancias químicas.

Pasan varios años y tras el paréntesis de la Guerra Civil se publica en 1941 la segunda edición, totalmente idéntica a la primera, con los mismos capítulos e igual número de páginas. La única novedad es que aparece como encargado de la edición y supervisor el Dr. José Ibarz, entonces profesor de Electroquímica de la Universidad de Barcelona. En esta segunda edición, por la premura de tiempo, Ibarz sólo puede acometer una revisión de las incorrecciones aparecidas en la anterior, descartando la posibilidad de traducir la segunda edición americana, ya publicada.

Tercera edición: Babor y Lehrman

Esto termina ocurriendo en la tercera edición española, que se publica en 1944. Babor, como se ha dicho, comparte autoría con Lehrman, e Ibarz figura como traductor. El texto en español presenta las innovaciones ya señaladas en la edición americana de 1940. Ibarz subraya en el prólogo del traductor "*la orientación moderna y casi atrevida iniciada por Babor*", así como "*la difícil sencillez con que están escritos [algunos*

capítulos], al exponer en pocas páginas, pero en forma clara y concreta, materias muy complejas" (p. VII). Declara compartir el criterio de Babor y Lehrman de que "un primer curso de química ha de tener casi únicamente un sentido general formativo" (p. VIII), por lo que la parte descriptiva no ha de estar recargada.

Su labor de adaptación comienza a hacerse patente. Incluye como apéndice la teoría de Bohr, incorpora numerosas notas al texto ("N. del T.") y añade información referente a España. En los años que siguen Ibarz irá tomando responsabilidades crecientes hasta llegar a convertirse *de facto* en el primer autor del libro.

Cuarta y quinta ediciones: Babor e Ibarz

En 1949 con la aparición de la cuarta edición se producen acontecimientos importantes que suponen un punto de inflexión en la evolución del libro. El nuevo título adoptado: *Química General Moderna*, anuncia cambios. En primer lugar, el libro de base es ahora el *Basic College Chemistry*, y, en segundo lugar, Ibarz une su nombre a Babor como coautor, con el beneplácito de éste (Figura 1). Es justo que así sea porque ha sido el artífice de una notable aportación a la parte de orgánica de la obra, que amplía a medicina, farmacia y biología el ámbito de estudios universitarios que puede cubrir.

De este modo, la primera parte del libro es la general e inorgánica de Babor, traducida sin alteración pero ampliada por Ibarz (que señala lo añadido en letra pequeña). A esta parte sigue la química orgánica, que escribe enteramente Ibarz, haciéndola pasar de los 3 capítulos originales a 17. La quinta edición, que aparece en 1956, es prácticamente igual a la cuarta.

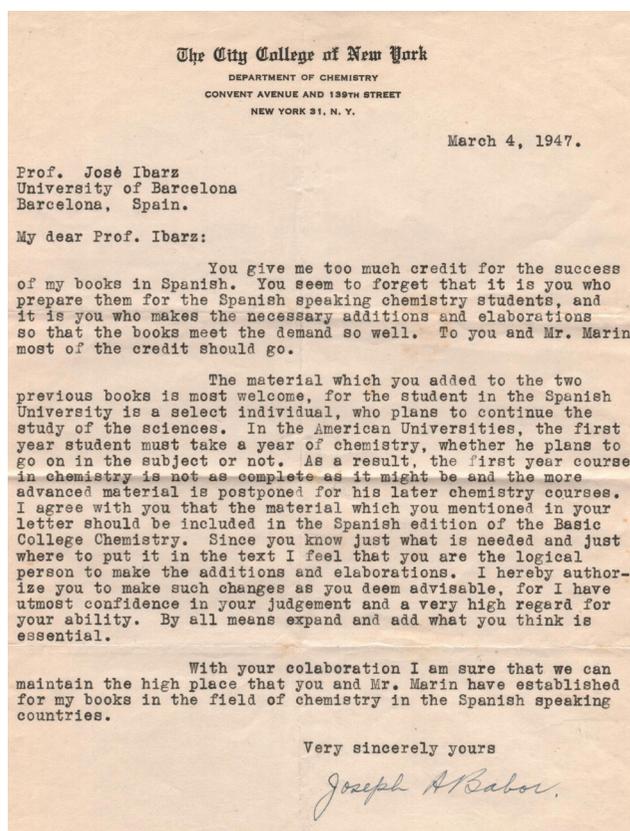


Figura 1. Carta de Babor a Ibarz del 4 de marzo de 1947 (Por cortesía de la familia del profesor Ibarz).

Sexta, séptima y octava ediciones: Ibarz (y Babor)

Estas tres ediciones, totalmente idénticas, son las últimas. La sexta se publica en 1958, cuando Babor acaba de jubilarse. El hecho más destacable es que Ibarz asume la principal responsabilidad de la obra y como consecuencia se produce, respecto a la edición anterior, la discontinuidad más importante de las registradas. Ibarz figura ya como autor de la parte teórica general, que es la novedad más llamativa del texto, y de la parte de orgánica, ampliada con un capítulo más. La contribución de Babor, tomada del *Basic College Chemistry* segunda edición, queda reducida a la parte de química inorgánica, excepto algún capítulo que redacta también Ibarz.

No es de extrañar que, aportación tras aportación, el libro termina acumulando casi el doble de páginas con las que empezó. A este respecto es significativo el subtítulo añadido: *Una introducción a la Química física y a la Química descriptiva superior (Inorgánica, Orgánica y Bioquímica)*.

Cuando se imprime la octava edición (1974) ya ha fallecido uno de los autores (Ibarz † 1972)³ y el otro nos va a dejar poco más tarde (Babor † 1976), pero el libro sigue teniendo éxito editorial y las reimpressiones se suceden sin descanso hasta llegar a la última, que sale en 1985. Han pasado, pues, 50 años tras la aparición de la primera edición del texto en nuestro país.

El cambio de orientación

Es bien conocida la tendencia de los libros de texto de larga vida a acumular contenidos a medida que transcurren las ediciones, lo que va provocando un aumento continuado de volumen.^[9] Hay que decir que "el Babor" no escapa a la norma, pues termina casi con el doble número de páginas con las que empezó (Tabla 2). De 620 páginas pasa a 1.144⁴. El incremento se produce particularmente en dos ocasiones: en la cuarta edición se pasa de 680 a 902 páginas, a causa sobre todo de la ampliación de la parte de orgánica; y en la sexta edición se pasa de 902 a 1.144 páginas, debido principalmente a la ampliación de la parte general. Ambas se hacen por iniciativa de Ibarz, que es quien se encarga de estas modificaciones.

¿Cuál es el motivo de estos incrementos? En el caso de la cuarta edición la razón aducida es que en el contexto español el libro "*quedaba incompleto en cuanto se intentaba extenderlo a la formación general química de otros profesionales y técnicos para los que esta disciplina era tan solo complementaria de su propia especialización*" (Ibarz, p. IX).

El objetivo estaba centrado en la exigua representación de la química orgánica, lo que, por otra parte, no era raro en libros de tendencia innovadora volcados hacia "*los principios*". Ibarz extiende entonces los 3 capítulos iniciales a 17.

"Si en el aspecto general e inorgánico podía complementarse el texto americano con algunas notas intercaladas, no podía ser esto suficiente en cuanto a la parte orgánica, reducida a la simple enumeración de los distintos tipos de compuestos y a unas breves consideraciones sobre alimentos." (p. IX).

³Aunque quizás por razones editoriales, el prólogo de la octava edición aparece firmado por Ibarz.

⁴Para ser precisos habría de tenerse en cuenta la diferencia de formato. En la primera edición caben unas 400 palabras/pág.; en la octava, unas 500. Por tanto, si el formato de la octava hubiera sido igual al de la primera, el salto sería aún más pronunciado: de 620 págs. (primera edición) a 1.430 págs. (octava edición).

En cuanto a la sexta edición, las razones de la ampliación son diferentes.

"Esta nueva edición desarrolla en forma ambiciosa un amplio programa de *Química general*, imaginado teóricamente posible, con una descriptiva inorgánica y orgánica suficientemente extensas para encontrar en ellas no sólo la aplicación de los fundamentos teóricos, sino cualquier información precisada en estos campos." (Ibarz, p. IV).

Y justifica el notable incremento de la parte teórica inicial, señalando que al redactar la edición se ha tenido en cuenta "el deseo de llenar la laguna que existe entre la mayoría de obras de *Química general* y las de *Química física* [...]" (p. IV).

Esto ya responde a otras motivaciones. En el fondo lo que aquí se está dibujando es una concepción diferente de manual de Química General. El resultado es una obra que por suministrar información lo suficientemente extensa en todos los campos de la química, pueda considerarse al mismo tiempo "una introducción a la *Química física*, tal como corresponde al concepto de la *Química general*.", "un curso medio de *Química inorgánica* y una introducción a los estudios superiores de esta disciplina", "un curso medio de *Química orgánica*", e igualmente "un curso de *Introducción a la Bioquímica*" (p. VI). Bien puede comprenderse entonces el subtítulo añadido: "*Una introducción a la Química física y a la Química descriptiva superior (Inorgánica, Orgánica y Bioquímica)*".

Pero esta nueva concepción, al incrementar los contenidos de manera tan pronunciada, arrastra cambios profundos de identidad. ¿Se puede considerar libro de texto una obra con tal exceso de contenidos? Ibarz es consciente de esta disyuntiva. Ya en la cuarta edición, con la parte de orgánica ampliada, había comentado:

"Todo esto da lugar a una obra quizás muy extensa pero completa; [que] evidentemente no puede ser desarrollada en un solo año académico [...]" (p. XI).

En la sexta edición cuando tiene lugar la segunda y magna ampliación, da una respuesta más detallada al interrogante:

"No es esta obra, evidentemente, un libro de texto de *Química general*, al uso corriente, pues su objetivo es mucho más elevado, pero cualquier profesor ha de encontrar necesariamente en ella un cauce normal y adecuado a su programa, cualquiera que sea la orientación y contenido que quiera dar al mismo [...]" (p. IV).

Y más adelante apostilla:

"La extensión de las materias tratadas en la obra puede parecer excesiva [...] Esta objeción se resuelve al indicar, como hemos dicho antes, que nuestra obra no es un libro de texto corriente y, por tanto, no obliga su contenido a su total explicación" (p. VII).

Aquí están claras dos cosas: 1) El último "Babor" (sexta, séptima y octava ediciones) no es ya un libro de texto (al menos "al uso corriente"); 2) Esto quiere decir que su total enseñanza no es obligatoria.

Han quedado lejos los primeros tiempos del manual, en que se definía como libro de texto (subtítulo de la primera edición: *A Text-book for College Students*) y como tal trataba de adaptarse al alumno, cuidando la selección de contenidos y el nivel

de estos para facilitar un aprendizaje más asequible. Babor lo manifestaba muy claramente: "[...] este texto no pretende ser un libro de consulta, sino un texto de enseñanza que atraiga al estudiante" (primera edición, p. VI).

El autor era consciente de los problemas, hoy día bien estudiados,^[10] que se presentan en las sucesivas ediciones por la tendencia a incorporar mucha materia y eliminar poca de la antigua: "Con objeto de mantener las explicaciones al día, existe una marcada y natural tendencia en agregar más y más cuestiones al material ya conocido; y como las horas de clase no aumentan proporcionalmente en el año académico, el resultado es casi siempre un curso muy recargado y mal distribuido" (Babor, cuarta edición, p.V). Lo cierto es que Babor había cuidado en sus obras mantener 42 o 43 capítulos, aunque a veces a costa de aumentar alguno en extensión.

Así pues, podemos decir que "el Babor", que inicialmente reúne las características de un libro de texto que marca el programa a seguir por el profesor y los contenidos a aprender por el alumno, evoluciona a lo largo de las ediciones hasta llegar a convertirse en un auténtico libro de consulta...con utilidad de libro de texto. Ahora, para utilizarse como tal necesita la mediación del profesor, que ha de seleccionar los contenidos y diseñar así un programa a medida, lo que no siempre resulta fácil.

¿Qué acogida se dispensa a esta última versión de la obra? Un éxito que se sale de lo común. En España no falta de las listas de textos recomendados a los alumnos de ciencias y otras carreras; mientras, en Hispanoamérica se interesan por él universidades de diversos países. Pero, sobre todo, es un manual muy apreciado por profesionales y alumnos avanzados de química que pueden encontrar de forma fácil y rápida cualquier información, incluida la histórica⁵, gracias a una exposición muy estructurada y, en especial, a un detalladísimo índice alfabético de materias que ocupa nada menos que 28 páginas y que da acogida a más de 3.300 términos (¡sin erratas!).

La etapa final

¿Por qué termina desapareciendo "el Babor" a mediados de los años 80? La realidad, como tantas veces, es compleja, y para dar una respuesta fundamentada debe analizarse más en profundidad la situación de la obra en aquellos años.

Poco antes de agotarse la séptima edición fallece Ibarz, que ha sido el artífice de todas las reformas y ampliaciones desde la cuarta edición, con lo cual la obra queda estancada. El momento es delicado porque ya en los años 1970 se evidencia la necesidad de poner al día algunos contenidos esenciales (por ejemplo, enlace, mecanismos de reacción, ácidos nucleicos), lo que se hace más acuciante en la década siguiente. Más urgente es corregir el predominio acentuado de lo descriptivo frente a lo explicativo que muestra la química de los elementos y sus

⁵Desde sus comienzos "el Babor" no ha dejado de prestar atención a la historia de la química. Aparte de las alusiones habituales en las secciones sobre modelos atómicos y tabla periódica, en descriptiva aparece un apartado de historia para cada elemento. Pero en la sexta edición se produce una auténtica eclosión de información histórica. Si bien es cierto que en su mayor parte se trata de notas biográficas a pie de página, el número de éstas y la información que arrastran constituye un complemento de gran interés, en el cual se volcó el profesor Ibarz. En las últimas ediciones (sexta, séptima y octava) la obra comienza, además, con un primer capítulo ("Introducción histórica") dedicado enteramente a la evolución de la química desde la antigüedad.

compuestos (34 capítulos de los 57 totales). La estructuración de esta parte, aunque útil para consultas, ha quedado anticuada bajo el punto de vista didáctico (se mantiene el patrón de: "estado natural", "obtención", "propiedades físicas", etc.). Tampoco debe olvidarse que, a pesar de ser tiempos en que los elementos icónicos invaden los manuales, "el Babor" sigue arrastrando carencias en este ámbito: las 1.144 páginas contienen sólo 202 figuras, lo que sale a una figura por cada 5,7 páginas (compárese incluso con la primera edición donde había una figura por cada 3,7 páginas).

¿Podría ser entonces la pérdida del dinamismo, que caracterizó a la obra, la causa principal de su desaparición? ¿Podría ser, por el contrario, el cambio de orientación, de libro de texto a libro de consulta? Si nos dejamos llevar por una primera impresión, podríamos responder afirmativamente a cada una de estas preguntas, pero los datos disponibles niegan estas suposiciones. Las causas reales serían más bien internas a la propia editorial⁶.

Vamos a justificar el rechazo a los dos interrogantes anteriores. La vida de un libro que transcurre durante un periodo prolongado de tiempo, tiene un cénit en el que está en su máximo apogeo y, a continuación, disminuye su difusión hasta que se extingue. No es en absoluto el caso de "el Babor" que termina su existencia en pleno auge, lo cual constituye un caso fuera de lo común.

Los datos son claros al respecto. El último periodo, a partir de la sexta edición, conoce su época de expansión más fuerte. Adquiere una amplia difusión por toda Hispanoamérica y las reimpresiones⁷ se suceden a buen ritmo. Así, de la sexta edición (1958) se hacen tres reimpresiones: 1959, 1960 y 1962. En la séptima edición (1962) el libro alcanza su máxima expansión, con seis reimpresiones contabilizadas: 1963, 1964, 1965, 1968, 1970 y 1973. Por último, en la octava edición (1974), aunque el ritmo de edición ha decaído algo, continúa todavía con buena marcha⁸ como prueban las reimpresiones de 1975, 1977, 1979, 1983 y 1985 (ésta la última que, a nuestro conocimiento, se llevó a cabo).

Las cifras del número de reimpresiones, desorbitadas para un libro que está en el último tramo de su existencia, podrían apoyar la hipótesis de que el cambio de orientación, de libro de texto a libro de consulta, no sólo no contribuyó a la desaparición de la obra sino todo lo contrario: la reactivó y la hizo pasar por momentos de esplendor antes de desaparecer.

Conclusiones y reflexiones

Según los datos que hemos expuesto, "el Babor", en rigor, no da el perfil de un libro que fue evolucionando, edición tras edición, siguiendo las líneas habituales. A lo largo de su trayectoria la obra fue objeto de diferentes aportaciones por parte de autores diversos y, como consecuencia, se produjeron discontinuidades importantes, manifestadas por diferencias de contenido y de orientación. Un análisis fino de la totalidad de la obra puede conducirnos a considerar en ella varios libros que se han ido sucediendo. Este supuesto podría explicar mejor las discontinuidades citadas.

Las etapas fundamentales de la evolución de la obra resumidamente serían: Al principio comienza siendo realmente el Babor (primera y segunda ediciones); a continuación viene el Babor-Lehrman (tercera edición); pasa luego a ser el Babor-Ibarz (cuarta y quinta ediciones); y por último termina *de facto* convertido en el Ibarz (sexta, séptima y octava ediciones).

Esquemáticamente:

Babor (1^a/2^a) → Babor-Lehrman (3^a) → Babor-Ibarz (4^a/5^a) → Ibarz (6^a/7^a/8^a ediciones)

Así pues, tal y como se ha mostrado, Ibarz termina convirtiéndose en el primer autor, especialmente a partir de la sexta edición. Al tiempo que la aportación de Babor ve reducida su entidad y permanece sin modificaciones. El libro, aunque sigue siendo conocido como "el Babor", ya debería haberse llamado más propiamente "el Ibarz".

Es justamente la última etapa, que coincide con el periodo de expansión por Hispanoamérica, la de mayor éxito editorial del libro. En ese momento se dispara el número de reimpresiones, especialmente de las ediciones séptima y octava. Resulta curioso constatar que un autor como Babor, por méritos propios y añadidos, termina teniendo quizás más éxito aquí que el cosechado veinte años atrás en su mismo país⁹.

Otro punto para reflexionar lo constituye el cambio de orientación que experimenta el libro. Los primeros pasos que da Ibarz en este sentido están guiados por el deseo de adaptación del manual al contexto español (cuarta edición), pero un poco más tarde (sexta edición) añade otro motivo, el de preparar a los estudiantes para las asignaturas especializadas de la carrera. La obra que resulta (sexta, séptima y octava ediciones) rebasa ya los esquemas clásicos del libro de texto. Pero tampoco podemos decir que el resultado sea una obra enciclopédica. Nos encontramos más bien con un producto intermedio: un libro de consulta con valor de libro de texto.

Esta ambivalencia, que reúne características del libro de texto ordinario y del libro enciclopédico, creemos que explica el auge en que siguió instalado en su última época. Si no se hubiera producido el cambio de orientación, habría continuado siendo un libro de texto con muestras evidentes del paso del tiempo y, por tanto, con pocos recursos para hacer frente a la nueva generación de textos que aparecieron a partir de los años 1960 (Sienko-Plane, Masterton-Slowinski, Mahan, etc.). En ese supuesto "el Babor" quizás hubiera iniciado su ocaso rápidamente. Es precisamente la ambivalencia, libro de texto-libro de consulta, la que hizo que ocupara un nicho editorial poco poblado y que, por tanto, con reducida competencia, pudiera pervivir con pujanza durante todo ese tiempo.

Agradecimientos

Sobre el profesor Babor damos las gracias a John W. Moore (Journal of Chemical Education) y a Elsa B. Atson (Chemical Heritage Foundation) por la información suministrada. Igualmente al City College de N.Y. y, en particular, a su archivero Samuel Sánchez por la documentación aportada.

⁶Al parecer, la decisión de no seguir adelante se produjo por falta de entendimiento con la editorial, pues tras el fallecimiento de Ibarz la familia quiso actualizar la obra, pero la editorial propuso en su lugar una mera reimpresión.

⁷Pese a nuestros esfuerzos, no hemos logrado conocer el número de ejemplares que se hicieron de cada edición.

⁸A las reimpresiones de la editorial Marín se unen las de la editorial Época, de México (por ejemplo, en 1977 el libro se reimprime simultáneamente en México y en Barcelona). Contamos también con alguna edición, algo particular, como la publicada en 1976 en La Habana por Edición Revolucionaria Pueblo y Educación.

⁹Las ediciones americanas proceden sobre todo de los años 1940; las de más éxito en español son las de los años 1960 y 1970.

Sobre el profesor Ibarz deseamos expresar nuestra deuda de gratitud a su hija D.^a María Antonia Ibarz por la acogida dispensada y la información y documentación suministrada.

Apéndice biográfico

Terminamos presentando algunas notas destacadas de la vida profesional de los profesores Babor e Ibarz, según la información suministrada por las dos fuentes anteriores.

Profesor Babor (Figura 2)

Joseph Albert Babor (1895–1976) estuvo vinculado durante toda su vida académica al College of the City of New York (el "City College"). Fue estudiante del mismo en sus años jóvenes, graduándose en Ciencias (Bachelor of Science) en 1916. Incorporado a continuación como profesor (Assistant Tutor), repartió su tiempo acudiendo a la prestigiosa Universidad de Columbia, enclavada en la misma ciudad, donde prosiguió su formación académica hasta obtener el Master en Química (1919) y posteriormente el Doctorado (1924). Mientras, como profesor de Química, fue ascendiendo los diversos niveles alcanzando el máximo (Full Profesor) en 1945. Su jubilación académica, tras una fecunda vida profesional, tuvo lugar en 1956, pasados los sesenta años. No obstante permaneció vinculado como asesor a la industria química, para la que registró patentes acerca de materiales aislantes y fabricación de objetos por moldeo.



Figura 2. Profesor Babor. (Por cortesía del City College).

Sin duda alguna la actividad que le dio fama y prestigio fue la de autor de libros de texto. En el periodo comprendido entre 1929 y 1953 salieron de sus manos cerca de casi una docena de ellos, la casi totalidad de química general de nivel universitario. Entre ellos unos eran de teoría, otros estaban dedicados a problemas y otros, a prácticas de laboratorio. Todos fueron publicados por la misma editorial: Thomas Y. Crowell Publishers Co. Science Textbooks. Sus relaciones con esta editorial fueron estrechas hasta el punto que terminó desarrollando en ella labores de crítico y de editor.

Sus ocupaciones como autor le restaron tiempo para desarrollar otras modalidades de producción escrita, como artículos en revistas. No obstante, registramos alguno que otro. De entre ellos quizás el más comentado, de temática escolar, fuera el publicado en el *Journal of Chemical Education* (Babor, 1944) sobre la tabla periódica.

Fue miembro de varias instituciones científicas de prestigio, como la American Chemical Society. Colaboró con organismos de la vida ciudadana, como los Departamentos de Policía y de Bomberos de New York. Ocupó cargos directivos

en el City College, e impulsó con fondos propios la creación en dicho centro de una estación sismográfica (1947), que fue llamada The Babor Seismograph Station.^[11]

Profesor Ibarz (Figura 3)

José Ibarz Aznárez (1905–1972) nació en Fonz (Huesca) en el seno de una familia de padres maestros. Estudiante excepcional, cursó el bachillerato (1922) y la licenciatura de Químicas en la Universidad de Barcelona (1926) con premio extraordinario. Alcanzó el grado de Doctor en la Universidad de Madrid (1933) con la máxima calificación.



Figura 3. Profesor Ibarz. (Por cortesía de la familia).

