

# ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

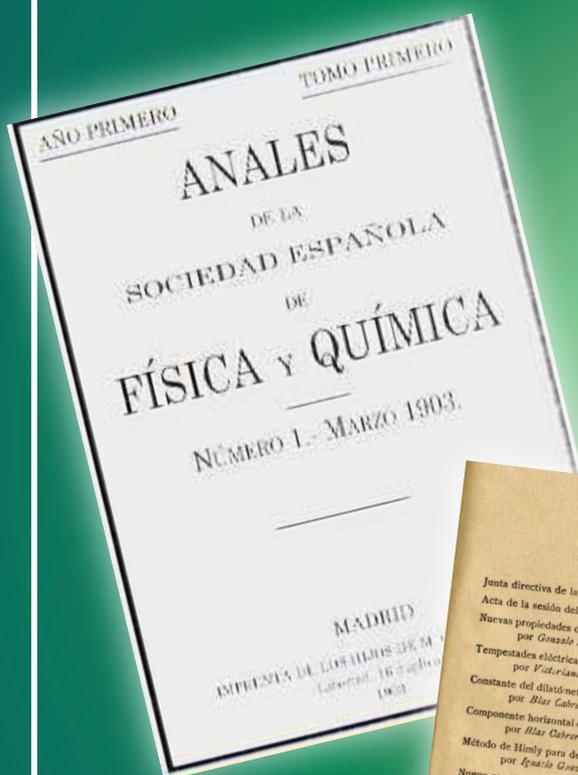
www.rseq.org/anales

Volumen 110 | Número 1 |

Enero-Marzo 2014

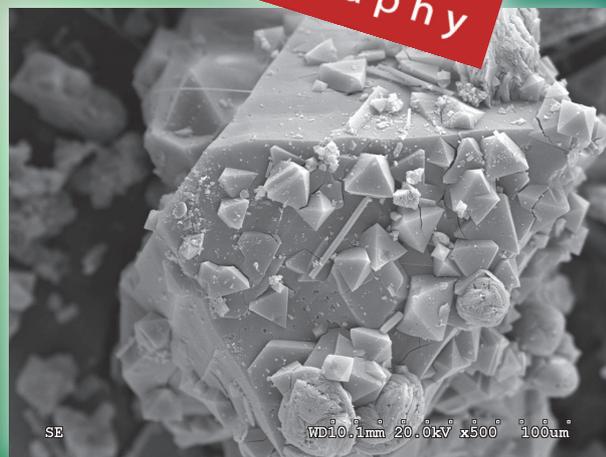
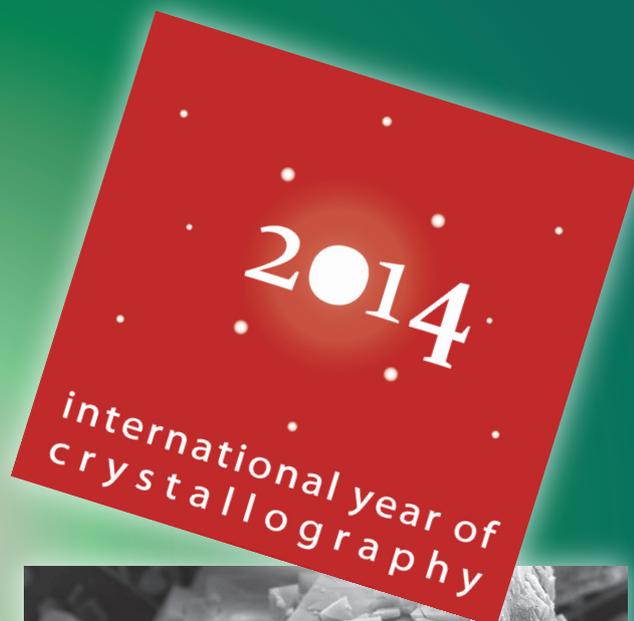
Páginas 1-92

## 111 años de historia de la RSEQ



INDICE

	Páginas
Junta directiva de la Sociedad para 1903	1
Acta de la sesión del día 23 de Marzo de 1903	1
Nuevas propiedades de las ondas hertzianas, por Gonzalo Brañas Fernández	3
Tempestades eléctricas de España, por Victoriano Perdomo Ascarán	8
Constante del dilatómetro de Le Chatelier, por Blas Cabrera Felipe y Manuel T. Gil	14
Componente horizontal del viento, por Blas Cabrera Felipe	16
Método de Himly para determinar puntos de fusión, por Ignacio Gascón Martí	31
Nuevo reactivo de las sales de potasio, por Eugenio Pizarro Suárez	33
Formación del sulfuro de bario fosforescente, por José Rodríguez Morado	35
Acta de la sesión del día 27 de Abril de 1903	41
Nota acerca de la influencia de la porosidad de las placas en la capacidad de los acumuladores, por Eduardo Mir y Miras	43
Sobre la trayectoria de los rayos catódicos en un campo magné- tico cualquiera, por Blas Cabrera Felipe	47
Densidades de vapores. Detalles prácticos del método de Meyer, por José Muñoz del Castillo	50



Síguenos en Facebook y Twitter

Issn 1575-3417



INVESTIGACIÓN  
M. Vallet-Regí  
Biomateriales  
C. Nájera  
Síntesis asimétrica  
Freire  
Poliacetileno

QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE  
FILOSOFÍA DE LA QUÍMICA  
HISTORIA DE LA QUÍMICA  
DIVULGACIÓN DE LA QUÍMICA  
AÑO INTERNACIONAL DE LA CRISTALOGRAFÍA



## Entidades colaboradoras



## Socios Corporativos

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

## Real Sociedad Española de Química ♦ Junta de Gobierno

### Presidente

Jesús Jiménez Barbero

### Vicepresidentes

Agustí Lledós Falcó  
José Manuel Pingarrón Carrazón

### Secretario General

Pedro J. Pérez Romero

### Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

### Editor General

Bernardo Herradón García

### Vocales

Valentín García Baonza  
Pilar Gómez Sal  
Pilar Goya Laza  
Emilia Iglesias Martínez  
Sonsoles Martín Santamaría  
Miguel Ángel Miranda Alonso  
M<sup>a</sup> Teresa Pineda Rodríguez  
Mariona Sodupe i Roure

### Ex-Presidente

Nazario Martín León

### Presidentes de Secciones Territoriales

**Alicante**  
Miguel Yus Astiz

**Aragón**  
Concepción Gimeno Floría

**Asturias**  
Marta Elena Díaz García

**Cataluña**  
Antonio Echavarren Pablos

**Castilla-La Mancha**  
Julián Rodríguez López

**Extremadura**  
Vacante

**Galicia**  
Carlos Saá Rodríguez

**Granada**  
Juan Manuel Salas Peregrín

**Islas Baleares**  
José Manuel Saá Rodríguez

**Islas Canarias**  
Fernando García Tellado

**La Rioja**  
Pedro J. Campos García

**Madrid**  
Juan José Vaquero López

**Málaga**  
Juan Teodomiro López Navarrete

**Murcia**  
Alberto Requena Rodríguez

**Navarra**  
Vacante

**País Vasco**  
Pascual Román Polo

**Salamanca**  
Miguel Ángel Bañares Muñoz

**Sevilla**  
Rosario Fernández Fernández

**Valencia**  
Gregorio Asensio Aguilar

**Valladolid**  
Juan A. Casares González

### Presidentes de Grupos Especializados

**Adsorción** Jose Rubén García Menéndez

**Calorimetría y Análisis Térmico** Francisco Fraga López

**Coloides e Interfases** Jacqueline Forcada García

**Cristalografía y Crecimiento Cristalino** Fernando J. Lahoz

**Didáctica e Historia** Manuela Martín Sánchez

**Electroquímica** Vicente Montiel Leguey

**Física Atómica y Molecular** Alberto García Vela

**Física del Estado Sólido** Carmen Ocal García

**Fotoquímica** José M<sup>a</sup> Álvarez Pez

**Hidratos de Carbono** Francisco Santoyo González

**Historia de la Ciencia** Pascual Román Polo

**Ingeniería Química** Ángel Irabien Gulias

**Jóvenes Investigadores Químicos** Begoña Milián Medina

**Nanociencia y Materiales Moleculares** Ángela Sastre Santos

**Polímeros** Julio San Román Del Barrio

**Química Agrícola** M<sup>a</sup> Luisa González San José

**Química Biológica** José Luis Mascareñas Cid

**Química del Estado Sólido** Regino Sáez Puche

**Química Inorgánica** Jaime Casabó Gisbert

**Química Orgánica** Joan Bosch Cartes

**Química Organometálica** Pedro J. Pérez Romero

**Química Productos Naturales** Isidro González Collado

**Reología** Antonio Santa María Ibarburu

**Resonancia Magnética Nuclear** Óscar Millet Aguilar-Galindo

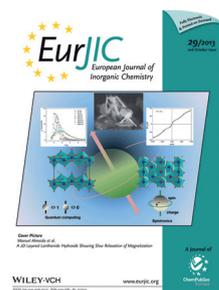
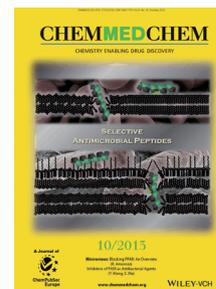
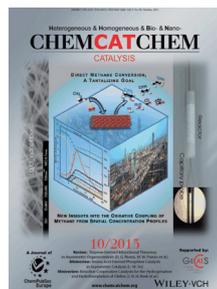
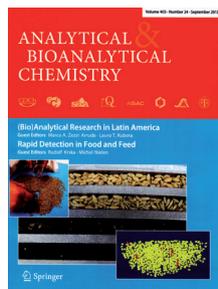
**Termodinámica** José Ramón Solana Quirós

**Representantes**

ANQUE Ernesto Castañeda Martín

RSEF Bianchi Méndez Martín

## Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





De 1903 a 2014, 111 años de historia de la RSEQ, homenajeada con la primera portada y el primer índice de los *Anales*, y la celebración actual: el Año Internacional de la Cristalografía.

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

**Editor General**

Bernardo Herradón

*Instituto de Química Orgánica General*

**Editora Adjunta**

Yolanda Pérez Cortés

*Universidad Rey Juan Carlos*

**Comité Editorial**

Manuel Blázquez

*Universidad de Córdoba*

Pedro J. Campos

*Universidad de La Rioja*

Juan A. Casares

*Universidad de Valladolid*

Miquel Durán

*Universidad de Girona*

Valentín García-Baonza

*Universidad Complutense de Madrid*

Javier García-Martínez

*Universidad de Alicante*

Juan José Iruín

*Universidad del País Vasco, San Sebastián*

Enrique Mann

*Instituto de Química Orgánica General*

Pedro J. Pérez

*Universidad de Huelva*

Gabriel Pinto

*Universidad Politécnica de Madrid*

Mario Redondo

*Inspector de Educación en la zona Sur Madrid*

Pascual Román

*Universidad del País Vasco, Bilbao*

Paloma Yáñez-Sedeño

*Universidad Complutense de Madrid*

**Secretaría Administrativa**

Patricia Yáñez-Sedeño

*Real Sociedad Española de Química*

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Universidad Complutense**

Ciudad Universitaria

28040 Madrid

Tel (+34) 913 944 356

Fax (+34) 915 433 879

[www.rseq.org](http://www.rseq.org)

**Diseño, Realización y Publicidad**



<http://www.auladoc.com>

Depósito Legal: M-232-1958

ISSN: 1575-3417

**Anales de la Real Sociedad de Química**  
Volumen 110 ♦ Número 1 ♦ Segunda época  
Enero-Marzo 2014

**Sumario**

<b>Editorial</b> .....	4
<i>Bernardo Herradón</i>	
<b>Investigación Química</b>	
Hoja de ruta para el diseño de sustitutos óseos .....	5
<i>Maria Vallet-Regí</i>	
Síntesis catalítica asimétrica ¿es posible emular a la naturaleza?.....	11
<i>Carmen Nájera</i>	
El control de la helicidad en polifenilacetilenos: estructura y nanoestructuración.....	23
<i>Félix Freire</i>	
<b>Química y Medio Ambiente</b>	
Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....	30
<i>Joaquín Silvestre-Albero, Ana Silvestre-Albero, Mirian E. Casco, Francisco Rodríguez-Reinoso</i>	
<b>Filosofía de la Química</b>	
El mundo visto a los (casi) ochenta años .....	35
<i>José Elguero</i>	
<b>Historia de la Química</b>	
La reunión de la Asociación Internacional de Sociedades Químicas celebrada en Bruselas en 1913.....	39
<i>Gabriel Pinto, José M. Hernández, Manuela Martín, M. Teresa Martín</i>	
Richard Chenevix, un gran químico desconocido. Parte 1. Resumen de su vida e investigación en níquel, paladio, arsénico y antimonio.....	49
<i>Jaime Wisniak</i>	
Richard Chenevix, un gran químico desconocido. Parte 2. Investigación en ácido sulfúrico, cloro y sus derivados, nomenclatura, filosofía química y sustancias orgánicas .....	56
<i>Jaime Wisniak</i>	
<b>Divulgación de la Química</b>	
La energía: un recurso estratégico.....	64
<i>Valentín González</i>	
<b>Año Internacional de la Cristalografía</b>	
La cristalografía en el cine.....	72
<i>Laura Torre-Fernández, Santiago García-Granda</i>	
Cristalografía: Inauguración del IYCr, El misterio de los cristales gigantes, ISC20014 y La cristalografía en la web .....	78
<b>Noticias de la RSEQ</b> .....	81
<b>Noticias Científicas Relevantes</b> .....	85

## Editorial

*Nuevos tiempos, momento del cambio.*

Este es el último número de *Anales de Química* que se publica en papel. A partir del próximo, la edición de la revista será sólo en formato web. Éste es un paso importante en la modernización de la RSEQ y debe ser emprendido con espíritu renovador, con un nuevo equipo. Por eso, ésta es la última vez que escribo este editorial, pues dejo el puesto de *Editor General* de *Anales de Química*. Quiero empezar este editorial con el agradecimiento a los miembros de mi *Comité Editorial*, a todos los que han contribuido con reseñas y resúmenes para las secciones *Noticias de la RSEQ* y *Noticias Científicas Relevantes*, a todos los autores de los artículos y a todos los socios de la RSEQ. También quiero agradecer a ADI el magnífico trabajo que han realizado en el diseño y producción de la revista en papel. Han sido dos años de intenso y gratificante trabajo, en los que he podido contactar y colaborar con muchos apasionados de la química y de la ciencia. Al nuevo editor, Profesor Miguel Ángel Sierra, y a su equipo, les deseo todo lo mejor en esta nueva etapa de *Anales de Química*.

En enero de 1913 se fundó la Sociedad Española de Física y Química (SEFYQ), cuyo primer presidente fue José de Echegaray, ingeniero, matemático y Premio Nobel de Literatura. Entre los acuerdos de la primera junta directiva estuvo el de crear una revista como vehículo de comunicación científica. En marzo de 1913 se empezó a publicar *Anales de Física y Química*. Esta revista, con ligeros cambios en nombres y formatos, se ha publicado en papel desde hace 111 años, con la única excepción en 1938-39. Con este número comienza el volumen 110º de su andadura.

Desde los orígenes, nuestra revista y sociedad ha pasado por momentos diversos, que fueron resumidos en 2003 por Antonio Moreno (*Anales Quim.* 2013, 99, 244). Hay que destacar que, en el origen, la revista servía para que los grandes físicos y químicos de la época (en la denominada *Edad de Plata de la Ciencia Española*) publicasen sus resultados de investigación. También la revista fue el medio con el que se informaba a los socios de los acuerdos tomados en la Junta de Gobierno. La portada de este ejemplar recoge una imagen con los primeros artículos publicados en los *Anales de Física y Química*, en la que encontramos nombres destacados de la ciencia española, como Cabrera, Rodríguez Mourelo o Mier; e investigaciones sobre temas de actualidad en aquella época y que actualmente son clásicos: rayos catódicos, ondas hertzianas, sustancias emisoras de luz, y densidades de vapores (y determinación de masas moleculares).

En los últimos años, la revista ha tomado un cariz más divulgativo, intentando llegar a públicos de muy diver-

sos ámbitos, desde investigadores a estudiantes preuniversitarios. Hemos creado nuevas secciones (*La Química en la Web*, *Química y Sociedad*, etc.) y hemos potenciado otras ya existentes, especialmente la *Enseñanza de la Química* e *Historia de la Química*. En muchas de estas facetas ha contribuido especialmente el Profesor José Elguero, que desde 1967 ha publicado 66 artículos. En esta edición publica su 67º artículo, presentando reflexiones personales que tienen un alcance general sobre un tema, por desgracia, no bien tratado por los químicos: la *Filosofía de la Química*; y con el que abrimos una nueva sección en *Anales de Química*.

También en este número nos hacemos eco de los recientes galardones recibidos por nuestras colegas, las profesoras María Vallet-Regí y Carmen Nájera. María ha sido galardonada con el Premio Miguel Catalán de la Comunidad de Madrid y Carmen ha ingresado en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Con estas distinciones queremos rendir homenaje a nuestras compañeras y su gran labor científica, pero también queremos reconocer el importante papel que la mujer juega en la ciencia, no siempre suficientemente apreciado. Quiero personalmente agradecer a Carmen y a María que hayan escrito sendos artículos para esta última edición en papel de *Anales de Química*.

Aunque ya hace varias ediciones que nos venimos ocupando de ello, en este primer número de *Anales de Química* en 2014 podemos decir que *ya estamos celebrando el Año Internacional de la Cristalografía*. La cristalografía y la química han llevado trayectorias paralelas desde que, en 1912, los Bragg (padre e hijo, W. H. y W. L.) demostraron que la difracción de rayos X es una poderosa herramienta para estudiar la estructura de sustancias químicas. Paralelamente, la química ha contribuido al avance de la cristalografía proporcionando materiales de estudio, métodos y conceptos. Esperamos que, al igual que en el *Año Internacional de la Química*, 2014 sea el comienzo para que aumente la percepción social de la cristalografía.

***Espero que disfrutes con la lectura de esta revista.  
Hasta siempre.***

**Bernardo Herradón García**



# Hoja de ruta para el diseño de sustitutos óseos

María Vallet-Regí

**Resumen:** En este artículo se intenta explicar cuál puede ser una hoja de ruta para el diseño de sustitutos óseos.

**Palabras clave:** Diseño, ingeniería de tejidos, nanopartículas, sustitutos óseos.

**Abstract:** This paper attempts to describe a potential road map in the design of bone replacements.

**Keywords:** Bone replacements, design, nanoparticles, tissue engineering.

## Diseño y serendipia

Cuando se habla de sustitutos óseos, se entiende que se implantarán en el cuerpo humano y por tanto estarán en íntimo contacto con los tejidos vivos. Hasta hace unos pocos años, esto se contemplaba desde la óptica de piezas o implantes donde todo se focalizaba en el mundo macroscópico y en el material. Más recientemente se tiene en cuenta la escala nanométrica que contribuye al buen rendimiento de los biomateriales que se implantan. Y en la actualidad, también se trabaja a escala nanométrica, diseñando dispositivos que puedan realizar determinadas funciones dentro del cuerpo humano.<sup>1-5</sup>

Cuando nos enfrentamos al diseño de cualquier material o implante surgen dos alternativas: serendipia o diseño. Si bien es verdad que con la serendipia no se conseguiría nada nuevo sino se está preparado para descubrir aquello que sin buscarlo se ha encontrado, también lo es que, con una buena formación científica, la serendipia ha dado muy buenos resultados.

Pero realmente lo que a un investigador le gusta es trabajar bajo diseño. Esto es, tener unos objetivos claros, planificar el trabajo a realizar para aquello que se diseña, y llevarlo a cabo. Sin duda alguna, esto es el trabajo más motivador. Por diseño se han obtenido materiales como el *nasicón* y el *sialón*, ambos conductores iónicos rápidos, diseñados desde su origen para esa aplicación en concreto.

Y aunque el azar es como buscar una aguja en un pajar, la serendipia tiene un valor añadido y ha permitido obtener

excelentes resultados, por ejemplo en materiales que han sido magníficos para nuestra sociedad, como es el caso de los imanes permanentes de  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  o la  $\beta$ -alúmina como conductor iónico rápido. Por tanto, no hay que despreciar nada “a priori”, porque con una buena base científica se puede llegar muy lejos.

## El diseño de sustitutos óseos

Siguiendo este símil del azar frente al diseño, vamos a ir viendo cómo diseñar biomateriales cerámicos. Para ello, hagamos una reflexión sobre lo que la naturaleza nos enseña de los tejidos duros, huesos y dientes, para tratar de imitarla. Esto es, que esconden nuestros huesos y nuestros dientes, bajo su aspecto macroscópico.

El componente mineral de los tejidos duros es una apatita, de tamaño nanométrico y composición variable, con deficiencia en calcio y presencia de carbonatos. Estas características lo hacen muy reactivo, y la naturaleza lo ha elegido así para asegurar una constante y rápida regeneración de nuestros huesos, que son composites naturales formados por un componente mineral de fosfato de calcio que se forma en espacios confinados entre las moléculas de colágeno. Esta forma de ver los huesos nos da una visión de su estructura a nivel nanométrico. Y si queremos fabricar en el laboratorio sustitutos óseos, sin duda tenemos que tenerlo en cuenta.<sup>6</sup>

Entonces, a la hora de buscar posibilidades para sustituir tejidos óseos, tenemos dos alternativas: buscar entre las posibilidades que ofertan los propios tejidos, por tanto serían biomateriales naturales o fabricarlos en el laboratorio, en cuyo caso serían biomateriales artificiales.<sup>7</sup>

Teniendo en cuenta todo esto, debemos considerar como elementos previos al diseño, los siguientes aspectos: a) qué componentes elegir para fabricar el material; b) con qué cristalinidad; c) con qué tamaño de partícula; d) los posibles defectos estructurales que posea; e) el conformado de la pieza o implante; f) su porosidad y por último; g) la posible funcionalización de su superficie.

Los biomateriales están destinados a implantarse en un organismo vivo, por lo que es decisivo el comportamiento de las células frente a ellos. Así, es imprescindible que sean biocompatibles.

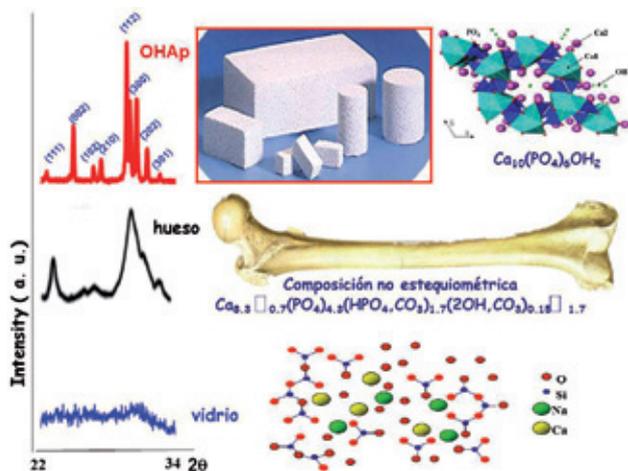
Dentro de las posibilidades que existen con materiales cerámicos para fabricar implantes o sustitutos óseos se puede elegir entre los que tienen comportamiento biodegradable,



M. Vallet-Regí

Dpto. Química Inorgánica y Bioinorgánica. U.C.M.,  
I. I. S. Hospital 12 de Octubre i+12. Madrid, Spain  
CIBER de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina  
(CIBER-BBN)  
C-e: [vallet@ucm.es](mailto:vallet@ucm.es)

Recibido: 31/01/2014. Aceptado: 09/02/2014.



**Figura 1.** Diagrama de difracción de rayos X de hidroxiapatita mineral, de hueso y de un vidrio. Los rectángulos en la fórmula indican vacantes, esto es, posiciones vacías en esa subred.

bioactivo o inerte. Pero en esta clasificación no solo interviene la composición, también el tamaño de partícula, la cristalinidad y la porosidad. Para una misma composición, cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula, menor su cristalinidad y mayor su porosidad, más degradable será la biocerámica.

La cristalinidad es otro parámetro decisivo para la reactividad del material. En la Figura 1 podemos ver la baja cristalinidad del hueso comparado con el mineral apatita. Esta baja cristalinidad es un factor decisivo para la enorme reactividad de nuestros huesos. Buscando posibles sustitutos óseos en los que prime la baja cristalinidad, o incluso la no cristalinidad, tenemos como perfectos candidatos, los vidrios.

Dentro de la cristalinidad de los tejidos duros de nuestro cuerpo hay diferencias entre hueso, esmalte y dentina. El hueso y la dentina son muy similares en cristalinidad, y significativamente es más baja que la del esmalte. Las dos primeras deben regenerarse constantemente. El esmalte está programado para resistir a la función de masticación. Para que cumplan bien con su misión la naturaleza les confiere distinta cristalinidad.

Diseñar la forma de los implantes, así como su porosidad es otro aspecto a tener en cuenta. Tres métodos bastantes comunes para dar forma a las biocerámicas son la fabricación de espumas, el *electrospinning* y la impresión 3D; y todos ellos logran obtener piezas porosas a temperaturas bajas. Es importante el diseño de andamios tridimensionales y con porosidad interconecta para utilizarlos en ingeniería de tejidos. Sobre el andamio se sembrarán las células que junto con las moléculas bioactivas que actuarán como señales, potenciarán la regeneración del hueso.

En medicina regenerativa son necesarios los andamios, controlando tanto su morfología como su arquitectura, que tienen que tener un diseño preestablecido. Para su fabricación es necesario en primer lugar sintetizar biocerámicas por métodos de baja temperatura para asegurar el pequeño tamaño de partícula, y por tanto su alta reactividad, y con este material de partida buscar un procedimiento para el conformado sin aumentar ni su cristalinidad ni su pequeño tamaño de partícula.

Las tecnologías sol-gel y precipitación controlada son buenos métodos para conseguir estas nanoapatitas. Y la posibilidad de incorporar agentes directores de estructura puede permitir diseñar porosidad en la nanoescala, que tiene especial interés para aumentar su reactividad, así como para poder utilizar los nanoporos para hacer química en espacios confinados.

De esta forma, escalando los pasos a dar para el diseño de biomateriales destinados a la regeneración ósea podemos llegar a seleccionar composiciones altamente bioactivas dotándolas de propiedades osteo-estimuladoras. En la bibliografía se han descrito familias de biocerámicas muy reactivas como son nanohidroxiapatitas, nanoapatitas carbonatadas o vidrios bioactivos, que pueden ser el punto de partida.<sup>8</sup>

Los andamios macroporosos tridimensionales con porosidad interconectada tienen que permitir y facilitar que las células puedan adherirse, crecer y proliferar, no solo en su superficie, también en su interior. Y esto tiene que tenerse en cuenta desde el principio del diseño macroestructural de estos andamios.<sup>9</sup>

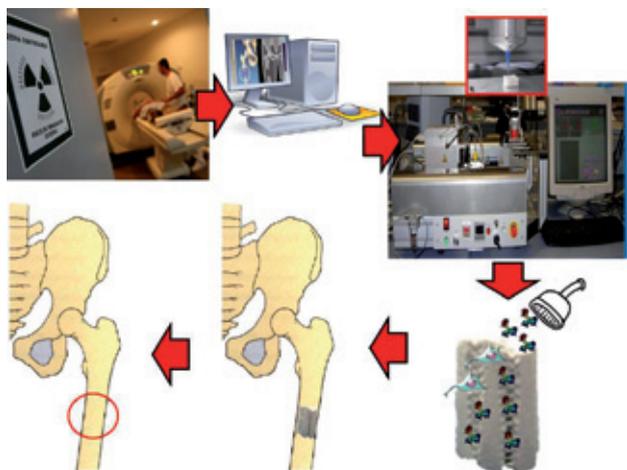
También hay que controlar la meso-arquitectura, diseñando mesoporos donde se puedan confinar moléculas con actividad terapéutica. Esto constituye un valor añadido a los andamios. Y no hay que olvidar la funcionalización de la superficie, tanto para un mayor acercamiento a la biología y por tanto al buen rendimiento de la regeneración ósea, como para funciones de carga y liberación de fármacos.<sup>10</sup>

### Andamios tridimensionales de nanoapatita

A continuación se expone un ejemplo concreto de fabricación de andamios tridimensionales de nanoapatita. La razón para su diseño es que los grandes defectos óseos necesitan andamios para guiar y estimular el crecimiento del hueso. Y tienen que ser tridimensionales y con una red de poros interconectados para que exista crecimiento celular y transporte de nutrientes y desechos metabólicos. Tienen que ser biocompatibles y bioreabsorbibles para ir desapareciendo simultáneamente a la formación de nuevo hueso, con una superficie química aceptable para la adhesión, proliferación y diferenciación celular. Y con propiedades mecánicas similares a las del tejido a implantar.

En primer lugar se selecciona una nanoapatita dopada con silicio, para potenciar su reactividad. La razón para doparla es que está demostrado que la entrada de silicio en la estructura apatita juega un importante papel a nivel microestructural. El silicio queda incorporado en la apatita, que sufre determinadas distorsiones que pueden justificar una mayor reactividad. Por tanto, el punto de partida debe ser la síntesis de la hidroxiapatita dopada con silicio de tamaño nanométrico.<sup>11</sup> Posteriormente se funcionaliza su superficie con grupos amino, porque en el diseño químico que se está haciendo, se pretende unir covalentemente una hormona, la PTHrP; porque, en principio debería inhibir la actividad osteoclástica y favorecer la formación de hueso. Y por último, se tienen que tener previstos los experimentos con cultivos celulares para medir la regeneración ósea. Como método de síntesis se elige, por supuesto, uno de vía húmeda; para asegurar el tamaño nanométrico de la biocerámica.

El paso siguiente es conformar la pieza. Para ello hay que elegir métodos que no impliquen ni altas temperaturas ni altas

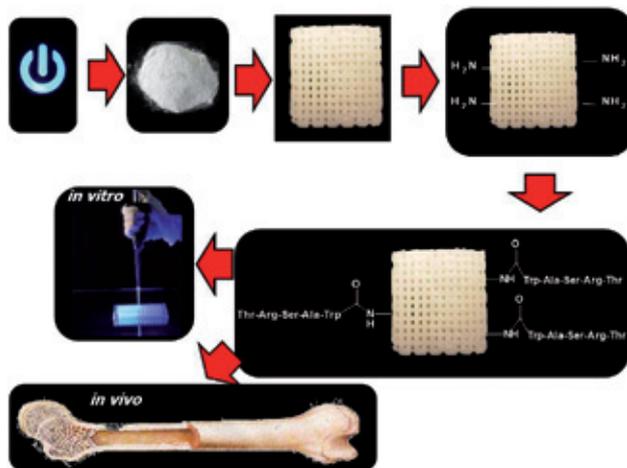


**Figura 2.** Se puede seguir el proceso para la fabricación de implantes personalizados.

presiones, y que permitan diseñar implantes a medida. Los equipos de impresión 3D son una buena alternativa. A través de un TAC y llevando los datos a un ordenador se pueden dar las ordenes al equipo de impresión 3D para fabricar el implante a medida (Figura 2). Este implante se puede colocar directamente en el paciente o utilizarlo como andamio en ingeniería tisular. De esta manera se fabrican personalizados para un paciente en concreto, donde se requiere sustituir con un implante exactamente la parte dañada o extirpada.

Los andamios ideales para ingeniería de tejidos deberían proporcionar un soporte mecánico biocompatible, una tasa de degradación apropiada, poros interconectados con una distribución del tamaño de poro apropiado, reconocimiento biológico y por último, que sea nicho adecuado para el desarrollo de tejido.

Siguiendo con nuestro ejemplo. La PTHrP es una proteína relacionada con la hormona paratiroide, y es inhibidora de la resorción ósea osteoclástica, por lo que sería importante utilizarla para funcionalizar la superficie de los andamios.<sup>12</sup> Para ello hay que preparar su superficie, y una buena opción es dotarla de grupos amino. Por métodos químicos se puede



**Figura 3.** Hoja de ruta para la fabricación de sustitutos óseos.

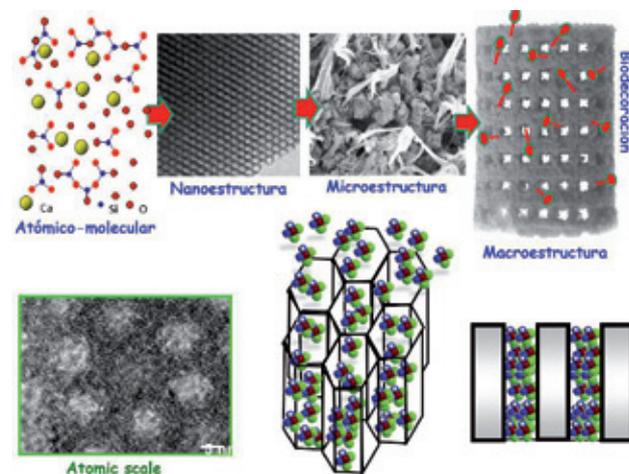
realizar la funcionalización con estos grupos, y por termogravimetría y análisis elemental se pueden confirmar la presencia de grupos amino en el andamio, que son ideales para adherir la PTHrP a través del grupo carboxilo del triptófano. Y los métodos de espectroscopia infrarroja FTIR y RP-HPLC permiten confirmar y cuantificar su presencia.

Ahora ya solo resta realizar los estudios *in vitro* para confirmar que la inmovilización de la osteostatina confiere propiedades osteogénicas a las hidroxiapatitas dopadas con silicio. Por último hay que hacer los ensayos *in vivo* y confirmar que el diseño propuesto cumple con los objetivos previstos (Figura 3).

### Andamios con vidrios bioactivos

Otro ejemplo puede ser la fabricación de andamios con vidrios bioactivos como material de partida. Se quieren conseguir todos los objetivos que acabamos de ver con las apatitas, pero esta vez el material de partida será un vidrio, por tanto amorfo y muy reactivo. Y hay que controlar desde su síntesis a escala atómico-molecular hasta su macroestructura y funcionalización de su superficie, teniendo en cuenta tanto la nano como la microestructura de los mismos.<sup>13</sup>

Los vidrios tienen composiciones muy bioactivas, se pueden sintetizar por el método sol-gel, se les pueden incorporar agentes directores de la estructura; y con esto se puede controlar la porosidad en la nanoescala, además de controlar su microestructura. De esta forma se pueden diseñar andamios 3D de forma similar a lo que se acaba de describir para las apatitas, con una meso-macro porosidad diseñada para su utilización en ingeniería de tejidos, y una nanoporosidad para liberación controlada de fármacos (Figura 4).



**Figura 4.** Secuencia estructural desde la escala atómico-molecular de los vidrios hasta la macroestructural de los andamios. En la parte inferior, una micrografía de un vidrio mesoporoso bioactivo y el esquema que indica la posibilidad de introducir moléculas en sus poros.

Con este tipo de andamios diseñados desde su materia prima hasta su forma exterior y su porosidad interior, se puede dar soporte a la ingeniería de tejidos.<sup>14</sup> Estos andamios pueden diseñarse utilizando tanto materiales derivados de la biología como sintéticos biomiméticos, como es el caso de

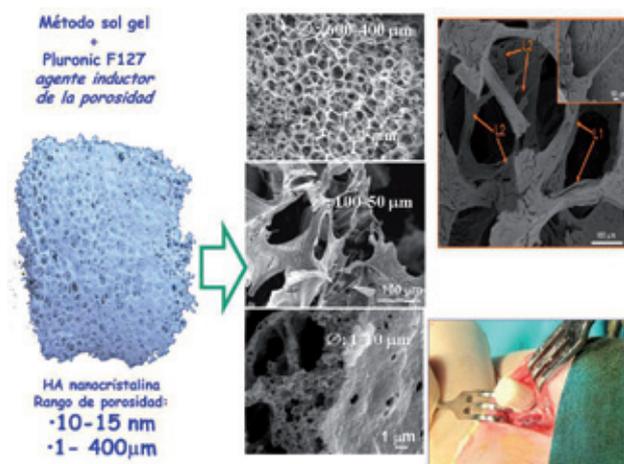
los que acabamos de ver. En cualquier caso el andamio debe proporcionar un enrejado que permita guiar el crecimiento de las células y dar soporte al nuevo tejido. Y con el debido diseño, pueden servir como matrices para cargar factores de crecimiento, proteínas, células, etc.

La respuesta biológica inducida por el material está muy relacionada con las características de su superficie como son la rugosidad, la mojabilidad y energía superficial, la movilidad superficial, la composición química, la carga eléctrica y la cristalinidad. Por tanto, hay que diseñar el andamio teniendo en cuenta desde el material inicial hasta su forma final. Y conseguir funcionalizar su superficie para lograr un buen rendimiento en adherencia de factores de crecimiento, péptidos y proteínas que atraigan a las células para lograr la regeneración tisular. Y como valor añadido, la posibilidad de introducir fármacos si son necesarios<sup>15</sup>.

### Andamios de espumas de hidroxiapatita

También es posible fabricar andamios sintetizando espumas, por ejemplo de hidroxiapatita. Sus propiedades mecánicas serán extremadamente débiles, pero eso se puede solucionar recubriéndolas con polímeros biocompatibles. Y de esta forma, ser perfectamente manejables en quirófano. Por el método sol-gel y utilizando *pluronic F127* se consiguen espumas de nanoapatitas con un rango de porosidad desde 10 nanómetros hasta 400 micras.

En la Figura 5 podemos ver todas las escalas de porosidad que coexisten, donde los tamaños por encima de 100 micras permiten la entrada de células. Para lograr una consistencia mecánica adecuada para la implantación basta con recubrir las con un polímero, que las refuerza manteniendo su porosidad.<sup>16</sup> En esta figura se puede visualizar cómo las células se internalizan y colonizan la espuma de apatita.



**Figura 5.** Una pieza de espuma de hidroxiapatita. Imágenes que ilustrar sus distintas escalas de porosidad. Células adheridas a sus paredes. Y manipulación por parte de los clínicos, donde puede verse que tiene suficiente resistencia mecánica.

### Nanociencia en el diseño de sustitutos óseos

Hasta aquí el contexto macro es el que ha dominado, pese a que hemos ido utilizando conceptos nano, como es la

nanoporosidad o la funcionalización de las superficies con especies moleculares. Pero ahora vamos a entrar en la parte nano. Y para ello vamos a empezar por el tema de cómo combatir la infección de esos implantes o sustitutos óseos.

Porque sin duda alguna, la infección es un problema grave que afecta a un porcentaje no despreciable de todos los implantes que se colocan. Los datos apuntan que en el mejor de los casos la infección afecta a un 2% de los implantes colocados, razón por la cual es importante buscar soluciones a este problema.

Lo tradicional es utilizar antibióticos por vía oral o intravenosa, pero no cabe duda, que cualquier solución local sería más efectiva y reduciría la dosis. De hecho, esta terapia local ya se lleva realizando un tiempo en determinados implantes o en cementos. O en el caso de los vidrios, que se pueden combinar con antibióticos antes de implantarlos, lo que permiten combinar la regeneración de hueso con la defensa a la infección. Y todavía se puede mejorar esa liberación local del antibiótico utilizando materiales mesoporosos de sílice, donde sus poros pueden cargarse con distintos fármacos. Esta distribución será mucho más homogénea que la que puede lograrse por una simple mezcla como era el caso anterior. La caracterización de estos materiales permite confirmar su mesoporosidad ordenada y su elevada superficie. Las características de estos materiales son idóneas para una alta reactividad y la posibilidad de hacer química dentro de sus poros.<sup>15</sup> Son materiales amorfos con una mesoestructura ordenada (ver parte inferior de la Figura 4).

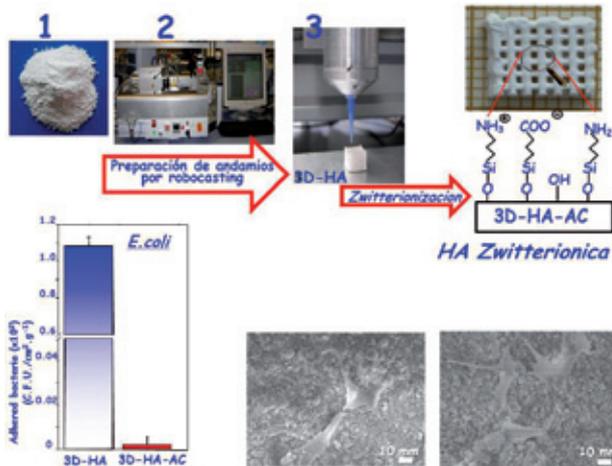
Desde la influencia del tamaño de poro a la superficie específica del material mesoporoso, son múltiples las posibilidades que desde un tratamiento químico pueden permitir modificar la carga y liberación del fármaco.<sup>17</sup> Y a su vez, las posiciones a las que puede unirse el fármaco son diversas. La casuística es muy variada, pero ya empiezan a haber muchos datos experimentales así como modelos teóricos, que permiten hacer un diseño razonable.

Otra alternativa sería evitar la infección, que sin duda alguna sería la mejor solución. Esto se puede lograr haciendo que la superficie de los implantes sean antiadherentes a las bacterias. La química *Zwitterión* posibilita esta solución.<sup>18</sup> Y esta sería una nueva etapa en el diseño del implante, esto es, una vez fabricado hacerlo antibacteriano.

Por tanto, en el diseño del implante hemos empezado con la síntesis de la nanoapatita, a continuación se ha conformado el andamio, posteriormente se ha modificado su superficie con los polímeros *Zwitterión*, y para confirmar que funciona, se han realizado ensayos, en andamios sin modificar o modificados contaminándolos con *E. coli*, y se comprueba que la adherencia bacteriana se hace casi nula en el segundo caso sin impedir la adhesión y extensión osteoblastica.<sup>19</sup>

Por tanto, en el diseño de los andamios, se puede dar un paso más, para hacer que su superficie sea antiadherente a las bacterias, y quedaría así:

- La primera etapa sería la síntesis por un método de vía húmeda para obtener tamaño nano.
- En la segunda etapa se daría forma al andamio, lo que se puede hacer por impresión 3D.
- Y la nueva etapa sería funcionalizar la superficie del andamio para hacerla antibacteriana (Figura 6).



**Figura 6.** En la parte superior se esquematizan las tres etapas. En la parte inferior los resultados de adherencia bacteriana en andamios sin tratar y tratados. En el extremo derecho inferior se visualizan los osteoblastos adheriéndose a la superficie zwitteriónica.