Al término de su licenciatura fue incorporado como Profesor Auxiliar de Química Inorgánica en la Universidad de Barcelona. Tres años más tarde era Profesor de Electroquímica. En 1941, con sólo 36 años, consiguió la plaza de Catedrático de Electroquímica, pasando a continuación a Catedrático de Química Física y Electroquímica. Impartió enseñanzas de materias relacionadas con su cátedra, aunque su labor docente se centró muy particularmente en torno a la asignatura de Química General, que asumió desde 1939 hasta 1970.

Paralelamente a sus tareas universitarias, trabajó desde 1929 en el Departamento Químico del Laboratorio Municipal. Allí desarrolló actividades más prácticas, llegando a ser Director del Departamento (1945) y con posterioridad Director del Laboratorio (1959).

Su labor de investigación, desarrollada tanto en la Universidad como en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Sección de Electroquímica de Barcelona), produjo más de treinta trabajos, además de conferencias y monografías, publicados casi todos en los *Anales de Química*, y en revistas extranjeras como el *Journal de Chimie Physique* o *Polarography*.

En el ámbito editorial estuvo muy vinculado desde los años 1940 a la Editorial Marín, que en esa época le encargó la traducción de diversos tratados alemanes y norteamericanos. Fue precisamente a raíz de la traducción de la Química General de Babor y Lehrman (tercera edición del "Babor", 1944) que se estrechó la colaboración con el primero, el cual accedió a que actualizara y ampliara el texto en las siguientes ediciones. Como complemento a esta obra, Ibarz publicó *Problemas de Química* en 1954.

Fue Académico de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona (1946), Socio de la Real Academia de Ciencias Médicas (1963), Doctor "Honoris Causa" por la Universidad de Montpellier (1965) y Académico corresponsal de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (1966). Por último, y como reconocimiento de los méritos contraídos a lo

largo de su vida profesional, le fue concedida la Encomienda con Placa de la Orden de Alfonso X El Sabio (1966).

Bibliografía

(Se excluyen los manuales dados en las tablas)

- [1] J. Issitt, *History of Education* **2004**, 33(6), 683–696.
 [2] C. H. Holbrow, *Physics Today* **1999**, 52(3), 50–56.
 [3] A. Tiana Ferrer, *Historia de la Educación* **2000**, 19, 179–194.

- [4] S. R. Brinkley, *J. Chem. Educ.* **1929**, 6(12), 2308–2309.
 [5] R. E. Dunbar, *J. Chem. Educ.* **1940**, 17(8), 370–373.
 [6] J. C. Bailar, Jr. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70(9), 695–698.
 [7] W. F. Luder, *J. Chem. Educ.* **1943**, 20(1), 21–26.
 [8] J. A. Babor, *J. Chem. Educ.* **1944**, 21(1), 25–26.
 [9] T. M. Hamilton, *Chemistry Education Research and Practice* **2006**, 7(1), 46–48.
 [10] D. L. Gabel, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60(10), 893–895.
 [11] D. T. O'Connell, *The City College Vector* **1950**, 14(2).

www.iciqsummerschool.com





intecat



Real Sociedad Española de Química



Consolider



ICIQ
Institut Català d'Investigació Química

Av. Països Catalans 16
 43007 Tarragona (Spain)
 Phone: +34 977 920 200
 Fax: +34 977 920 225
www.iciq.es



2010

ICIQ summer school

Tarragona, July 19-23, 2010

contact information:
iciqsummerschool@iciq.es

Speakers:

Prof. Veronique Gouverneur
University of Oxford

Prof. Amir Hoveyda
Boston College

Prof. David A. Leigh
University of Edinburgh

Prof. Benjamin List
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Prof. Cristina Nevado
University of Zürich

Prof. Tobias Ritter
Harvard University

Prof. Eric J. Sorensen
Princeton University

Prof. Dirk Trauner
University of Munich

Prof. Helma Wennemers
University of Basel

Directors:

Prof. Miguel Ángel Sierra
Universidad Complutense de Madrid

Prof. Antonio M. Echavarren
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)

Cannizzaro: químico, revolucionario y precursor de la tabla periódica*

Pascual Román Polo

Resumen: El 10 de mayo de 1910 fallecía en Roma uno de los químicos europeos más geniales. Había nacido 83 años antes en Palermo, cuando formaba parte del Reino de las Dos Sicilias. Comenzó los estudios de medicina para continuar con los de química. Cambió la bata de laboratorio por el fusil y se enroló en el ejército revolucionario que liberó a su patria del yugo de los Borbones. Con escasos medios y grandes dificultades nos legó la reacción que lleva su nombre y fue el precursor de la tabla periódica al determinar con gran precisión los pesos atómicos de los elementos químicos conocidos. Fue el gran triunfador del Congreso de Karlsruhe en 1860.

Palabras clave: Cannizzaro, químico, revolucionario, tabla periódica, Congreso de Karlsruhe.

Abstract: On May 10, 1910, died in Rome one of the most brilliant European chemist. He was born 83 years earlier in Palermo, when it was part of the Kingdom of the Two Sicilies. He began his medical studies to continue with chemistry. He changed the laboratory coat by a gun and joined the revolutionary army that liberated their country from the Bourbons' yoke. With limited resources and great difficulties bequeathed the reaction that bears his name and was the forerunner of the periodic table to determine very accurately the atomic weights of the known chemical elements. He was the big winner of the Karlsruhe Congress in 1860.

Keywords: Cannizzaro, chemist, revolutionary, periodic table, Karlsruhe Congress.

Introducción

En 2010, se conmemoran dos grandes acontecimientos en la historia de la química: el centenario del fallecimiento de Estanislao Cannizzaro (Roma, 1910) y el sesquicentenario del Congreso de Karlsruhe (1860).

El progreso de la ciencia suele producirse en los grandes centros de investigación, universidades de prestigio, empresas y centros tecnológicos. Sin embargo, a veces, científicos aislados y con escasos medios son capaces de producir importantes avances en la ciencia. Este es el caso de Estanislao Cannizzaro en los primeros años de su actividad investigadora. Por otra parte, los eventos científicos son escenarios apropiados para el contraste de nuevas ideas, que pueden originar avances sin precedentes, aunque en el momento de producirse pasen desapercibidos para la mayoría de los científicos. Tal es el caso del Primer Congreso Internacional de Químicos celebrado en la ciudad alemana de Karlsruhe en 1860. En general, los jóvenes científicos son más perspicaces en captar las nuevas ideas que los más expertos y tras hacerlas suyas realizan con ellas avances trascendentes en el desarrollo de la ciencia. Julio Lothar Meyer (1830–1895) y Dimitri Ivánovich Mendeléiev (1834–1907) son dos claros ejemplos de jóvenes químicos que supieron aprovechar las ideas avanzadas por Cannizzaro en Karlsruhe en el desarrollo de la tabla periódica de los elementos químicos.

En el presente trabajo se ampliarán éstas y otras ideas, a la vez que se rendirá un sentido homenaje de gratitud al químico italiano Estanislao Cannizzaro por su impagable legado

científico con ocasión de conmemorarse el centenario de su muerte. Asimismo, se establecerá la relación y trascendencia que tuvo el trabajo precursor llevado a cabo en el campo de la filosofía química para el avance y desarrollo posterior de la tabla periódica en el ámbito de las cuestiones abordadas en el Congreso de Karlsruhe.

Cannizzaro: químico y revolucionario

Cannizzaro nació en un periodo de la historia de Europa muy especial. El 18 de junio de 1815, Napoleón Bonaparte fue derrotado en la batalla de Waterloo, pero unos días antes, el 9 de junio, en el Congreso de Viena, se reestructura el espacio geográfico de Italia, atendiendo fundamentalmente a los intereses de las familias dinásticas y las grandes potencias europeas, sin tener en cuenta los intereses del pueblo italiano. Los "Cuatro Grandes" (*Big Four*): Gran Bretaña, Rusia Francia y Austria decidieron el reparto de Europa tras la derrota napoleónica. Este año comienza un periodo de la unificación de Italia conocido como *Il Risorgimento* (1815–1870). Al final de este periodo los reyes de la casa de Saboya, reinante en el Piamonte-Cerdeña, reunifican la península itálica, al anexionar reinos, estados, ducados, regiones y ciudades, como Lombardía, Venecia, el Reino de las Dos Sicilias, el Ducado de Módena y Regio, el Gran Ducado de Toscana, el Ducado de Parma y los Estados Pontificios al Reino del Piamonte-Cerdeña. Este proceso requirió cincuenta y cinco años de guerras, penalidades y privaciones, que transcurre en el contexto cultural del romanticismo y el desarrollo de la ideología nacionalista, que pretende la identificación de nación y estado en un sentido centripeto.

La península itálica estaba dividida y la mayor parte de sus tierras estaban vinculadas a las dinastías "no italianas" como los Habsburgo y los Borbones. En este excitante periodo de la historia de Italia, tuvieron un papel destacado la casa de Saboya y personajes como el conde de Cavour (1810–1861), primer ministro de la casa reinante en el Piamonte-Cerdeña, Garibaldi (1807–1882), y Mazzini (1805–1872), entre otros.

* Este artículo es una ampliación de la conferencia presentada por el autor en la XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Oviedo, 13–18 de septiembre de 2009). Programa de la XXXII Reunión Bienal de la RSEQ, OG7–6, pág. 332, <http://bit.ly/9bq6zf>.



P. Román Polo

Departamento de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco,
Apartado 664, 48080 Bilbao

C-e: pascual.roman@ehu.es

Recibido: 16/02/2010. Aceptado: 07/04/2010.

La intervención de países como Francia y Austria retardó el proceso de reunificación, que, finalmente, culminó con la incorporación de los Estados Pontificios en 1870.

En este ambiente vino al mundo Estanislao Cannizzaro en el seno de una familia acomodada. En el momento de su nacimiento, Sicilia estaba gobernada por la casa de Borbón, reyes de Nápoles. El 13 de julio de 1826 nació en Palermo el hijo menor de Mariano Cannizzaro y Ana di Benedetto. La familia estaba compuesta por seis hermanas y cuatro hermanos. Su padre era magistrado y llegó a ser Director de la Policía de Palermo y, desde 1827, Presidente de la Gran Corte de los Condes de Sicilia. La familia paterna era originaria de Mesina y de una acrisolada fidelidad a los Borbones. Su madre descendía de una familia de nobles sicilianos. En la familia materna había un importante número de políticos liberales. De los cinco hermanos de su madre, dos murieron en la insurrección de 1860, luchando con las tropas de Garibaldi y un tercero en Mentana unos años más tarde (1867). Cannizzaro se posicionó del lado de su familia materna y fue un antimonárquico convencido.^[1-3]

Realizó los estudios primarios en su casa y los continuó en la Escuela Normal y el Colegio Carolina Calasancio (1836-1841). Su padre falleció el 21 de marzo de 1836 a los 62 años de edad, cuando Estanislao tenía 9 años. En 1837, mueren dos de sus hermanos a causa de la epidemia de cólera y él mismo es atacado gravemente. Sale del colegio y regresa de nuevo tras la epidemia al final del año. Cursa humanidades, álgebra, geometría elemental, filosofía, lengua italiana y latina, lengua francesa, historia griega y romana, pero no estudia ciencias naturales. Obtiene la medalla de oro del colegio internado Carolina Calasancio por sus conocimientos de literatura latina e italiana y su pericia en aritmética, destacando sobre los demás alumnos de su clase.

En 1841, finaliza sus estudios primarios e ingresa en la Universidad de Palermo a los 15 años para cursar Medicina en la única facultad científica. Además, se podían cursar estudios superiores de Derecho y Teología. Durante sus estudios de Medicina conoce al fisiólogo Miguel Foderá (1792-1848) con quien va a seguir tres cursos de Fisiología, que van a ser determinantes en su formación, y con quien mantuvo una estrecha amistad, pero no concluye la carrera de Medicina. En el curso 1842-1843, estudia Química filosófica y farmacéutica con el profesor Felipe Casoria (1790-1861), que ejercerá una gran influencia en su futuro. En septiembre de 1845, participa en el 7º Congreso de Científicos Italianos, que se celebra en Nápoles. Cannizzaro presenta tres comunicaciones relacionadas con sus trabajos de fisiología, que suscitan el interés del físico Macedonio Melloni (1798-1854), quien le da algunos consejos útiles y, al mostrar gran interés por la química, lo recomienda al más ilustre de los químicos italianos de la época: Rafael Piria (1815-1865) para iniciarse en esta rama de la ciencia. Por esta época, Piria estaba tratando de formar una escuela italiana de química en torno a su cátedra de la Universidad de Pisa. Éste intuye la capacidad del joven Cannizzaro al que ofrece un puesto de preparador extraordinario en su laboratorio. Trabaja en la Universidad de Pisa al lado de Piria durante los cursos 1845-1846 y 1846-1847. Aquí completa su formación química y conoce a los que serán sus grandes amigos: César Bertagnini (1827-1857) y Sebastián de Luca (1820-1880), con quienes comparte sus ideales científicos y patrióticos. En el verano de 1847, regresa a Palermo para pasar las vacaciones con su familia. Su ca-

rrera de químico sufre una interrupción repentina. Estalla la revolución contra los Borbones y no duda en alistarse con los revolucionarios. Gran parte de los intelectuales sicilianos se habían posicionado contra los Borbones, a quienes acusaban de desgobierno, no respetar la Constitución de 1812 y considerar a Sicilia como una mera provincia del Reino de Nápoles. Sirve como oficial de artillería en Mesina. El 12 de enero de 1848 estalla la revolución en Palermo. Ese mismo mes los Borbones son expulsados de Palermo. Se establece el Estado autónomo de Sicilia. Cannizzaro es elegido diputado por Francavilla en el Parlamento siciliano desde el 5 de mayo hasta el 7 de septiembre de 1848. Ese mismo año el gobierno revolucionario lo envía a Taormina para reclutar nuevas fuerzas revolucionarias contra el avance de las tropas borbónicas. Cuando en marzo de 1849, se rompe el armisticio, fracasa la rebelión contra los Borbones. Cannizzaro está en la lista de los rebeldes y los proscritos por lo que debe huir a Marsella en la fragata *L'Indipendente* el 23 de abril de 1849.^[1-5]

Tras pasar algunas semanas en esta ciudad meridional, llega a París en el mes de noviembre donde permanecerá hasta octubre de 1851. Gracias a una carta de presentación de Piria, se pone en contacto con Augusto Cahours (1813-1891), quien lo introduce en el laboratorio de Miguel Eugenio Chevreul (1786-1889) en el *Jardin des Plantes*. Retoma sus estudios de química bajo la dirección de Estanislao Clöz (1817-1883), preparador de Chevreul, con quien realiza su primera contribución en investigación química sobre la cianamida. Asiste a las clases de Edmundo Frémy (1814-1894) y Enrique Víctor Regnault (1810-1878) en el Colegio de Francia. En París, conoce a Juan Bautista Andrés Dumas (1800-1884), Faustino Malaguti (1802-1878) -italiano refugiado en Francia desde 1831-, Eugenio Melchor Péligot (1811-1890) y Carlos Adolfo Wurtz (1817-1884) y otros químicos notables. En 1851, publica su primer trabajo científico en química con Clöz y es reclamado desde Italia para incorporarse como profesor de Física, Química y Mecánica en el Colegio Nacional de Alejandría (Piamonte) donde permanece desde el 13 de noviembre de 1851 hasta finales de 1855. Aquí va a disponer de un ayudante y un laboratorio para las demostraciones experimentales de las lecciones y continúa sus investigaciones iniciadas en Francia. Mantiene intensos contactos científicos y patrióticos con Piria y Bertagnini.^[3-6]

En 1853, durante su estancia en Alejandría, con gran escasez de medios materiales y personales, descubre la reacción que lleva su nombre mientras estudiaba el comportamiento del benzaldehído. Cuando éste reacciona con hidróxido de potasio se produce una reacción de oxidación-reducción que genera ácido benzoico y una sustancia que identifica como el alcohol bencílico. Se trata de la primera caracterización de un alcohol de la serie aromática. En 1854, Rafael Piria y Carlos Matteucci (1811-1868) fundan la revista *Il Nuovo Cimento*, que va a tener una gran importancia en la trayectoria científica de Cannizzaro. Al año siguiente, en el primer número de la revista aparece publicado el artículo de Cannizzaro *Sull'alcole bencílico* ("Sobre el alcohol bencílico").^[7] Ese mismo año, el ministro de Instrucción Pública, Juan Lanza (1810-1882) concede a Cannizzaro la cátedra de Química de la Universidad de Génova. Piria es nombrado catedrático de la Universidad de Turín y Bertagnini de la de Pisa. Este movimiento "a tres bandas" acordado entre Piria y el ministro Lanza, se realizó a pesar de la oposición de

los conservadores y, de modo especial, de Ascanio Sobrero (1812–1888), químico italiano descubridor de la nitroglicerina. Esta situación va a hacer que Piria presione a sus discípulos en la obtención de resultados. Por otro lado, Cannizzaro se siente obligado por la comunidad científica italiana, que espera grandes logros de él.

Un artículo seminal

Cannizzaro llega a la Universidad de Génova en el mes de octubre de 1855. En Génova no tiene ni laboratorios ni equipos para continuar su labor investigadora. Aquí permanece hasta finales de 1861. El propio Cannizzaro describe el laboratorio de química con estas palabras "*una cameraccia oscura e umida e neppure l'occorrente per le più elementari dimostrazioni sperimentali delle lezioni*" ("un cuarto oscuro y húmedo sin los mínimos medios para desarrollar las más elementales demostraciones experimentales de las lecciones").^[1] En 1856, consigue un nuevo local, aunque su producción científica va a ser escasa hasta finales de 1857. El 24 de septiembre de este año se casa con la inglesa Enriqueta Whithers (1827–1892), hija de un pastor protestante y con la oposición de su familia, contraria a un matrimonio con una extranjera de confesión no católica. Otro hecho trascendente en la vida de Cannizzaro fue la muerte de su gran amigo Bertagnini, quien había sido su tutor en el laboratorio de Piria. Por el contrario, uno de los años más importantes en la vida de Estanislao es el de 1858, tanto desde el punto de vista personal y familiar como científico. El 18 de junio nace su primer hijo, Mariano. Es el año en que publica su artículo seminal *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella Regia Università di Genova* ("Compendio de un curso de filosofía química, realizado en la Real Universidad de Génova") en *Il Nuovo Cimento*.^[8] Este revolucionario artículo, fechado el 12 de marzo, aparece publicado en el número de mayo en forma de carta dirigida a su amigo Sebastián de Luca, editor de la revista y profesor de Química en Pisa, tras la prematura muerte de Bertagnini acaecida el 23 de diciembre de 1857.

En la Figura 1, se muestra la primera página del artículo. En él se recogen los primeros ocho capítulos del curso que imparte a sus alumnos. Más tarde, aparece publicado en forma de opúsculo junto con una nota del propio Cannizzaro titulada *Sulle condensazioni di vapore* ("Sobre la condensación del vapor") que va a tener una gran trascendencia para la difusión de sus ideas en el Congreso de Karlsruhe.

La trascendencia de este artículo radica en que clarificaba el concepto de peso atómico, relacionándolo correctamente con el peso molecular, sentaba sus bases apoyándose en la teoría atómica y despejaba la incertidumbre que imperaba en la época en la definición de los conceptos fundamentales de la química. Con este trabajo Cannizzaro abre una nueva ruta, con bases experimentales, alejadas de suposiciones conceptuales, y utilizando un lenguaje sencillo y fácil de entender. En el mismo año de 1858, publica *Lezione sulla teoria atomica* ("Lección sobre la teoría atómica") en la revista italiana *Liguria medica* en la que profundiza en los mismos temas del "Sunto", detallándola e ilustrándola con distintos ejemplos, poniendo de manifiesto su fe en su trabajo y en el progreso de la ciencia.^[9]

El comienzo del artículo deja perfectamente claras las ideas de su autor sobre la teoría atómica. "Creo que el progreso de

LETTERA DEL PROF. STANISLAO CANNIZZARO AL PROF. S. DE LUCA; SUNTO DI UN CORSO DI FILOSOFIA CHIMICA, FATTO NELLA R. UNIVERSITA' DI GENOVA.

Io credo che i progressi della scienza, fatti in questi ultimi anni, abbiano confermato l'ipotesi di Avogadro, di Ampère e di Dumas sulla simile costituzione dei corpi allo stato aeriforme, cioè che volumi eguali di essi, sieno semplici, sieno composti, contengono l'egual numero di molecole; non però l'egual numero di atomi, potendo le molecole dei varii corpi o quelle dello stesso corpo nei varii suoi stati, contenere un vario numero di atomi, sia della medesima natura, sia di natura diversa.

Per condurre i miei allievi al medesimo convincimento che io ho, gli ho voluto porre sulla medesima strada per la quale io ci son giunto, cioè per l'esame storico delle teorie chimiche.

Incominciai dunque nella prima lezione a dimostrare come dall'esame delle proprietà fisiche dei corpi aeriformi e dalla legge di Gay-Lussac, sui rapporti di volume tra i componenti ed i composti, scaturì quasi spontanea l'ipotesi sopra ricordata, che fu la prima volta annunziata d'Avogadro e poco dopo d'Ampère. Analizzando il pensiero di questi due fisici, dimostrai che nulla conteneva che fosse in contraddizione coi fatti noti, purchè si distinguessero, come essi fecero, le molecole dagli atomi; purchè non si scambiassero i criterii coi quali si comparano il numero ed i pesi delle prime, coi criterii che servono a dedurre i pesi dei secondi; purchè infine non si avesse fitto nella mente il pregiudizio che mentre le molecole dei corpi composti possono esser fatte da vario numero di atomi, quelle dei varii corpi semplici dovessero contenere o tutte un atomo, o per lo meno un egual numero di essi.

Nella seconda lezione mi propongo indagare le ragioni
Vol. VII. 21

Figura 1. Primera página del artículo *Sunto di un corso di filosofia chimica*.

la ciencia, realizado en estos últimos años, ha confirmado la hipótesis de Avogadro, de Ampère y de Dumas sobre la constitución semejante de las sustancias en estado aeriforme; es decir, que volúmenes iguales de estas sustancias, bien sean simples o compuestas, contienen un número igual de moléculas, pero no un número igual de átomos, puesto que las moléculas de las diversas sustancias, o las de la misma sustancia en sus diferentes estados, pueden contener un número distinto de átomos, tanto si son de la misma como de distinta naturaleza".

Para calcular los pesos atómicos y relacionarlos con los pesos moleculares hace uso de la ley de Gay-Lussac (1810–1882) sobre los volúmenes de combinación de los gases enunciada en 1808 y que formula así: "los gases en cualesquiera que sean las proporciones en las que se pueden combinar, dan siempre lugar a compuestos cuyos elementos, medidos en volumen, son siempre múltiplos uno de otro". También utiliza la hipótesis de Avogadro (1811) y de Ampère (1814), formuladas independientemente y que se enuncia de este modo: "En volúmenes iguales de todos los gases, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, existe igual número de moléculas". Para determinar los pesos moleculares de los líquidos utiliza el método de Dumas (1826). Con este método, Dumas demostró que el peso molecular de algunos compuestos orgánicos era directamente proporcional a su densidad de vapor. Por último, para calcular el peso atómico de los elementos sólidos emplea la ley de Dulong y Petit (1819). Esta ley establece que "el producto del calor específico de

cualquier elemento sólido por su peso atómico es prácticamente constante e igual a 6,3 (expresado en cal/°C at-g)".

En la Figura 2, se muestra un boceto del químico italiano en 1858 realizado por Demetrio Salazzaro.



Figura 2. Boceto de Stanislao Cannizzaro en 1858 realizado por Demetrio Salazzaro.