## Liberación controlada de fármacos

La química de los híbridos orgánico-inorgánico da las posibilidades de miles de alternativas para funcionalizar tanto la superficies internas como externas de los andamios, tanto para aplicaciones de ingeniería de tejidos como de liberación controlada de fármacos.<sup>20, 21</sup> Porque muchas veces va a ser importante diseñar un sistema que permita cargar determinados fármacos y su posterior liberación bajo un estímulo. Y esto da entrada a los materiales inteligentes.<sup>22</sup>

Por tanto, todavía nos queda un paso más en el diseño para lograr que esa liberación sea estímulo-respuesta.<sup>23, 24</sup> Y de esa forma pasar de las biocerámicas que acabamos de ver a distintos aspectos de la nanomedicina.<sup>25</sup>

Por ejemplo, la posibilidad de hacer llegar los antitumorales directamente a los tumores, lo cual es particularmente importante en los casos de metástasis.<sup>26</sup> Pero aquí también damos un salto, de los implantes a las nanopartículas, que entre otras, pueden ser mesoporosas de sílice. Pueden albergar citotóxicos, y lograr emplear dosis muchísimo más pequeñas que las que se emplean en quimioterapia.

En el diseño de nanopartículas para utilizarlas como vehículo para combatir el cáncer, los protagonistas serán las células tumorales y las nanopartículas cargadas con los citotóxicos. Sabemos que las células tienen receptores en su superficie, y en el diseño de las nanopartículas tenemos que tenerlo en cuenta para funcionalizar sus superficies con agentes de localización que se dirijan preferencialmente hacia los receptores de la célula tumoral.

Los pasos a dar serían:

- Síntesis de nanopartículas.
- Cargarlas con el citotóxico.
- Funcionalizarlas con PEG para hacerlas invisibles a los macrófagos.
- Funcionalizarlas con un agente de localización para que se dirijan a las células tumorales.
- Al internalizarse la nanopartícula cargada en la célula tumoral debe liberar el citotóxico.

- Por último, habría que realizar un estudio de la biodistribución para confirmar que la terapia ha sido efectiva.

Existen muchos métodos químicos para sintetizar las nanopartículas. Lo importante es ver que por el procedimiento que se siga se obtengan homogéneas en tamaño y forma, con poros interiores para alojar fármacos, y con un elevado número de grupos OH para proceder a distintas funcionalizaciones.

Pero si nos quedamos en este punto del diseño, las nanopartículas empezarán a liberar los citotóxicos en cuanto estén en contacto con los tejidos vivos, por lo que para que valga todo lo anterior hay que idear algo más; pues en caso contrario, nos habremos quedado muy lejos del modelo diseñado. Lo que queremos es cargar las nanopartículas y que el citotóxico se mantenga en su interior hasta alcanzar su destino. Para eso hay que dotarlas con los medios necesarios para transformarlas en sistemas estímulo-respuesta, es decir, hacerlas inteligentes.

*Pero esto es otra historia, fantástica y muy estimulante para el diseño químico con posibilidades reales de éxito.*

## Agradecimientos

Quiero agradecer a todo mi grupo de investigación el trabajo que están realizando. A Pilar Cabañas y Jose Manuel Moreno su amistad y ayuda en el procesado de texto y figuras. El apoyo económico al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2012-35556 ) y *Network of Excellence of Spanish MICINN* (CSO2010-11384-E) y a la Comunidad Autónoma de Madrid (S2009/MAT-1472).

## Bibliografía

1. M. Vallet-Regí, *Bio-Ceramics with clinical applications*, Wiley, En Prensa, **2014**.
2. M. Vallet-Regí, *Biomateriales*, CSIC y Libros de la Catarata, Madrid, **2013**.
3. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. Lemons, *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*, 3ª edición, Academic Press, Oxford, **2013**.
4. M. Vallet-Regí, L. Munuera, *Biomateriales Aquí y Ahora*, Dykinson, Madrid, **2000**.
5. A. J. Salinas, M. Vallet-Regí, *RSC Adv.* **2013**, 3, 11116.
6. M. Vallet-Regí, D. Arcos-Navarrete, *Biomimetic Nanoceramics in Clinical Use: From Materials to Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
7. A. Salinas, P. Esbrit, M. Vallet-Regí, *Biomater. Sci.* **2013**, 1, 40.
8. M. Vallet-Regí, E. Ruiz-Hernández, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5177.
9. A. García, I. Izquierdo-Barba, M. Colilla, C. López de Laorden, M. Vallet-Regí, *Acta Biomaterialia* **2011**, 7, 1265.
10. I. Izquierdo, A. J. Salinas, M. Vallet-Regí, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2013**, 4, 149.
11. M. Vallet-Regí, D. Arcos, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1509.
12. C. G. Trejo, D. Lozano, M. Manzano, J. C Doadrio, A. J Salinas, S. Dapia, E. Gomez-Barrena, M. Vallet-Regí, N. Garcia-Honduvilla, J. Bujan, P. Esbrit, *Biomaterials* **2010**, 31, 8564.
13. M. Vallet-Regí, M. Manzano, M. Colilla, *Biomedical applications of mesoporous ceramics*, CRC Pres Taylor & Francis Group, London. **2013**.
14. M. Vallet-Regí, *Chem. Engineer. J.* (Special Issue: Porous Inorganic Materials for Biomedical Applications) **2008**, 137, 1.

15. M. Vallet-Regí, *ISRN Mater. Sci.* **2012**, Article ID 608548.
16. J. Gil-Albarova, M. Vila, J. Badiola-Vargas, S. Sánchez-Salcedo, A. Herrera, M. Vallet-Regí, *Acta Biomaterialia* **2012**, *8*, 3777.
17. M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548.
18. I. Izquierdo, S. Sánchez, M. Colilla, M. J. Feito, C. Ramírez, M. T. Portolés, M. Vallet-Regí, *Acta Biomaterialia* **2011**, *7*, 2977.
19. S. Sánchez-Salcedo, M. Colilla, I. Izquierdo, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 1595.
20. M. Vallet-Regí, M. Colilla, B. González, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *70*, 596.
21. M. Manzano, M. Vallet-Regí, *Prog. Solid State Chem.* **2012**, *40*, 17.
22. E. Ruiz-Hernández, A. Baeza, M. Vallet-Regí, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1259.
23. D. Arcos, M. Vallet-Regí, *Acta Materialia* **2013**, *61*, 890.
24. A. Baeza, E. Guisasola, E. Ruiz-Hernández, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **2013**, *24*, 517.
25. *Chem. Soc. Rev. Special Issue Themed issue: Nanomedicine* **2012**, *41*, 2521-3012.
26. M. Colilla, B. González, M. Vallet-Regí, *Biomater. Sci.* **2013**, *1*, 114.



**XIII REUNIÓN DEL GRUPO  
ESPECIALIZADO DE POLÍMEROS (GEP)  
RSEQ / RSEF**

**Girona, del 7 al 10 de septiembre de 2014**

# Síntesis catalítica asimétrica ¿es posible emular a la naturaleza?

Carmen Nájera

**Resumen:** El gran desarrollo de la catálisis asimétrica durante los últimos 40 años la ha convertido en la estrategia de mayor interés en síntesis asimétrica. En este artículo se revisan nuestras aportaciones en catálisis asimétrica homogénea basadas en el diseño de catalizadores quirales fácilmente asequibles tratando de conseguir procesos sostenibles. En el caso de la organocatálisis se han diseñado catalizadores recuperables bien por precipitación o por extracción ácido-base. En el campo de la catálisis con complejos metálicos se han utilizado tanto ligandos quirales recuperables como fosforados “privilegiados” usando metales poco contaminantes.

**Palabras clave:** Organocatálisis asimétrica, catalizadores de transferencia de fase, complejos metálicos quirales, adiciones nucleófilas, cicloadiciones 1,3-dipolares.

**Abstract:** During the last 40 years asymmetric catalysis has become the most important strategy in asymmetric synthesis. In this article our contributions in homogeneous asymmetric catalysis focused in ready available catalysts are in the development of sustainable processes are presented. In the case of organocatalysis our aim was to design recoverable chiral catalysts by simple precipitation or acid-base extractive work-up. In the case of recoverable metal complexes and “privileged” phosphorous ligands and low toxic metals have been used.

**Keywords:** Asymmetric organocatalysis, phase-transfer catalysts, chiral metal complexes, nucleophilic additions, 1,3-dipolar cycloadditions.

## Introducción

La mayoría de las moléculas que encontramos en la naturaleza son compuestos ópticamente activos, ya que las enzimas de los organismos vivos son quirales y, por tanto, tienden a producir un único enantiómero. Asimismo, los sistemas biológicos son capaces de reconocer la pareja de enantiómeros como sustancias diferentes. De hecho, cada uno de los enantiómeros de numerosos productos naturales y compuestos sintéticos quirales presenta diferente actividad biológica, siendo uno de los primeros ejemplos el del aminoácido asparagina, observado por Piutti en 1886. Así, la *L* asparagina no tiene sabor, mientras que su enantiómero *D* es dulce. Entre los años 1958 y 1963 tuvo lugar un hecho dramático relacionado con este diferente comportamiento de los enantiómeros, la catástrofe de la talidomida. Este medicamento, que es sedante y previene vómitos al administrarlo a mujeres embarazadas, se estima que provocó el nacimiento de cerca de 10.000 bebés con malformaciones congénitas. Se comprobó que uno de los enantiómeros, el de configuración *S*, era el que tenía efectos teratogénicos, si bien se demostró más tarde en ratones que el enantiómero *R* racemiza en las

condiciones fisiológicas. En 1992 la FDA, agencia americana de medicamentos y alimentos, estableció como requerimiento estudiar la actividad biológica de los dos enantiómeros para cada nuevo fármaco quiral. Por ello, las industrias farmacéuticas están obligadas a presentar dichos estudios antes de que el racemato sea aprobado.

Como veremos más adelante para la resolución o la preparación de materiales enantioméricamente puros, además de los métodos físicos de separación o los métodos químicos de resolución cinética, la síntesis asimétrica y, más recientemente la catálisis asimétrica, constituyen los pilares básicos para acceder a este tipo de compuestos quirales. La importancia de la catálisis asimétrica tiene implicaciones no sólo en química orgánica sintética, química médica y síntesis de productos naturales, sino sobre todo en la industria farmacéutica, alimentaria, agroquímica y perfumería, entre otras.

Las razones para sintetizar materiales quirales ópticamente puros no sólo radican en la diferencia de actividad biológica de cada enantiómero, sino también en que el enantiómero indeseado es un lastre y es considerado como una impureza que es necesario eliminar. Esto puede resultar económicamente costoso en el caso de procesos industriales, en los cuales los aspectos económicos son cruciales. En 1904 Marckwald definió las síntesis asimétricas como aquellas reacciones que producen sustancias ópticamente activas a partir de compuestos simétricos por medio de sustancias ópticamente activas.<sup>1</sup> Las dos técnicas que se pueden usar para la preparación de dichas sustancias son: a) sintetizar las formas racémicas y, bien resolver los enantiómeros por métodos clásicos de separación de diastereoisómeros mediante cristalización, o bien por cristalización directa o por resolución cinética y; b) a partir de compuestos proquirales por síntesis asimétrica usando, bien cantidades estequiométricas de un auxiliar quiral o cantidades subestequiométricas de un catalizador químico quiral, o bien mediante métodos enzimáticos.

En el caso de usar catalizadores químicos quirales es necesario acceder a lo que se llama el “*chiral pool*” que no es otra cosa que los productos naturales ópticamente activos



C. Nájera

Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Alicante  
Ctra. San Vicente s/n  
03690 San Vicente de Raspeig  
Alicante, España  
C-e: [cnajera@ua.es](mailto:cnajera@ua.es)

Recibido: 17/02/2014. Aceptado: 20/02/2014.

que son comercialmente asequibles en grandes cantidades y que, básicamente, son terpenos, aminoácidos, hidroxiácidos, hidratos de carbono y alcaloides o sus derivados.

La denominada catálisis asimétrica constituye el método de mayor interés, ya que con una mínima cantidad de un catalizador quiral se pueden generar grandes cantidades del producto deseado enantioméricamente puro. Esta estrategia, como veremos a continuación, es la más reciente ya que se empezó a desarrollar en la década de 1970. Dentro de este campo es posible utilizar tres tipos de catalizadores: a) biocatalizadores, b) complejos metálicos y c) organocatalizadores.

Algunos de los hitos históricos más relevantes en catálisis asimétrica se resumen a continuación.

Fue Pasteur, quien en 1858 realizó la primera reacción de catálisis asimétrica utilizando biocatálisis. Observó que el organismo *Penicillium glauca* destruía el D-tartrato de sodio y amonio más rápidamente que la mezcla racémica. Desde entonces, se vienen utilizando numerosas biotransformaciones en química farmacéutica para la preparación de medicamentos. Puede considerarse que el primer ejemplo del uso de un catalizador quiral no enzimático es debido a Bredig y Fajans,<sup>2</sup> quienes en 1908 estudiaron la descarboxilación del ácido canfórico en presencia de nicotina o quinina. Por otro lado, fue en 1931 cuando Shibata<sup>3</sup> usó un catalizador de cobalto quiral para llevar a cabo la resolución cinética de una mezcla racémica.

El descubrimiento de que la L-dopa era útil en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson creó una gran demanda de este aminoácido no natural. El grupo de Knowles<sup>4</sup> en Monsanto desarrolló en 1975 la difosfina (*R,R*)-dipamp, cuya estructura además de dos átomos de fósforo quirales también tiene un eje de simetría  $C_2$ . Este ligando dio buenos excesos enantioméricos (90-95%) en la hidrogenación de deshidroaminoácidos y permitió la síntesis asimétrica de L-dopa a gran escala. Esta fue precisamente la primera síntesis asimétrica a escala industrial. En 1971, el grupo de Kagan<sup>5</sup> demostró que no era necesario que la quiralidad de la fosfina estuviera en el átomo de fósforo, sino en la estructura carbonada y, además, que una difosfina era un ligando bidentado adecuado para el Rh. Así, la difosfina quiral (–)-diop, con un eje de simetría  $C_2$  y derivada del ácido (+)-tartárico, era capaz de hidrogenar deshidroaminoácidos con enantio-selectividades de hasta un 72%. En 1980, el grupo de Noyori<sup>6</sup> sintetizó una nueva fosfina con un eje de simetría  $C_2$  y con quiralidad axial llamado binap. Este ligando forma un complejo catiónico binap-Rh(norbornadieno) que también cataliza la hidrogenación asimétrica de deshidroaminoácidos, dando los  $\alpha$ -aminoácidos correspondientes con una alta pureza enantiomérica. Sin embargo, los complejos binap-Rh se han usado, sobre todo, en la isomerización de aminas alílicas<sup>7</sup> que es un proceso que permite la síntesis industrial de (–)-mentol<sup>8</sup> a partir de mircenol por la empresa japonesa Takasago. Posteriormente, complejos de binap-Ru han tenido aplicaciones espectaculares como catalizadores, como en la hidrogenación del ácido  $\alpha$ -(2-naftil)acrílico a naproxeno con un 97% ee<sup>9</sup> y acetilacetato de etilo a 3-hidroxi-butanoato de etilo con un 99% ee.<sup>10</sup>

Otro hito importante en el campo de la catálisis asimétrica usando complejos metálicos tuvo lugar en 1980, cuando Sharpless y Katsuki<sup>11</sup> describieron un método general para la epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos usando hidro-

peróxido de *tert*-butilo y un catalizador formado por tetraisopropóxido de Ti y tartrato de dietilo. La Real Academia Sueca concedió en el año 2001 el Premio Nobel de Química a Knowles y Noyori por sus trabajos en reacciones de hidrogenación catalítica asimétrica y a Sharpless por su trabajo en reacciones de oxidación asimétricas. Desde 1980, se han llevado a cabo numerosas reacciones asimétricas catalizadas por metales de transición con altos grado de enantioselectividad tanto de creación de enlaces carbono-carbono, como redox.

Respecto al campo de la organocatálisis asimétrica el descubrimiento más interesante fue llevado a cabo en los años 1970s por dos grupos independientes; uno de Schering<sup>12</sup> y otro de Hoffmann-la-Roche,<sup>13</sup> utilizando (*S*)-prolina como catalizador en aldolizaciones intramoleculares, conocida como reacción de Robinson, para dar intermedios útiles en la síntesis de esteroides y otros productos naturales. Esta es la primera reacción organocatalítica asimétrica de uso práctico en química orgánica sintética. Sin embargo, fue en el año 2000 cuando el término organocatálisis como metodología fue empleado dentro del campo de la catálisis asimétrica. Como primeros ejemplos reconocidos como organocatalíticos tenemos las investigaciones de List, Lerner y Barbas<sup>14</sup> sobre reacciones aldólicas intermoleculares asimétricas vía enaminas utilizando L-prolina como catalizador quiral, y el grupo de MacMillan<sup>15</sup> en reacciones de Diels-Alder asimétricas vía cationes iminio utilizando imidazolidinonas como catalizadores.

Respecto a las aplicaciones industriales de la catálisis asimétrica, desde 1990, como ya se mencionó anteriormente, las estrictas regulaciones sobre sustancias activas quirales ha aumentado enormemente la demanda de fármacos enantioméricamente puros y, por tanto, el desarrollo de la síntesis asimétrica. Así, los medicamentos quirales aprobados por la FDA desde 1992 hasta 2008 han variado desde un 30% hasta un 76%. Podemos ver en los gráficos de la Figura 1 como son los porcentajes de las entidades farmacéuticas de acuerdo con sus estructuras entre los años 2010-2012.<sup>16</sup>

Dichas estructuras están clasificadas en: compuestos aquirales, compuestos quirales sintéticos, racematos, productos naturales quirales y sus derivados, y péptidos y derivados biológicos, como vacunas, oligonucleótidos y oligosacáridos. Las transformaciones asimétricas más usadas utilizando catalizadores quirales, a nivel industrial,<sup>17</sup> se pueden resumir en formación de enlaces C – C (cianhidrinas, ciclopropanos, adiciones conjugadas, alquilaciones, aldólicas y cicloadicio-

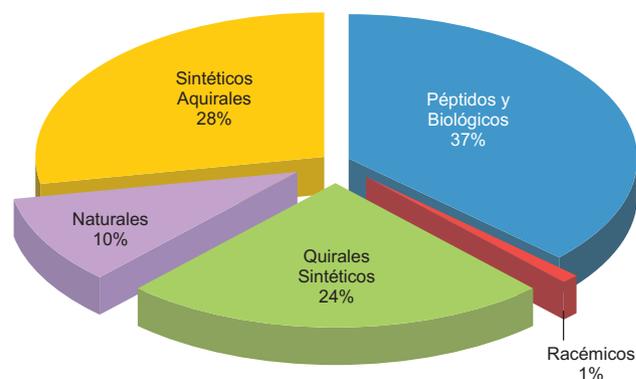


Figura 1. Listados de la *International Non-Proprietary Names* (INN).

nes 1,3-dipolares); hidrogenaciones/reducciones de enlaces C = C, C = O y C = N; oxidaciones; e hidrólisis. Podemos estimar que la estrategia más utilizada (en 37 de un total de 57 procesos industriales) se utilizan complejos metálicos.

Nuestra aportación a la catálisis asimétrica, llevada a cabo en la Universidad de Alicante, ha consistido en el diseño de nuevos organocatalizadores de síntesis sencilla a partir de productos de partida fácilmente accesibles, que puedan recuperarse fácilmente, bien como tales o soportados, y reusarse. Así mismo, se han puesto a punto metodologías que funcionan en condiciones de reacción suaves, que permiten utilizar disolventes acuosos o incluso sin disolvente con el fin de llevar a cabo procesos sostenibles. Por otro lado, también se ha trabajado con complejos metálicos utilizando ligandos recuperables así como los llamados “privilegiados”, por haber sido utilizados en numerosos procesos incluso a escala industrial y se han elegido metales poco contaminantes.

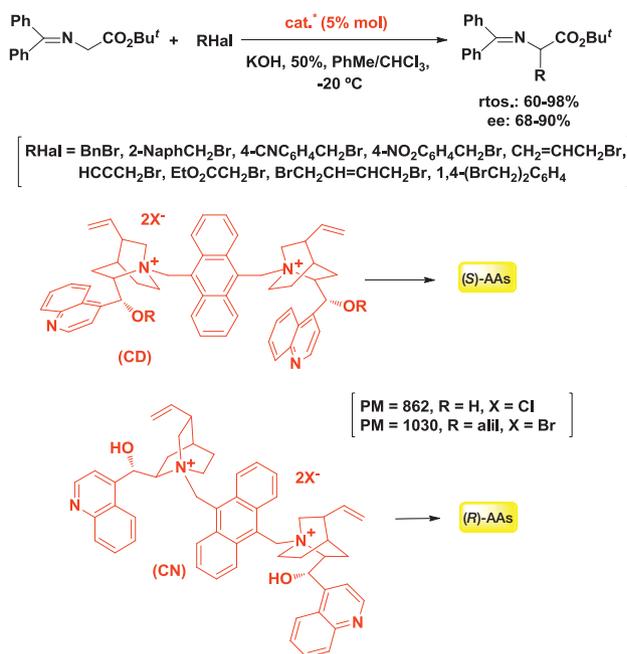
### Organocatalizadores quirales. Sales de amonio cuaternario derivadas de *Cinchona*

En 1984 se llevó a cabo en Merck<sup>18</sup> la alquilación asimétrica de indanonas utilizando una sal de amonio quiral derivada de cinconina como agente de transferencia de fase. Posteriormente, el grupo de O'Donnell<sup>19</sup> llevó a cabo la alquilación de iminoésteres derivados de glicina con sales pseudoenantiómeras de cinconidinio (CD) y cinconinio (CN) como catalizadores con resultados modestos pero demostraron que podían preparar los *S* y *R*  $\alpha$ -aminoácidos (AAs), respectivamente.