Cannizzaro construye una tabla con 33 sustancias, algunas de las cuales son alótropas. Es la primera gran relación con pesos moleculares y atómicos parecidos a los que hoy conocemos. Establece la siguiente ley en la que introduce el concepto de átomo: "las diferentes cantidades del mismo elemento contenido en distintas moléculas son todas ellas múltiplos enteros de una misma cantidad, que, siendo entera siempre, debe llamarse por esta razón átomo". En la Figura 3, se recogen algunos pesos moleculares de compuestos de carbono referidos al átomo de hidrógeno, los pesos atómicos y sus fórmulas. Obsérvese que el peso de las moléculas lo calcula a partir de los pesos atómicos del hidrógeno = 1; carbono = 12; oxígeno = 16 y azufre = 32. Hoy en día, puede parecer que estos valores son evidentes, sin embargo, en aquellos momentos los químicos de todo el mundo se hallaban divididos y cada escuela tomaba como peso atómico del carbono 6 ó 12. No fue hasta bien entrada la década de los años 1860 que los químicos adoptaron que el peso atómico del carbono fuera igual a 12.

Es de justicia destacar la importancia del "Sunto" ya que fue traducido, entre otros idiomas, al alemán por Lothar Meyer en *Ostwald's Klassiker der Exalten Wissenschaften*, nº 90 (Leipzig, 1891) y al inglés en *Alembic Club Reprints*, nº 18 (Edimburgo, 1911) con el título "Sketch of a course of chemical philosophy". En el centenario de su publicación, fue traducido al español, comentado, reproducido y editado por Román bajo el título "Compendio de un curso de filosofía química".^[10]

Cannizzaro: el triunfador del Congreso de Karlsruhe

Otro año singular en la vida de Cannizzaro fue 1860. El 11 de mayo, Garibaldi, al frente de los *Mille*, se dirige a Palermo para conquistar Sicilia y Nápoles. En la primera expedición no se hallaba Cannizzaro. La causa era que el 20 de ese mes nace Ana, su segunda hija. Días más tarde, embarca en la segunda expedición (17 de junio) dirigida por el general Santiago Medici (1817–1882). En Palermo se encuentra con su madre y hermanas tras once años de separación a causa del

exilio, pero no participa en los combates. Ese mismo año su mentor y maestro Rafael Piria es nombrado ministro de Instrucción Pública del gobierno provisional de Nápoles. El 26 de octubre Garibaldi reconoce a Víctor Manuel II (1820–1878) como rey de Italia. Casi se ha logrado la reunificación del país, a excepción de los Estados Pontificios.

NOMI DEI COMPOSTI DI CARBONIO	PESI	PESI	FORMULE, facendo H=1;C=12 O=16;S=32
	delle molecole riferiti all'atomo d' idrogeno	dei componenti le molecole riferiti al peso dell' atomo d' idrogeno preso per unità.	
Ossido di carbonio	28	12 Carbonio 16 Ossigeno	CO
Acido carbonico . .	44	12 " 32 "	CO ₂
Solfuro di carbonio	76	12 " 64 Solfo	CS ₂
Gas delle paludi . .	16	12 " 4 Idrogeno	CH ₄
Eterene	28	24 " 4 "	C ₂ H ₄
Propilene	42	36 " 6 "	C ₃ H ₆
Etere	74	48 " 10 Idrog. 16 Ossig.	C ₂ H ₅ O
ec. ec.		ec. ec.	

Figura 3. Pesos atómicos de compuestos de carbono. Cannizzaro adopta los pesos atómicos siguientes: H = 1; C = 12; O = 16; S = 32.

El otro gran acontecimiento fue el Primer Congreso Internacional de Químicos, también conocido con el nombre de Congreso de Karlsruhe que tuvo lugar entre el 3 y el 5 de septiembre de 1860 en la ciudad alemana de ese nombre y del que se conmemora en 2010 el sesquicentenario. Pero veamos cual era la situación de la química en la primera mitad del siglo XIX y las causas que llevaron a su convocatoria.

En los albores del siglo XIX, se habían establecido la *ley de la composición constante* (Dalton, 1803), la *ley de las proporciones múltiples* (Dalton, 1804), la *ley de las proporciones definidas* (Proust, 1808) y el propio John Dalton (1766–1844) había enunciado la teoría atómica de la materia en la primera parte de su libro *A New System of Chemical Philosophy* (Manchester, 1808). Más tarde, se desarrollarían otras leyes, hipótesis y principios que conducirían a la elaboración de otras teorías. Tras el descubrimiento de la primera pila eléctrica en 1800 por Alejandro Volta (1745–1827) y el enunciado de la teoría atómica, los avances en el conocimiento de nuevos elementos y compuestos químicos junto con el sistema de formulación química propuesto en los años 1813–1814 por Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) al utilizar las letras iniciales de los nombres latinos de los elementos, hizo que la química experimentara un desarrollo extraordinario en el primer tercio del siglo XIX. Sin embargo, en las décadas de los años cuarenta y cincuenta surgen dos conflictos de difícil solución: el protagonizado por los atomistas contra los equivalentistas y el mantenido por los seguidores de la teoría dualista contra los defensores de la teoría unitaria.

La teoría dualista o electroquímica de la combinación química fue establecida por Berzelius y se basaba en la unión de dos fuerzas eléctricas opuestas. Suponía que cada átomo, como si fuese un imán, poseía una carga positiva y una negativa, de ahí el carácter dual, salvo el oxígeno que sólo poseía carga negativa. Cuando la carga eléctrica del polo positivo superaba a la del negativo, el compuesto era electropositivo; en caso contrario, era electronegativo. La teoría unitaria fue formulada por Dumas para los compuestos orgánicos y consideraba la molécula como un todo, en el que existen partes que pueden ser sustituidas tanto por otras partes positivas

como negativas. Este hallazgo se oponía a la teoría dualista de Berzelius, ya que suponía que un elemento electropositivo como el hidrógeno, era equivalente al cloro o al bromo, inequívocamente electronegativos. Por ello, Dumas fue duramente reprendido por Berzelius. Sin embargo, Laurent y Gerhardt, discípulos de Dumas, continuaron desarrollando la teoría unitaria, lo que les llevó a un grave enfrentamiento con Berzelius y Dumas.

En 1813, William Hyde Wollaston (1766–1828) había propuesto el uso de los pesos equivalentes como las unidades fundamentales de la química. Los pesos equivalentes resultaron muy atractivos para muchos químicos, ya que parecía que podían determinarse experimentalmente sin recurrir a ninguna teoría. La confusión aumentó debido a que no se podían normalizar muchas fórmulas empleadas para representar los compuestos químicos. Los símbolos barrados o átomos con dobles pesos atómicos llegaron a tener significados diferentes para distintos químicos. Cuando Laurent y Gerhardt intentaron en la década de 1840 recuperar la hipótesis de Avogadro, añadieron un nuevo problema en la química con su teoría unitaria.

Unos pocos científicos, como Marco Antonio Agustín Gaudin (1804–1880), un contable de la Oficina de Longitudes de París, se percató en 1833 del verdadero significado de la hipótesis de Avogadro, pero Gaudin, que estaba fuera de los círculos académicos e investigadores no tuvo influencia alguna. Supo reconciliar la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación con la hipótesis de Avogadro y aprovechó las ideas de Ampère y Haüy para el tratamiento de la estructura molecular y cristalina de la materia. Años más tarde (1867) fue reconocido por la Academia de Ciencias de París con el Premio Trémont. En 1873, publicó el libro *L'architecture du monde des atomes* ("La arquitectura del mundo de los átomos"), que después de cuarenta años sin cambiar sus ideas originales estaba obsoleto.^[6]

Entre las polémicas más duras y crueles que se recuerda en la historia de la ciencia se halla la que enfrentó a atomistas y equivalentistas. Estos últimos negaban la existencia de los átomos y las moléculas, que eran defendidos a ultranza por los atomistas, basándose en que nadie los había podido observar. Dos equivalentistas de gran peso científico, político y social fueron los químicos franceses Dumas y Marcelino Pedro Eugenio Berthelot (1827–1907). En el lado de los atomistas se hallaban los químicos franceses Augusto Laurent (1807–1853) y Carlos Federico Gerhardt (1816–1856), que se defendían de la hostilidad de sus poderosos compatriotas. Baste recordar que Dumas fue ministro de Agricultura y Comercio de Napoleón III de 1850 a 1851 y vicepresidente del Consejo Imperial de Instrucción Pública. Berthelot fue ministro de Instrucción Pública en 1886 y ministro de Asuntos Exteriores en 1895. Mientras que Laurent murió tuberculoso y Gerhardt pasó grandes penalidades financieras y administrativas en Estrasburgo.

Además, la situación se agravaba a la hora de expresar los compuestos. Baste recordar que Federico Augusto Kekulé (1829–1896) denunció en 1858 que el ácido acético se podía formular de 19 maneras diferentes y lo que era peor, todo químico orgánico debería tener sus propias fórmulas para sentirse más importante. Por otro lado, el agua se podía representar con cuatro fórmulas diferentes: H_2O , HO , HO , y H_2O_2 .^[11]

Ante tan caótica situación, a finales de la década de 1850,

el químico alemán Kekulé, catedrático de Química en la Universidad de Gante, consideró oportuno celebrar un congreso internacional de químicos dedicado a la definición de los conceptos químicos de átomo, molécula, equivalente, atomicidad, basicidad, las fórmulas químicas, y la uniformidad de la notación y nomenclatura químicas. En marzo de 1859, hizo partícipes de su idea a los profesores Carlos Weltzien (1813–1870), catedrático de Química en la Escuela Politécnica de Karlsruhe, y Adolfo Wurtz (1818–1884), catedrático de Química Orgánica de la Facultad de Medicina de París. A finales de marzo del año siguiente, se encontraban los tres en París para definir las etapas siguientes y poner en marcha el plan de trabajo. Se elaboró una comunicación que fue enviada a los 45 químicos más importantes de Europa solicitando su colaboración. La carta, fechada en Karlsruhe a 10 de julio de 1860, fue escrita en alemán, francés e inglés. El verdadero objetivo del Congreso, tal como se exponía en la carta, era: "*La definición de importantes conceptos químicos, tales como los expresados por las palabras átomo, molécula, equivalente, atomicidad, basicidad, etc.; discusión de los equivalentes verdaderos de los cuerpos y sus fórmulas; la institución de una notación uniforme y una nomenclatura racional*". Parecía que los temas a debatir durante el congreso estaban hechos a la medida de las ideas sostenidas por Cannizzaro en su publicación de 1858.^[12,13]

El Primer Congreso Internacional de Químicos, brindó a Cannizzaro la oportunidad de defender y difundir sus ideas entre la comunidad de químicos asistentes. De los cuarenta y cinco químicos invitados, que recibieron la citación para su divulgación entre sus colegas, tan solo asistieron veinte. A este congreso acudieron 127 participantes de once países europeos y México. Concurrieron químicos en representación de los siguientes doce países –entre paréntesis se indica el número de participantes–: Alemania (57), Francia (21), Gran Bretaña (18), Austria (7), Rusia (7), Suiza (6), Bélgica (3), Suecia (3), Italia (2), España (1), México (1) y Portugal (1). En aquella época Polonia formaba parte de Rusia y aparecen conjuntamente. Entre los participantes hay que destacar la presencia de dos jóvenes y entusiastas químicos: el alemán Julio Lothar Meyer y el ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev, que tenían 30 y 26 años, respectivamente.^[12]

El congreso no logró sus objetivos de poner de acuerdo a los químicos participantes, pero sin duda alguna, el triunfador fue el italiano Estanislao Cannizzaro quien destacó por su ardor, claridad de ideas y brillantez en su exposición. Ángel Pavesi (1830–1896), profesor de química en la Universidad de Pavía y amigo de Cannizzaro, distribuyó al final del congreso entre los participantes algunas copias del artículo de Cannizzaro *Sunto di un corso di filosofia chimica* publicado en forma de fascículo en Pisa dos años antes. En la Figura 4, se presenta la portada del fascículo distribuido por Pavesi entre los asistentes al congreso.

En su artículo Cannizzaro exponía con total claridad las ideas que había defendido tan apasionadamente sobre la teoría atómica, basadas en la adopción de la hipótesis de Avogadro y Ampère y en aceptar el sistema de pesos atómicos de Gerhardt y corregidos por él mismo. Sus ideas fueron entendidas tras una detenida lectura por Lothar Meyer –a pesar de estar escritas en italiano– a su regreso a Breslau quien lo manifestó de este modo: "*Yo también recibí un ejemplar que metí en mi bolsillo con el objeto de leerlo luego. Lo leí repetidas veces en el viaje de regreso y también en casa y*

me sorprendió la claridad del pequeño folleto y lo acertado de la solución que en él se daba a la mayor parte de las cuestiones discutidas. Sentí como si las escamas cayeran de mis ojos y las dudas desaparecieran y fueron reemplazadas por una sensación de pacífica seguridad".^[12]



Figura 4. Portada del fascículo que contenía el "Sunto" distribuido por Pavesi entre los asistentes al congreso.

Las actas oficiales del Congreso de Karlsruhe fueron publicadas por Wurtz.^[14,15] El Congreso permitió el conocimiento mutuo de científicos que trabajaban en Química y a este hecho se refería Meyer de este modo: "Para nosotros, que nos iniciábamos en la docencia, el encuentro con tantos respetados colegas representó un aliciente tan grande que hizo que aquellos tres días de Karlsruhe fueran para nosotros inolvidables".

Cannizzaro precursor de la tabla periódica

No fue menor la impresión que experimentó Mendeléiev durante el Congreso de Karlsruhe. El químico ruso se encontraba en Heidelberg becado por el gobierno ruso. El impacto que recibió Mendeléiev durante el Congreso de Karlsruhe, por la profundidad y la importancia de las cuestiones debatidas y la trascendencia del Congreso para el futuro desarrollo de la química, lo manifiesta el mismo Mendeléiev, quien hizo su resumen personal de lo visto y oído en el Congreso fechado el 7 de septiembre de 1860 en Heidelberg y dirigido a su maestro y mentor Alejandro Voskresenski:^[16] "La tercera sesión, 5 de septiembre, se dedicó al problema de los pesos atómicos, principalmente del carbono: si se acepta el nuevo peso de 12 o permanece el anterior de 6, hasta que sea empleado por casi todos. Tras un largo debate, en su última sesión, 6 de septiembre, J. Dumas hizo una brillante disertación proponiendo usar el nuevo peso atómico sólo en química orgánica y dejar el viejo para la inorgánica. Contra esto Cannizzaro habló apasionadamente, mostrando que todos deberían usar el mismo nuevo peso atómico. No hubo votación sobre esta cuestión, pero la gran mayoría se puso del lado de Cannizzaro".

Mendeléiev en uno de sus escritos dejó un hermoso resumen sobre el impacto que produjo el Congreso de Karlsruhe en el mundo científico: "En 1860, químicos de todas partes del mundo se reunieron en Karlsruhe, si no para unificar sus concepciones acerca de los átomos, al menos para entenderse sobre su representación definitiva. Muchos de los que entonces asistieron al Congreso se acordarán probablemente de cómo fueron vanas las esperanzas de llegar a un acuerdo, y cómo entonces los partidarios de la teoría unitaria, tan brillantemente representada por Cannizzaro, ganaron terreno.... A pesar de que no se llegara a un acuerdo, los fines de la reunión fueron alcanzados, pues en pocos años se reconoció que las ideas de Cannizzaro eran las únicas que podían resistir a la crítica, y que representaban el átomo como la porción más pequeña de un elemento que entra en la molécula de sus compuestos".

Desde que se dieron a conocer en 1860 los pesos atómicos determinados por Cannizzaro, muchos fueron los científicos que vieron en ellos la posibilidad de buscar una ordenación que permitiera su organización. Entre las más de cincuenta propuestas de clasificación periódica se pueden destacar las realizadas por Döbereiner, Newlands, de Chancourtois, Dumas, Strecker, Lenssen, Pettenhofer, Odling, Meyer y Mendeléiev. La clave estaba en los pesos atómicos propuestos por Cannizzaro en Karlsruhe. En menos de una década, todos ellos colaboraron para llegar a la propuesta de la tabla periódica moderna de los elementos químicos.

El químico alemán Meyer fue uno de los primeros en adoptar el sistema de Cannizzaro y divulgarlo entre los químicos alemanes al incorporarlo en su libro *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik* ("Las modernas teorías de la química y su importancia para la química estática") en 1864, contribuyendo de este modo a la difusión de las nuevas ideas desarrolladas por Cannizzaro sobre la teoría atómica. El sistema propuesto por Cannizzaro presentaba para los químicos las siguientes ventajas: 1) un único peso atómico para cada elemento químico; 2) las fórmulas de las sustancias simples tienen sentido y se pueden determinar con exactitud al dividir su peso molecular por el peso atómico del elemento y se obtiene la atomicidad de la sustancia simple. De igual modo, los polímeros tienen fórmulas diferentes a las de los correspondientes monómeros; y 3) los pesos atómicos y sus fórmulas derivadas están de acuerdo con la ley de Dulong y Petit y el isomorfismo.^[17]

El gran desarrollo de la química analítica, el avance en el conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los elementos y sus compuestos en los primeros años del siglo XIX, y la rápida expansión de la química en este periodo hicieron necesaria una clasificación del conocimiento acumulado. Cuando a principios del siglo XIX se tuvo un número importante de elementos químicos, comenzaron los primeros intentos por encontrar una clasificación razonable. Antes que Mendeléiev, al que se le considera el padre de la tabla periódica moderna, otros científicos trataron de ordenarlos. Desde finales del siglo XVIII hasta mediados del XIX, hay más de cincuenta tentativas de sistematización de los elementos químicos. Unos autores tomaban como base los pesos atómicos; algunos, los equivalentes; y otros, las valencias. Únicamente Mendeléiev tuvo en cuenta, a la vez, los pesos atómicos corregidos por Cannizzaro y las propiedades físicas y químicas de los elementos. La influencia que ejerció el Congreso de

Karlsruhe y las ideas de Cannizzaro en el desarrollo de la ley periódica fueron reconocidas por Mendeléiev cuando escribió: "Considero como una etapa decisiva en el desarrollo de mi pensamiento sobre la ley periódica, el año 1860, el del Congreso de Químicos de Karlsruhe, en el que participé, y las ideas expresadas en este congreso por el químico italiano S. Cannizzaro. Le tengo por mi verdadero precursor, pues los pesos atómicos establecidos por él me han dado un punto de apoyo indispensable. He observado que los cambios de los pesos atómicos que él proponía aportaban una nueva armonía a las agrupaciones de Dumas, y desde entonces tuve la intuición de una posible periodicidad de las propiedades de los elementos siguiendo el orden creciente de los pesos atómicos. Me detuve, sin embargo, por la inexactitud de los pesos atómicos adoptados en la época; una sola cosa estaba clara: que había que trabajar en esa dirección".^[17]

Meyer descubrió una estrecha correlación entre los elementos químicos y los pesos atómicos en 1864, pero no la publicó hasta 1870, mientras que Mendeléiev utilizó su *ley periódica* de los pesos atómicos y la puso en limpio el día 1 de marzo de 1869, según el calendario gregoriano, y la mandó a la imprenta. El 6 de marzo Nicolás Alejandro Menshutkin (1842–1907), secretario de la recién creada Sociedad Química Rusa, leyó el informe de Mendeléiev "Sobre las relaciones de las propiedades de los elementos y sus pesos atómicos" que se publicó en el *Diario de la Sociedad Química Rusa* (1869, año 1º, vol. II y III, pp 60–77). Además, las conclusiones de Meyer eran más inciertas y no sabía como justificar las anomalías de su tabla: los elementos que no seguían el orden establecido, los que no encajaban en el grupo que aparentemente les correspondía y la presencia de huecos de difícil explicación. No supo rebatir las críticas entre los hechos y su clasificación periódica; Mendeléiev por el contrario, pasó al ataque, ya que estaba dispuesto a defender su *ley periódica* hasta sus últimas consecuencias.

Tanto Meyer como Mendeléiev utilizaron los pesos atómicos adoptados por Cannizzaro, lo que significaba trabajar con los datos más fiables de la época, a pesar de que alguno de ellos fuera inexacto y tuviera que ser corregido con posterioridad. Hoy sabemos que en 1860, se conocían 59 elementos químicos. Cuando Mendeléiev formuló su primera versión de la tabla periódica en 1869 utilizó 63 elementos, algunos de ellos no eran elementos puros sino mezclas, otros eran poco fiables y los acompaña de un interrogante y unos pocos tenían valores que hubo que corregir más tarde. En cualquier caso, el artículo de Cannizzaro *Compendio de un curso de filosofía química* supuso un gran progreso no sólo en la química moderna, sino en la ciencia, en general, al ordenar el caos reinante y establecer con claridad los conceptos de átomo, molécula, atomicidad, basicidad, peso atómico y peso molecular, que permitieron avanzar en el desarrollo de la tabla periódica de los elementos químicos y las pautas que orientaron el futuro de esta ciencia en los años venideros.^[10]

Cuando Tilden en 1912 resumió su trabajo en la Conferencia en Memoria de Cannizzaro ante la *Chemical Society* concluyó: "Hay, de hecho, una única ciencia química y un único conjunto de pesos atómicos". Era la mejor forma de reconocer al químico italiano su aportación por haber conseguido que los verdaderos pesos atómicos permitieran a Meyer y Mendeléiev formular la ley periódica a finales de la década de los años 1860.^[4]

Cannizzaro en Palermo (1862–1871) y Roma (1872–1910)

A su regreso de Karlsruhe, Cannizzaro continuó en la Universidad de Génova. Después de rechazar las cátedras de Química Orgánica de las Universidades de Pisa, Florencia y Nápoles, aceptó la de la Universidad de Palermo para trabajar en favor del renacimiento cultural y político de Sicilia. En octubre de 1861, le fue concedida la cátedra de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Palermo a donde se trasladó con su esposa e hijos a comienzos de 1862, donde permanecería hasta finales de 1871. Durante estos años se ocupó de construir un gran laboratorio docente y de investigación convenientemente equipado; la edición de revistas científicas dedicadas a la publicación de artículos sobre química; y la realización de colaboraciones entre químicos, para el intercambio de experiencias y conocimientos.

En Palermo, encontró el laboratorio químico como lo había dejado cuando era estudiante en el periodo 1841–1845. Presionó a las autoridades competentes para dotarlo y reorganizarlo adecuadamente. Hasta 1863 no pudo disfrutar de un laboratorio y una escuela de prácticas de análisis que instaló en el piso más alto de la universidad. Gracias a sus excepcionales dotes de enseñante, Cannizzaro hizo de Palermo un centro de estudios químicos en Italia, que atrajo a jóvenes estudiantes extranjeros, entre los cuales hay que mencionar a: Alfredo José Nacquet (1834–1916) de Francia, Adolfo Lieben (1836–1914) de Austria, Guillermo Körner (1839–1925) de Alemania, y Manuel Paternò di Sessa (1847–1935) de Italia.^[5]

El 25 de agosto de 1863 nace su hija Franca. El 18 de julio 1865 fallece Rafael Piria, al que se considera el padre de los químicos italianos. En octubre de ese año es nombrado Rector de la Universidad de Palermo, cargo del que dimite en 1868. El 20 de septiembre de 1870 se incorpora Roma al Reino de Italia, concluyendo su reunificación. Junto con cinco químicos italianos y el alemán Hugo Schiff (1834–1915) funda en el laboratorio de este último del Museo de Historia Natural de Florencia el 29 de septiembre la revista *Gazzetta Chimica Italiana*, de la que será su primer Director.

En 1871, obtiene la cátedra de Química de la Universidad de Roma, en la que permanece hasta su muerte. Inicia la construcción del Instituto de Química en Roma en el huerto del viejo convento de San Lorenzo de Panisperna. El 15 de noviembre es nombrado senador por sus méritos distinguidos a la patria (categoría XX), pero no por sus méritos científicos (categoría XVIII) lo que le supuso una gran contrariedad, ya que hubiera preferido que se le reconocieran los últimos sobre los primeros. Publica en *Gazzetta Chimica Italiana* un artículo dividido en seis partes sobre las aplicaciones de la teoría atómica en la química y la constitución de los compuestos.^[2,3] La *Chemical Society* de Londres le distingue con la Medalla Faraday en 1872. Ese mismo año publica en la revista *Journal of Chemical Education* el artículo "Considerations on some Points of the Theoretic Teaching of Chemistry" ("Consideraciones sobre algunos puntos de la enseñanza teórica de la química") y en la *Gazzetta Chimica Italiana* "Sul limiti e sulla forma dell'insegnamento teorico Della chimica" ("Sobre los límites y sobre la forma de la enseñanza teórica de la química"). En el plano político, participa activamente en el Senado con sus propuestas por una mayor libertad para los estudiantes y presenta un informe sobre la ley del monopolio del tabaco en Francia. El 2 de junio de 1882 fallece en Caprera (Italia)

José Garibaldi. En 1888, alcanza junto con el senador Francisco Crispi, relator de la ley, un gran éxito político en el Senado al conseguir una profunda reforma del sistema sanitario. En 1891, la *Royal Society* de Londres lo distingue con la Medalla Copley por sus méritos científicos en el desarrollo de la teoría atómica química. La Academia de Ciencias de Francia le nombra socio extranjero en 1894. Dos años más tarde publica "Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica notazione chimica" ("Escritos en torno a la teoría molecular y notación química atómica"). En 1903, es elegido presidente de la Academia Nacional de la Ciencia, cargo que ostentará hasta su muerte. Fallece en Roma el 10 de mayo de 1910.

En el centenario de su nacimiento (1926), los restos de Cannizzaro fueron inhumados junto con los de su esposa en el claustro de la iglesia de Santo Domingo de Palermo donde se halla el Panteón de los hombres ilustres de Sicilia (Figura 5). En el monumento funerario dedicado a Cannizzaro, debajo de su busto en mármol blanco aparece su nombre "Stanislao Cannizzaro", y más abajo una hermosa joven llora desconsolada y en el pedestal se puede leer: "I chimici italiani / con devozione filiale / La città di Palermo / con orgoglio de madre / Nel centenario della nascita / MCMXXVI" ("Los químicos italianos / con devoción filial / La ciudad de Palermo / con orgullo de madre. En el centenario del nacimiento / MCMXXVI").



Figura 5. Mausoleo de Estanislao Cannizzaro en el Panteón de los hombres ilustres de Sicilia en Palermo.

Agradecimientos

El autor quiere agradecer las atenciones recibidas por los profesores Francesco Giacalone y Roberto Zingales, durante su visita a la Universidad de Palermo en julio de 2009. Asimismo, agradece a Fr. Marcello di Tora O.P. del convento

de Santo Domingo de Palermo las facilidades ofrecidas para visitar la tumba y mausoleo de Estanislao Cannizzaro; y a la profesora Virginia Muto Foresi de la Universidad del País Vasco por la ayuda prestada en la revisión del libro "Compendio de un curso de filosofía química".

Bibliografía

- [1] S. Cannizzaro, *Appunti autobiografici. En Scritti vari e lettere indite nel centenario della nascita*, Tipografia Leonardo da Vinci, Roma, **1926**, 3–10.
- [2] G. Paoloni, G. Tosti Croce, *Cannizzaro, la vita*. <http://bit.ly/db2TTR> y <http://bit.ly/atimZD>, visitadas el 12/02/2010.
- [3] R. Zingales, CNS – *La Chimica nella Scuola* **2008**, XXX(1), 44–48.
- [4] W. A. Tilden, *J. Chem. Soc.* **1912**, 101, 1667–1693.
- [5] R. Zingales, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7760–7773.
- [6] a) H. M. Leicester, "Stanislao Cannizzaro", en C. C. Gillespie (editor), *Dictionary of Scientific Biography*, Charles Scribner's Sons, Nueva York, **1981**, vol. 3, 45–49. b) H. M. Leicester, "Stanislao Cannizzaro", *Complete Dictionary of Scientific Biography*, Charles Scribner's Sons, **2008**, <http://bit.ly/bwKZQ0>, visitada el 12/02/2010.
- [7] S. Cannizzaro, *Il Nuovo Cimento* **1855**, 1, 84–99.
- [8] S. Cannizzaro, *Il Nuovo Cimento* **1858**, 7, 321–366.
- [9] S. Cannizzaro, "Lezione sulla teoria atomica fatta nella R. Università di Genova nell'anno 1858", *Liguria Medica* **1858**, 5–6.
- [10] E. Cannizzaro, "Compendio de un curso de filosofía química". Traducido, comentado y editado por P. Román, *Prensas Universitarias de Zaragoza*, Zaragoza, **2009**.
- [11] H. Hartley, *Notes Rec. R. Soc. London* **1966**, 21, 56–63.
- [12] C. de Milt, *J. Chem. Educ.* **1951**, 28, 421–425.
- [13] A. J. Ihde, *J. Chem. Educ.* **1961**, 38, 83–86.
- [14] R. Anschütz, "Karlsruhe Congress", en *August Kekulé*, Verlag Chemie, Berlin, **1929**. 2 vols. publicado como Apéndice VIII (vol. 1, pp. 671–688).
- [15] C. Giunta, *Selected classic papers*. "Karlsruhe Congress, 1860, account written by Charles-Adolphe Wurtz. The first international chemistry congress debates the reality and terminology of atoms and equivalents", <http://bit.ly/9KrG9x>, visitada el 12/02/2010.
- [16] D. I. Mendeleev, Carta a Voskresenski, En *Dmitrii Ivanovich Mendeleev, his Life and Works*, M. I. Mladentsev, V. E. Tischenko, U.S.S.R. Academy of Sciences, **1938**, vol. 1, 250–258.
- [17] P. Román, *Mendeléiev. El profeta del orden químico*, 2.^a edición, Nivola libro y ediciones, Tres Cantos (Madrid), **2008**.



XXVIII Reunión
del Grupo Especializado
de Química Organometálica

7-10 de septiembre de 2010
<http://www.uhu.es/geqohuelva/>



Noticias de la RSEQ

Premios de la RSEQ 2010

La RSEQ quiere felicitar a todos los premiados y destacar la alta calidad científica de todos los candidatos presentados. La comisión ha seleccionado a los siguientes investigadores:

• Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ 2010



Patrocinado por FEIQUE

Prof. Antonio Echavarren, Instituto de Investigaciones Químicas de Cataluña, ICIQ, por su capacidad de liderazgo y sus aportaciones a la Química Orgánica, de especial relevancia en el desarrollo de métodos de síntesis basados en la química de los metales de transición.

Datos biográficos: Antonio M. Echavarren nació en Bilbao en 1955 y estudió en Barcelona y Madrid, completando su Tesis Doctoral en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) en 1982, bajo la dirección de los Profesores Francisco Fariña y Pilar Prados. Tras una estancia post-doctoral en el Boston College en el grupo del Prof. T. Ross Kelly trabajando en síntesis de productos naturales (1982–1984), se incorporó al Departamento de Química Orgánica de la UAM como Prof. Titular (1984–1986). Después de un periodo de casi dos años en la Colorado State University (NATO fellow) con el Prof. John K. Stille desarrollando nuevos métodos de acoplamiento de organoestannanos catalizados por paladio (reacción de Stille), se trasladó al Instituto de Química Orgánica del CSIC en Madrid como Colaborador Científico. En 1990 fue promocionado a Investigador Científico del CSIC y en 1992 volvió a la UAM como Catedrático de Química Orgánica. Desde 2004 es también Profesor de Investigación del CSIC.

En marzo de 2004 se incorporó como *Group Leader* al recién creado Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) en Tarragona, del que en la actualidad es Subdirector de Asuntos Académicos. Junto con la Prof. Carmen Claver de la Universitat Rovira i Virgili (URV), también es coordinador del Master URV-ICIQ *Synthesis and Catalysis*.

En el año 2004 recibió el premio de Investigación en Química Orgánica (Janssen-Cilag) de la Real Sociedad Española de Química y en 2006 la *Liebig Lectureship* de la Organic Division de la German Chemical Society. Ha sido conferenciante Félix Serratos (Barcelona, 2005), Lilly-IQOG (Madrid, 2006) y Abbot (University of Illinois at Urbana-Campaign, 2009). Es miembro del International Advisory Board de las publicaciones *European Journal of Organic Chemistry* (2006–), *ChemSusChem* (2007–), *Organic and Biomolecular Chemistry* (2008–), y del Editorial Board de *ChemCatChem* (2009–). Ha sido Secretario General de la Real Sociedad Española de Química (1999–2004) y Profesor Visitante en la Universitat de les Illes Balears (1991 y 1995), Université Louis Pasteur, Strasbourg (2001), Universidade de Santiago de Compostela (2002), Universidad de Valladolid (2005, 2006, 2007 y 2009) y la Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2007).

Su investigación se ha centrado en la síntesis orgánica de productos naturales, en el diseño de nuevos materiales moleculares (poliarenos) y, especialmente, en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis basados en la química organometálica de los metales de transición. Junto con el paladio y el platino, su grupo del ICIQ estudia en la actualidad nuevas reacciones catalizadas por oro. Ha dirigido la tesis doctoral de 26 investigadores en Madrid y Tarragona, varios de los cuales ocupan puestos destacados en la industria farmacéutica y en distintas universidades españolas y extranjeras.

• Premios de Áreas de Química



Ingeniería Química
Patrocinado por CEPSA

Prof. Juan Ortega, Universidad de las Palmas de Gran Canaria, por sus aportaciones experimentales y teóricas en el campo de la fisicoquímica de fluidos y aplicaciones a procesos de separación.

Datos biográficos: Juan Ortega Saavedra, es ingeniero industrial, en la especialidad de Química, por la ETSII de Las Palmas (Universidad de La Laguna, 1976), previamente obtuvo el título de ingeniero técnico en química industrial por la correspondiente escuela de la misma universidad (1969), con el número uno de ambas titulaciones y con menciones honoríficas nacionales. Se doctoró en ingeniería industrial en la misma universidad en 1979. En 1983 obtuvo la plaza de profesor Adjunto del grupo XVIII de la Cátedra de Termodinámica y Fisicoquímica de Fluidos (con encargo de Cátedra) y en 1986 obtuvo la Cátedra en el área de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Canarias. En la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria ha realizado íntegramente su labor docente e investigadora desde 1976, donde ha sido director de Departamento, subdirector de la Escuela de Ingenieros Industriales y director de la misma (1983–1984, 1986–1990).

Su labor investigadora se ha centrado en el campo del equilibrio entre fases, principalmente preocupado por la modelización y su implementación en procesos de separación y diseño de equipos. Por ello, sus aportaciones experimentales (con modifica-

ciones de equipos y procedimientos) son destacadas, en número y en calidad, siendo innumerables sus contribuciones en bases de datos sobre propiedades de sustancias puras y soluciones. Ha liderado más de veinte proyectos de investigación financiados mayormente por las administraciones públicas nacionales y regionales, habiendo participado en dos proyectos europeos del programa joule sobre refrigerantes alternativos. Ha dirigido trece tesis doctorales y publicado más de ciento cincuenta artículos científicos en revistas internacionales de impacto. Considerando las publicaciones en bases de datos calificadas por el *Chemical Abstract* y otras de carácter divulgativo por invitación, nacionales e internacionales, el número total supera las doscientas.

Ha participado en diversos comités científicos nacionales e internacionales y ha sido coordinador (2000–2003) de las áreas de Tecnología Química y Tecnología del Medio Ambiente, y adjunto a la coordinación (2003–2009) en la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva. Ha sido miembro del Comité Científico de la Agencia Canaria de Evaluación de la Calidad y Acreditación Universitaria (ACECAU) (2002–2009) y Miembro Numerario de la Academia Canaria de las Ciencias.



Química Analítica
Patrocinado por Sugelabor S.A.

Prof. María C. Moreno-Bondi, Universidad Complutense de Madrid, por sus aportaciones en el desarrollo y aplicaciones de metodologías analíticas en sensores ópticos.

Datos biográficos: María C. Moreno-Bondi se licenció en Ciencias Químicas en la Universidad Complutense de Madrid (UCM) donde obtuvo el título de Doctor en 1990, bajo la dirección de la Prof. Carmen Cámara Rica. En 1998/99 trabajó como investigadora en la Universidad de Columbia (New York, USA) con el Prof. N. J. Turro en la caracterización de dendrímeros empleando técnicas de fluorescencia. Ha realizado diversas estancias como profesora visitante en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Tennessee, USA) con el Dr. T. Vo Dihn y en el Laboratorio de Investigaciones Navales (Washington, USA) con la Dra F.S. Ligler trabajando en el desarrollo de inmunosensores sobre fibra óptica, *biochips* y *microarrays* basados en medidas de luminiscencia. En la actualidad es Catedrática de Química Analítica en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense desde 2008.

Su interés investigador se centra en desarrollo de nuevos sensores sobre fibra óptica y *microarrays* basados en técnicas de luminiscencia. Asimismo, es de su interés la preparación de nuevos elementos de reconocimiento biomimético basados en polímeros de impronta molecular (MIPs) para su aplicación en técnicas de separación y en el desarrollo de nanosensores ópticos. Sus principales áreas de aplicación son el análisis medioambiental y de alimentos. Estas investigaciones las realiza en estrecha colaboración con el Prof. Guillermo Orellana del Dpto. Química Orgánica I de la UCM, dentro del Grupo de Sensores Optoquímicos y Fotoquímica Aplicada (GSOLFA).

Ha dirigido 5 tesis doctorales y publicado más de 60 artículos, la mayoría en revistas científicas de elevado índice de impacto dentro de la Química Analítica, varios capítulos de libros, siendo co-editora de uno de ellos, y co-inventora en seis patentes, una de ellas en explotación. Ha impartido conferencias en congresos y universidades nacionales e internacionales y mantiene una estrecha colaboración con distintos grupos europeos y con la Universidad de Campinas (Brasil), donde cotutela estudiantes de doctorado.

La Prof. Moreno Bondi es miembro de la Junta directiva de la Real Sociedad Española de Química, de la Sección Territorial de Madrid y tesorera de la Sociedad de Espectroscopía Aplicada. Recibió el premio a investigadores noveles de la Sociedad Española de Química Analítica en 1993. Pertenece al comité editorial de la revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry* de Springer y es miembro del Comité Organizador Internacional de los cursos *Advanced Study Course on Optical Sensors* (ASCOS) uno de los cuales ha organizado recientemente en Madrid (2009).



Química Física
Patrocinado por Bruker Española

Prof. Fernando Martín, Universidad Autónoma de Madrid, por sus contribuciones al estudio de procesos fotoinducidos, materiales y nano-objetos, mediante el empleo de métodos computacionales.

Datos biográficos: Fernando Martín García se licenció en Ciencias Químicas (especialidad Química Cuántica) en 1984 y en Ciencias Físicas (especialidad Física Teórica) en 1986 en la Universidad Autónoma de Madrid. Bajo la dirección de Manuel Yáñez Montero, se doctoró en dicha universidad en 1986 y obtuvo el premio extraordinario de doctorado. Posteriormente, realizó estancias postdoctorales en la Université de Bordeaux I (1988), la Université de Paris VI (1989–1990) y la University of Chicago (1995–1996). Ha sido Profesor Titular de la Universidad Autónoma de Madrid desde 1993 hasta 2005 y, desde entonces, Catedrático de la misma en el área de Química Física.

Su labor investigadora se ha centrado principalmente en la modelización teórica y computacional de procesos de fotoexcitación y fotoionización en sistemas atómicos y moleculares inducidos por radiación sincrotrón y pulsos láser ultracortos con duraciones de femto- y atosegundos, y el estudio y predicción teóricos de propiedades de materiales y nano-objetos, de sistemas moleculares complejos, agregados y fullerenos, aislados o depositados en superficies metálicas y no metálicas. Todo ello, en estrecha colaboración con prestigiosos grupos experimentales españoles y europeos. Ha dirigido 9 tesis doctorales y publicado más de 230 artículos, entre los que destacan varios en las revistas *Science*, *Nature*, *Nature Chemistry*, *Angewandte*

Chemie y Physical Review Letters, así como varias revisiones y capítulos en libros. En el año 2000, le fue concedido el Premio Nacional de Investigación Rey Juan Carlos I. En la actualidad, es miembro de la *Atomic, Molecular and Optical Physics Division of the European Physical Society*, el *International Advisory Board of Journal of Physics B*, *Fellow of the Institute of Physics*, *Chair of the European network "Chemistry with ultrashort pulses and free electron lasers"* y asesor de numerosas sociedades científicas nacionales e internacionales.



Química Inorgánica
Patrocinado por Bruker Española

Prof. Enrique García-España, Universidad de Valencia, por la calidad, originalidad y repercusión de sus contribuciones en Química Multidisciplinar.

Datos biográficos: Enrique García-España Monsonís, natural de Carcaixent (Valencia), se doctoró en Ciencias Químicas por la Universitat de València (1984) bajo la dirección de los Profesores Juan Faus Payá y José María Moratal Mascarell compaginando los dos últimos años de Tesis con un trabajo en una empresa del sector cerámico. Durante los años 1984–1985 realizó sus estudios postdoctorales en la Università degli Studi di Firenze en el grupo dirigido por los Profesores Piero Paoletti y Mauro Micheloni. Tras incorporarse al Departamento de Química Inorgánica de su Universidad de origen, desarrolla una incesante labor docente e investigadora que se ve reconocida con el nombramiento de Catedrático de Universidad en el año 2000.

Su actividad investigadora aborda los siguientes aspectos: diseño de miméticos enzimáticos, construcción de sensores y sondas moleculares para el reconocimiento de especies químicas de interés biológico y/o medioambiental, síntesis de agentes de contraste, obtención de nanopartículas funcionalizadas y desarrollo de nuevos agentes terapéuticos.

El Prof. García-España ha dirigido 16 tesis doctorales, ha publicado más de 200 artículos en revistas internacionales del ámbito de la Química Inorgánica y Multidisciplinar y es coautor del libro *Supramolecular Chemistry of Anions*, publicado en 1997 y coeditado junto a Antonio Bianchi (Universidad de Florencia) y Kristin Bowman-James (Universidad de Kansas), que se ha constituido en una referencia obligada en esta temática. Enrique García-España ha impartido numerosas conferencias invitadas y fue junto con el Prof. Casabó, de la Universitat Autònoma de Barcelona, co-chairman del XXIV ISMC (International Symposium of Macrocyclic Chemistry), primer congreso de esta serie que se celebraba en España. Además, fue junto con el Prof. Paoletti, el inspirador del primer encuentro Hispano-Italiano sobre termodinámica de los complejos metálicos que se celebró en la localidad de Peñíscola en 1990. Desde entonces, estas reuniones se vienen celebrando anualmente. El congreso del año 2000 fue celebrado en la ciudad de Valencia siendo el Prof. García-España el presidente del comité organizador. Durante el desarrollo de su labor profesional el Prof. E. García-España ha establecido y mantenido gran número de contactos con grupos de investigación destacados dentro de la Química Supramolecular tanto a nivel nacional como internacional.



Química Orgánica
Patrocinado por Janssen Cilag España

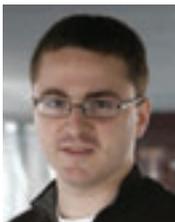
Prof. Juan Carlos Carretero, de la Universidad Autónoma de Madrid, por sus aportaciones en el campo de la síntesis orgánica, desde la síntesis estereoselectiva a la química organometálica.

Datos biográficos: Juan Carlos Carretero González (Madrid, 1960) se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) en 1982 (premio extraordinario de licenciatura) y realizó la Tesis Doctoral en el Departamento de Química Orgánica de la UAM bajo la dirección del Prof. José Luis García Ruano en el campo de la síntesis y análisis conformacional de compuestos de azufre, obteniendo el grado de doctor en 1985 (premio extraordinario de doctorado). Realizó una estancia postdoctoral de tres años en la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica) en el grupo del Prof. Léon Ghosez. Durante esta estancia postdoctoral participó en proyectos de síntesis orgánica y química médica, especialmente el desarrollo de equivalentes sintéticos de homoenolato y la síntesis de inhibidores de D,D-peptidasas. En 1988 se reincorporó al Departamento de Química Orgánica de la UAM como Profesor Titular y en el año 2000 obtuvo la plaza de Catedrático que actualmente ocupa. Fue galardonado con el Premio a Investigadores Noveles de la RSEQ en 1990 y con el Premio de la Fundación General de la UAM a la Investigación en 1993 (categoría investigadores jóvenes).

Desde el comienzo de su carrera investigadora el Prof. Carretero se ha interesado por el desarrollo de nuevos métodos en síntesis orgánica, inicialmente en el ámbito de la utilización de auxiliares de azufre funcionalizados en síntesis estereoselectiva y posteriormente en el área de la química organometálica. En los últimos años la actividad científica de su grupo se ha centrado en el desarrollo de nuevos sustratos, ligandos y sistemas catalíticos en reacciones novedosas de formación de enlaces C-C y procesos de catálisis asimétrica mediados por metales de transición. Ha impartido unas 60 conferencias en congresos e instituciones nacionales e internacionales y ha sido Profesor Invitado por la Universidad de Estrasburgo (2008). Ha publicado más de 150 artículos científicos, revisiones y capítulos de libros y dirigido 18 Tesis Doctorales.

• Premios de Investigadores Noveles

Patrocinados por Sigma Aldrich



Dr. Rubén Martín, Instituto de Investigaciones Químicas de Cataluña, ICIQ, por sus aportaciones en Química Orgánica y Organometálica.

Datos biográficos: Rubén Martín nació en Barcelona en 1976. Realizó su tesis doctoral en la Universidad de Barcelona bajo la tutela del Profesor Antoni Riera, obteniendo el título de doctor en 2003. En enero de 2004 se incorporó al grupo del Profesor Alois Fürstner en el Max-Planck Institut für Kohlenforschung con una beca postdoctoral Humboldt, desarrollando nuevos catalizadores de hierro para reacciones de acoplamiento cruzado y cicloisomerización. En mayo de 2005, y durante un periodo superior a 3 años, llevó a cabo una nueva estancia postdoctoral en el Massachusetts Institute of Technology con una beca postdoctoral del Ministerio de Educación y Ciencia en el grupo del Profesor Stephen L. Buchwald. Durante ese tiempo, llevó a cabo nuevas estrategias sintéticas para reacciones de formación de enlaces C-C y C-N catalizadas por metales de transición. En 2008 recibió una beca Ramon y Cajal del gobierno español y en Septiembre de 2008 se unió al ICIQ como *Group Leader*. Sus intereses científicos incluyen el descubrimiento y desarrollo de metodologías organometálicas sintéticamente útiles.



Dra. Mª Carmen Ruiz-Delgado, de la Universidad de Málaga, por sus aportaciones en el área de los Materiales Moleculares Orgánicos.

Datos biográficos: Mª Carmen Ruiz-Delgado se licenció en Ingeniería Química por la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga en 2001. A continuación, con una beca FPU, se incorporó al grupo de investigación del Prof. Juan Teodomiro López-Navarrete, defendiendo su Tesis Doctoral en junio de 2006. En Enero de 2007, realizó una estancia postdoctoral en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) con el Dr. Jesús Orduna para el estudio químico-cuántico de las propiedades ONL en moléculas octupolares. Desde abril de 2007 hasta Marzo de 2010, ha formado parte del grupo de investigación del Prof. Jean-Luc Brédas en el Georgia Institute of Technology (USA), gracias a la concesión de una beca postdoctoral MEC/Fulbright. Fruto de su etapa postdoc son la publicación de 8 artículos de investigación y la reciente concesión del premio *AACP Postdoc Award* del Georgia Institute of Technology y de la Emory University.