Continuando con nuestra línea de trabajo dirigida hacia la síntesis asimétrica de  $\alpha$ -aminoácidos por alquilación de iminoésteres cíclicos y acíclicos en condiciones de transferencia de fase,<sup>20</sup> se eligieron como catalizadores quirales, derivados de las sales de amonio cuaternarias derivadas de alcaloides de *Cinchona* que permiten trabajar en condiciones de reacción sencillas como son el uso de bases inorgánicas acuosas, temperatura ambiente y sin atmósfera inerte.

En primer lugar se prepararon sales ancladas a polímeros a través del nitrógeno de la estructura de quinuclidina. Para ello, se utilizó la resina de Merrifield. En la reacción estándar de alquilación del glicinoiminoéster de benzofenona con bromuros bencílicos usando como base NaOH acuosa al 25%, en tolueno a 0 °C se obtuvieron los aductos con hasta un 90% de ee, siendo posible recuperar el polímero por filtración y reutilizarlo al menos 3 veces.<sup>21</sup> Posteriormente se usaron como soporte de la sal de amonio unas pequeñas “linternas” de aproximadamente 1 cm de poliestireno clorometilado (con una carga de 75  $\mu$ mol de Cl/g) que podían recuperarse de la reacción con unas pinzas y volver a utilizarse.<sup>22</sup> Estos catalizadores dieron resultados semejantes a los anteriores. La cinconidina también se alquiló en el átomo de nitrógeno con otra resina clorometilada como ArgoGel (0,4 mmol de Cl/g) y con la bromometilada Wang (1,19 mmol Br/g) con resultados inferiores para la alquilación con bromuro de bencilo (8% y 54% ee).<sup>23</sup> Con JandaJel (0,45-0,7 mmol de Cl/g) se obtuvo un 56% ee y con la resina de poliestireno tritilada (1,1 mmol de Cl/g) un 70% ee.<sup>23</sup>

Otra estrategia consistió en anclar las sales de cinconidinio a un dendrímero utilizando los bromuros de Fréchet de 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> generación. Estos nuevos dendrímeros se ensayaron



**Esquema 1.** Síntesis de derivados de AAs organocatalizada por sales de *Cinchona* dimeras.

como catalizadores quirales en la alquilación estándar con bromuro de bencilo del iminoéster de glicina utilizando una bolsa de té fabricada con una membrana de diálisis para contener el catalizador. Los dendrímeros de segunda generación cuyo peso molecular es de 1103 y 1142, fueron los que dieron mejores resultados pero con solo hasta un 76% de ee.<sup>24</sup>

Considerando que se podían unir dos unidades de cinconidina o cinconina al sistema antraceno por las dos posiciones 9 y 10, se clorometiló el antraceno en dichas posiciones y se prepararon los correspondientes catalizadores que denominamos “dímeros” cuyo peso molecular oscila entre 830 y 1030, adecuados para ser utilizados, como anteriormente, en una especie de bolsa de té preparada con una membrana de diálisis, y poder ser recuperados fácilmente. Estas sales de amonio dímeras resultaron ser muy buenos organocatalizadores tanto en reacciones de alquilación como en adiciones conjugadas asimétricas en condiciones de transferencia de fase en tiempos más cortos que los derivados de polímeros o de dendrímeros dando lugar a los aminoácidos correspondientes con buenos rendimientos y enantioselectividades (Esquema 1). Además, estos catalizadores pudieron ser recuperados por simple precipitación en éter y ser reutilizados sin necesidad de purificación.<sup>25</sup> Afortunadamente, el derivado de cinconina dio prácticamente los mismos resultados que las de cinconidina y fue posible obtener los *S* y *R* aminoácidos con parecida enantioselectividad después de una simple hidrólisis en medio ácido. Con el fin de mejorar la formación del par iónico entre la sal de amonio y el enolato se llevó a cabo el intercambio aniónico de los iones cloruro o bromuro por aniones menos coordinantes, como hexafluoroantimoniato y tetrafluoroborato. Estas nuevas sales dímeras dieron lugar a excesos enantioméricos más elevados del orden de 14 a 40 unidades, y pudieron también recuperarse por precipitación con éter.<sup>26</sup>

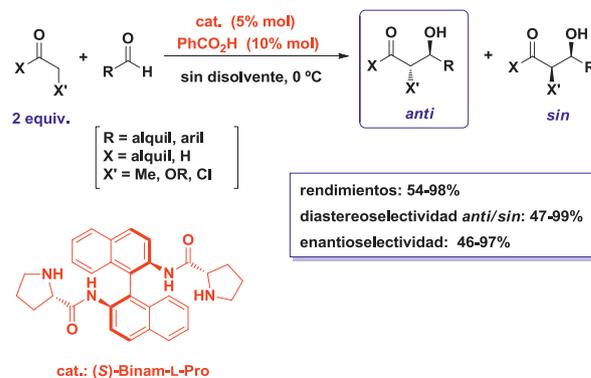
De estos resultados pudimos concluir que las sales dímeros de CD y CN son las más adecuadas en estas reacciones de alquilación de iminoglicinatos mediante catálisis de transferencia de fase, no sólo por su fácil preparación y recuperación, sino también porque pueden ser reusadas sin purificación adicional. Además pueden prepararse tanto los *R* como los *S*  $\alpha$ -amino-ácidos prácticamente con igual enantioselectividad.

### Organocatalizadores quirales. Prolinamidas y prolinotioamidas en reacciones aldólicas

La reacción aldólica es una de las reacciones de formación de enlaces C – C más importantes y ha sido aplicada en química fina y farmacéutica en procesos industriales. El gran desarrollo sintético experimentado, sobre todo por la reacción aldólica intermolecular asimétrica organocatalizada desde el año 2000, radica en que es posible trabajar con los dos componentes, donador y aceptor, sin ningún tipo de protección y en condiciones muy simples de reacción, dando lugar a los aldeos correspondientes con altos grados de regio- y estereoselectividad. El mecanismo por el que tiene lugar la reacción aldólica organocatalizada por L-prolina es a través de la formación de la enamina intermedia, mecanismo semejante al de las aldolasas de clase I, siendo el grupo ácido de la prolina el que activa al aceptor por formación de enlace de hidrógeno acercándolo a la enamina. Uno de los inconvenientes que tiene la L-prolina es su baja solubilidad en disolventes orgánicos.

Comenzamos a trabajar en este campo en 2004 con la idea de diseñar nuevas prolinamidas en las que una diamina quiral binafílica llamada binam, fácilmente asequible y con simetría  $C_2$ , estuviera unida a la prolina a través de un enlace amídico, y a la que designamos como binam-prolinamidas. El enlace amida daría robustez al organocatalizador y el hidrógeno del grupo amídico sería lo suficientemente ácido para formar enlaces de hidrógeno con el grupo carbonilo del electrófilo igual que ocurre con el grupo carboxilo de la prolina. Además, se aumentaría la solubilidad en medios orgánicos con lo que podría utilizarse una baja carga del organocatalizador y también se podría recuperar por extracción ácido-base dado el carácter básico de la unidad de pirrolidina.

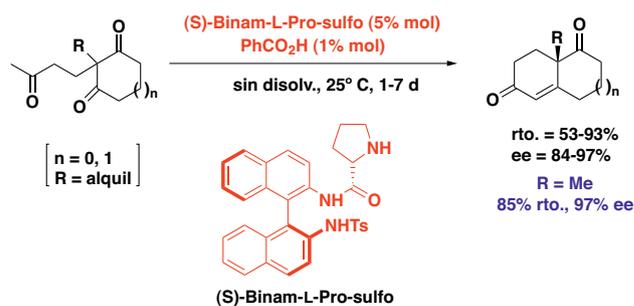
Nuestro grupo,<sup>27</sup> y a la vez los de Gryko<sup>28</sup> y de Benaglia,<sup>29</sup> encontramos simultáneamente que la combinación productiva era (*S*)-prolina y (*S*)-binam, o los correspondientes enantiómeros, para la reacción aldólica intermolecular de cetonas con aldehídos. Los mejores resultados se obtuvieron en DMF a la temperatura ambiente, o DMF acuosa (1:1) a 0 °C, con excesos enantioméricos comprendidos entre el 78 y el 95%, si bien era necesario utilizar un exceso de cetona.<sup>30-32</sup> Además, se pudo recuperar el catalizador por extracción ácido-base. Posteriormente, basándonos en investigaciones del grupo de Bolm<sup>33</sup> en los que se describía la reacción aldólica sin disolventes catalizada por L-Pro, decidimos ensayar estas condiciones con las binam-prolinamidas y ácido benzoico como co-catalizador. Fue posible reducir la cantidad de cetona a 2 equivalentes y reducir la carga de catalizador así como los tiempos de reacción. Se utilizaron diferentes cetonas así como aldehídos. Los aldeos correspondientes se obtuvieron con buenos resultados y el organocatalizador (*S*)-binam-L-Pro se pudo recuperar también en estas condiciones por extracción ácido-base con ácido clorhídrico 6 M (Esquema 2).<sup>34,35</sup>



**Esquema 2.** Reacción aldólica asimétrica catalizada por (*S*)-binam-L-prolinamida sin disolvente.

Se preparó un nuevo catalizador bifuncional que tuviera binam como soporte de una unidad de prolina en forma de prolinamida, y la otra unidad fuera un grupo sulfonamida, es decir *N*-tosil-(*S*)-binam-L-Pro.<sup>36</sup> Este nuevo catalizador fue diseñado con el fin de reducir la cantidad del co-catalizador, el ácido benzoico, ya que el grupo sulfonamido también podría activar a través del enlace de hidrógeno el grupo carbonilo del componente aceptor. La reacción aldólica se llevó a cabo sin disolvente en ausencia y en presencia de agua (< 15% mol) a 0 °C con rendimientos de 27-98% y 79-98% ee. El aspecto más novedoso de este catalizador es su destacada actividad en reacciones aldólicas intramoleculares.<sup>36,37</sup> La reacción de Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert se ensayó con diferentes organocatalizadores como L-Pro, (*S*)-prolinamida, (*S*)-pirrolidilmetilpirrolidina, (*S*)-2-pirrolidilbencimidazol, (*S*)-binam-L-Pro y *N*-tosil-(*S*)-binam-L-Pro [(*S*)-binam-L-Pro-sulfo] obteniéndose los mejores resultados con el último organocatalizador.<sup>37</sup> Estas condiciones se han utilizado para la síntesis general de diferentes cetonas con rendimientos de 53-93% y ee de 84-97% (Esquema 3).

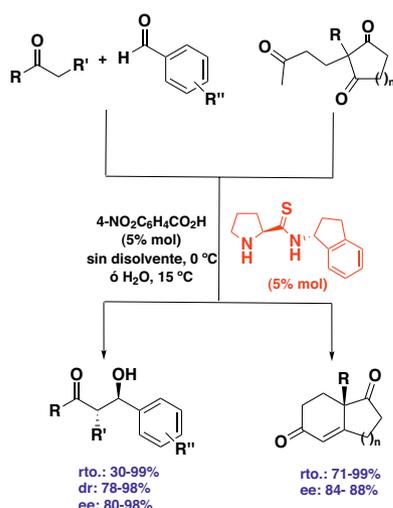
La síntesis del organocatalizador (*S*)-binam-L-Pro-sulfo y la anelación de Robinson se han llevado a cabo a escala de gramos en el caso de la cetona Wieland-Miescher (R = Me) en un procedimiento “one-pot” en dos pasos a partir de la adición de Michael de 2-metil-1,3-ciclohexanodiona a metilvinil cetona en presencia de  $Et_3N$ , seguida de adición del catalizador para que se produjera la reacción aldólica intramolecular. Así se obtuvo dicha cetona de Wieland-Miescher con un rendimiento del 85% y un ee del 97%.<sup>38,39</sup>



**Esquema 3.** Reacción de Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert catalizada por (*S*)-binam-L-Pro-sulfo.

Ya que el organocatalizador (*S*)-binam-L-Pro-sulfo no se pudo recuperar por extracción ácido-base como en el caso de (*S*)-binam-L-Pro, se decidió anclarlo a diferentes soportes sólidos, a través del grupo 4-vinilfenilsulfonilo a un polímero<sup>40</sup> o a gel de sílice<sup>41</sup> mediante un procedimiento sol-gel. Los mejores resultados se lograron con el anclaje a gel de sílice, pudiendo reciclarse nueve veces en reacciones aldólicas intermoleculares y hasta cinco veces en las intramoleculares sin necesidad de purificación adicional (Esquema 3).

También se prepararon otras prolinamidas y prolinotioamidas más sencillas, que se han ensayado como organocatalizadores quirales en reacciones aldólicas. El hidrógeno del grupo NH presenta una acidez mayor en las tioamidas que en las amidas, así la acetamida tiene un pKa de 25,5 y la tioacetamida de 18,5. Consecuentemente, se favorece la formación de enlaces de hidrógeno más fuertes que con las prolinamidas. Por ello, se prepararon las prolinotioamidas derivadas de (*1S, 2R*)-*cis*-1-amino-2-indanol y de (*R*)-2-aminoindano y se ensayaron junto con las amidas como organocatalizadores en reacciones aldólicas inter- e intramoleculares. Estas reacciones se llevaron a cabo sin disolvente y también en agua, encontrándose que la prolinotioamida derivada del (*R*)-2-aminoindano, daba los mejores resultados tanto para la reacción aldólica inter- como intra-molecular.<sup>42,43</sup> Hay que señalar que fue posible recuperar el organocatalizador por extracción con ácido clorhídrico 3 M y reusarlo después de purificarlo con una simple recristalización (Esquema 4). También en agua se han llevado a cabo las reacciones aldólicas intermoleculares utilizando la (*R*)-4-hidroxi-prolinamida derivada del (*R*)-2-aminoindano soportada a gel de sílice por el grupo hidroxilo.<sup>44</sup> Este organocatalizador soportado se ha reutilizado hasta 10 veces con excesos enantioméricos de hasta un 92%.

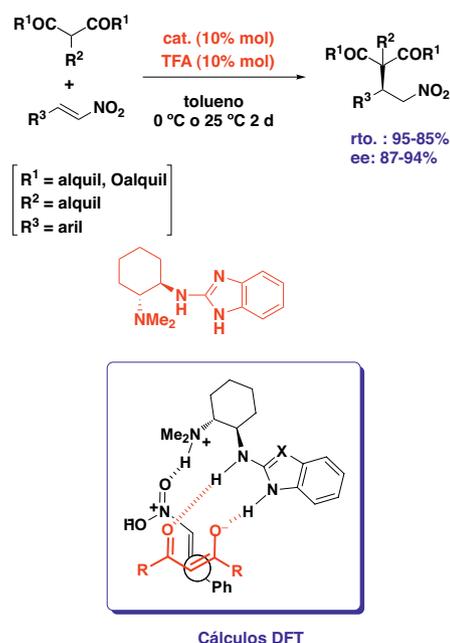


**Esquema 4.** Reacciones aldólicas con la (*S*)-prolinotioamida del (*R*)-2-aminoindano sin disolvente y en agua.

### Organocatalizadores quirales. Bencimidazoles en adiciones conjugadas

La organocatálisis asimétrica basada en la formación de enlaces de hidrógeno se lleva a cabo con ácidos o bases de

Brønsted quirales y ha resultado ser una estrategia altamente eficiente, especialmente, en adiciones conjugadas.<sup>45</sup> De forma similar a la catálisis enzimática, en el estado de transición se forman enlaces de hidrógeno entre el sustrato y el catalizador. Dentro de este campo diseñamos unos nuevos catalizadores derivados de la *trans*-ciclohexano-1,2-diamina quiral, cuyos dos enantiómeros son comercialmente asequibles, unida a la posición 2 del bencimidazol. Este tipo de catalizador quiral tendría carácter bifuncional, ya que actuaría de un lado como base de Brønsted por poseer un grupo amino terciario y por el otro lado el grupo 2-aminobencimidazol actuaría como ácido de Brønsted formando enlaces de hidrógeno. Debido a estas características estructurales, también se podrían recuperar por extracción ácido-base. Una de las reacciones conjugadas más estudiadas es la adición de nitro-Michael. Para tal fin se eligió la adición de compuestos 1,3-dicarbonílicos a nitroalquenos. La adición conjugada se llevó a cabo en presencia de 10% molar del bencimidazol quiral y de ácido trifluoroacético como co-catalizador, en tolueno a temperatura ambiente y a 0 °C con buenos rendimientos y enantioselectividades.<sup>46</sup> La recuperación del catalizador pudo llevarse a cabo por extracción ácido-base (Esquema 5).

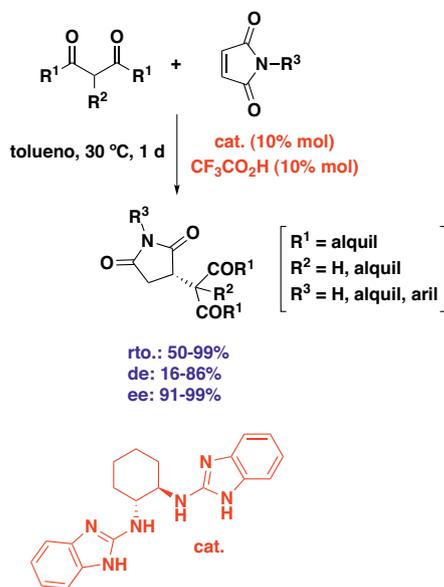


**Esquema 5.** Adición conjugada de compuestos 1,3-dicarbonílicos a nitroalquenos catalizada por el 2-aminobencimidazol quiral.

De los cálculos DFT para la reacción entre el catalizador derivado del 2-aminobencimidazol,  $\beta$ -nitroestireno, y malonato de dimetilo o acetilacetona como nucleófilos, se pudo observar que de los dos estados de transición el de menor energía de activación correspondía a la formación de dos enlaces de hidrógeno entre el bencimidazol y el compuesto 1,3-dicarbonílico (Esquema 5). Asimismo, el estado de transición que da lugar al enantiómero *R* es unas 4 kcal/mol más bajo en energía que el del *S*, coincidiendo con los datos experimentales.

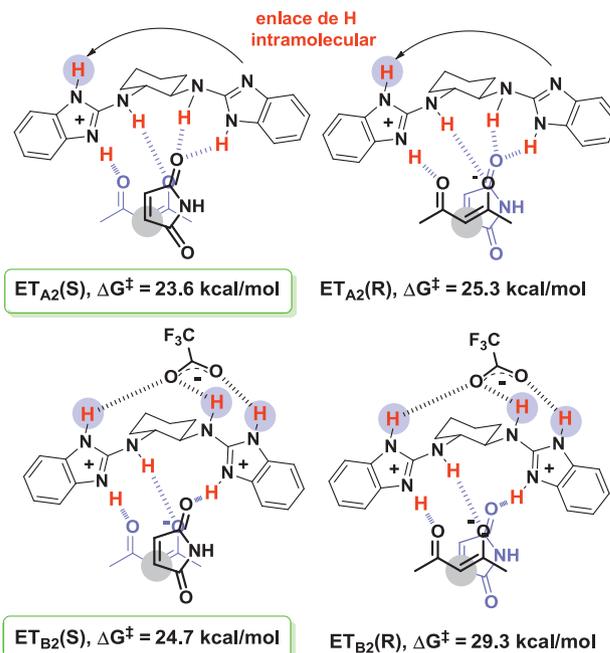
Este tipo de catalizadores se ensayaron en otra adición conjugada, la adición de compuestos 1,3-dicarbonílicos a

maleimidias. En este caso, el sistema dímero portador de dos unidades de bencimidazol fue el organocatalizador más adecuado siendo necesaria la presencia de ácido trifluoroacético como co-catalizador. La adición tiene lugar con buenos a excelentes rendimientos y enantioselectividades, y moderadas diastereoselectividades.<sup>47,48</sup> En este caso, el organocatalizador pudo ser precipitado y recuperado, junto con el ácido trifluoroacético en forma de sal, por tratamiento de la mezcla de reacción con isopropanol (Esquema 6).



**Esquema 6.** Adición conjugada de compuestos 1,3-dicarbonílicos a maleimidias catalizada por el bis(2-aminobencimidazol) quiral.

Los estudios computacionales resultaron ser mucho más complicados que los anteriores. Los estados de transición para la adición de acetilacetona en ausencia de ácido  $ET_{A_2}(S)$  y  $ET_{A_2}(R)$  presentan una diferencia de energía de activación de 1,7 kcal/mol, lo cual está de acuerdo con el 51% ee obtenido en esas condiciones experimentales. La formación de un enlace de hidrógeno intramolecular entre las dos unidades de bencimidazol protonadas y sin protonar genera un espacio muy amplio en el que los cuatro átomos de hidrógeno mostrarían una baja selectividad en la coordinación con la maleimida y la acetilacetona. Por el contrario, incluyendo una molécula de ácido trifluoroacético, el anión trifluoroacetato es capaz de enlazarse a las dos unidades de bencimidazol eliminando la formación del enlace de hidrógeno intramolecular entre ellas y generando un espacio menor entre los 4 átomos de H. Los estados de transición  $ET_{B_2}(S)$  y  $ET_{B_2}(R)$  presentan una diferencia de energía de activación de más de 4 kcal/mol, que justificaría el 94% de ee obtenido en presencia de ácido trifluoroacético (Figura 2).<sup>48</sup> Finalmente, el hecho experimental según el cual el malonato sólo da buenas enantioselectividades sin ácido trifluoroacético indica que el proceso tiene lugar a través de estados de transición tipo A (Figura 2). Los cálculos de energía de activación de estados de transición tipo A predicen un 86% ee, siendo el experimental del 81%.