• Premio Hispano-Francés (Catalán-Sabatier)

Datos biográficos: Jacques Livage was born in 1938 in Paris (France). He studied chemistry at the *École Nationale Supérieure de Chimie de Paris* where he got a degree in chemical engineering. He then obtained his PhD in chemistry at the University



Dra. Amor Rodríguez, Instituto de Investigaciones Químicas, CSIC, Sevilla, por sus aportaciones en Síntesis Inorgánica y Organometálica.

Datos biográficos: Amor Rodríguez Iglesias nació en Jarrio (Asturias) en 1975. Se licenció en Ciencias Químicas en la Universidad de Oviedo, y posteriormente inició sus estudios de Doctorado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de esa misma Universidad bajo la dirección de los Profesores Víctor Riera y Julio A. Pérez, que culminaron con la lectura de su Tesis Doctoral en 2002. Ese mismo año comenzó una estancia posdoctoral de tres años en la Universidad de California-Riverside bajo la supervisión del Profesor Guy Bertrand donde trabajó en un proyecto relacionado con la estabilización de sistemas di-y polirradicalarios de boro. En enero de 2005, se incorporó al grupo del Profesor Ernesto Carmona en el Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla a través del programa posdoctoral I3P del CSIC. En el año 2008, comenzó a disfrutar de un Contrato Ramón y Cajal, y en 2009 tomó posesión como Científico Titular dentro del mismo Instituto donde continúa su labor investigadora en el estudio de compuestos organometálicos que contienen enlace metal-metal.



Dra. Ángeles Canales, de la Universidad Complutense de Madrid, por sus aportaciones en Química Médica y Resonancia Magnética Nuclear.

Datos biográficos: Mª Ángeles Canales Mayordomo nació en S. L. de El Escorial (Madrid) en 1977. Se licenció en Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de Madrid en 2000 y realizó su tesis doctoral en el Centro de Investigaciones Biológicas del CSIC bajo la supervisión del Prof. Jesús Jiménez Barbero, obteniendo el título de Doctor en Ciencias Químicas en el año 2005. Durante su tesis doctoral realizó una estancia en la Universidad de Lübeck (Alemania), con el Prof. Thomas Peters. En Noviembre de 2006 se incorporó al departamento de I+D de Laboratorios farmacéuticos Rovi S.A., donde trabajó en el estudio estructural de glicosaminoglicanos mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y en el desarrollo de nuevas aplicaciones terapéuticas para las heparinas de bajo peso molecular. En Mayo de 2009 se incorporó al grupo de investigación de la Prof. Mª Luz López Rodríguez en la Universidad Complutense de Madrid como investigadora Ramón y Cajal. Sus líneas de investigación actuales se centran en el estudio de procesos de reconocimiento molecular entre biomoléculas.

Prof. Jacques Livage, de la Université Pierre and Marie Curie, París, por su contribución seminal a los materiales blandos o *soft materials*.

of Paris in 1966. As a post-doc he spent a year in Oxford, at the Physics Department (Clarendon Laboratory) in order to study Electron Spin Resonance (ESR). Back to Paris he joined the solid state chemistry laboratory of Pr. R. Collongues in order to develop ESR spectroscopy. He started a new research field on the semi-conducting properties of transition metal oxides such as V₂O₅ in order to make antistatic coatings for photographic films. This led him to publish many papers on the synthesis and physical properties of transition metal oxide gels.

In 1973 he was promoted to professor at the University Pierre and Marie Curie in Paris where he started his research on the so-called "sol-gel process". In 2001, he was elected at the *College de France* a unique and prestigious institution founded by François I five centuries ago. He is also a member of the *French Academy of Science* and was invited as a visiting professor in many foreign countries such as Italy, Sweden, Japan, India, Singapore, Hong-Kong, Argentine and Chile.

Working in the field of glasses and ceramics, Jacques Livage is well known as the founder of *chimie douce* or *soft chemistry*. Following the example of micro-algae such as diatoms, he showed that it was possible to build a solid network under ambient conditions via the polymerization of solute molecular precursors. This new chemical concept leads to the synthesis of bio-inspired materials such a organic-inorganic hybrids that fill the gap between glasses and polymers. Moreover, the mild conditions associated with sol-gel chemistry are compatible with living organisms that can be trapped within a glass matrix. These "bio-hybrids" offer new possibilities for the synthesis of nanostructured materials, the realization of biosensors or bio-reactors and the development of nanomedicine.



● **Premio Hispano-Alemán
(Elhúyar–Goldschmidt)**

Prof. Horst Weller, de la Universidad de Hamburgo, por sus aportaciones a la nanotecnología química, y en especial, a la preparación de nanopartículas.

Datos biográficos: Horst Weller graduated at the University of Goettingen (Germany) in 1979 and made his PhD also in Goettingen at the Max-Planck-Institute for Biophysical Chemistry in 1982. In 1983 he went to the Hahn-Meitner-Institute Berlin as a postdoc, where he started his research on nanoparticles. He became vice-leader of the department for small particle research in 1989 and received his Habilitation from the Technical University Berlin in 1992. Since 1994 he is full professor at the Institute of Physical Chemistry at Hamburg University, where he is managing director since 1999. He founded the company Nanosolutions, initiated and coordinates parts of the Interdisciplinary Nanoscience Center Hamburg (INCH) and, the Center for Applied Nanotechnology (CAN), which he leads as the scientific director. He was awarded with the *Nernst-Haber-Bodenstein Prize* in 1991 and became a founding member of the *Hamburg Academy of Science* in 2005.

Horst Weller is member of the advisory board of the journals *Nanoletters*, *Small* and *Nano-Research*. He has a track record of about 250 publications in high ranking Journals and about 200 invited, keynote and plenary talks on national and international conferences.

He is one of the pioneers in chemical nanotechnology, belongs to the 200 worldwide most cited chemists alive and ranks on position 7 among the most cited authors in the field of nanocrystals.

His research activities include various aspects of nanoparticles research and covers purely basic-science driven studies to nucleation and growth, particle synthesis, structural investigations and spectroscopy as well as many projects with applications in the fields of optoelectronics, photovoltaics and electrocatalysis for fuel cells. On the other hand he focuses on biological applications of nanoparticles and leads the Hamburg cluster of excellence *Nanotechnology in Medicine*.



● **Premio Hispano-Húngaro
(Gamboa–Winkler)**

Prof. Katalin Kövér, University of Debrecen, por sus aportaciones en el desarrollo de nuevas metodologías en Resonancia Magnética Nuclear y su aplicación al estudio de biomoléculas.

Datos biográficos: Katalin E. Kövér is a full professor at the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen. Education: M.S. (1979) Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen; Univ. D. (1984) Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen; Ph.D. (1988) Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest; Postdoc (1991–93) in Tucson, Arizona with V.J. Hruby; D.Sc. (2002) Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

She has many years of expertise in pulse program development for sensitive and accurate determination of NMR parameters by 1D and 2D methods and in analyzing structural and motional parameters from the measured data for small and large molecules alike. Her current research interest include: (a) methodological developments focusing on multidimensional, proton detected heteronuclear experiments, selective experiments, gradient-enhanced experiments; (b) NMR structure determination of biologically important oligopeptides/proteins, oligosaccharides, antibiotics; (c) investigations of receptor-ligand interactions; (d) NMR dynamics study including heteronuclear relaxation, dipole-dipole (DD/DD) and dipole-chemical shift anisotropy (DD/CSA) relaxation interference measurements and their interpretation in terms of the relevant structural and dynamic parameters; (e) Application of TROSY approach and; (f) measurement and application of residual dipolar coupling constants (RDC).

She received *Erdey L. Award from the Hungarian Academy of Sciences* (1987), and *Széchenyi Professorship* from the Ministry of Education (1998). She is the head of the International Evaluation Panel of the EU-NMR Research Infrastructures and principal investigator of the EAST-NMR Research Infrastructure project. She published more than 150 papers in refereed journals and author/co-author of 5 book chapters.



• **Premio Hispano-Portugués
(Madinaveitia-Lourenço)**

Prof. Jose A. Cavaleiro, University of Aveiro, por sus contribuciones en síntesis orgánica y catálisis para el desarrollo de productos con interés biológico o industrial.

Datos biográficos: José A. S. Cavaleiro started his university studies at Coimbra University where he obtained his BSc (1965) in Chemistry and Physics. Later, from October/1970 till July/1973, he was a PhD student at the Robert Robinson Laboratories, University of Liverpool (Profs. G.W. Kenner and K.M. Smith); his PhD degree in Organic Chemistry was awarded in July/73.

His academic career started (1966) as Assistant at Coimbra University and later at Lourenço Marques University. In 1975 he joined the recently created University of Aveiro, where he was Auxiliary Professor, Associate Professor and is now *Professor Catedrático*. At this University he has been coordinating the organic chemistry group. He has supervised MSc and PhD students and postdoctoral fellows. He is the Coordinator of the Research Unit in Organic Chemistry, Natural Products and Food Chemistry, a unit funded by the Portuguese Ministry of Science and Technology; this unit was marked as Excellent in the recent evaluation carried out by a panel of foreign evaluators nominated by the Ministry.

The establishment of international scientific cooperations has been an important target for Prof. Cavaleiro at Aveiro University. He was the national representative for the *Iberian-South American CYTED programme*, for *European COST programmes* and for the *IUPAC Commission on Physical Organic Chemistry*. Other scientific collaborations involved several European or South-American groups, mainly Brazilian ones. Prof. JAS Cavaleiro has been acting as referee for several major organic chemistry publications. He was also a member of the *European Journal of Organic Chemistry* Editorial Board (1/99–12/2008) and is currently a member of the *Asian Journal of Chemistry*, *Mini Reviews in Organic Chemistry* and *Letters in Organic Chemistry* editorial boards.

Prof. Jose A. Cavaleiro was the chairman of the *2000–XIXth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*. Since 2008 he is a member of the international scientific committee of that meeting series. He has been the recipient of several national and international prizes. In 2009 he was elected as a member of the *Lisbon Academy of Sciences* and of the *Brazilian Academy of Sciences*.

His scientific interests are centered on organic synthesis and catalysis, establishing new methodologies leading to products with potential industrial or biological significance. Studies being carried out are mainly concerned with synthesis and reactivity of porphyrin and phthalocyanine macrocycles and their properties as oxidative catalysts and anticancer and anti-microorganism agents. He is author of 3 patents and of 312 publications in major organic chemistry journals and books.

Premios ICREA Academia 2009

El programa ICREA tiene ya ocho años de vigencia y fue promovido por el Ministerio de Educación junto con la Generalitat de Cataluña, en un intento de incentivar la investigación en diferentes ramas de la ciencia y de las humanidades y romper la endogamia propia del sistema universitario y de investigación de nuestro país. Con la idea de promover una investigación de calidad ICREA inició en 2008 el programa ICREA Academia que consiste en la concesión de premios destinados al personal docente e investigador (PDI) doctor con vinculación permanente a las universidades públicas de Cataluña. El reconocimiento como investigador ICREA Academia, que llevan aparejado estos premios, implica la dedicación prioritaria a actividades de investigación en una universidad pública de Cataluña durante los cinco años de duración del Programa, que se incentiva mediante una concesión de 250.000 €, de los cuales 125.000 € corresponden al investigador premiado, 100.000 € se destinan esencialmente a la contratación de personal con el fin de reducir la carga docente del investigador premiado y seleccionado, y 25.000 € es un canon por la gestión del programa que recibe la universidad donde el premiado presta sus servicios. Esta iniciativa está contribuyendo no sólo a una clara incentivación de la actividad investigadora, sino también a evitar la diáspora de nuestros investigadores hacia países, en los que dicha actividad está más mimada y mejor financiada y también a atraer talento hacia nuestro país. Ojalá el ejemplo cunda en otras Autonomías de nuestro país.

Dentro de la sección de premios en el área de las Ciencias Experimentales y Matemáticas, figuran varios colegas químicos, algunos de los cuales, como el Profesor Illas había sido distinguido con el premio de la RSEQ a la investigación en el área de Química Física.

Los químicos premiados en la convocatoria del año 2009 son: Montserrat Diéguez (Química Inorgánica, Universitat Rovira i Virgili), Albert Escuer, (Química Inorgánica, Universitat de Barcelona), Francisc Illas (Química Física, QTC, Universitat de Barcelona), Jordi Llorca, (Química Inorgánica, Universitat Politècnica de Catalunya), Francisco Medina (Ingeniería Química, Universitat Rovira i Virgili), y Miquel Solà (Química Física, Universitat de Girona).



Montserrat
Diéguez



Jordi Llorca



Albert Escuer



Francisco
Medina



Francisc Illas



Miquel Solà

Remitido por: **Manuel Yáñez**
Editor General *Anales* de
Química

Miguel Ángel Alario, Catedrático de Química de la UCM y Presidente de la Real Academia de Ciencias, galardonado con el Premio México de Ciencia y Tecnología



El catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) Miguel Ángel Alario, presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, ha sido distinguido por el Gobierno mejicano con el Premio México de Ciencia y Tecnología correspondiente a 2009 "por su contribución al conocimiento científico".

Su candidatura fue presentada por el rector de la Complutense, Carlos Berzosa, y el Premio será entregado a final de año por el presidente de México, Felipe Calderón, en una ceremonia oficial en el Palacio de los Pinos.

Considerado como un galardón de gran prestigio, el Premio fue creado en 1990 por el Gobierno mexicano y supone un reconocimiento a las labores realizadas por científicos y tecnólogos de Centroamérica (con excepción de México), Sudamérica, el Caribe, España y Portugal. Se concede anualmente a una persona de reconocido prestigio profesional que haya contribuido de manera significativa al conocimiento científico universal o al avance tecnológico, que su obra científica sea de gran impacto internacional y que haya formado una escuela, o recursos humanos significativos, en instituciones localizadas en los países de su ámbito. Lo han recibido, entre otros, la académica Margarita Salas y los Premios Príncipe de Asturias de Investigación Antonio García-Bellido y Ginés Morata.

Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense, Miguel Ángel Alario (Madrid, 1942) fue decano de la Facultad de Ciencias Químicas (1986–1994) y director de los Cursos de Verano de El Escorial (1996–1998). Creador de una importante escuela científica a nivel nacional e internacional y del Laboratorio Complutense de Altas Presiones, es una figura destacada en Química del Estado Sólido a nivel mundial. Junto a sus tareas docentes como catedrático de Química Inorgánica desarrolla una serie de líneas de investigación centradas en la influencia de la estructura, la composición y los defectos en las propiedades de los materiales: superconductores, conductores iónicos, magnéticos y multiferroicos.

Su trayectoria científica incluye la fundación del Grupo de Química de Estado Sólido (GEQUES) de la Real Sociedad Española de Química, del que fue primer presidente, y la dirección del Grupo de Investigación en Química del Estado Sólido de la Facultad de Químicas de la UCM. Ha dirigido más de veinticinco tesis doctorales.

Autor de más de 200 artículos científicos en revistas internacionales de la especialidad y de tres patentes, Alario es editor de tres libros y coautor de otro más sobre superconductividad, así como editor asociado de las revistas *Microscopy*, *Microstructure and Analysis* y *Materials Research Bulletin*. Asimismo es miembro del comité editorial de otras cinco revistas científicas internacionales y del comité científico de cinco conferencias internacionales y del *Advisory Panel in Superconductivity of the European Union*.

Por su prestigio internacional, es académico de honor de las Academias de Materiales de la India y de las de Ciencias de Argentina y Colombia. El currículo de Miguel Ángel Alario incluye su condición de miembro de jurados de concursos de habilitación y de tesis doctorales en Francia y en Rusia y de los Premios de Investigación Príncipe de Asturias, Dupont, Solvay, Ramón y Cajal y Rey Juan Carlos.

Ha sido conferenciante invitado en numerosos congresos y escuelas internacionales, como *MRS Symposia*, y *Nato Advanced Institutes* y ha dictado conferencias y cursos en más de 25 universidades europeas, asiáticas y americanas. Fue Presidente de la *Gordon Research Conference* en Oxford (Reino Unido) en 2003 y Co-Chairman del *Solid State Chemistry Symposium* de la *Materials Research Society of the USA*, en Boston (Massachusetts) en diciembre 2002. Congresos ambos en los que es conferenciante habitual. Recientemente, ha sido nombrado Profesor Visitante (2010–2015) en el Institute for integrated cell-materials Research de la Universidad de Kyoto (Japón).

Entre los premios que ha recibido destacan el Premio de la Real Sociedad Española de Física y Química 1973, el de la Academia de Ciencias de Granada 1988 y el Premio Rey Jaime I en Ciencia de Materiales 1991, así como la Medalla de la Real Sociedad Española de Química 1996.

Fuente original: **Gabinete de Comunicación UCM**
Alicia Mosquera y Margot Almazán



II. Reunión de Jóvenes Cristalógrafos

Bilbao, 29 Sept– 1 Oct de 2010
<http://iirjcr.wordpress.com>



Premios CIDETEC 2009

El pasado 22 de marzo se celebró la reunión de deliberación de los Premios CIDETEC 2009 de la modalidad de Jóvenes Investigadores en Electroquímica, acordando el Jurado conceder el galardón *ex aequo* a los candidatos: Dr. Carlos M. Sánchez Sánchez y Dr. Francisco José Vidal Iglesias. Ambos del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante.



Datos biográficos: Carlos Manuel Sánchez Sánchez, natural de Alicante, se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Alicante en 1998. Posteriormente, se incorporó al grupo de investigación de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis liderado por los profesores Antonio Aldaz y Vicente Montiel en la Universidad de Alicante. Allí disfrutó de varias becas, entre ellas una beca predoctoral FPU. Durante el doctorado su investigación se centró en el uso del CO₂ en electrosíntesis orgánica, tanto en medio acuoso como no acuoso. Además, completó su formación doctoral realizando 3 estancias en otros tantos grupos de investigación; así en el año 2000 se incorporó al grupo del Prof. Akira Fujishima (University of Tokyo, Japón), en 2001 al grupo del Prof. Fructuoso Barba (Universidad de Alcalá, Madrid) y en 2003 al grupo del Prof. Armando Gennaro (University of Padova, Italia). Alcanza el grado de Doctor por la Universidad de Alicante (programa de Ciencia de Materiales, mención de calidad del MEC) en 2004, con calificación sobresaliente cum laude y logrando también la mención de doctor europeo. Tesis titulada "Distintos usos del dióxido de carbono en síntesis electroquímica" y que ha sido galardonada con el Premio Extraordinario de Doctorado de la Universidad de Alicante en 2007. Comienza entonces una primera etapa postdoctoral que transcurrió en la Universidad de Alicante trabajando como técnico superior en un proyecto de transferencia de tecnología PETRI. Este proyecto le permitió aumentar su bagaje electroquímico en la fabricación de electrodos y el tratamiento de aguas residuales. Después de esto y gracias a una beca postdoctoral del MEC, comenzó una nueva etapa en el extranjero. Este nuevo periodo postdoctoral se alargó durante 2 años y medio (2006–2008) y le permitió incorporarse al grupo del Prof. Allen J. Bard en la University of Texas at Austin (Estados Unidos) donde desarrolló el proyecto titulado "Estudio de nuevos electrocatalizadores nanoestructurados para optimizar las pilas de combustible empleando microscopía electroquímica de barrido (SECM)". Este proyecto le permitió aprender el uso y funcionamiento del microscopio electroquímico de barrido (SECM) en un laboratorio de referencia y que está considerado la cuna de ésta vanguardista técnica electroanalítica. El SECM presenta una gran versatilidad y esto le permite ser de utilidad en campos de aplicación muy variados, como entre otros son: los mecanismos de reacción, la electrocatálisis, la corrosión o el transporte a través de membranas biológicas. Por todo ello, desde su reincorporación a la Universidad de Alicante a mediados de 2008, donde es técnico superior en el Instituto Universitario de Electroquímica, desarrolla su investigación centrada en el uso del SECM para distintas aplicaciones. Concretamente, diseñando experimentos que combinen su bagaje en electrosíntesis orgánica, fabricación de electrodos, pilas de combustible, tratamiento de aguas residuales o electrocatálisis con su experiencia con el SECM. Sus resultados más recientes aplicando el SECM al estudio de electrocatalizadores de platino han sido publicados en la revista *Journal of the American Chemical Society* (2010, 132, 5622–5624). En resumen, hasta el momento su investigación ha dado a lugar a un total de 26 publicaciones incluyendo artículos, patentes, libros y capítulos de libro, así como a 34 comunicaciones a congresos tanto nacionales como internacionales.



Datos biográficos: Francisco José Vidal Iglesias, natural de Alicante, es actualmente Técnico Superior del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante. Tras disfrutar de una Beca de Colaboración del Ministerio de Educación y Ciencia (1999-2000), se licencia en Ingeniería Química por la Universidad de Alicante (2000). En 2001 se le concedió una beca FPI (2001-2005) (Formación del Personal Investigador) y comienza su actividad investigadora en el grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis del Departamento de Química Física de esta Universidad liderado por los Profesores Antonio Aldaz Riera y Vicente Montiel Leguey, siendo ambos sus directores de Tesis. En este periodo realiza una estancia de 3 meses en la Universidad de Bonn (Alemania) con Helmut Baltruschat y otra de 2 meses en la Universidad de Cardiff (Reino Unido) con Gary A. Attard. En 2005 obtuvo el grado de doctor en Química. En esta etapa predoctoral adquiere una sólida formación en el campo de la Electroquímica en la que estudió la electrooxidación de amoníaco en medio básico tanto para monocristales como para nanopartículas con una forma / estructura superficial preferencial. Su Tesis hizo evidente la extrapolación de los resultados obtenidos con monocristales de platino (la oxidación de amoníaco tiene lugar casi exclusivamente en sitios de geometría (100)) a sistemas aplicados. Por lo tanto, nanopartículas preferencialmente cúbicas (idealmente 6 caras con geometría (100)) mostraron un buen comportamiento para esta reacción. En 2005 se incorporó como investigador posdoctoral en la Universidad de Cardiff trabajando con el Prof. Gary A. Attard donde desarrolló una metodología para la preparación de superficies monocristalinas aleadas Pt-metal empleando monocristales de platino como metal base. En 2007 se vuelve a incorporar a la Universidad de Alicante en el Instituto Universitario de Electroquímica como Técnico Superior en el grupo de investigación de Juan M. Feliu Martínez. El objetivo de su investigación está centrado en el estudio de la influencia de la estructura superficial y composición de un electrodo en la velocidad de reacción de procesos electroquímicos, tanto desde un punto de vista fundamental, empleando superficies monocristalinas, como aplicado en el campo de Pilas de Combustible empleando nanopartículas. La idea implícita que subyace en su investigación es que el conocimiento fundamental obtenido con monocristales puede ser aplicado de un modo directo en el estudio de nanopartículas.

Ha sido investigador en varios proyectos de I+D Nacionales y ha publicado 25 artículos en revistas internacionales de prestigio en el campo de la Electroquímica y de Química Física así como 3 capítulos de libro. Además es coautor de más de 50 comunicaciones a congresos.

Remitido por: **Manuel Blázquez**
Presidente del Grupo de Electroquímica de la RSEQ

Luis Castedo investido Doctor Honoris Causa por la Universidad del País Vasco

El pasado 23 de octubre tuvo lugar el Acto solemne de investidura del Profesor Luis Castedo, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, como Doctor Honoris Causa por la Universidad del País Vasco (UPV). La ceremonia se desarrolló en el Paraninfo de la Facultad de Ciencia y Tecnología de dicha universidad, bajo la presidencia de su Rector Magnífico Don Iñaki Goirizelaia y con la asistencia del Viceconsejero de Universidades e Investigación del Gobierno Vasco Don Pedro Luis Arias, entre otras autoridades. Actuó como Madrina y pronunció la *Laudatio* la Profesora Esther Domínguez, Decana de la Facultad de Ciencia y Tecnología.

El brillante discurso de ingreso al Ilustre Claustro de la Universidad del País Vasco, pronunciado por el Profesor Castedo, versó sobre: *Raíces vascas de la escuela bilbaína de química orgánica: Antonio Madinabeitia*. Dicha disertación fue seguida con gran atención por los asistentes al acto, por su profusa documentación e interés, no sólo para los colegas del Profesor Castedo presentes, sino también para los asistentes de otros campos científicos interesados en una parte de nuestra historia reciente, escasamente conocida por la comunidad científica.

En este contexto es reseñable la abrumadora presencia de profesores e investigadores tanto de la Universidad del País Vasco como de otras universidades y centros de investigación de todo el país, que quisieron rendir homenaje al Profesor Castedo, dando al acto un realce y dimensión académica extraordinarios.

Luis Castedo es uno de los máximos responsables del progreso de la Química Orgánica española en las últimas décadas. Fue una figura clave en los inicios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad del País Vasco y el principal impulsor de la Química Orgánica actual de la Universidad de Santiago. Su actividad profesional se ha guiado siempre por la búsqueda de la máxima calidad científica, filosofía de trabajo que ha influido de forma decisiva en varias generaciones de químicos españoles y ha sido clave para la formación de un gran número de profesores e investigadores de reconocido prestigio internacional. Comenzó su carrera investigadora estudiando el aislamiento y síntesis de sustancias naturales, trabajo ampliamente reconocido, que le



El Prof. Castedo durante su discurso de ingreso al Claustro de la UPV.

convirtió en un referente mundial en el área. Posteriormente se implicó en el desarrollo de nuevos métodos y estrategias sintéticas. En los últimos años ha impulsado investigaciones en la frontera entre la Química y la Biología.

Durante más de 45 años ha sido docente en las Universidades de Santiago y de Bilbao, investigador en la Universidad de Cambridge y Profesor Visitante en el Scripps Research Institute de California. Ha sido un permanente impulsor de la celebración en España de eventos científicos tanto nacionales como internacionales, que han contribuido a dar un reconocimiento y enorme prestigio a la ciencia española en el mundo, en especial a la Química. Es autor de más de 450 artículos en revistas científicas, así como de capítulos de libros, y director de más de 70 Tesis Doctorales. Ha sido galardonado, entre otras distinciones, con la medalla de oro de la RSEQ, la insignia de oro de la USC y el Premio de Investigación Científica –Técnica Xunta de Galicia– 2003 *Antonio Casares y Rodrigo*.

Ha sido Director del Colegio Universitario de Orense, Decano de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago, Director General de Universidades y Política Científica de la Xunta de Galicia y Presidente del Grupo de Química Orgánica de la RSEQ.

Remitido por: **Esther Domínguez**
Decana de la Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco

3rd EuChemS
Chemistry Congress

Chemistry – the Creative Force

29.08. – 02.09.2010 · NÜRNBERG · GERMANY

www.euchems-congress2010.org

GDCh DGK DGKL

3rd EuCheMS congress: "The criterion was excellence"

The 3rd EuCheMS Conference is an ideal platform for spotlighting chemistry as the key source of sustainable solutions to the megatopics and challenges facing all of us today: energy, food supplies, and resources in a healthy environment. *Nachrichten aus der Chemie* talked with François Diederich and Andreas Hirsch, cochairs of the Scientific Committee.



Los Profs. François Diederich (izquierda) y Andreas Hirsch durante la entrevista con *Nachrichten aus der Chemie*.

Nachrichten aus der Chemie: All good things come in threes. From August 29 to September 2, 2010 the 3rd EuCheMS conference will take place in Nuremberg. What differences can we expect from the conferences in Budapest and Turin?

François Diederich: First, both those two meetings were highly successful scientifically. So we have kept some of the structures that were working so well in Budapest and Turin as our "trademark", as it were – just as the ACS meetings do. They keep the same format for years. The positive resonance of Budapest 2006 and Turin 2008 certainly made recruiting top conveners and guest lecturers easier this time around. We have also preserved the vertical thematic structuring that made the two previous meetings so successful.

Nachrichten: What does this "vertical structuring" look like?

Andreas Hirsch: Seven main topics lend a basic structure to the event. They are each introduced by eminent plenary speakers. But at the Nuremberg congress, the panel of plenary speakers is different from that of Turin: though thoroughly international, Europe is the showcase of the plenary lecturers here.

Nachrichten: What were the criteria for choosing these seven main themes?

Hirsch: The main themes were selected for their significance in terms of future impact. Chemistry generates much of its progress and achievements for a sustainable society within these seven areas. The plenary lecturers are leaders in each of these fields, as are the conveners, whose reputations have attracted a group of outstanding guest speakers. These persons amount to a virtual "who's who" of names outstanding in Europe and globally.

Nachrichten: We understand that each main topic will then be discussed in various sub-symposia.

Diederich: That's right. Each of the seven main themes will be discussed at three or four symposia, each featuring some six guest speakers from Europe and elsewhere, plus shorter talks and poster presentations. The symposia are organised by leading conveners who have attracted high-level guest speakers from all over Europe. The only criterion for the selection of lecturers was excellence. The symposia are an ideal format for presenting and debating the basic scientific developments needed to cope with the mega-themes of the future.

Hirsch: In addition to the core programme, a number of special symposia will be organised by EuCheMS divisions on Life Sciences, Inorganic Chemistry, Chemical Education at Work, Organic Chemistry, Party on Physical Chemistry, and

two satellite meetings at the University of Erlangen-Nuremberg.

Nachrichten: So this is what makes up the conference's vertical structure.

Diederich: Yes – 132 hours of lectures and more than 1000 posters. Then, in addition to this vertical structure, the conference's horizontal structure is sure to appeal to specialists from industry and academia.

Nachrichten: Horizontal structure?

Diederich: Yes. Each field – organic, inorganic, analytical and physical chemistry, as well as chemical biology and materials sciences – will also be presented and debated over the entire four days. So each specialist will find something in their specific field during the entire conference. Thus the meeting will provide perspectives that are readily translatable to the general public – how essential chemistry is to energy research, world food supplies, environmental sustainability, etc. – as well as a high-level specialist programme in the various sub-disciplines within each field. Specialists and experts will be looking for high-quality proceedings in their discipline throughout the conference period. This is what I mean by the horizontal structure.

Nachrichten: Are there any scientific lacunas in the programme? Intentional ones, even?

Hirsch: No single congress can cover everything. We have tried to allow for the fact that conferences today actively compete with one another. The conveners – all members of the Scientific Committee – report exceptionally positive response to their invitations to guest speakers.

Diederich: So we now have reason to expect that this excellent programme frame will be attracting many more scientists – from industry, academia, and government agencies – and that they will give poster presentations and discuss their work in person in oral contributions. These talks, which are selected from the participants' abstracts, should offer a unique platform, especially for younger scientists, for reporting on findings and the challenges encountered in research, both in academia and industry. After all, it is today's young people who will be facing tomorrow's challenges.

Nachrichten: What benefits does the EuCheMS conference offer young scientists?

Diederich: They obtain a broader view of the main focuses for chemistry in the future and what tools and methods are being developed to reach which key objectives. They can meet leading European and international scientists in lectures and in person and make contacts for scientific exchange and post-doctoral opportunities. They can also meet industrial scientists and learn about the opportunities their companies have to offer. They can also see at first hand how prosperous chemistry is in Europe, and that belonging to this creative scientific force is very much worthwhile. Career days and a job fair will be organized for young chemists looking for jobs in industry by the GDCh and the European Young Chemists Network. In the past, such events have made ACS meetings much more attractive: we hope they will be a highlight of this congress series as well.

Nachrichten: Will travel grants be available for young scientists?

Hirsch: The Karl Ziegler Foundation offers stipends for

German participants to the amount of EUR 400. In an effort to strengthen and advance the European Young Chemist Network (EYCN) and attract talented young Eastern European chemists to Nuremberg, the Forum of Young Chemists in Germany (JCF) will also award travel grants to scientists from Eastern Europe: 10 grants worth EUR 250 each. The French and British Chemical societies have also announced stipend programmes.

Nachrichten: Will EuCheMS 3 attract chemists from industry, too?

Hirsch: Undoubtedly! The mega-topics and mega-trends in industry and academia are actually the same: energy, food supply, resources and environment, new analytical methods and tools, new functional materials, new synthetic methods, catalysis, etc....

Diederich: Industrial and academic research laboratories will need to pull together in future to cope with these challenges. The congress offers a platform for industrial chemists to broaden their scientific knowledge and get to know the academic scientists pursuing original work that can help a company meet its objectives. They can get in touch with numerous young scientists, doctoral and postdoctoral, on the career days and at the job fair – and also in more informal settings within or around the meeting. Industrial chemists will get a broader perspective on what is going on and what is available all over Europe – not just in the country where they live and work. The fact that all scientific proceedings are held under one roof in the excellent conference centre ensures many opportunities for contact. The exhibition is expected to be very attractive. A long list of companies and vendors, in addition to scientific publishers, have already announced their participation.

Nachrichten: Is conference attendance expensive?

Diederich: The registration fees could fortunately be kept to the level of previous conferences, with EUR 400 for the 150,000 members of the 50 member societies from 34 countries within EuCheMS, and EUR 200 for students below the age of 35.

Nachrichten: Why was Nuremberg chosen as the site of the third EuCheMS conference?

Hirsch: Nuremberg has an excellent modern congress centre and a fine infrastructure - all at a reasonable prices. There are the many cultural offerings, too. Medieval Nuremberg with the Kaiser's Castle is very attractive, very interesting, and historically significant.

Nachrichten: The 4th EuCheMS conference will be in Prague, only 250 km away from Nuremberg: is Eastern Europe a favoured focus?

Hirsch: Nuremberg's position at the interface between the early EU countries and the new Eastern European EU countries is important. Chemists from Poland, Czechia, Slovakia, Slovenia and Hungary can easily come by car, which is convenient and economical. We hope for a large participation from Eastern Europe and have tailored parts of the programme specifically for this audience. I am certain that there is much untapped chemical talent in the Eastern European countries. We hope many Eastern Europeans will attend and show us in their presentations what they have done and can do. As an example, organic chemists in Eastern European countries focus in their research on heterocyclic chemistry, which is essential for drug development. Theoretical chemistry is prominently represented, too. So these topics are highlighted in the programme. We hope to make a smooth transition to Prague 2012.

Nachrichten: If I'm counting correctly, more awards will be presented here than ever before. Is that right?

Diederich: That's right. To name some, there is the August-

Wilhelm von Hoffmann-Denkminze of the GDCh, the European Young Chemist Award from EuCheMS, the Heinrich Emanuel Merck award for Analytical Sciences, the Reaxys PhD Prize, the Young Chemist Award and, for the first time, the First European Sustainable Chemistry Award, sponsored by SusChem, the European Environment Agency, and Cefic.

Nachrichten: What is the impact of EuCheMS compared with other international conferences?

Diederich: The format of the EuCheMS conferences resembles that of the ACS meetings in many respects, with division symposia organised by eminent conveners, an exhibition, career days and awards sessions. European Chemistry needs a regularly scheduled European Meeting. It is just like sports. It is nice to have national conventions but the really exciting events involve all of Europe and higher levels of competition – just like in the Football Champions League. The higher quality of European chemistry journals demonstrates the benefits of changing from national-only to European.

Nachrichten: So you hope that the EuCheMS Conferences will also play this role?

Diederich: Absolutely. As we move from national to more competitive, higher-level European meetings, the visibility and impact of European chemical sciences will grow far beyond Europe. Such meetings will ultimately attract eminent scientists from the other major players in chemistry such as the USA, Japan, India, and China. Particularly strong attendance by industrial and young scientists, besides being fertile ground for scientific discussion, is one of the impact factors that mark a conference's quality and success. We certainly expect to have a high impact. The Asian scientific communities realize this, too, and they are putting a lot of work and resources into holding Asian congresses.

Nachrichten: What is specifically "European" about EuCheMS conferences?

Hirsch: A top-level scientific event in a historical medieval setting is possible only in Europe. Both speakers and audiences reflect not only the great diversity among scientific communities but also the cultures of the various European countries. Different countries have different strengths in chemistry, too. Assembling them all in a single showcase allows an outstanding overview of European science. This kind of up-to-date picture of the European research landscape gives a big boost to the creation of a European research sphere. For example, supramolecular chemistry is one highlight and a strength of European research, so this theme is expected to have particular weight in the conference programme.

Nachrichten: Do you think the individual European societies are properly aware of EuCheMS as their own conference? Do they do enough to promote it?

Hirsch: There's a worthwhile video on the conference home page showing strong support for the conference from all over Europe. Acceptance by the 50 EuCheMS member societies to attend the conference is already a substantial plus. The large advertisement by the Italian Chemical Society is particularly worth noting.

Nachrichten: What do you personally expect from EuCheMS Nuremberg?

Diederich: We are very excited about both the setting of the congress and its scientific programme. It promises to be a most rewarding and enriching few days and to make a unique contribution to establishing the EuCheMS Congress as the leading bi-annual event of European chemistry. See you in Nuremberg!

Fuente original: **Nachrichten aus der Chemie**
Sociedad Alemana de Química (GDCh)

XI Escuela Nacional de Materiales Moleculares

La Escuela Nacional de Materiales Moleculares (ENMM) nació en 1992 en torno a Eugenio Coronado (Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia), Jaume Veciana (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, ICMAB-CSIC) y Fernando Palacio (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza), investigadores interesados en fomentar el contacto entre profesores y estudiantes de los diferentes grupos dedicados a investigar en materiales moleculares, ya que hasta ese momento no se había hallado un foro nacional adecuado. Desde entonces ha venido celebrándose de manera ininterrumpida con el respaldo del Grupo Especializado de Materiales Moleculares de la Real Sociedad Española de Química. Los objetivos de la Escuela son: (1) fomentar las interacciones y colaboraciones científicas entre los distintos grupos de investigación de las Universidades Españolas y del CSIC activos en el campo de los materiales moleculares; (2) complementar la formación de los futuros doctores en un campo científico que se distingue particularmente por su enorme multidisciplinariedad y, (3) analizar y debatir el estado actual y las perspectivas futuras de la investigación que se realiza en España en el campo de los materiales moleculares en relación con sus potenciales usos industriales, y haciendo especial hincapié en sus aplicaciones en Electrónica Molecular.

La ENMM es un espacio para el encuentro, el aprendizaje y el intercambio de ideas y establecimiento de colaboraciones entre todos aquellos que trabajan o tienen interés en materiales con propiedades avanzadas de tipo óptico, eléctrico y/o magnético, tanto moleculares como polímeros, orgánicos o inorgánicos, ya sea en su modelización, preparación, carac-

terización o utilización en dispositivos y aplicaciones.

La undécima edición de la ENMM se ha celebrado en Peñafiel (Valladolid) entre el 14 y el 19 de febrero de 2010, organizada por la Profesora María Luz Rodríguez Méndez del Grupo de Física y Química del Estado Sólido de la Universidad de Valladolid.

En ella han participado 61 alumnos de diferentes universidades y centros de investigación españoles. El programa incluyó 15 lecciones magistrales de una hora y 22 charlas especializadas de 30 minutos. Las clases han sido impartidas por investigadores de reconocido prestigio internacional, corriendo la lección inaugural a cargo del Profesor Eugenio Coronado de la Universidad de Valencia, que ha recibido este año el Premio Nacional de Investigación, premio que le fue entregado pocos días antes de la celebración de la Escuela.

Además 26 alumnos han presentado sus trabajos de investigación en forma de comunicación oral. Toda la información está disponible en la página web de la XIENMM (<http://www5.uva.es/escuelamaterialesmolecularesxi/>).

Durante el transcurso de la ENMM, el día 17 de febrero por la tarde, tuvo lugar la reunión del Grupo Especializado de Materiales Moleculares de la RSEQ. Por último, indicar que la realización de la XIENMM ha contado con la ayuda económica aportada por la RSEQ, el Excmo. Ayuntamiento de Peñafiel, la Universidad de Valladolid y los proyectos Consolider-Ingenio 2010 CSD-00007 y MICINN AGL2006-05501/ALI.

Remitido por: **María Luz Rodríguez Méndez**
Comité Organizador XIENMM



Asistentes a la XI Escuela Nacional de Materiales Moleculares.

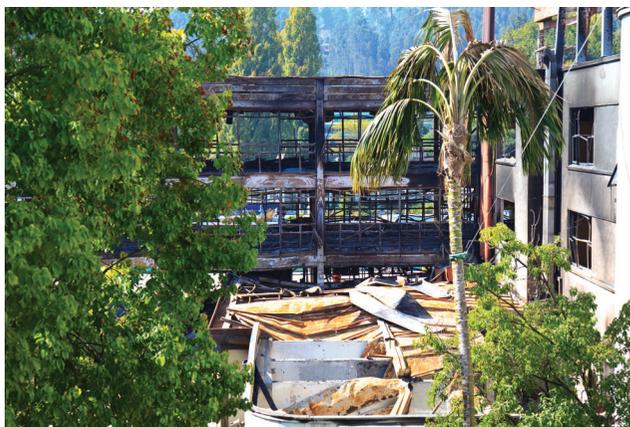
Una llamada a la colaboración con las Universidades Chilenas

El 27 de febrero de 2010 Chile fue afectado por un terremoto de características de cataclismo que provocó una destrucción importante en amplias zonas del país.

La comunidad científica también fue seriamente afectada y, de manera particular, la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, donde además de los daños propios del terremoto, el edificio que la alberga sufrió un incendio que destruyó cerca del 50% de los espacios en los que se asentaban laboratorios de docencia, investigación, servicios y despachos de algunos académicos. Para los científicos una pérdida muy sensible ha sido la destrucción total de equipamiento de alto nivel que limita significativamente la posibilidad de realizar actividades de investigación.

Para los que tenemos relaciones personales y científicas con investigadores chilenos, y de manera específica de la Universidad de Concepción, sentimos como propio el drama que afecta a nuestros colegas.

Considerando los fuertes lazos existentes entre numerosos químicos españoles y chilenos, desde la RSEQ hacemos un llamamiento a todos nuestros socios para que en la medida que sea posible puedan contribuir a superar las serias dificultades a las que se enfrentan nuestros colegas de Chile. Para ello proponemos a nuestros socios una serie de medidas para que quienes estuvieran en disposición de prestarlas las consideren como posibles:



Algunas imágenes del estado en el que quedó la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción después del terremoto y del incendio que provocó.



- Ofrecer ayudas para que estudiantes de doctorado en Química puedan efectuar estancias de investigación en centros españoles.
- Otorgar facilidades para efectuar análisis por técnicas especiales cuyo equipamiento fue destruido.
- Analizar la posibilidad de efectuar donaciones de equipamiento operativo cuyo reemplazamiento por equipos más modernos se considere próximo.

- Cualquier otra acción que se considere oportuna.

Remitido por: **Victor S. Martín**

Instituto Universitario de Bio-Organica *Antonio González*
Universidad de La Laguna

In Memoriam Roberto Sastre



El 27 de febrero pasado falleció, a los 66 años, el Prof. Dr. Roberto Sastre Muñoz, Profesor de Investigación del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Hasta unos meses antes de su fallecimiento, que la enfermedad empezó a dar muestras de su agresividad, el Profesor Sastre mantenía una actividad

científica plena: dirigía un proyecto de investigación, codirigía otro con un equipo de investigación de otro Instituto del CSIC y mantenía contactos y asesoramiento con empresas que le consultaban y con las que había tenido contratos de investigación. Se mantenía también como cabeza de familia, era esposo, padre y abuelo – esposa también química (catedrática de Enseñanza Secundaria), un hijo doctor en Ciencias Químicas, una hija Licenciada en Físicas y tres nietos – y con frecuencia cambiábamos impresiones, con humor unas veces y con la seriedad debida otras, sobre novedades o sucesos acaecidos en nuestras familias. Éramos compañeros y buenos amigos.

Recordemos algunos aspectos de interés de su carrera investigadora. Se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Salamanca en 1966 y ese mismo año se incorporó al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, entonces Instituto de Plásticos y Caucho, a la sección que yo dirigía y que, principalmente, desarrollaba un programa amplio de investigación centrado en la transformación de la acroleína en compuestos macromoleculares de interés técnico a través de procesos de síntesis de nuevos monómeros, polimerización y copolimerización de la acroleína y de los nuevos monómeros, estudio estructural de los polímeros preparados, estabilidad, etc. Desde el principio mostró claramente que quería ser investigador científico. El programa dio lugar a 15 publicaciones, 3 patentes de invención y 6 tesis

doctorales; una de ellas la del propio Roberto en 1970 (Universidad Complutense), quien intervino en la mayoría de las publicaciones y en 2 de las patentes y fue codirector en otra de las tesis leídas entre 1972 y 1975 sobre el tema referido. En 1972 les fue concedido a los Doctores Mateo López y Sastre Muñoz el Premio Especial del Concurso convocado por el XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial por el trabajo titulado "Estudio de las reacciones de secado al aire de nuevos copolímeros de acroleína y evaluación tecnológica de los mismos como materiales de recubrimiento y como adhesivos." En 1973 fueron nuevamente distinguidos los trabajos de investigación desarrollados en el amplio programa ya citado con el Premio Individual de Investigación Técnica Francisco Franco. A principios de los años setenta dejó el Instituto, primero parcialmente y poco después totalmente, haciéndose cargo el Dr. Sastre, ya Colaborador Científico del CSIC, de la dirección del Grupo que hasta entonces dirigí. Antes de la estancia de dos años (1975–1977) que el Dr. Sastre realizó como Research Associate en la Universidad de Lovaina y que dio lugar al inicio de una nueva, prolongada y fructífera etapa investigadora, se encargó de finalizar los trabajos que quedaban pendientes del programa citado y desarrolló estudios de fotodegradación y reactividad sobre nuevos polímeros y copolímeros de cetonas vinílicas y, bajo contrato con dos empresas, estudios sobre Novolacas para útiles abrasivos y sobre formulaciones y optimización de resinas alquídicas.

La estancia del Profesor Sastre en la Universidad de Lovaina le sirvió, principalmente, para adquirir una formación amplia y detallada sobre el área de la fotoquímica de polímeros, área, por otra parte, con gran potencial científico y tecnológico en muy diversos sectores y con aplicaciones cada vez mayores: electricidad y electrónica (circuitos y microcircuitos impresos e integrados, polímeros fotoconductores, *fotoresist* para *chips*), artes gráficas (planchas de impresión en relieve, fotoimagen), óptica (material de registro para holografía, discos compactos, lentes de contacto), recubrimientos

(barnices, lacas y pinturas fotosensibles), empastes dentales, estereolitografía y otras. Unos treinta años dedicó el Profesor Sastre a la investigación dentro del área de la fotoquímica de polímeros, dedicación que dio lugar a más de 230 publicaciones en revistas internacionales, a más de 80 en revistas nacionales, a 24 patentes, a 4 monografías y a su participación en 10 libros a través de los correspondientes capítulos, además de a numerosas conferencias y comunicaciones en congresos y reuniones diversas. Dirigió y participó en 40 proyectos de investigación y contratos con empresas privadas. Dirigió 13 tesis doctorales y 16 tesinas de licenciatura. Fue Secretario de la Comisión Gestora del Plan Concertado de Investigación (1977–1984), Secretario del Grupo Especializado de Fotoquímica de la Real Sociedad Española de Química (1990–1993), Miembro de la Comisión Científica del Área de Materiales del CSIC (1991–2001), Coordinador Internacional de la Red Temática de Investigación CYTED "Biomateriales para la salud" (2001–2005) y Coordinador adjunto del Área de Tecnología de Materiales de la ANEP (2001–2004) así como profesor en numerosos cursos de Doctorado, máster y programas internacionales.