**Figura 2.** Estados de transición de menor energía para la adición de acetilacetona a maleimida catalizada por el bis(2-aminobencimidazol).

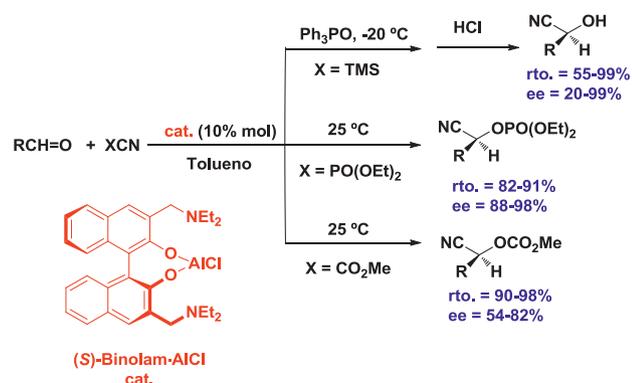
## Complejos metálicos quirales. Complejos de Al y binolam en hidrocianaciones

Las cianhidrinas enantioméricamente enriquecidas son muy importantes en química fina y farmacéutica.<sup>49</sup> Los métodos más generales para la síntesis asimétrica de cianhidrinas se basan en la adición de una fuente de cianuro a aldehídos de acuerdo con dos estrategias catalíticas: (a) activando el aldehído con un ácido de Lewis quiral y (b) activando la fuente de cianuro con una base de Lewis o de Brønsted quiral.

En 2001 nos planteamos la posibilidad de utilizar un catalizador bifuncional que, además de ser un ácido de Lewis, también fuera portador de un grupo amino en su estructura con el fin de activar a los dos reactivos en un complejo ternario.<sup>50</sup> Para ello se eligieron ligandos con estructura de binol con sustituyentes dialquilaminometil en las posiciones 3 y 3' a los que denominamos binolams.<sup>51</sup> Los grupos hidroxilo pueden coordinarse al metal, en este caso el aluminio, de forma covalente formado alcoholatos, y además permitirían la recuperación del ligando por extracción ácido-base dado su carácter netamente básico. De todos los binolams preparados, el derivado de la dietilamina fue el más fácil de aislar y el más estable.

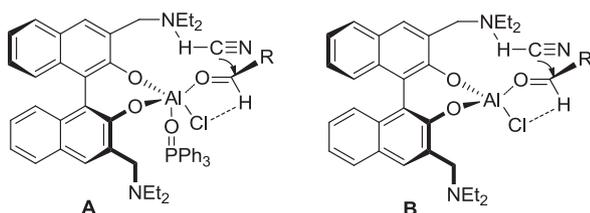
La cianosililación de aldehídos se pudo llevar a cabo con el complejo derivado del binolam y del cloruro de dimetilaluminio (Esquema 7). Así se adicionó el cianuro de trimetilsililo de forma altamente enantioselectiva tanto a aldehídos aromáticos como alifáticos.<sup>52,53</sup> La presencia de  $Ph_3PO$  fue crucial y de acuerdo con los cálculos DFT se propuso un estado de transición en el que dicho aditivo se coordinaría al aluminio y el grupo amino terciario captaría el protón del HCN, por lo que funcionaría como base de Brønsted (Figura 3A).

El mismo catalizador fue capaz de promover la cianofosforilación de los mismos aldehídos a temperatura ambiente y en ausencia de aditivos, en tiempos de reacción más cor-



**Esquema 7.** Cianaciones de aldehídos catalizadas por (S)-binolamAlCl.

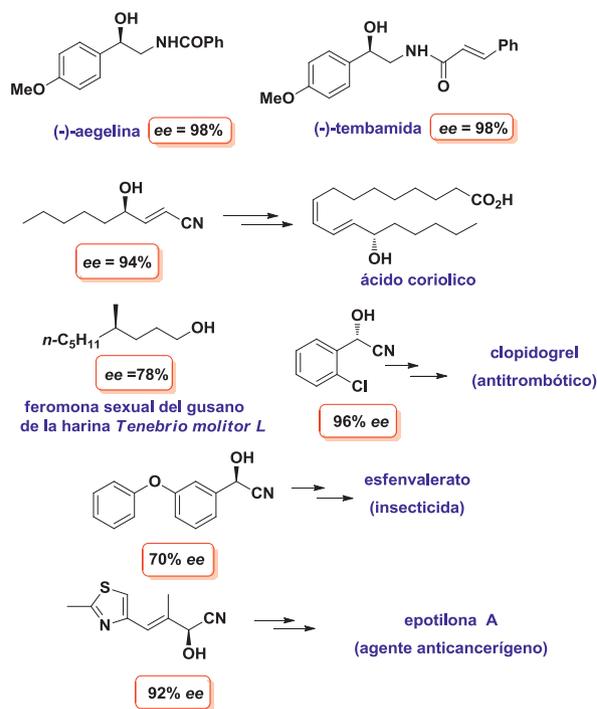
tos y con excelentes rendimientos y enantioselectividades (Esquema 7).<sup>54,55</sup> En este caso la existencia de un fuerte efecto no lineal sugiere que la especie catalítica es el complejo monómero en equilibrio con especies dimeras u oligómeras inactivas. De las dos posibles rutas (a) cianación seguida de fosforilación o (b) cianofosforilación directa, los estudios computacionales (HF/6-31G\*) apoyaron la primera que fue la que dio lugar a barreras de energía más bajas y está de acuerdo con la presencia de trazas de HCN en el cianofosfonato de etilo (Figura 3B).



**Figura 3.** Complejos ternarios correspondientes a la cianosililación (A) y cianofosforilación (B).

La cianoformilación de aldehídos se pudo realizar usando cianoformiato de metilo, a temperatura ambiente (Esquema 7).<sup>56,57</sup> En este caso los excesos enantioméricos no son tan altos como en la cianofosforilación. Sin embargo, los cianocarbonatos fueron los únicos derivados que son configuracionalmente estables en medio ácido, por lo que pueden ser sometidos a hidrólisis para dar los α-hidroxiácidos y a alcoholisis para dar los α-hidroxiésteres. El derivado de binolam con configuración *S<sub>a</sub>* conduce a las cianhidrinas *R* y viceversa. Por otro lado, el tratamiento con ácido clorhídrico acuoso 6 M, permitió la recuperación del ligando binolam.

Algunos ejemplos representativos de la aplicación de las cianhidrinas preparadas a la síntesis de diversos productos naturales fueron: los amidoalcoholes naturales (-)-aegelina y (-)-tembamida, un intermedio del ácido coriólico, así como la feromona del gusano de la harina *Tenebrio molitor* L. También se prepararon las cianhidrinas que son intermedios para la síntesis de productos de interés por su actividad biológica como el clopidogrel, el esfenvalerato, y la epotilona A (Figura 4).<sup>58,59</sup>

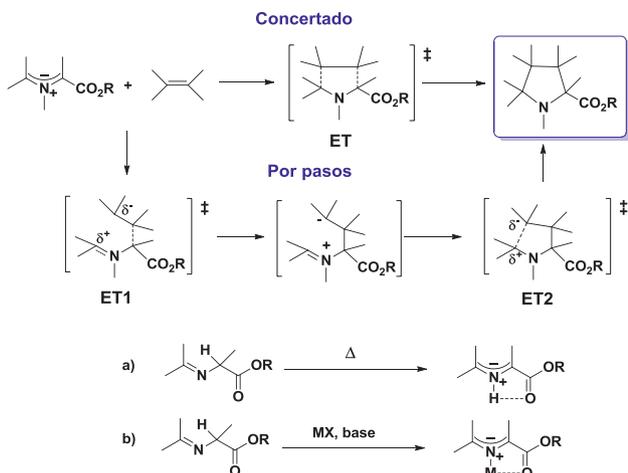


**Figura 4.** Síntesis de cianhidrinas y derivados.

Podemos concluir que en estas reacciones de cianación enantioselectiva, el diseño de un complejo formado por el binolam de la dietilamina y aluminio demostró ser altamente eficiente en reacciones de cianación de aldehídos aromáticos y alifáticos con altos rendimientos químicos y ópticos, siendo posible la recuperación del ligando quiral.

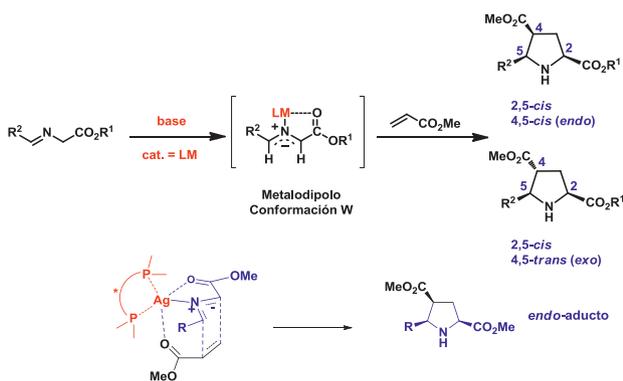
### Complejos metálicos quirales. Complejos de plata y oro con ligandos fosforados en cicloadiciones 1,3-dipolares

El concepto de cicloadición 1,3-dipolar (1,3-DC) es debido a Huisgen; que, en 1963, lo definió como una cicloadición [ $\pi 4s + \pi 2s$ ] supra-supra entre una especie denominada 1,3-dipolo y un alqueno o alquino denominado dipolarófilo, que reaccionan a través de un estado de transición aromático de 6 electrones.<sup>60</sup> Los iluros de azometino estabilizados por un grupo carboxilato son dipolos especialmente importantes ya que se preparan fácilmente a partir de iminoésteres derivados de α-aminoácidos y dan lugar a prolina altamente sustituidas, pudiéndose generar en una sola operación sintética hasta cuatro estereocentros en el anillo de cinco miembros. Son procesos controlados por el HOMO del dipolo y el LUMO del dipolarófilo, si se trata de un proceso concertado, y por la polaridad del enolato y de la olefina deficiente de electrones si se trata de un proceso por pasos (Esquema 8). Los iluros de azometino estabilizados han de generarse *in situ*, generalmente a partir de iminoésteres, bien mediante un proceso térmico de desplazamiento 1,2-prototrópico o mediante una base para llevar a cabo la enolización y una sal metálica que favorece la coordinación intramolecular. El último proceso es el que transcurre en condiciones más suaves y permite controlar la geometría del dipolo (Esquema 8).



**Esquema 8.** Mecanismo de la cicloadición 1,3-dipolar y formación de iluros de azometino estabilizados.

En el ejemplo representativo de la reacción 1,3-dipolar entre un metalodipolo y un ester acrílico, el control de la diastereoselectividad 2,5 viene determinado por la geometría del dipolo. Así el metalodipolo puede presentar cuatro conformaciones posibles de las cuales la W es la más estable. Esta conformación da lugar a los diastereoisómeros 2,5-*cis*. La configuración relativa 4,5 viene determinada por la aproximación *endo/exo* de los dos componentes. Así, el *endo*-cicloadducto es el que tiene una relación 4,5-*cis*, mientras que en el *exo*-cicloadducto la relación es 4,5-*trans*. Podemos apreciar que la aproximación *endo* está favorecida en el caso de los metalodipolos, ya que en este caso el metal plata puede coordinarse al grupo carbonilo del dipolarófilo, que en este caso es el acrilato de metilo (Esquema 9).



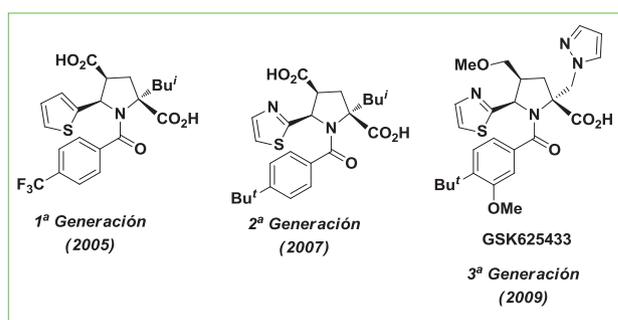
**Esquema 9.** Diastereoselectividad en las cicloadiciones 1,3-dipolares de metalodipolos y acrilato de metilo.

A pesar de que es posible controlar los aspectos regio y estereoquímicos utilizando una base y una sal metálica, no fue hasta el año 1991 cuando se utilizaron sales de cobalto y de manganeso con 2-aminoalcoholes como catalizadores quirales, pero en cantidades estequiométricas.<sup>61</sup> Tuvo que transcurrir una década hasta que fue posible llevar a cabo la reacción enantioselectiva utilizando cantidades subestequiométricas de un catalizador quiral. El grupo de Zhang

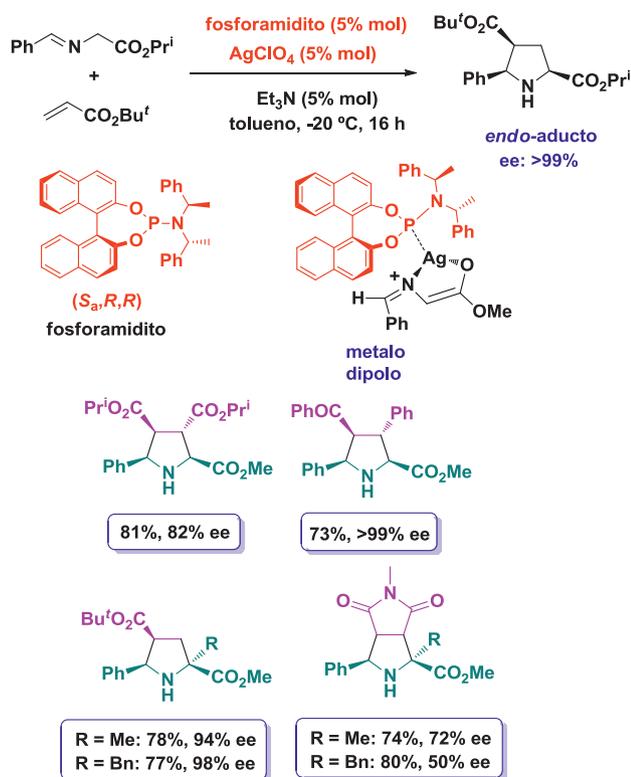
describió por primera vez la reacción dipolar de iminoésteres de glicina con maleato de dimetilo, utilizando 3% mol del complejo formado in situ entre AgOAc y una ferrocenildifosfina quiral, diisopropiletilamina como base, en tolueno a 0 °C.<sup>62</sup> Los correspondientes cicloadductos, que son prolina altamente sustituidas, se obtuvieron mayoritariamente con configuración *endo* y con excesos enantioméricos comprendidos entre un 52 y un 97%. En los años siguientes, numerosos grupos desarrollaron nuevos catalizadores basados en sales de Ag y ligandos bidentados y también de Cu(I) y Cu(II) con difosfinas y ligandos P,N y P,S. Otro metales como Zn(II), Ni(II) y Ca(II), normalmente con ligandos quirales dinitrogenados, han sido menos utilizados en esta reacción 1,3-DC de iminoésteres derivados de  $\alpha$ -aminoácidos.<sup>63,64</sup> Normalmente se obtienen los aductos *endo* mayoritariamente, y sólo en el caso de los metalodipolos de Cu se observa en algunos casos, por ejemplo con la *N*-fenilmaleimida como dipolarófilo, la formación mayoritaria de los aductos *exo*.

El grupo de GlaxoSmithKline (GSK) describió en 2005 la primera generación<sup>65</sup> y, posteriormente, la segunda<sup>66-68</sup> y tercera generaciones, de una serie de prolina derivadas de la 1,3-DC de iminoésteres con acrilatos con potente actividad como inhibidores del virus de la hepatitis C (VHC). Estas prolina bloquean la ARN-polimerasa ARN-dependiente del virus, y la última molécula (GSK 625433) ha mostrado una actividad muy potente selectivamente contra la polimerasa del HCV de genotipo 1a y 1b.<sup>69</sup> Del análisis retrosintético de la unidad de prolina se puede deducir que pueden sintetizarse mediante una 1,3-DC *endo*. En el año 2005 fue cuando nos propusimos llevar a cabo la síntesis diastereoselectiva<sup>70,71</sup> y también la enantioselectiva de este tipo de compuestos mediante reacciones 1,3-DC de iluros de azometino estabilizados catalizadas por complejos de Ag(I) quirales.

Dado que los aminoácidos  $\alpha$ -sustituidos presentan una mayor congestión estérica en el estado de transición de la cicloadición 1,3-dipolar, se pensó en utilizar un ligando monodentado fosforado que fuera accesible y de probada eficiencia en catálisis asimétrica. Por ello, se eligieron los fosforamiditos derivados de binol. Ligandos monodentados como éstos no se habían usado en este tipo de cicloadiciones dipolares. Las reacciones de optimización indicaron que el complejo de perclorato de plata con el fosforamidito S<sub>a</sub>,R,R en relación 1:1 dio los mejores resultados dando lugar a la prolina enantiopura de configuración *S* (Esquema 10). Se estudió el rango de aplicación con diferentes iminoésteres



**Figura 5.** Candidatos desarrollados por GlaxoSmithKline como inhibidores de polimerasa del virus de la hepatitis C.

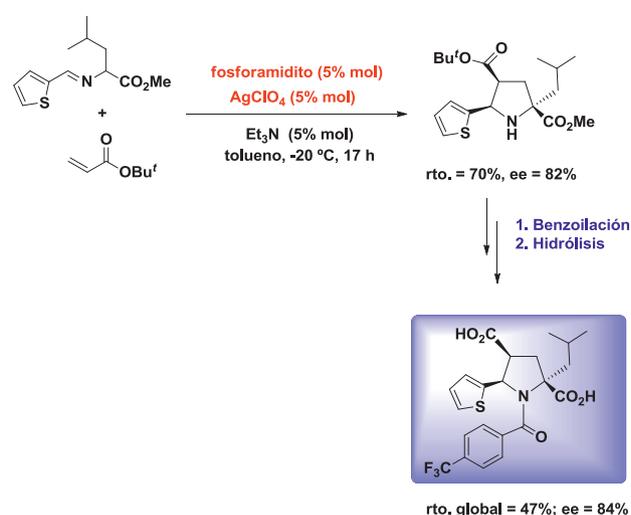


**Esquema 10.** 1,3-DC asimétricas catalizadas por (*S<sub>a</sub>*,*R,R*)-fosforamidito·AgClO<sub>4</sub> y Et<sub>3</sub>N en tolueno.

res de aminoácidos y dipolarófilos. En todos los casos, se obtuvieron los cicloaductos *endo* con resultados excelentes (Esquema 11). Con ello se demostró que estos tipos de complejos fosforamidito-plata eran catalizadores versátiles para las cicloadiciones 1,3-dipolares de iluros de azometino.<sup>72-74</sup> Los cálculos DFT (B3LYP/LanL2DZ&6-31G\*+ΔZPVE) para la cicloadición con acrilato de *tert*-butilo indicaron que la reacción era por pasos siendo la adición, y que el aducto *endo* era 10 kcal/mol más bajo en energía que el *exo*, debido a que es en el *endo* donde se produce la interacción entre la plata y el dipolarófilo. De los dos posibles estados de transición *endo* la diferencia de energía es de 5 kcal/mol, lo que justifica los resultados experimentales.

Este proceso se aplicó a la síntesis del agente antiviral inhibidor de la polimerasa del VHC de primera generación. La prolina precursora se preparó mediante este procedimiento de catálisis asimétrica usando leucina como aminoácido de partida. Esta etapa clave transcurre con un 70% de rendimiento y un 82% de ee. Transformaciones sencillas posteriores conducen al antiviral en un 47% de rendimiento global y un 84% de ee (Esquema 11).<sup>74</sup>

Continuamos con la síntesis del inhibidor de la hepatitis C de segunda generación, obteniendo resultados muy pobres con los complejos de fosforamidito tanto de plata como de oro. Decidimos utilizar binap como ligando, cuya eficiencia en forma de complejos de plata había sido muy alta pero solamente en cicloadiciones con *N*-metilmaleimida y H1,2-bis(fenilsulfonil)etileno.<sup>75,76</sup> Por ello se pensó en utilizar otros complejos derivados del ligando privilegiado binap tanto con plata como con oro(I). El uso de los complejos catiónicos de



**Esquema 11.** Síntesis enantioselectiva del inhibidor del VHC de primera generación.

oro(I), se justifica porque formaría complejos lineales con distancias más largas que la plata, con lo cual serían capaces de acomodar más fácilmente todos los componentes de la cicloadición en el estado de transición. No obstante, en este caso hay que enfrentarse a la aun menor oxofilia del Au frente a la Ag, de ahí que apenas se conozcan ejemplos en los que se utilicen complejos quirales de Au en cicloadiciones 1,3-dipolares. Solo el grupo de Toste ha utilizado los complejos Cy-Segphos·(AuOBz)<sub>2</sub> en 1,3-DC utilizando iluros de azometino mesoiónicos (munchnonas) que dan lugar a los *exo*-cicloaductos con buenos rendimientos y enantioselectividades.<sup>77,78</sup> Decidimos abordar este proceso utilizando complejos de binap y de cloruro de oro con una relación 1:1 y 1:2 y diferentes carboxilatos de plata para generar los complejos catiónicos de oro. De todos los complejos ensayados, el complejo 1:1 binap·AuTFA, que es un dímero, dio los cicloaductos *endo* con buenos rendimientos y enantioselectividades; la reacción del complejo binap·AgTFA también dio prácticamente los mismos resultados (Esquema 12).<sup>79,80</sup> Respecto a la naturaleza de los complejos de Au, encontramos que habían sido preparados y caracterizados por métodos espectroscópicos y por difracción de rayos X por el grupo de Puddephatt.<sup>81</sup> Dado que el complejo 1:1 (S)-binap trifluoroacetato de oro(I) es dímero, estudiamos los efectos no-lineales que resultaron ser positivos tanto con los datos experimentales como con los cálculos computacionales.

Los cálculos sobre la geometría de los complejos de binap con Au y Ag con el iluro del bencilidenglicinato de metilo se llevaron a cabo a un nivel de teoría ONIOM(B3LYP/LanL2DZ:UFF) (Figura 6).<sup>80</sup>

El catión Ag<sup>+</sup> resultó ser tetraédrico y estar coordinado al átomo de P del binap y al O y al N del iluro, quedando bloqueada la cara (2*Re*,5*Si*) (Figura 6A). En el caso del complejo monómero de Au, este catión se encuentra unido al P del binap y al N del iluro. En este caso, la distancia Au-O es 0,3 Å mayor que en el complejo de Ag (Figura 6B). Esta coordinación tan débil hace que el dipolo esté más alejado del metal y que el ataque al dipolarófilo se realice indistintamente por las

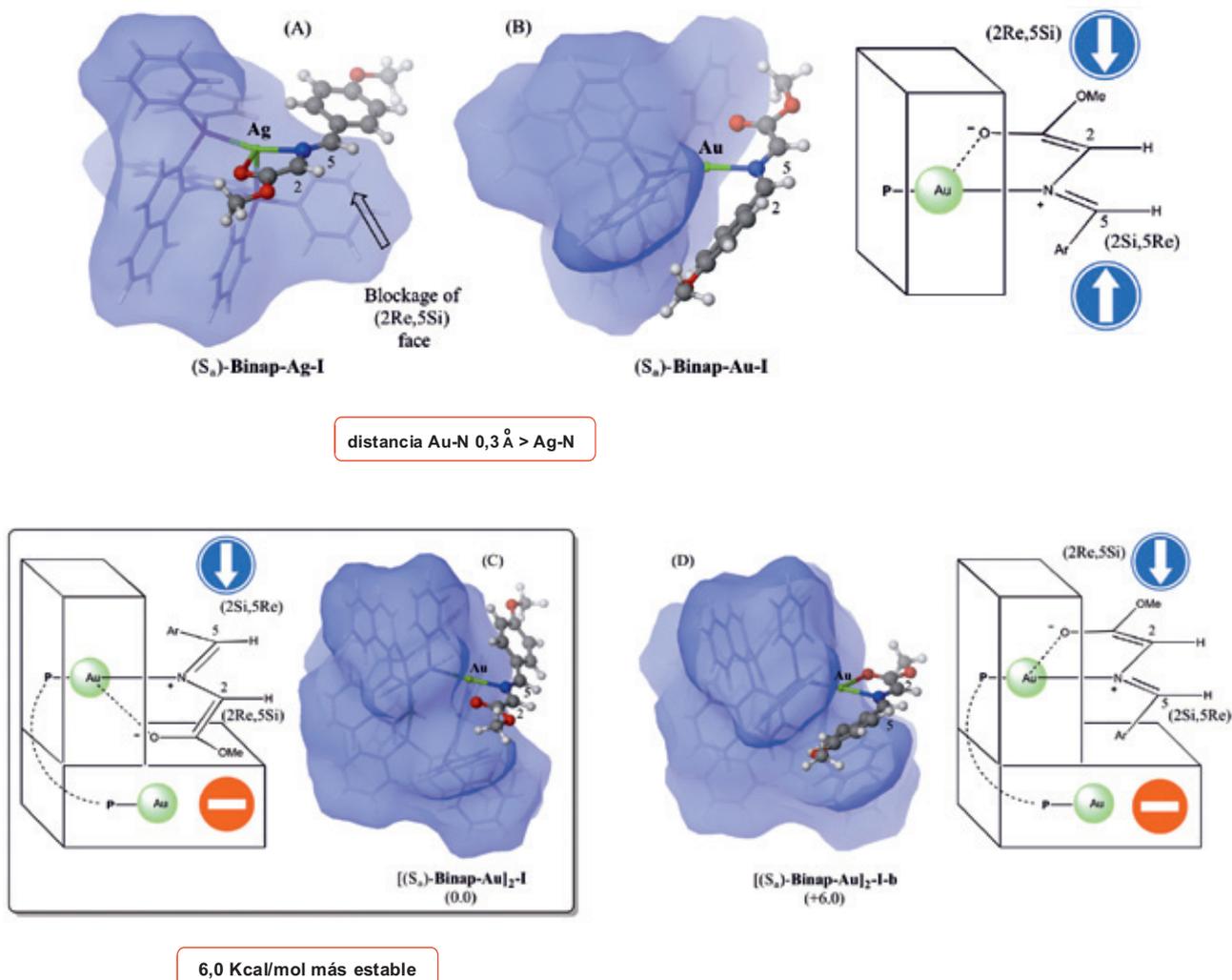


Figura 6. Metalodipolos de Ag y Au del bencilidenglicinato de metilo. Figura tomada de la referencia 80.

dos caras proquirales. En el caso del complejo homodímero, es justamente la otra unidad del complejo binap·AuTFA la que bloquea la cara inferior y, curiosamente, la conformación de la izquierda (Figura 6C) es 6 kcal/mol más estable que la de la derecha (Figura 6D), explicando la aproximación del dipolarófilo para dar el aducto con la configuración que resulta experimentalmente (Figura 6C).

Se llevaron a cabo cicloadiciones con diferentes iminoglicinatos y dipolarófilos como maleimidias, 1,2-bis(fenilsulfonil)etileno, chalcona y nitroestireno observándose en general resultados ligeramente superiores en el caso del complejo [(S)-binap·AuTFA]<sub>2</sub> que con el de AgTFA. También el complejo de Au resultó ser superior al de Ag en la cicloadición dipolar de aminoácidos  $\alpha$ -sustituídos. Los resultados más destacables se obtuvieron al llevar a cabo la síntesis del inhibidor del VHC de segunda generación. En el caso del complejo homodímero de Au se obtuvo la prolina correspondiente con un 99% de ee mientras que el de plata dió lugar al aducto con solo un 40% de ee. Transformaciones posteriores nos permitieron aislar el inhibidor en un 63% de rendimiento global y enantioméricamente puro (Esquema 13).<sup>82</sup>

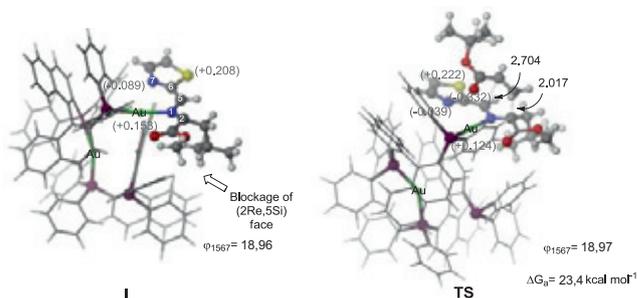
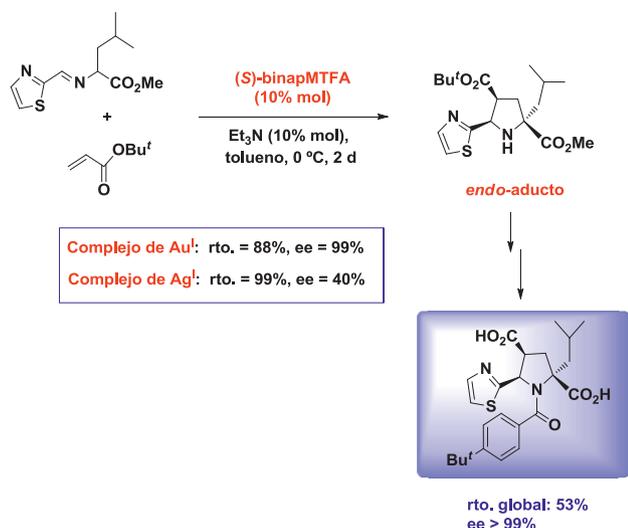


Figura 7. Metalodipolo de Au y ET de la 1,3-DC del esquema 13. Figura tomada de la referencia 82.

Los cálculos DFT a un nivel de teoría ONIOM(B3LYP/LanL2DZ:UFF) sobre la cicloadición anterior catalizada por [(S)-binap·AuTFA]<sub>2</sub>, indicaron que el dipolo I se encuentra mono-coordinado al átomo de Au a través del N imínico (Figura 7).<sup>81</sup> El estado de transición (TS) indica que la cicloadición es concertada pero asincrónica, siendo la distan-



**Esquema 13.** Síntesis enantioselectiva del inhibidor del VHC de segunda generación.

cia del nuevo enlace C – C (2,017 Å) de la etapa de adición de Michael más corta que la del enlace C – C (2,704 Å) de la reacción Mannich final. También se observa una cierta interacción estabilizante entre el átomo de Au y el N del tiazol. Esta interacción corrige la conformación plana del iluro de azometino, minimizando el posible impedimento estérico con el *tert*-butilo del acrilato.

## Conclusiones

Cabe resaltar que en nuestras aportaciones en catálisis asimétrica homogénea se ha tratado de conseguir procesos sostenibles. En el campo de la organocatálisis se han diseñado catalizadores quirales fácilmente accesibles, capaces de trabajar en condiciones suaves y incluso en agua y sin disolventes. Estos compuestos han podido ser recuperados fácilmente bien por filtración o por extracción ácido-base. Los procesos estudiados han permitido la síntesis de  $\alpha$ -aminoácidos, aldoles, cicloalquenos,  $\gamma$ -nitrocetonas o nitroesteres, y succinimidas enantioméricamente enriquecidos. En el campo de la catálisis con complejos metálicos, se han elegido ligandos recuperables tipo binolam en el caso de los derivados de aluminio y ligandos fosforados privilegiados fácilmente accesibles en el caso de los metales nobles, en ambos casos usando metales poco contaminantes. Estos procesos catalíticos han permitido la síntesis de cianhidrinas y prolinas enantioméricamente enriquecidas. Todas estas investigaciones nos han permitido conocer diferentes aspectos y posibilidades de la catálisis asimétrica que nos acercan a los resultados de los procesos enzimáticos, aunque todavía estamos muy lejos de alcanzar los niveles de precisión y de control que tienen lugar en los seres vivos.

## Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a todos mis colaboradores por sus contribuciones, especialmente a lo largo de los últimos 25 años en la Universidad de Alicante y también

a los grupos que han llevado a cabo los cálculos teóricos. El desarrollo de nuestras investigaciones en química básica no hubiera sido posible sin la financiación de los diferentes Ministerios y Agencias nacionales así como de la Generalitat Valenciana y de la Universidad de Alicante a los cuales estamos muy agradecidos. Finalmente quiero agradecer a la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por haberme aceptado como académica de número.

## Bibliografía

1. Para definiciones de terminología estereoquímica ver: E. L. Eliel, S. H. Wilen en *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1994**.
2. G. Bredig, K. Fajans, *Ber. Dtsch. Chem. Ger.* **1908**, *41*, 752.
3. Y. Shibata, Y. Tanaka, S. Goda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1931**, *6*, 210.
4. W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
5. T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
6. A. Miyashita, A. Yasuda, H. Tanaka, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
7. K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 600.
8. K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208.
9. T. Ota, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174.
10. R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856.
11. T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
12. U. Eder, R. Wiechert, G. Sauer, German Patent DE 2014757, 1971; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 14180.
13. Z. G. Hajos, D. R. Parrish, German Patent DE 2102623, 1971; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 59072.
14. B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.
15. K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.
16. Datos de la página: <http://bit.ly/1gbgCcu>, visitada el 12/03/2014.
17. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Eds., H. U. Blaser, H.-J. Federsel, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
18. U. H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 446.
19. M. J. O'Donnell, W. D. Bennett, S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2353.
20. C. Nájera, *Synlett* **2002**, 1388.
21. R. Chinchilla, P. Mazón, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3277.
22. R. Chinchilla, P. Mazón, C. Nájera, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1186.
23. R. Chinchilla, P. Mazón, C. Nájera, *Molecules* **2004**, *9*, 349.
24. G. Guillena, R. Kreiter, R. van der Coevering, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, P. Mazón, R. Chinchilla, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3705.

25. R. Chinchilla, P. Mazón, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 927.
26. R. Chinchilla, C. Nájera, P. Mazón, F. J. Ortega, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2603.
27. G. Guillena, M. C. Hita, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 729.
28. D. Gryko, B. Kowalczyk, L. Zawadzki, *Synlett* **2006**, 1059.
29. S. Guizzetti, M. Benaglia, L. Pignataro, A. Puglisi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2754.
30. G. Guillena, M. C. Hita, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1027.
31. G. Guillena, M. C. Hita, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1493.
32. G. Guillena, M. C. Hita, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 1272.
33. B. Rodríguez, T. Rantanen, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6924.
34. G. Guillena, M. C. Hita, C. Nájera, S. F. Vióñez, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2300.
35. G. Guillena, M. C. Hita, C. Nájera, S. F. Vióñez, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5963.
36. G. Guillena, C. Nájera, S. F. Vióñez, *Synlett* **2008**, 3031.
37. B. Bradshaw, G. Etxebarria-Jardi, J. Bonjoch, S. F. Vióñez, G. Guillena, C. Nájera, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2482.
38. B. Bradshaw, G. Etxebarria-Jardi, J. Bonjoch, S. F. Vióñez, G. Guillena, C. Nájera, *Org. Synth.* **2011**, *88*, 330.
39. S. F. Vióñez, G. Guillena, C. Nájera, B. Bradshaw, G. Etxebarria-Jardi, J. Bonjoch, *Org. Synth.* **2011**, *88*, 317.
40. A. Bañón-Caballero, G. Guillena, C. Nájera, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1599.
41. A. Bañón-Caballero, G. Guillena, C. Nájera, E. Faggi, R. M. Sebastián, A. Vallribera, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1307.
42. D. Almaşi, D. A. Alonso, A. N. Balaguer, C. Nájera, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1123.
43. D. Almaşi, D. A. Alonso, C. Nájera, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2467.
44. A. Monge-Marcet, X. Cattoën, D. A. Alonso, C. Nájera, M. W. C. Man, R. Pleixats, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1601.
45. *Science of Synthesis, Asymmetric Organocatalysis 2, Brønsted Base and Acid Catalysts, and Additional Topics*, Ed. K. Maruoka, Thieme, Stuttgart, **2012**.
46. D. Almaşi, D. A. Alonso, E. Gómez-Bengoa, C. Nájera, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6163.
47. E. Gómez-Torres, D. A. Alonso, E. Gómez-Bengoa, C. Nájera, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6106; *Synfacts* **2012**, *8*, 0100.
48. E. Gómez-Torres, D. A. Alonso, E. Gómez-Bengoa, C. Nájera, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1434.
49. M. North, D. L. Usanov, C. Young, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5146.
50. M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, *Aldrichimica Acta* **2006**, *35*, 269.
51. Para una revisión sobre este tipo de ligandos, ver: C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2385.
52. J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2589.
53. J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10487.
54. A. Baeza, J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3143.
55. A. Baeza, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3849.
56. J. Casas, A. Baeza, J. M. Sansano, C. Nájera, J. M. Saá, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 197.
57. A. Baeza, J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1949.
58. A. Baeza, J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3837.
59. A. Baeza, C. Nájera, J. M. Sansano, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1101.
60. R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565.
61. P. Allway, R. Grigg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5817.
62. J. M. Longmire, B. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13400.
63. C. Nájera, J. M. Sansano, M. Yus, *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 377.
64. J. Adrio, J. C. Carretero, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 678.
65. G. Burton, T. W. Ku, T. J. Carr, T. Kiesow, R. T. Sarisky, J. Lin-Goerke, A. Baker, D. L. Earnshaw, G. A. Hofmann, R. M. Keenan, D. Dhanak, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 1553.
66. M. J. Slater, E. M. Amphlett, D. M. Andrews, G. Bravi, G. Burton, A. G. Cheasty, J. A. Corfield, M. R. Ellis, R. H. Fenwick, S. Fernandes, R. Guidetti, D. Haig, C. D. Hartley, P. D. Howes, D. L. Jackson, R. L. Harvest, V. L. H. Lovegrove, K. J. Medhurst, N. R. Parry, H. Price, P. Shah, O. M. P. Singh, R. Stocker, P. Thommes, C. Wilkinson, A. Wonacott, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 897.
67. A. A. Agbodjan, B. E. Cooley, R. C. B. Copley, J. A. Cornfield, R. C. Flanagan, B. N. Glover, R. Guidetti, D. Haigh, P. D. Howes, M. M. Jackson, R. T. Matsuoka, K. J. Medhurst, A. Millar, M. J. Sharp, M. J. Slater, J. F. Toczko, S. Xie, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3094.
68. R. C. Flanagan, S. Xie, A. Millar, *Org. Process Res. Develop.* **2008**, *12*, 1307.
69. C. Nájera, J. M. Sansano, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4567.
70. C. Nájera, M. G. Retamosa, J. M. Sansano, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1985.
71. C. Nájera, M. G. Retamosa, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossío, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5038.
72. C. Nájera, M. G. Retamosa, J. M. Sansano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6055.
73. C. Nájera, M. G. Retamosa, J. M. Sansano, Patente Española: P200800908, 2008.
74. C. Nájera, M. G. Retamosa, M. Martín-Rodríguez, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossío, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5622.
75. C. Nájera, M. G. Retamosa, M. J. M. Sansano, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4025.
76. M. Martín-Rodríguez, C. Nájera, J. M. Sansano, P. R. R. Costa, E. Crizanto de Lima, A. G. Dias, *Synlett* **2010**, 962.
77. A. D. Melhado, M. Luparia, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12638.
78. A. D. Melhado, G. W. Amarante, Z. J. Wang, M. Luparia, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3517.
79. M. Martín-Rodríguez, C. Nájera, J. M. Sansano, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1184.
80. M. Martín-Rodríguez, C. Nájera, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossío, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14224.
81. C. A. Wheaton, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1469.
82. M. Martín-Rodríguez, C. Nájera, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossío, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 988.

# El control de la helicidad en polifenilacetilenos: estructura y nanoestructuración

Félix Freire

**Resumen:** Los polifenilacetilenos son un tipo de polímeros helicoidales que pueden responder a diversos estímulos externos como la temperatura, la polaridad, etc. Este artículo aborda la respuesta de estos polímeros a la presencia de iones metálicos en forma de inversión de helicidad del polímero de partida, o de amplificación de la quiralidad del polímero a través de la magnificación de un sentido helicoidal (dextrógiro o levógiro). A su vez, se mostrará como la formación de complejos metal-polímero helicoidal dará lugar a nanoesferas cuyo tamaño y quiralidad podrá regularse mediante el uso de diferentes metales o variando la relación metal/polímero.

**Palabras clave:** Polímero helicoidal, amplificación de la quiralidad, inversión de la helicidad, nanoesfera, encapsulación, polifenilacetileno.

**Abstract:** Poly(phenylacetylene)s are a family of helical polymers that respond to external stimuli such as temperature, solvent polarity, metal ions, etc. This work is focused on the response of poly(phenylacetylene)s to metal ions. Depending on the nature of the poly(phenylacetylene) we can observe two different effects: the helix inversion or the chiral amplification of a single helical sense (left-handed or right handed) by the addition of metal ions. Moreover, the formation of metal-helical polymer complexes can lead to the formation of nanospheres, where their diameter and helical sense content can be tuned by the addition of different metal ion or by changing the metal/polymer ratio.

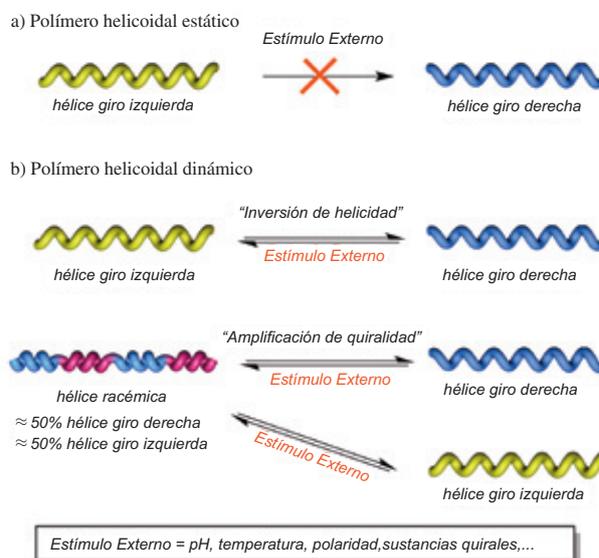
**Keywords:** Helical polymer, chiral amplification, helix inversion, nanosphere, encapsulation, poly(phenylacetylene).