Su actividad investigadora en este campo se centró, fundamentalmente, en los siguientes tópicos: fotodegradación y fotoestabilización de sistemas poliméricos; polimerización fotoiniciada (cinética de iniciación y de polimerización, fotoquímica y fotoquímica de nuevos fotoiniciadores, estructura de nuevos polímeros, etc); recubrimientos y pinturas fotopolimerizables; nuevos fotopolímeros utilizables como material de registro holográfico en tiempo real; desarrollo de láseres de colorantes en matrices sólidas poliméricas; y desarrollo de nuevos sellantes dentales acrílicos fotopolimerizables. La realización de esta amplia e interesante labor investigadora multidisciplinar requirió la colaboración de grupos de investigación de otras instituciones, entre otras: Universidad de Alicante (Departamento de Óptica),

Universidad del País Vasco, Universidad Complutense, Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC), Instituto de Materiales de Barcelona (CSIC), empresas y otras.

Para terminar este entrañable recuerdo de nuestro compañero Roberto, me voy a permitir referirme a mi vuelta al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, después de estar 10 años fuera del mismo y fuera también de la actividad investigadora y a la acogida que tuve a mi vuelta al Instituto en el Departamento de Fotoquímica de Polímeros que él dirigía. Tal como he indicado al principio, dejé el Instituto a principio de los setenta, permaneciendo unos 10 años en actividades de gestión y de dirección dentro del CSIC. No resulta fácil, ni mucho menos, incorporarse de nuevo a la actividad investigadora después de 10 años fuera de ella, dado que, aparte de la pérdida de costumbre, son muchos los cambios que se producen en ese periodo de tiempo, tanto en equipos e instrumentación como en temas y objetivos, dentro de un área en continua evolución y crecimiento como es la de la Ciencia y Tecnología de Polímeros. Tampoco resulta cómodo recibir e integrar en tu grupo a un investigador al que fue tu jefe y maestro en una etapa anterior y que no tiene experiencia en tu nueva especialidad de fotoquímica de polímeros. A pesar de lo indicado mi incorporación tuvo lugar sin, prácticamente, problema alguno, el maestro o jefe anterior recibió enseñanza, ayuda y cooperación de su becario de 15 años atrás, manteniéndose una relación científica constructiva a lo largo de muchos años. Reflexionando sobre el porqué fue todo tan positivo, he llegado a la conclusión de que lo ocurrido es consecuencia, por una parte, de su generosidad y, de otra, del afecto y amistad que siempre nos unió. GRACIAS ROBERTO.

Remitido por: **José Luis Mateo López**
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

In Memoriam José Manuel Concellón



En la noche del 12 al 13 de Marzo de 2010 fallecía en Oviedo, en su domicilio familiar, muy cerca de su "otra casa", como él solía decir de la Facultad de Química, el Profesor José Manuel Concellón Gracia, a la temprana edad de cincuenta y nueve años. José Manuel llevaba más de 35 años en Asturias, a cuya Facultad de Ciencias se incorporó en el año

1975 junto con otros excelentes químicos de varias áreas de conocimiento venidos principalmente de la Universidad de Zaragoza y de la Universidad de Valladolid. Entre todos, fueron capaces de llevar a la Facultad de Química de Oviedo al lugar de privilegio que hoy ocupa en el panorama nacional e internacional. En este ambiente, José Manuel Concellón, una persona inteligente, tenaz, disciplinada, rigurosa, comprometida y sencilla, pasó junto a nosotros buena parte de su juventud y toda su madurez, convirtiéndose casi sin quererlo en un referente para los muchos amigos que, en el desarrollo de sus actividades docentes, investigadoras y gestoras, fue capaz de encontrar entre colegas de profesión, tanto de nuestra Facultad de Química como del resto de la Universidad de Oviedo.

Aunque creo que ya se sentía un asturiano más, a José Manuel le tocó vivir su infancia, y primera juventud,

incluyendo sus estudios universitarios, en Zaragoza, donde nació el último día del año 1950. Sus raíces las mantenía porque un gran seguidor del Real Zaragoza, prueba de ello fue cuando su hija Pilar depositó una camiseta de este club en el funeral que tuvo lugar en la capilla de la Universidad el 15 de marzo. Fue al lado del Ebro, con el cierzo acompañando sus quehaceres, donde se licenció en Química en 1973. Entre sus compañeros de promoción están los profesores Francisco Palacios y Dolores Guillén Catedráticos de Química Orgánica y Tecnología de Alimentos de la Universidad del País Vasco, Carmen Nájera Catedrática de Química Orgánica de la Universidad de Alicante, o Pedro Campos Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de la Rioja. También en la Universidad de Zaragoza se inició en la investigación, defendiendo su tesis doctoral, realizada bajo la supervisión de los Doctores José Barluenga y Gregorio Asensio, en octubre de 1977, ya en la Universidad de Oviedo. Por aquel entonces, su "otra casa", era la Facultad de Ciencias en la Avenida de Calvo Sotelo de Oviedo. Allí ejerció como Profesor Ayudante, puesto que también había ocupado, desde 1974, en la Universidad de Zaragoza, y poco después como Profesor Adjunto Interino. Atrapado ya por nuestra Universidad de Oviedo, la abandonó brevemente para ocupar una plaza de Catedrático Interino en la Universidad de León. En 1984 consiguió la plaza de Profesor Titular de Universidad en Oviedo, en el área de Química Orgánica. En 2005 se habilitó brillan-

temente a Catedrático de Universidad, accediendo a la Cátedra de Química Orgánica de la Universidad de Oviedo en Mayo de 2006.

Paralelamente a su relevante aportación investigadora, realizó una extensa labor de gestión académica, ocupando los cargos de Secretario de la Facultad de Química desde Mayo 1989 hasta Mayo de 1994, Vicedecano de La Facultad de Química desde Mayo de 1994 hasta Mayo de 1998, Decano de la Facultad de Química desde Mayo de 1998 hasta septiembre de 2008 y Director del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica desde octubre de 2008 hasta el día de su fallecimiento. Fue también un colaborador necesario, muy relevante, contribuyendo con una gran generosidad, para que el proyecto de su compañero y amigo, Vicente Gotor, consiguiera acceder al Rectorado de la Universidad de Oviedo. Posteriormente continuó su labor desinteresada como un insustituible y leal asesor del Rectorado durante estos dos últimos años. José Manuel fue un Decano excepcional por varias razones. En primer lugar, cuando accedió al Decanato atesoraba un profundo conocimiento de cada rincón de su "otra casa", y puso en marcha un plan de modernización, dinamización y promoción de la Facultad. Como resultado, las titulaciones de Química e Ingeniería Química se beneficiaron extraordinariamente de su gestión. Fue un gran impulsor de la colaboración entre centros nacionales, en particular entre las Facultades de Ciencias y las Facultades de Química, contribuyendo decisivamente a la creación de la Conferencia Española de Decanos de Química (CEDQ). Lideró el desarrollo de varios planes de estudio y planes de calidad del Centro, intentando mantener a la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo en la vanguardia de la innovación docente. Tampoco desatendió la labor de difusión de la Ciencia en nuestro entorno social, potenciando su divulgación mediante ciclos de conferencias, como el de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, con extraordinario éxito. Las innumerables actividades que impulsó, desarrolló y culminó solamente se pueden entender como consecuencia de la extraordinaria capacidad de José Manuel para entrar en sintonía con las personas. Entre los muchos de los que he sido testigo directo, citaré sólo dos ejemplos: los profesores José Elguero y Ángel Martín Municio, también tristemente fallecido, con quienes trabó una gran amistad.

El compromiso con las labores de gestión estuvo unido a un enorme esfuerzo en el campo de la investigación en el que, además de sus relevantes resultados (fue IP de diez proyectos de Investigación y publicó más de 130 artículos en revistas de muy alto nivel, destacando sus múltiples contribuciones en *Angewandte Chemie*), se ocupó con ahínco de la formación de investigadores, habiendo dirigido quince tesis doctorales (una de ellas defendida inmediatamente después de su fallecimiento) e innumerables tesis de licenciatura y seminarios de investigación.

Desarrolló una intensa investigación en el campo de la síntesis orgánica, dando un protagonismo importante de la utilización de compuestos organometálicos y el control estereoquímico de las rutas sintéticas. Uno de los frutos de este trabajo ha sido la síntesis y el desarrollo de las aplicaciones sintéticas de un nuevo grupo de compuestos ópticamente activos como son las α -amino α' -halogenocetonas, los α -aminoepóxidos y las α -aminoaziridinas. Algunas de las nuevas moléculas obtenidas a partir de dichas cetonas pertenecen a familias de compuestos, que poseen aplicaciones farmacológicas o bien son empleadas en la fabricación de otras moléculas con actividad biológica. Sin embargo su tema de investi-

gación de mayor relevancia internacional se basa en el empleo del diyoduro de samario, dicloruro de cromo y manganeso para desarrollar nuevas aplicaciones en síntesis orgánica, con procesos que transcurren con elevado control de la selectividad. El diyoduro de samario y el dicloruro de cromo son reactivos que han encontrado numerosas aplicaciones en síntesis orgánica a pesar de su corta vida (la primera publicación sobre su reactividad frente a compuestos orgánicos data de 1977). Por el contrario, el manganeso ha sido muy poco empleado en síntesis orgánica, debido a su baja reactividad. Con la preparación de manganeso activo (Mn^*), las aplicaciones sintéticas del manganeso están experimentando un gran desarrollo en los últimos años, dada su selectividad y economía (el Mn^* es mucho más barato que el SmI_2 o el $CrCl_2$).

Como principales aportaciones de su trabajo logra describir una nueva reacción de yodometilación de α -aminoaldehídos empleando samario y diyodometano, que ha permitido preparar de forma enantiopura diversos compuestos, así como la adición de reactivos vinílicos de samario derivados de cetonas α,β -insaturadas a aldehídos o cetonas. Asimismo desarrolló diversos procesos de ciclopropanación completamente estereoespecífica empleando para ello carbenoides de samario (II) o cromo (III). También se han puesto a punto distintos procesos de alquil-, silil-, y halociclopropanación de amidas α,β -insaturadas y su derivatización a otros compuestos interesantes desde el punto de vista sintético como son las ciclopropil-, sililciclopropil-, clorociclopropilcetonas, aldehídos y aminas. También dentro del estudio de la ciclopropanación promovida por samario logró poner a punto una nueva metodología que permite acceder a ácidos ciclopropanocarboxílicos, empleando para ello productos de partida con el grupo ácido libre, obviando así un proceso de protección previo de la función ácido. En las reacciones de eliminación, empleó por vez primera el diyoduro de samario, y el dicloruro de cromo para provocar procesos de α -eliminación con total o muy elevada diastereoselección, habiendo obtenido (*Z*)-halogenuros vinílicos, cetonas, ésteres y amidas (*E*)- α,β -insaturadas, vinilsilanos, (*Z*)-alilsilanos, (*Z*)-alquenos, nitrilos (*Z*)- β,γ -insaturados todos ellos, partiendo de productos muy fácilmente accesibles. A finales de 2005 inició una nueva línea de trabajo para desarrollar las aplicaciones sintéticas del Mn^* , logrando resultados referentes a procesos de β -eliminación diastereoselectiva, y reacciones de tipo secuencial (aldol/ β -eliminación), promovidas por manganeso activo o Rieke. Para procesos de reducción de dobles enlaces olefínicos, desarrolló una nueva metodología para obtener diferentes compuestos deuterados, empleando D_2O y diyoduro de samario, al reducir ésteres, amidas ó ácidos α,β -insaturados ó α,β -acetilénicos. Fue capaz de describir procesos que permiten transformar α,β -epoxiamidas en α - ó β -hidroxiamidas, en α -hidroxiamidas β,γ -insaturadas, sin más que variar las condiciones de reacción.

La Química española, la Universidad de Oviedo y, especialmente, nuestra Facultad de Química, pierden muy prematuramente a uno de los artífices del extraordinario desarrollo que la Química Orgánica ha experimentado en Oviedo en los últimos 30 años. Una generación caracterizada por su estilo de rigurosidad, esfuerzo, afán de superación y búsqueda de la excelencia. La inteligencia, tesón, honradez, caballerosidad y dedicación de José Manuel nos dejan un imborrable recuerdo, y un ejemplo a imitar, que ha prendido ya en varias generaciones de sus alumnos y en todos sus colaboradores.

Su trabajo y su dedicación a la Universidad de Oviedo no

han pasado desapercibidos, han sido muchas las muestras de cariño y aprecio sincero que el día 15 de marzo en la capilla de la Universidad recibió nuestro Decano de la Facultad de Química, además muchas han sido las personas que han enviado escritos al departamento, al decanato y al rectorado, de diferentes universidades españolas y extranjeras lamentándose de la pérdida, como decían muchos de un excelente docente e investigador, a los que hay que añadir excelente gestor pero sobre todo extraordinaria persona.

Todos hemos perdido con la muerte tan prematura e inesperada de José Manuel, pero los que más su familia, su mujer

Carmen, sus hijas Carmen y Pilar. José Manuel, interpreto el deseo de gratitud de muchos que te hemos conocido, gracias por tu ejemplo, gracias por las lecciones que nos dabas en el decanato a los miembros del equipo, gracias por los ánimos que siempre nos dabas, gracias por la huella que has dejado en la facultad de Química, y, en fin, gracias por la oportunidad de haberte conocido.

Remitido por: **Santiago García-Granda**
Catedrático de Química Física

Vicerrector de Investigación de la Universidad de Oviedo



VIII Premios Investigación Lilly para alumnos de doctorado

3 premios de 1.500 € para los alumnos de doctorado de las
Áreas de Química Orgánica, Farmacéutica y Analítica



15 de julio de 2010

Finaliza el plazo para la recepción de candidaturas.

24 de septiembre de 2010

Entrega de premios en las instalaciones de Lilly de
Alcobendas (Madrid).

Bases de los premios y otros datos en www.lilly.es, sección I+D/Investigación Básica

Eli Lilly es una compañía farmacéutica global con centros de investigación en EEUU y Europa, líder en el descubrimiento, desarrollo y comercialización de nuevos medicamentos. El centro de I+D en Alcobendas, dedicado a Química Médica, Orgánica y Analítica, a través del Comité Europeo para Relaciones Académicas (EUACC), se complace en convocar en España los VIII Premios de Investigación para alumnos de doctorado.

Eli Lilly en Europa:

España: Alcobendas, www.lilly.es Reino Unido: Windlesham, www.lilly.co.uk Irlanda: Kinsale, www.lilly.ie



Noticias científicas relevantes

Estereocontrol en polímeros helicoidales

Un grupo de investigadores del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, dirigido por los Drs. José M. Seco y Ricardo Riguera, ha presentado un nuevo método que permite controlar de un modo reversible la helicidad de polímeros de polifenilacetileno con sustituyentes fenilglicina metiléster (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1430–1433). La clave de este fenómeno reside en el desplazamiento del equilibrio conformacional de los sustituyentes quirales a través de estrategias como la complejación de estos grupos con cationes metálicos apropiados (por ejemplo Ba^{2+}) o la modificación de la polaridad del disolvente, lo que a su vez determina el sentido de la hélice del polímero.

Técnicas como el dicroísmo circular con control de temperatura en diferentes disolventes, la microscopía de fuerza atómica, la resonancia magnética nuclear, espectroscopías de infrarrojo y raman y cálculos teóricos, han permitido al equipo de investigación profundizar en el mecanismo mediante el cual se produce la inversión de la helicidad del polímero (Figura 1). En ausencia de cationes Ba^{2+} , la conformación *a* predomina sobre las otras dos conformaciones, *b* y *c* (Figura 1). Esta preferencia conformacional se traduce en un sentido de giro de hélice de la cadena principal a la derecha. Por el contrario, la adición de Ba^{2+} confiere una mayor estabilidad a la conformación *c* forzando el sentido de giro de la hélice de la cadena principal al lado izquierdo. La posibilidad de controlar la helicidad de polímeros mediante agentes externos convierte estos sistemas en perfectos candidatos para ser utilizados como dispositivos moleculares, catalizadores quirales o nanounidades de memoria.

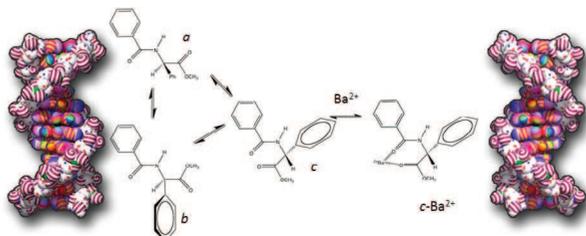


Figura 1. La presencia o ausencia de iones Ba^{2+} estabiliza una conformación concreta de los sustituyentes quirales determinando, así, el sentido de giro de la cadena principal del polímero de polifenilacetileno.

Compuesto de torio pentadecacoordinado

Un equipo multidisciplinar de investigadores estadounidenses y suizos ha sintetizado y caracterizado teórica y cristalográficamente el primer complejo metálico con número de coordinación 15: el aminodiborano de torio [$\text{Th}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)_4$], (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3379–3381).

Hasta la fecha, la máxima coordinación observada experimentalmente para metales en polímeros sólidos ascendía a 14 ligandos. Únicamente a partir de cálculos teóricos se había llegado a predecir una coordinación de 15 para un complejo de coordinación iónico en el que un átomo de plomo se encuentra enlazado a 15 átomos de helio, PbHe_{15}^{2+} , (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2444–2447).

La clave para la síntesis de estos complejos altamente coordinados reside en la adecuada elección del tamaño del metal y de los ligandos. Así, para la síntesis de este complejo pentadecacoordinado, (Figura 2), los autores hacen reaccionar ThCl_4 con cuatro equivalentes de *N,N*-dimetilaminodiborano de sodio, precursores de átomos de hidrógenos, los ligandos más pequeños.

Estudios de difracción de rayos X y neutrones revelan que en tres de los ligandos el átomo de boro se coordina al torio a través de dos hidrógenos, formando un puente H-B-H. En el cuarto ligando, sin embargo, el impedimento estérico impide el enlace de uno de los átomos de hidrógeno al átomo metálico, de ahí que el número de coordinación del complejo sea 15 y no 16. Cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad sugieren que este compuesto podría adoptar una coordinación de 16 en fase gas.

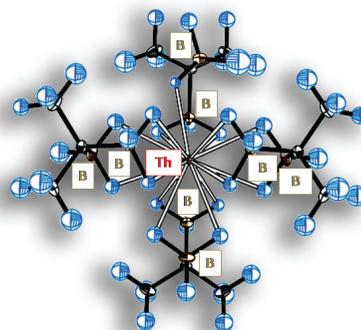


Figura 2. Estructura molecular del complejo pentadecacoordinado de torio: $\text{Th}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)_4$.

Controlando dinámeros de guanina

Las interacciones no covalentes, tipo enlace de hidrógeno, son las responsables últimas del auto-ensamblaje de las bases nitrogenadas en estructuras supramoleculares como la doble hélice de ADN. Este mismo tipo de interacciones hacen de la base nitrogenada de guanina un bloque de construcción muy versátil, pudiendo dar lugar, en función de la naturaleza química del entorno, a dímeros, cintas o macrociclos, algunos de ellos con aplicación en campos como la electrónica o el diseño de drogas anticancerígenas.

A través de la adición de picrato potásico, un [2.2.2]criptando, y ácido metanosulfónico, científicos de las Universidades de Estrasburgo (Francia) y Bolonia (Italia) han conseguido controlar y visualizar mediante microscopía de efecto túnel (STM) la interconversión reversible entre las formas supramoleculares de cinta y tetramérica (G_4) de un derivado de guanina (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1963–1966) sobre una superficie altamente orientada de grafito pirolítico.

En ausencia de cualquier otro compuesto, la adsorción de la octadecilguanina sobre la superficie de grafito se produce en forma de cintas supramoleculares, (Figura 3a). A través de la adición de picrato potásico, los autores consiguen el ensamblaje de los derivados de guanina en forma tetrameros G_4 sobre la superficie (Figura 3b), tal y como revelan las imágenes de STM. Una vez secuestrados los iones de K^+ mediante la utilización de un criptando [2.2.2], los derivados de

guanina recuperan su forma original de cintas (Figura 3a). Finalmente y tras la acidificación de la disolución, los iones K^+ son liberados del criptando, regenerándose el tetrámero de G_4 (Figura 3b).

Según los autores, la visualización de la interconversión supramolecular en una interfaz sólida-líquida es clave para poder profundizar en el mecanismo y función de arquitecturas más complejas entre nucleobases, como aquellas que tienen lugar en el ADN y ARN.

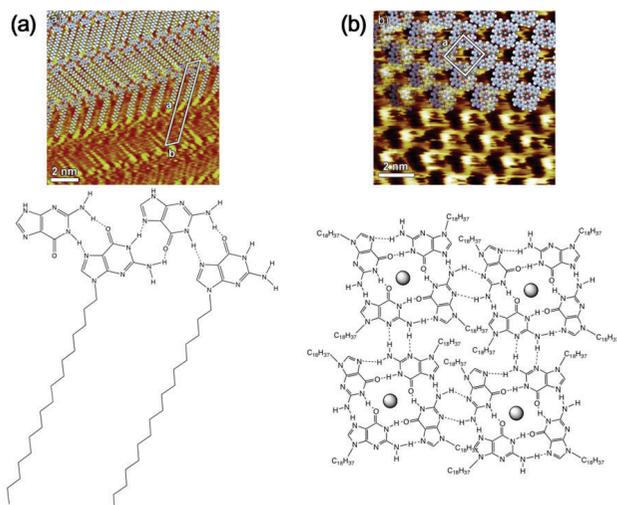


Figura 3. Científicos franceses y alemanes consiguen controlar químicamente la interconversión entre las formas supramoleculares de cinta a) y tetrámero b) para el sistema de octadecilguanina sobre una superficie de grafito.

Cuatro pisos de Ftalocianina

Hasta el momento tres era el número máximo de unidades de ftalocianina (Pc) que se había conseguido apilar en un solo complejo metálico. Científicos de la Universidad Tohoku en Sendai (Japón) han establecido un nuevo record incorporando uno más de estos macrociclos tetrapirrólicos a este tipo de complejos, al hacer reaccionar acetato de cadmio $[Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O]$ y el bisftalocianinato $[LuPc_2]^- [NBu_4]^+$ a una temperatura de 400 °C, bajo argón (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6728–6729).

La idea que subyace a la síntesis de este compuesto tipo *sándwich* de cuatro pisos surge del examen del compuesto

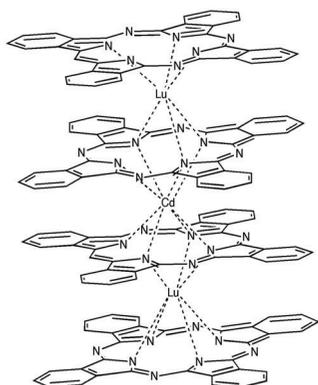


Figura 4. A partir de la reacción de bisftalocianinato de lutecio $[LuPc_2]^-$ y acetato de cadmio, científicos japoneses consiguen por primera vez aislar un complejo metálico formado a partir de cuatro moléculas de ftalocianina.

ftalocianínico de tres pisos Lu_2Pc_3 , que podría considerarse como el compuesto procedente de la interacción entre el complejo aniónico $LuPc_2^-$ y el catión $LuPc^+$. En base a esta hipótesis y a través de su coordinación al dicatión Cd^{2+} los autores consideran el apilamiento entre dos subunidades de $LuPc_2^-$, generando el complejo de la Figura 4.

La combinación de electrones f y sistemas π extendidos confieren a este tipo de complejos apilados propiedades magnéticas, espectroscópicas y electroquímicas muy especiales, resultando muy interesante su aplicación como materiales electrocromáticos o como imanes de una sola molécula o SSM por sus siglas en inglés.