## Introducción

En la naturaleza existen gran variedad de biopolímeros (polisacáridos, proteínas, ADN,...) que adoptan estructuras helicoidales directamente relacionadas con la función biológica que desempeñan. Esta relación entre estructura y función es la responsable de que durante varias décadas se hayan generado numerosos polímeros helicoidales sintéticos<sup>1</sup> con el objeto de obtener nuevas aplicaciones como son: sensores de moléculas orgánicas, materiales de óptica no lineal, fases para separación de enantiómeros, inductores en síntesis asimétrica, etc.<sup>1,2</sup>

Entre otras, los polímeros helicoidales sintéticos se pueden clasificar en tres grandes grupos atendiendo a propiedades estructurales que a continuación se detallan.<sup>1</sup>

1. *Polímeros helicoidales estáticos.* Formado por polímeros que adoptan una estructura helicoidal con un sentido de giro definido durante la síntesis. Este grupo está formado principalmente por polímeros cuyos monómeros contienen grupos muy voluminosos, de manera que una vez generado el polímero y por tanto la hélice, el sentido de



**Figura 1.** Clasificación de los polímeros helicoidales: a) estáticos y b) dinámicos.

giro de la misma no se puede modificar debido principalmente a factores estéricos (Figura 1a).

2. *Polímeros helicoidales dinámicos.* Este grupo está formado por polímeros que adoptan durante la síntesis los dos tipos de giro de la hélice, dextrógiro y levógiro, en igual o distinta proporción, pudiendo estar ambos separados por un giro reverso. La principal característica de este tipo de polímeros es que el sentido de giro de la hélice se puede modificar mediante la aplicación de estímulos externos (pH, temperatura, polaridad, especies quirales) dando lugar a dos fenómenos: a) *Inversión de helicidad*, obtenido cuando el polímero adopta preferentemente un sentido de giro de hélice durante la síntesis, el cual se puede



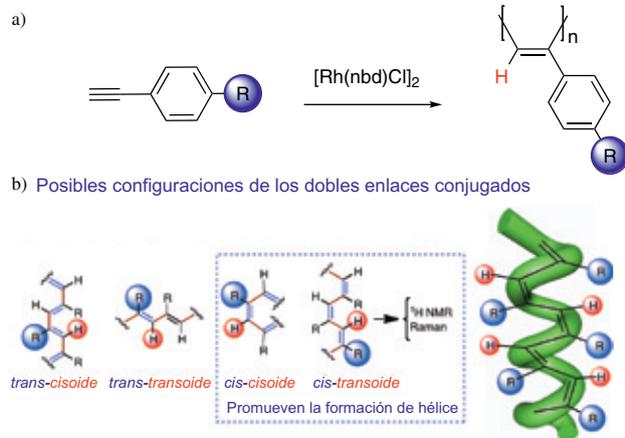
Félix Freire

Centro de Investigación en Química Biológica y  
Materiales Moleculares (CIQUS).  
Universidad de Santiago de Compostela.  
c/Jenaro de la Fuente s/n. 15782 Santiago de Compostela.  
C-e: [felix.freire@usc.es](mailto:felix.freire@usc.es)

Recibido: 21/05/2013. Aceptado: 08/11/2013.

invertir mediante la aplicación de estímulos externos (Figura 1b) y b) *Amplificación de quiralidad*, observado cuando el polímero de partida no presenta un sentido de giro definido, pudiéndose amplificar el sentido de giro izquierda o derecha de la hélice mediante la aplicación de diferentes agentes externos (Figura 1b).

3. *Plegómeros o tiligómeros*: Esta familia de compuestos está formada principalmente por oligómeros que presentan en disolución al menos dos estructuras en equilibrio. Una estructura helicoidal plegada y una estructura completamente desplegada.

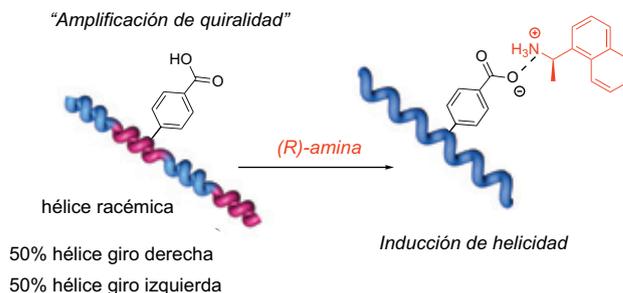


**Figura 2.** a) Síntesis de polifenilacetilenos y b) posibles configuraciones de los dobles enlaces conjugados.

Los polifenilacetilenos (Figura 2a) son un tipo de polímeros helicoidales que se pueden clasificar dentro de los llamados polímeros helicoidales dinámicos.<sup>1</sup> Para que el polímero adopte una estructura helicoidal es necesario que los dobles enlaces conjugados del esqueleto acetilénico se encuentren en configuración *cis-cisoides* o *cis-transoides* (Figura 2b). Si los dobles enlaces adoptan configuraciones del tipo *trans-transoides* o *trans-cisoides*, la estructura helicoidal se pierde (Figura 2b).

Actualmente, existen catalizadores como el  $[Rh(nbd)Cl]_2$  que dan lugar a polímeros con un alto contenido *cis* en los dobles enlaces y con buenos rendimientos (Figura 2a).<sup>3</sup> La configuración *cis* de los dobles enlaces es fácilmente identificable mediante diferentes técnicas espectroscópicas como son el desplazamiento químico del protón vinílico en RMN, o la frecuencia de las bandas de resonancia Ramman del esqueleto fenilacetilénico.<sup>3</sup>

Atendiendo a la naturaleza del monómero, la modulación del sentido de giro de la hélice en el polímero seguirá dos mecanismos distintos. Por un lado, si el monómero es aquiral, el polímero no tendrá una conformación predeterminada, lo que se traduce en que adoptará los dos sentidos de giro de la hélice durante la síntesis y en igual proporción (Figura 3).<sup>4</sup> Como resultado, se obtendrá un polímero racémico desde el punto de vista macroscópico ya que la hélice dextrógira y levógira son imágenes especulares. La adición de una sustancia quiral con capacidad de interaccionar con los grupos “*pendant*” (cadena lateral de la unidad monomérica) del polímero, a una disolución que contiene dicho material, inducirá un sentido helicoidal determinado (izquierda o derecha) en



**Figura 3.** Amplificación de quiralidad en polifenilacetilenos mediante la adición de sustancias quirales.

el polímero (Figura 3).<sup>4</sup> El sentido helicoidal inducido en el polímero estará directamente relacionado con la configuración absoluta (*R*)– ó (*S*)– de la sustancia que se añade, adoptando sentidos de giro opuestos para las dos configuraciones del sustrato quiral.<sup>4</sup> Un ejemplo típico de estos sistemas es el polifenilacetileno obtenido a partir del ácido 4-etinilbenzoico descrito por el grupo del profesor Yashima.<sup>4k</sup> Durante el estudio de este polímero, se observó que el material respondía a la interacción con aminas quirales. Concretamente, la interacción polímero/amina dará lugar a una hélice con un sentido de giro determinado dependiendo de la configuración de la amina añadida (Figura 3). Además, observaron que este polímero tenía “memoria”, ya que al reemplazar la amina quiral por una aquiral, o directamente eliminando la amina quiral del medio, el polímero mantenía la helicidad que había adoptado previamente en presencia de la amina quiral.<sup>4k</sup>

El segundo mecanismo de modulación del sentido de giro en polímeros helicoidales es conocido como “inversión de la helicidad”.<sup>5</sup> En este caso, el polímero estará constituido a partir de un monómero quiral, que presente una conformación predominante en disolución. Esta conformación mayoritaria va a ser la responsable de que el polímero adopte un sentido de giro de la hélice predeterminado durante la síntesis. Una vez sintetizado, la helicidad del polímero se podrá invertir como consecuencia de un cambio en la conformación del *pendant* mediante la aplicación de diferentes estímulos externos como son polaridad del disolvente, temperatura, luz, pH, etc.<sup>5</sup>

Un ejemplo que podemos encontrar en bibliografía describiendo este fenómeno es el del polifenilacetileno formado a partir del ácido 4-etinilbenzoico derivatizado con el metil éster de la fenilglicina, un derivado de aminoácido no-natural (Figura 4).<sup>6</sup> Este residuo presenta un equilibrio entre dos conformeros mayoritarios, el *ap*, donde los dos carbonilos se encuentran en disposición *antiperiplanar* y el *sp*, con los dos carbonilos en disposición *sinperiplanar* (Figura 4).

Dicho equilibrio podrá desplazarse hacia uno u otro conformero dependiendo de la polaridad del disolvente utilizado.<sup>6</sup> Así, en disolventes menos polares (THF,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ) el *pendant* adoptará una conformación mayoritariamente *ap*, mientras que en disolventes más polares (DMF, acetona, DMSO) la conformación mayoritaria será la *sp* (Figura 4). En ambas conformaciones se puede observar cómo el grupo más voluminoso del *pendant*, el fenilo, se encuentra orientado en caras opuestas. Esta diferente orientación del grupo aromático es la responsable de que el polímero adopte un sentido de giro o el opuesto.

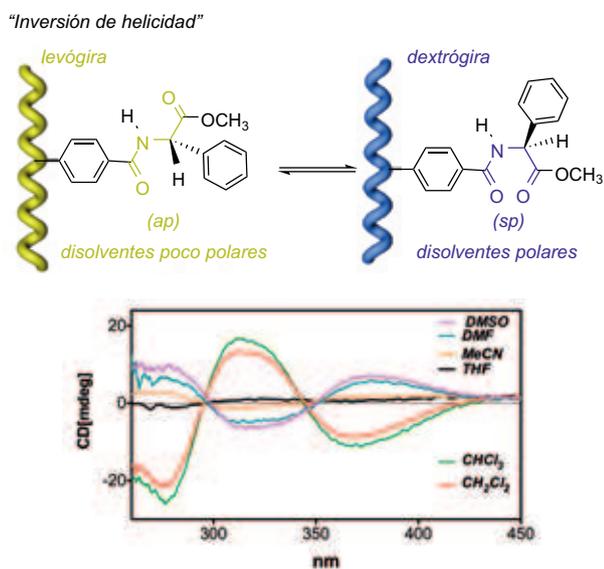


Figura 4. Inversión de helicidad en polifenilacetilenos debido a la polaridad del disolvente.

En este artículo se abordarán los fenómenos de *amplificación de quiralidad e inversión de helicidad* en polifenilacetilenos inducidos por iones metálicos.

### Inversión de helicidad en polifenilacetilenos mediante iones metálicos

La formación de complejos ión metálico/polímero helicoidal (HPMC, "*helical polymer metal complex*") puede ser usada para producir un cambio en la estructura helicoidal del polímero. Así, en la bibliografía se encuentran investigaciones que aprovechan las distintas conformaciones que adopta el *pendant* antes y después de su coordinación al ión metálico para producir un fenómeno de inversión de helicidad.<sup>5b-c,6</sup> En nuestro grupo de investigación se demostró, que el equilibrio conformacional observado para el polímero citado anteriormente formado a partir del ácido 4-etinilbenzoico derivatizado con el metil éster de la fenilglicina podía modificarse no sólo mediante cambios en la polaridad del disolvente (Figura 4), sino mediante la adición de iones metálicos (Figura 5).<sup>6</sup> De esta forma, si el polímero adopta una conformación mayoritaria de tipo *ap* en disolventes poco polares, la adición de un ión metálico provocará un cambio conformacional en la estructura del polímero, pasando a una conformación mayoritaria de tipo *sp*, consecuencia de la coordinación del metal a los dos grupos carbonilo del grupo *pendant* (Figura 5). Este cambio conformacional implica una nueva disposición espacial de los grupos funcionales del *pendant*, situándose el grupo más voluminoso (anillo aromático), en caras opuestas para cada una de las conformaciones, hecho que provoca un cambio en la estructura helicoidal del polímero.

Este fenómeno da lugar a que los polifenilacetilenos se comportan como sensores de iones metálicos. También se estudió la reversibilidad del proceso mediante el uso de moléculas que puedan secuestrar el metal, como por ejemplo el anión acetoacetato (*acca*) que se forma a partir de la acetilacetona. La adición de ésta resulta en la recuperación de la hélice de partida del polímero.<sup>6</sup>

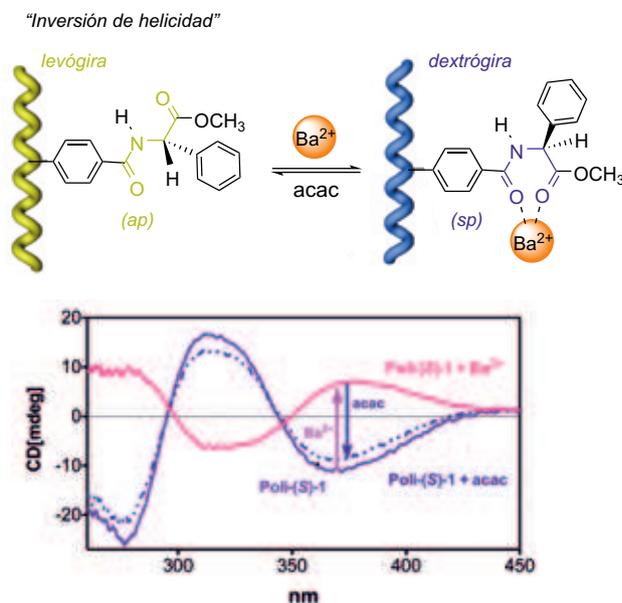


Figura 5. Inversión de la helicidad en polifenilacetilenos debido a la interacción con iones metálicos.

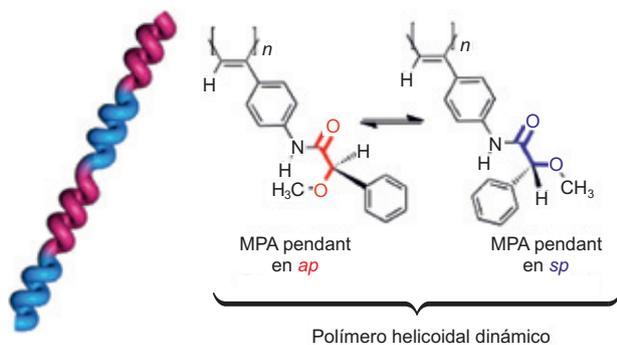
### Amplificación y selección de quiralidad en polifenilacetilenos mediante iones metálicos

Otro fenómeno relacionado con la helicidad de los polímeros helicoidales es la amplificación de quiralidad. En este caso normalmente se parte de un polímero cuya unidad de repetición monomérica es aquiral, lo que dará lugar a cadenas poliméricas que presentan un 50% de hélice con giro levógiro y un 50% con giro dextrógiro, es decir, "racémicas" desde el punto de vista macroscópico (DC nulo).<sup>7</sup> La posterior adición de una sustancia quiral dará lugar a la formación de un complejo supramolecular que inducirá un sentido helicoidal determinado dependiendo de la configuración absoluta del sustrato quiral (Figura 3).

Para poder usar iones metálicos como agentes no quirales externos para amplificar el sentido de giro de la hélice de un polímero, se necesita un polifenilacetileno con un *pendant* quiral, y que presente un equilibrio conformacional definido entre dos estructuras.

Teniendo esto en cuenta, en nuestro grupo de investigación diseñamos como monómero capaz de detectar dicha función, la 4-etinilamida del ácido (*R*)- $\alpha$ -aril- $\alpha$ -metoxiacético (MPA).<sup>7</sup> Se sabe que las amidas de MPA presentan en disolución un equilibrio conformacional entre dos estructuras mayoritarias: *sp* y *ap* (Figura 6). En la conformación *sp*, el grupo carbonilo y el metoxilo se encuentran en disposición *sinperiplanar*, mientras que en la conformación *ap*, dichos grupos se encuentran en disposición *antiperiplanar* (Figura 6).

Si este equilibrio conformacional persiste una vez sintetizado el polímero, cabe esperar que éste adopte los dos sentidos de giro durante la síntesis, resultando un polímero "racémico" desde el punto de vista macroscópico. Este hecho se observa cuando se disuelve el polímero en diferentes disolventes, en los que se obtiene un espectro de DC nulo, indicativo de una idéntica población de hélices levógiros y dextrógiros en disolución (Figura 7d).<sup>7</sup>

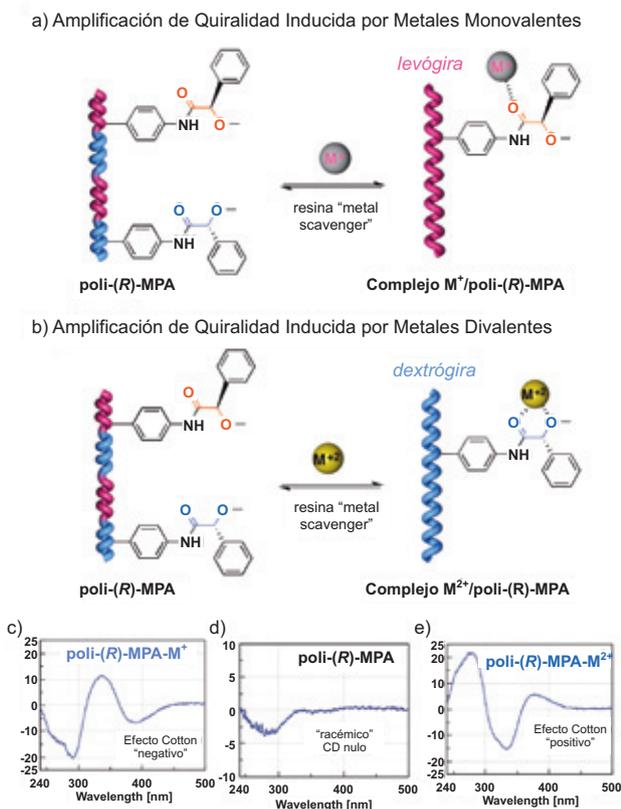


**Figura 6.** Polímero helicoidal dinámico con *pendants* de MPA quirales y hélice “racémica”.

La adición de una sal metálica de un ión monovalente (perclorato de litio, sodio o plata) a una disolución del polímero poli-(*R*)-MPA en cloroformo, da lugar a la aparición de un efecto Cotton negativo en la región vinílica (380 nm) del polifenilacetileno (Figura 7a, c). En el caso de adicionar la sal de un ión divalente (perclorato de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), el efecto observado es el opuesto, obteniéndose un efecto Cotton positivo en dicha región (Figura 7b, e). Este hecho indica que el polímero responde de un modo distinto a la valencia de un ión metálico: efecto Cotton negativo para iones monovalentes y positivo para iones divalentes, pudiendo por tanto ser usado

como sensor de valencia de iones metálicos. Obviamente, con el polímero enantiomérico [poli-(*S*)-MPA] se obtienen resultados opuestos.

Para poder discriminar entre las diferentes conformaciones responsables de los efectos Cotton positivos o negativos, se realizaron estudios de espectroscopía infrarroja (IR), analizándose los cambios en las bandas como consecuencia de la adición de los iones metálicos. De este modo se comprobó que en el caso de la adición de los iones monovalentes, la única banda que se desplaza en el espectro de IR es la correspondiente al grupo carbonilo, indicando que el metal se coordina exclusivamente a este grupo. En el caso de adicionar un ión metálico divalente, se observan desplazamientos en las bandas debidas a los grupos carbonilo y metoxilo, indicando que el ión metálico se coordina a estos dos grupos. Este hecho sugiere que cuando se adiciona un ión metálico divalente, éste fija la conformación *sp* del *pendant* mediante una doble coordinación al grupo carbonilo y al metoxilo del MPA. Dicha conformación es la responsable de que el polímero de (*R*)-MPA adopte una estructura helicoidal predominante con un efecto Cotton positivo en la región vinílica. En el caso de la adición de un ión metálico monovalente, la conformación fijada en el *pendant* es la *ap*, responsable de la generación mayoritaria de una hélice con efecto Cotton negativo en la región vinílica. Es importante indicar que a partir de la señal de dicroísmo circular no se conoce si el polímero adopta una hélice dextrógira o levógira. Para ello será necesario realizar una serie de estudios adicionales mediante otras técnicas.

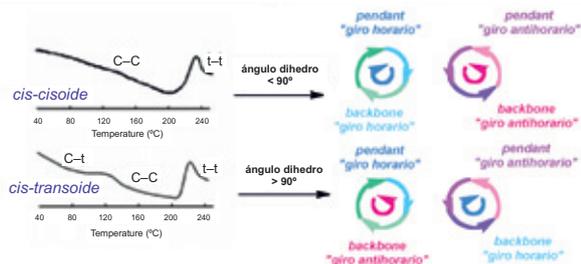


**Figura 7.** Amplificación de quiralidad de poli-(*R*)-MPA mediante metales (a) monovalentes y (b) divalentes. Espectros de DC de (c) complejo  $M^+$ /poli-(*R*)-MPA, (d) poli-(*R*)-MPA y (e) complejo  $M^{2+}$ /poli-(*R*)-MPA.