Catalizadores para la oxidación de agua más estables

Científicos de las Universidades de Emory en Atlanta y Pierre y Marie Curie en París han conseguido reunir dentro de un nuevo catalizador para la oxidación de H_2O a O_2 e H_2 cualidades como la estabilidad y accesibilidad, propias de catalizadores heterogéneos a base de óxidos metálicos, junto a la actividad y selectividad de catalizadores homogéneos (*Science* **2010**, *328*, 342–345).

La preparación del catalizador de fórmula $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ sólo requiere de sales y óxidos de elementos abundantes como cobalto, wolframio y fósforo, posibilitando así su utilización a gran escala. Estas sales se auto-ensamblan en agua formando estructuras nucleares de Co_4O_4 , estabilizadas por ligandos voluminosos de politungsteno, Figura 5. Esta capa protectora de tungsteno unida a la ausencia de ligandos orgánicos en la síntesis del catalizador, le confieren una gran resistencia frente a la oxidación.

Asimismo, el catalizador $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ha resultado ser estable frente a luz ultravioleta y visible, así como frente a inhibidores de la oxidación del agua tal y como evidencian las pruebas de exposición del catalizador a determinadas longitudes de onda o a compuestos como la 2,2-bipiridina (bpir), susceptible de reaccionar con el $Co(H_2O)^{2+}$ formando el complejo $[Co(bpir)]^{2+}$.

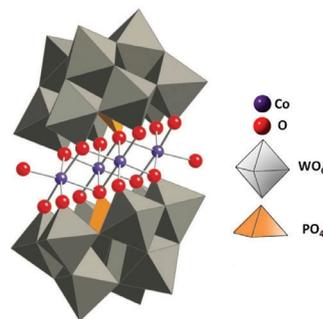


Figura 5. Incorporando una envoltura de ligandos voluminosos de politungsteno, científicos estadounidenses y franceses evitan la desactivación por oxidación del núcleo de Co_4O_4 de un catalizador para la oxidación de agua.

Baterías de litio-azufre mejoradas

Las baterías de litio y azufre, basadas en la reacción electroquímica $16Li + S_8 \rightleftharpoons 8Li_2S$, constituyen una prometedora alternativa a las baterías convencionales, de cátodos de óxido de litio/metales de transición y ánodos de carbono, al ser capaces

de almacenar una mayor densidad de energía. A pesar de ello, el desarrollo práctico de estas baterías ha sido entorpecido por una serie de dificultades experimentales entre las que destaca la gran solubilidad en el electrolito orgánico de los intermedios de Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$) que se forman durante los procesos de carga y descarga. Esto tiene como resultado la pérdida de masa activa, la infrautilización del cátodo de azufre, y la deposición de productos insolubles sobre el ánodo de Li, lo que en general repercute en el funcionamiento y ciclo de vida de estas baterías.

Con el objetivo de salvar estos inconvenientes, científicos de la Universidad La Sapienza en Roma (Italia) proponen una nueva versión para las baterías litio-azufre, basada en el cambio de composición de los electrodos y el electrolito (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2371–2374).

A través de la utilización de un cátodo de carbono y sulfuro de litio y mediante la sustitución de la solución orgánica, tradicionalmente utilizada como electrolito, por un gel fabricado a partir de una disolución saturada de Li_2S , los autores logran controlar la disolución de los iones polisulfuro. Por otro lado, el uso de un compuesto de Sn/C elimina el riesgo de ataque del ánodo por parte de estos aniones, situación bastante frecuente en celdas con ánodos metálicos de litio.

En estos momentos los esfuerzos de estos investigadores se concentran en la optimización de la morfología de los electrodos y la estructura de la celda electroquímica para aumentar simultáneamente el tiempo de vida y la capacidad de estas baterías.

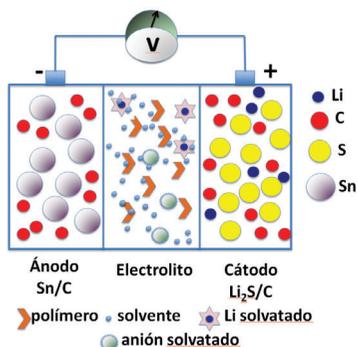


Figura 6. Modificando la composición de los electrodos y el electrolito, científicos de la Universidad La Sapienza consiguen salvar los inconvenientes que impedían la explotación de baterías de litio y azufre, capaces de almacenar más energía que las baterías comerciales.

Descubren el elemento Z=117

El mismo equipo internacional de científicos que en 1999 publicaba la síntesis del elemento de número atómico 114, denominado de forma temporal Ununquadium (Uuq), (*Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3154) ha anunciado el descubrimiento de un nuevo elemento de $Z=117$ (*Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 142502) que completaría el séptimo periodo de la tabla periódica de los elementos.

La síntesis tuvo lugar a partir de la fusión de ^{48}Ca y núcleos radioactivos de ^{249}Bk , mediante la irradiación de Cm y Am con un haz de neutrones durante 250 días. En el experimento los isótopos $^{293}117$ y $^{294}117$ fueron identificados a partir de sus cadenas de desintegración, en las que también se registraron isótopos ricos en neutrones de elementos $Z > 111$ y que desembocaron en la fisión de los isótopos ^{281}Rg y ^{270}Db , dando lugar a dos elementos más ligeros.

El análisis de la desintegración de los once nuevos isótopos pesados de los elementos 105–117 permitirá profundizar en el concepto de "isla de estabilidad", término utilizado en física nuclear y que hace referencia a la inusual estabilidad de elementos pesados con un número determinado de neutrones y protones.

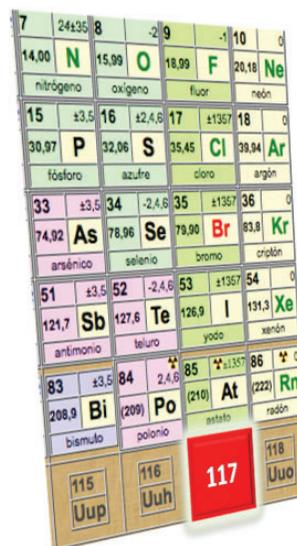


Figura 7. A partir de una reacción de fusión entre proyectiles ^{48}Ca y núcleos radioactivos de ^{249}Bk , científicos rusos y estadounidenses han sintetizado un nuevo elemento de número atómico $Z=117$.

¡Prohibido fumar!

Además de por inhalación directa, determinadas sustancias contenidas en el humo del tabaco, y depositadas sobre superficies como muebles, muros, piel y ropa, pueden constituir un serio peligro para la salud por su reacción con otras especies características de ambientes interiores, de acuerdo con un estudio publicado en la revista PNAS (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 6576–6581).

Científicos estadounidenses han estudiado la reacción de la nicotina, compuesto orgánico más abundante en el humo del tabaco y que se deposita casi en su totalidad sobre superficies de interiores, con ácido nitroso, HONO, procedente de aparatos de combustión, humo de tabaco o de la transformación de NO_2 o NO , para formar nitrosaminas específicas del tabaco.

El mecanismo de formación de estos productos tiene lugar a partir del ataque electrofílico de la especie NO^+ sobre la

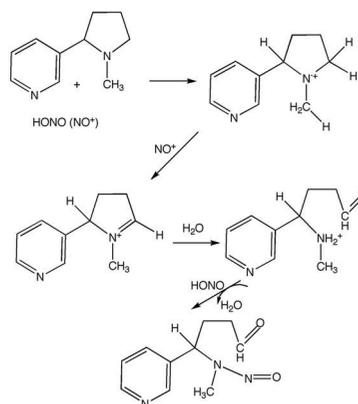


Figura 8. Residuos del humo del tabaco, como la nicotina, pueden reaccionar con HONO del ambiente generando nitrosaminas altamente carcinogénicas.

nicotina dando lugar a un intermedio catiónico inestable. A continuación una segunda molécula de NO^+ abstraería un hidrógeno, formando un catión iminio que tras ser hidrolizado reaccionaría con una molécula de HONO generando la correspondiente nitrosamina (ver Figura 8).

Algunas de estas nitrosaminas derivadas del tabaco han resultado ser potentes carcinógenos, pudiendo inducir mutaciones, y/o roturas y daño oxidativo de las cadenas de ADN.

Prototipo de almacenamiento de datos de alta densidad basado en un azo compuesto orgánico

La mayor parte de los dispositivos de memoria electrónicos actuales están basados en sistemas binarios de almacenamiento de datos, que codifican cualquier tipo de información a través de una cadena de 0 y 1. Movidos por la necesidad de incrementar la capacidad de almacenamiento de información de estos dispositivos, varias han sido las medidas consideradas por los científicos, entre las que destaca la reducción del tamaño de la celda de memoria que ha llegado a alcanzar escalas nanométricas. Mucho menos explorados debido a la ausencia de materiales apropiados, son los dispositivos ternarios o dispositivos con tres estados de memoria en cada celda.

En esta línea se enmarca el nuevo prototipo de dispositivo de almacenamiento de datos diseñado por científicos de la Universidad Soochow en China (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5542–5543). La estructura de este nuevo dispositivo ternario consta de una película de un nuevo azoderivado orgánico situada entre una capa de óxido de indio y estaño y electrodos de aluminio (Figura 9).

Mediante la aplicación de un voltaje entre los electrodos de aluminio es posible modificar la densidad de apilamiento entre moléculas del azo compuesto, lo que a su vez influye en el flujo electrónico dando lugar a los tres diferentes estados de conductividad –alta, media y baja– del material orgánico.

Según los autores el presente trabajo supone un importante avance hacia el diseño de nuevos dispositivos de nueva generación de almacenamiento de datos de alta densidad.

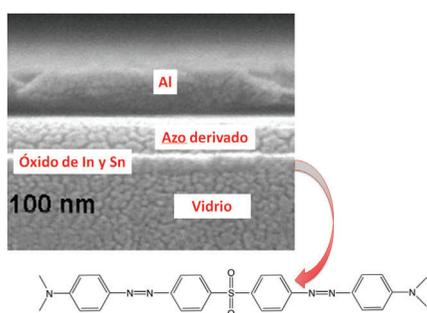


Figura 9. Los tres diferentes estados de conductividad del azo compuesto arriba mostrado podrían ser clave para el diseño de nuevos dispositivos de memoria de mayor capacidad.

Nuevos datos sobre el proceso de solvatación de electrones en agua

Varios estudios recientes (ver por ejemplo *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 078501-078504 y *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11320–11322) han puesto de manifiesto el importante papel que pueden jugar los electrones solvatados de baja energía cinética (8–10 eV) en la química atmosférica o en el campo de

radiobiología por lo eficiente de su reacción con compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) o con las bases de ADN.

A través de experimentos de espectroscopía fotoelectrónica ultrarrápida, un equipo de científicos alemanes ha conseguido medir las energías de enlace de electrones enlazados superficialmente y completamente solvatados por moléculas de agua. Estas energías, que ascienden a 1,6 eV y 3,3 eV respectivamente, se encuentran dentro del rango energético adecuado para que el electrón pueda ser transferido a determinadas bases de ADN y CFCs en disolución (*Nature Chem.* **2010**, *2*, 274–279). Este fenómeno conocido como *resonant dissociative electron attachment* provocaría la disociación de enlaces en estas moléculas, corroborándose así las conclusiones de los trabajos arriba mencionados.

Asimismo estos experimentos han estimado tiempos de vida inferiores a $5 \cdot 10^{-4}$ s para los electrones completamente solvatados y superiores a 100 ps para electrones superficialmente enlazados. Los autores atribuyen tan elevado tiempo de vida al electrón enlazado superficialmente al gran número de reorganizaciones que debe experimentar la red de enlaces de hidrógeno que rodea al electrón hasta la situación de completa solvatación, que a su vez implicaría superar una barrera energética (Figura 10).

Según los autores, estos datos espectroscópicos constituyen una valiosa información que permitirá profundizar en el mecanismo de transferencia electrónica que subyace a un gran número de procesos naturales entre los que se encuentran los responsables de producir lesiones genéticas.

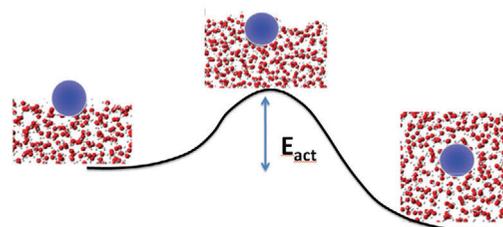


Figura 10. Para la completa solvatación de un electrón superficial es necesario superar una barrera energética, en principio procedente de la rotura y formación de enlaces de hidrógeno durante el proceso de formación de la caja de solvatación.

Bípodo de 21 átomos que camina

Inspirados en las principales familias de proteínas motoras, como kinesinas, miosinas y dineínas, capaces de desplazarse a lo largo de vías consistentes en microtúbulos o filamentos de actina, un equipo de investigadores de la escuela de química de la Universidad de Edimburgo ha sintetizado un ingenioso motor lineal de 21 átomos que recorre un camino molecular basado en cuatro puntos de apoyo en los que cada paso se induce a través de cambios en el entorno de tipo químico (*Nature Chem.* **2010**, *2*, 96–101).

La unidad motora de molécula consta de dos "pies", el primero de hidrazona y el segundo de azufre (Figura 11, en rojo), cada uno de los cuales enlazaría reversiblemente a dos puntos distintos a lo largo del camino molecular, a base de benzaldehído y disulfuro benzílico (Figura 11, en verde y azul, respectivamente). Para evitar el desprendimiento de la unidad motora del camino molecular durante el desplazamiento, los autores utilizan condiciones ácidas o básicas que bloquearían uno de los "pies" permitiendo al otro pivotar

entre dos posiciones alternas de la senda. Así bajo condiciones ácidas, el puente disulfuro es bloqueado mientras que el enlace entre la hidrazona y el benzaldehído en el camino molecular se disocia permitiendo a este brazo formar un nuevo enlace entre el punto de anclaje original y el siguiente grupo benzaldehído en el camino. Bajo condiciones básicas, por el contrario, la hidrazona se bloquea mientras que el puente disulfuro quedaría libre para desplazarse formando un nuevo enlace con un nuevo grupo de disulfuro bencilico.

Sustituyendo la etapa básica del mecanismo por una reacción redox, capaz de romper el puente disulfuro, los autores consiguen evitar el desplazamiento al azar de la unidad motora, consiguiendo así un movimiento unidireccional del rotor lineal.

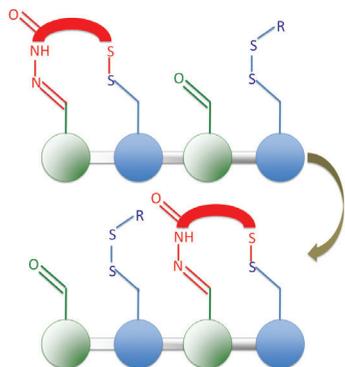


Figura 11. Alternando entre condiciones ácidas y básicas, científicos de la Universidad de Edimburgo han conseguido que una molécula sintética "camine" a lo largo de las dos direcciones de un camino molecular constituido por cuatro puntos de apoyo.

Nuevo par redox para celdas solares sensibilizadas por colorante

Un equipo mixto de científicos del centro de investigación para la energía solar y el instituto internacional para la nanotecnología en Evaston, Illinois, ha presentado un nuevo par

redox basado en un compuesto organometálico de boro, como electrolito para celdas solares sensibilizadas (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4580–4582).

Las celdas solares sensibilizadas o celdas de Grätzel constan de un electrodo de óxido de titanio, recubierto por un sensibilizador, y un contraelectrodo bañados en una disolución de electrolito que contiene tradicionalmente el par redox I^-/I_3^- . A pesar de su estabilidad y la eficiencia con la que genera corriente, el par I^-/I_3^- resulta corrosivo frente a contraelectrodos de Au y Ag y absorbe en la región visible del espectro, reduciendo la eficiencia de la celda. Este no es el caso de este nuevo par redox para el que se han registrado actividades fotovoltaicas frente a contraelectrodos de Au y Ag muy similares a las obtenidas para otros contraelectrodos y que presenta absorciones mínimas para $\lambda \geq 500\text{nm}$.

Según los autores del trabajo, el nuevo organoborano metálico (Figura 12) a su vez ofrece una serie de ventajas frente a otros mediadores redox como complejos de Co(II/III) y Cu(I/II) o el par redox ferroceno/ferricinio. Por un lado, al ser la forma reducida del par una especie neutra evitaría su adsorción sobre el fotoelectrodo y, por otro, la cinética más lenta característica del nuevo par redox ayudaría a disminuir la intercepción electrónica por parte del electrolito.

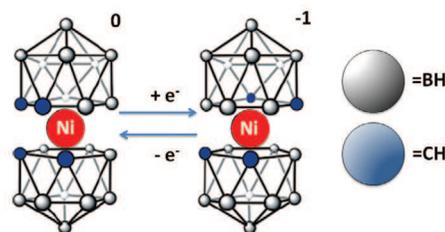


Figura 12. Un nuevo par redox basado en un organoborano de níquel ha sido propuesto por científicos estadounidenses como sustituto del tradicional par redox I^-/I_3^- en celdas solares sensibilizadas por colorante.



***Nanotechnology for the Energy Challenge* (ed. Javier García Martínez) Wiley-VCH (2010), una visión nueva y actualizada del futuro de la energía desde la nanotecnología**

El acceso seguro, sostenible y barato a la energía es un complejo sistema que depende en gran medida de tener tecnologías limpias que nos permitan disponer de un "mix energético" ajustado a las necesidades y posibilidades de cada comunidad. En la actualidad se han propuesto una gran variedad de sistemas de producir, transformar y utilizar la energía de forma más limpia. En muchos de los casos la tecnología no está lista porque no disponemos de los materiales que tengan las propiedades avanzadas necesarias para que el proceso sea suficientemente eficiente, fiable o barato. Gracias a los continuos avances en nanotecnología, es posible fabricar nanomateriales con propiedades avanzadas con las que superar las limitaciones de los materiales convencionales.

Nanotechnology for the Energy Challenge es un texto de la máxima actualidad en el que se analizan las contribuciones de los nanomateriales para superar las limitaciones tecnológicas que suponen las distintas alternativas a los combustibles fósiles. La obra colectiva está dividida en quince capítulos escritos por algunos de los mejores expertos mundiales en nanotecnología y en su aplicación en el campo de la energía. En general, cada capítulo trata de un aspecto concreto de la producción, uso y conservación de la energía destacando la contribución que la nanotecnología está produciendo en ese campo concreto.

El libro está convenientemente organizado en tres partes diferenciadas dedicadas respectivamente a la producción, al uso y al ahorro energético. En la primera sección, dedicada a la producción de energía, Michael Grätzel revisa las contribuciones de la nanotecnología a las células solares que llevan su nombre. Jean-Marie Tarascón comenta los beneficios de los nanomateriales en el almacenamiento electroquímico de energía y François Béguin se centra en el uso de nanomateriales de carbono para este fin. Es de destacar el amplio capítulo que George Whitesides escribe sobre técnicas de nanofabricación, como alternativa limpia y energéticamente más eficiente de procesado de materiales.

Entre las novedades que destacan de esta obra colectiva está el énfasis en algunos aspectos relacionados con la energía que suelen ignorarse en las revisiones sobre el futuro de la energía pero que representan, de acuerdo al consenso de expertos, una parte muy significativa de la solución. El último bloque representa una de las características más notables y originales de este libro, llevándose a cabo una exhaustiva revisión del presente y futuro sobre el uso de nanomateriales para la captura de CO₂, la construcción de edificios inteligentes o la producción eficiente de nuevos combustibles y catalizadores, entre otros, poniendo de manifiesto la importancia que el editor le ha dado al ahorro energético, y al papel de la nanotecnología en la mejora de la eficiencia.

Organizado por temas y convenientemente ilustrado por cientos de figuras y apoyado en miles de referencias,

Edited by Javier Garcia-Martinez

WILEY-VCH

Nanotechnology for the Energy Challenge

With a Foreword by Ernest J. Moniz



Nanotechnology for the Energy Challenge es el libro de referencia para todos aquellos que quieran saber que nos deparará el futuro de la energía y cuál será la próxima revolución en el campo de la nanotecnología. Es difícil imaginar una tecnología relacionada con la energía que se no trate con detalle en este libro de casi quinientas páginas. Desde la nueva economía del hidrógeno, hasta las células de solares tipo Grätzel, desde la nueva generación de baterías nanoestructuradas a los supercondensadores de base de carbono, desde la catálisis a los biocombustibles. Este nuevo libro es, sin duda, una excelente fuente de información y un manual de referencia para todos aquellos interesados en la nanotecnología y su aplicación en la producción, almacenamiento y uso de la energía.

Remitido por: **Catalina Ruiz Pérez**
Catedrática de Física Aplicada
Universidad de La Laguna

"DICEN QUE LAS CAJAS Y LOS BANCOS
HAN DISPARADO LAS COMISIONES..."



0 €

COMISIONES
DE SERVICIO

Queremos
ser tu banco

 **Santander**

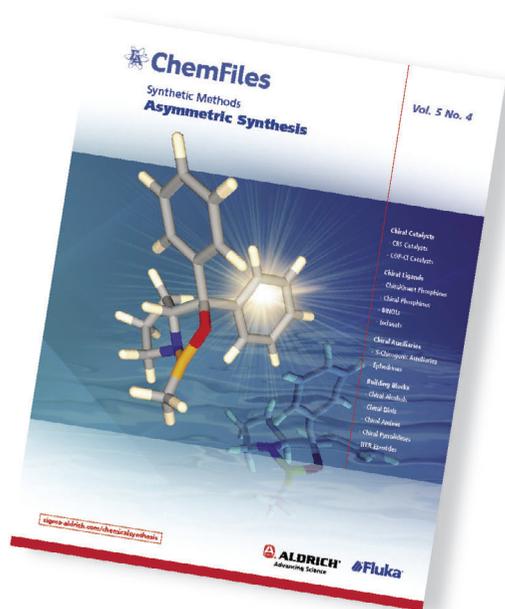
EL VALOR DE LAS IDEAS

bancosantander.es

Para clientes del plan "Queremos ser tu banco". Beneficio de carácter no contractual. Comisiones no financieras. Consulte condiciones y requisitos en oficinas Santander y www.bancosantander.es

Are You Ready for ChemSuccess?

Stay informed of the latest innovative products for chemical synthesis with *ChemFiles* and *ChemNews* from Sigma-Aldrich, the world leader in Chemistry products.



ChemFiles

The definitive monthly application guide on novel reagents for:

- Asymmetric Synthesis
- Catalysis
- C-C/C-X Bond Formation
- Oxidation and Reduction

Along with new selections of:

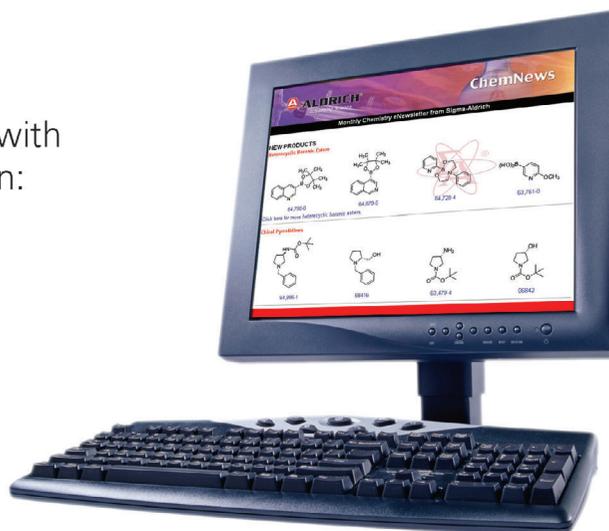
- Building Blocks
- General Synthetic Reagents

To learn more about *ChemFiles*, please visit sigma-aldrich.com/chemfiles.

ChemNews

The premier monthly e-newsletter with the most up-to-date information on:

- New Products
- Enabling Synthesis Technologies
- Product Promotions
- New Literature
- Upcoming Events



To learn more about *ChemNews*, please visit sigma-aldrich.com/chemnews.