## Estructura secundaria en polifenilacetilenos

Para obtener la estructura secundaria de un polímero helicoidal de tipo polifenilacetileno es necesario recurrir a la combinación de una serie de técnicas como son: difracción de rayos X de un film orientado (“*X-ray diffraction*” o XRD),<sup>8</sup> microscopía de fuerza atómica (“*atomic force microscopy*” o AFM),<sup>9</sup> calorimetría diferencial de barrido (“*differential scanning calorimetry*” o DSC),<sup>10</sup> y cálculos teóricos de mecánica molecular (MM). Las distintas técnicas proporcionan informaciones complementarias que sirven para elucidar la estructura secundaria del polímero. Así, de los estudios de XRD se obtendrán datos correspondientes a la distancia entre los *pendants*, el paso de la hélice, etc.; de los estudios de DSC se puede determinar si el polímero adopta una estructura *cis-cisoid*e (ángulo del plano diedro entre dobles enlaces consecutivos  $< 90^\circ$ ) o *cis-transoid*e ( $> 90^\circ$ ), ya que cada una de estas estructuras del esqueleto polifenilacetilénico presenta un termograma característico (Figura 8).<sup>10</sup>

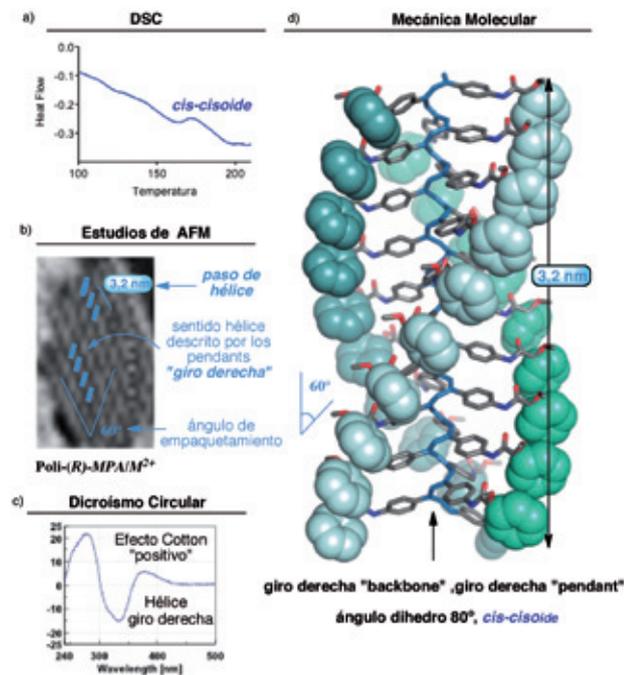
Los estudios de AFM de un cristal 2D (monocapa) del polímero permitirán refinar aún más la estructura, proporcionando datos estructurales (anchura de las cadenas del polímero, el paso de la hélice), e información acerca del sentido de giro.<sup>9</sup> Estos resultados se complementarán con estudios de mecánica molecular del tipo MMFF94 que nos permitirán generar un modelo 3D de la estructura secundaria del polímero en el que se incluirá su sentido de giro. Una vez obtenida dicha estructura, ésta se podrá correlacionar con el espectro de DC, asociando el signo del efecto Cotton con el sentido de giro de la hélice. A continuación se muestra un ejemplo de

DSC-Termogramas Polifenilacetilenos Hélices descritas por "pendant" y "backbone"<sup>1</sup>

**Figura 8.** Termogramas de estructuras *cis-cisoid* (*c-c*) y *cis-transoid* (*c-t*) de polifenilacetilenos, (*t-t*, *trans-transoid*).

combinación de técnicas para elucidar la estructura secundaria del complejo poli-(*R*)-MPA/Ba<sup>2+</sup>.<sup>7</sup>

De los estudios de DSC se deduce que el polímero adopta una configuración para los dobles enlaces conjugados de tipo *cis-cisoid* (Figura 9a). Estudios de AFM de una monocapa de polímero permiten elucidar el sentido de giro de los *pendants*, que en este caso es un giro de hélice dextrógiro (Figura 9b). Por ser una estructura *cis-cisoid* se sabe que el giro que determinan los *pendants* va a ser igual al giro interno de los dobles enlaces, y por lo tanto éstos giran hacia la derecha (Figura 9c). Además, de la imagen de AFM se obtiene el dato correspondiente al paso de la hélice, que es la distancia entre crestas, así como la anchura y el ángulo de empaquetamiento de las cadenas poliméricas en el cristal (Figura 9b). Los datos así obtenidos se comparan con los resultados de los cálculos de mecánica molecular, deduciéndose finalmente la estructura (Figura 9c). Así, en el caso del complejo de poli-(*R*)-MPA con metales divalentes podemos comprobar que se trata de una hélice dextrógiro tanto interna (*backbone*) como externa



**Figura 9.** Elucidación estructural de un polifenilacetileno (complejo poli-(*R*)-MPA/Ba<sup>2+</sup>) mediante estudios de (a) DSC, (b) AFM, (c) DC y (d) MM.

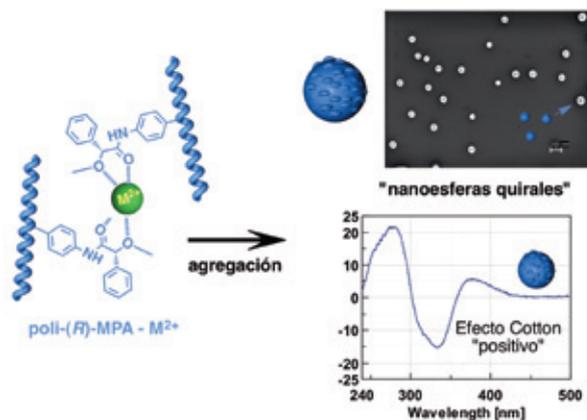
(*pendants*), con un ángulo diedro de los dobles enlaces conjugados de +80°. Presenta un paso de la hélice de 3,2 nm y un ángulo de empaquetamiento de 60° (Figura 9c). Además, podemos correlacionar el espectro de DC con el tipo de giro de la hélice, correspondiendo en este caso un efecto Cotton positivo para la región vinílica con un giro dextrógiro de los dobles enlaces conjugados (Figura 9d).

## Nanoestructuración de complejos metal-polímero helicoidal

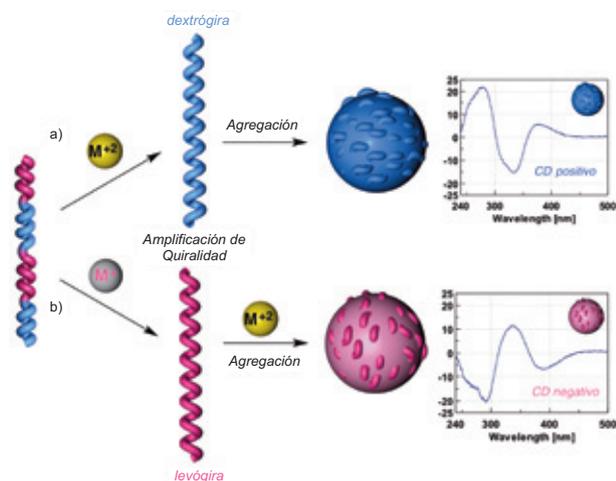
La formación de complejos metal-polímero helicoidal da lugar a la formación de nanoestructuras de tipo nanoesfera, donde el metal actúa como agente de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas. De los polímeros estudiados, el polímero derivado de MPA es el único que da lugar a este tipo de nanoestructuras cuando se enfrenta a iones metálicos divalentes.<sup>7</sup> Estudios realizados para estos HPMCs indican que el tamaño de las partículas se puede modificar variando el metal y la relación [polímero]/[metal]. De esta forma se pueden generar nanoesferas estables en disolución (> un mes) que van desde los 60 a los 200 nm. En el caso de partículas de tamaños superiores a los 200 nm, se encuentra que no son estables ya que dan lugar a fenómenos de agregación entre partículas que evolucionan a precipitados en la disolución.

El control del tamaño de las partículas se consigue en disolventes dadores de electrones, como el THF, donde el metal se encuentra parcialmente coordinado al disolvente lo que evita el colapso de la nanoestructura.<sup>7b</sup> En otros disolventes no dadores, como por ejemplo cloroformo, es difícil controlar el tamaño de las nanoesferas ya que el metal actúa de agente de entrecruzamiento de manera continua. Como consecuencia, se obtiene el precipitado final del complejo metal-polímero helicoidal. Para poder controlar el tamaño de las nanoesferas en estos disolventes es necesario adicionar un codisolvente dador que frene el crecimiento y posterior colapso de las mismas.

El carácter racémico desde el punto de vista macroscópico del polímero de MPA hace que cuando se adiciona el metal, éste juegue dos papeles muy importantes: 1) como agente de entrecruzamiento y 2) como inductor de la amplificación de quiralidad en el polímero, dado que tal y como vimos anteriormente, los metales divalentes fijan la conformación *sp* del



**Figura 10.** Nanoesferas "quirales" formadas por hélices que giran a la derecha generadas a partir del complejo poli-(*R*)-MPA/Ba<sup>2+</sup> (escala 200 nm).



**Figura 11.** Nanoesferas enantioméricas desde el punto de vista macroscópico a partir de un mismo polímero, formadas por (a) hélices que giran a la derecha inducidas con metal divalente, y (b) formadas por hélices que giran a la izquierda inducidas por la combinación de metales monovalentes y divalentes.

MPA e inducen un determinado sentido de giro de la hélice. Esto hace que a medida que se van generando las nanoesferas, éstas se van haciendo más “quirales” desde el punto de vista macroscópico ya que se encuentran formadas principalmente por hélices que giran en el mismo sentido.

Por otro lado, si en la disolución de partida se dispone de una mezcla de los dos polímeros de (*R*)-MPA y (*S*)-MPA, al adicionar el ión metálico divalente se generarán nanoesferas “racémicas”, ya que están constituidas por mezclas de hélices que giran a la derecha y a la izquierda interconectadas a través de iones metálicos.<sup>7b</sup>

Otro objetivo consistió en obtener nanoestructuras “enantioméricas” desde el punto de vista macroscópico, y usando el mismo polímero como material de partida, por ejemplo poli-(*R*)-MPA. Para ello, es necesario que el mismo polímero pueda adoptar selectivamente los dos sentidos de giro de la hélice. Anteriormente se mostró como se pueden construir nanoesferas formadas por hélices de poli-(*R*)-MPA dextrógiras mediante la adición de iones metálicos divalentes (Figura 11). Para poder generar nanoesferas “enantioméricas” a éstas, es decir formadas por hélices que giran a la izquierda sin cambiar el material polimérico de partida (poli-(*R*)-MPA), es necesario realizar una adición secuencial de iones monovalentes y divalentes (Figura 11). Así, los iones monovalentes pueden amplificar el sentido de giro levógiro en la hélice, sin dar lugar a la formación de nanoesferas ya que este metal no produce entrecruzamiento entre cadenas poliméricas (Figura 11).<sup>7b</sup> La subsiguiente adición de un metal divalente, da lugar a la formación de nanoesferas sin apenas variar el sentido de giro de la hélice. El metal divalente actúa fundamentalmente como agente de entrecruzamiento sin verse implicado en fenómenos de amplificación de quiralidad (Figura 11).

### Encapsulación en nanoesferas formadas por complejos metal-polímero helicoidal

La capacidad de encapsulación de estas nanoesferas se demostró en un primer lugar mediante el uso de nanopartí-

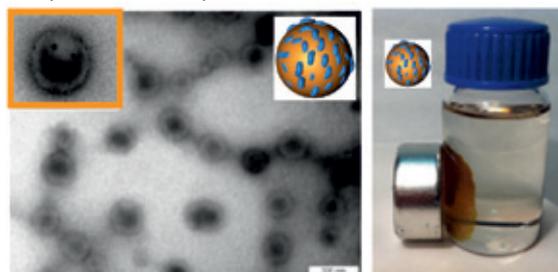
culas magnéticas de óxido de hierro (5 nm).<sup>7b</sup> Para ello se generaron partículas de Ba<sup>2+</sup>/poli-(*R*)-MPA de 200 nm en presencia de las partículas magnéticas, observándose mediante microscopía electrónica de transmisión que dichas partículas quedaban incorporadas dentro de la nanoesfera (Figura 12a). A su vez, cuando se colocó un imán al lado del vial donde se encontraban las nanoesferas que contenían en su interior las nanopartículas magnéticas, se pudo observar como todo el material polimérico se pegaba a la pared del vial más próxima al imán, confirmando que la materia polimérica incorporaba las nanopartículas magnéticas (Figura 12a). Estudios similares se hicieron para encapsular otro tipo de partículas fluorescentes como son los puntos cuánticos (QDs).<sup>7b</sup> Su encapsulación se siguió a través de microscopía confocal, con el objeto de observar la propiedad fluorescente de los puntos cuánticos (Figura 12b). El mismo análisis se realizó para estudiar la encapsulación de moléculas orgánicas fluorescentes (5,6-carboxi fluoresceína y rodamina-B) (Figura 12b).<sup>7b</sup>

### Conclusiones

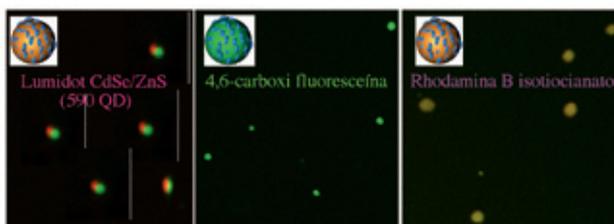
Los polímeros helicoidales dinámicos de tipo polifenilacetileno pueden dar lugar a fenómenos de inversión y amplificación de quiralidad como respuesta a la adición de iones metálicos debido a cambios conformacionales en los *pendants*.

La posibilidad de modificar el contenido helicoidal de un polifenilacetileno mediante la adición de iones metálicos, y la capacidad de estos últimos para actuar como agentes de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, hace que se puedan generar nanoestructuras a partir de los complejos formados. Se trata de nanoesferas cuya quiralidad y tamaño se puede modificar variando el tipo de metal y la relación [Metal]/[Polímero]. Estos sistemas presentan la capacidad de encapsular nanopartículas y moléculas orgánicas, resultados que indican que estos materiales podrán ser utilizados

a) Encapsulación de nanopartículas de óxido de hierro



b) Encapsulación de puntos cuánticos y moléculas fluorescentes



**Figura 12.** Encapsulación de (a) nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (imagen de TEM e imagen de un vial junto a un imán) y (b) sustancias fluorescentes (imágenes de microscopía confocal).

en el futuro en síntesis asimétrica, reconocimiento quiral, desarrollo de sensores, encapsulación y liberación controlada de sustancias, etc.

## Agradecimientos

F. Freire agradece la financiación recibida a través del Ministerio de Economía y Competitividad por el contrato Ramón y Cajal, así como la financiación del proyecto CTQ2012-31381.

## Bibliografía

- (a) C. I. Simionescu, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1980**, 67, 43. (b) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science*, **1995**, 268, 1860. (c) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 173. (d) P. E. Nielsen, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 624. (e) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4013. (f) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3893. (g) J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4039. (h) R. Nomura, H. Nakako, T. J. Masuda, *Mol. Catal. A*, **2002**, 190, 197. (i) M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polym. J.* **2003**, 35, 297. (j) I. Huc, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1, 17. (k) K. Maeda, E. Yashima, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 47. (l) D. B. Amabilino, J. L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 3161. (m) J. G. Rudick, V. Percec, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1083. (n) M. Fujiki, *Top. Curr. Chem.* **2008**, 284, 119. (o) E. Yashima, K. Maeda, Y. Furusho, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1166. (p) D. Pijper, B. L. Feringa, *Soft Matter*, **2008**, 41, 1349. (q) J. G. Rudick, V. Percec, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1641. (r) J. G. Rudick, V. Percec, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 1759. (s) V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7503. (t) E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6102. (u) B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6275. (v) F. Sanda, T. Masuda, *Synthetic Metals* **2009**, 159, 780. (w) H. Iida, E. Yashima, *Synthesis and Application of Helical Polymers with Macromolecular Helicity Memory*, In *Polymeric Chiral Catalyst Design and Chiral Polymer Synthesis*, Chap. 7 (Ed. Itsuno, S.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2011**, 201. (x) E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 33.
- (a) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 349. (b) Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1020. (c) E. Yashima, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 105. (d) C. Yamamoto, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 227. (e) E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 42. (f) M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, 101, 5461. (g) E. Gomar-Nadal, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2095. (h) C. Bo, J. Deng, L. Tong, Y. Wantai, *Macromolecules*, **2010**, 43, 9613. (i) K. Zhou, L. Tong, J. Deng, Y. Wantai, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 781. (j) K. Ariga, G. J. Richards, S. Ishihara, H. Izawa, J. P. Hill, *Sensors* **2010**, 10, 6796. (k) E. Yashima, *Polymer J.* **2010**, 42, 3. (l) R. P. Megens, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8514. (m) K. Tamura, T. Miyabe, H. Iida, E. Yashima, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 91. (n) G. M. Miyake, H. Iida, H. Y. Hu, Z. Tang, E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 5192. (o) Z. Tang, H. Iida, H. Y. Hu, E. Yashima, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 261.
- (a) C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1977**, 15, 2497. (b) C. I. Simionescu, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* **1979**, 17, 421. (c) C. I. Simionescu, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1980**, 18, 147. (d) A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, W. Feast, *J. Polym. Bull.* **1986**, 16, 311. (e) M. Tabata, W. Yang, K. Yokota, *Polym. J.* **1990**, 22, 1105. (f) Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12131.
- (a) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11596. (b) E. Yashima, T. Nimura, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9800. (c) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6345. (d) E. Yashima, Y. Maeda, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Chirality*, **1997**, 9, 593. (e) E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature*, **1999**, 399, 449. (f) M. A. Saito, K. Maeda, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4616. (g) H. Onouchi, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7441. (h) R. Nonokawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1278. (i) H. Goto, H. Q. Zhang, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2516. (j) H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Hayashi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, 37, 5495. (k) K. Maeda, K. Morino, Y. Okamoto, T. Sato, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4329.
- (a) K. Maeda, N. Kamiya, E. Yashima, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4000. (b) I. Otsuka, R. Sakai, T. Satoh, R. Kakuchi, H. Kaga, T. Kakuchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5855. (c) I. Otsuka, R. Sakai, R. Kakuchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2971. (d) T. Fukushima, K. Takachi, K. Tsuchihara, *Macromolecules* **2008**, 41, 6599. (e) E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8895.
- I. Louzao, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1430.
- (a) F. Freire, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11692. (b) F. Freire, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19374.
- (a) V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W. D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15257. (b) K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kuniaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8173. (c) V. Percec, M. Peterca, J. G. Rudick, E. Aqad, M. R. Imam, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9572.
- (a) J. Kumaki, S.-I. Sakurai, E. Yashima, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 737. (b) S.-I. Sakurai, K. Ohsawa, N. Nagai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7605.
- V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15257. (b) V. Percec, E. Aqad, M. Peterca, J. G. Rudick, L. Lemon, J. C. Ronda, B. B. De, P. A. Heiney, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16365. (c) A. Motoshige, Y. Mawatari, Y. Yoshida, C. Seki, H. Matsuyama, M. Tabata, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 3008. (d) L. Liu, T. Namikoshi, Y. Zang, T. Aoki, S. Hadano, Y. Abe, I. Wasuzu, T. Tsutsuba, M. Teraguchi, T. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 602.

## Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>

Joaquín Silvestre-Albero, Ana Silvestre-Albero, Mirian E. Casco, Francisco Rodríguez-Reinoso

**Resumen:** Las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de combustibles fósiles están provocando un calentamiento global en nuestro planeta. Estos problemas medioambientales están obligando a los diferentes gobiernos a buscar soluciones que permitan reducir esas emisiones y mitigar sus efectos adversos. Una de las soluciones más prometedoras consiste en la captura selectiva de CO<sub>2</sub> en efluentes industriales mediante el uso de materiales adsorbentes porosos (zeolitas, carbón activado y materiales híbridos MOFs) que combinen una elevada capacidad de adsorción y una adecuada selectividad a CO<sub>2</sub> frente al resto de gases del proceso industrial, además de una adecuada regeneración.

**Palabras clave:** Captura de CO<sub>2</sub>, carbón activado, MOFs, MOF@carbón, zeolitas.

**Abstract:** Large CO<sub>2</sub> emissions coming from the combustion of fossil fuels are responsible for the global warming in the Earth. These environmental concerns are forcing the different governments to find solutions to reduce CO<sub>2</sub> emissions and mitigate these adverse effects. One of the most promising solutions consists in the selective CO<sub>2</sub> capture on industrial streams using porous adsorbents (zeolites, activated carbons and MOFs) combining a high adsorption capacity and a proper selectivity to CO<sub>2</sub> versus other molecules from flue gas, together with a proper regeneration.

**Keywords:** Activated carbon, CO<sub>2</sub> capture, MOFs, MOF@carbon, zeolites.

### Panorama y tecnología actual

Uno de los grandes retos que afronta nuestra sociedad radica en mitigar las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> (gas de efecto invernadero) a la atmósfera. El CO<sub>2</sub> procede principalmente de la combustión de combustibles fósiles, carbón, petróleo y gas natural, y es el principal responsable del incremento de temperatura que está experimentando actualmente nuestro planeta.<sup>1</sup> Datos recientes demuestran que los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera sobrepasaron el umbral de los 400 ppm (valor máximo de la era industrial) en Mayo de 2013.<sup>2</sup> Este dato unido al previsible desarrollo industrial y bienestar social en países en vías de desarrollo obliga a tomar medidas urgentes para reducir estas crecientes emisiones y por ende mitigar el conocido calentamiento global del planeta.

Ante esta situación urge desarrollar nuevas tecnologías basadas en fuentes de energía económicas, sostenibles y respetuosas con el medio ambiente (ej. bio-refinería, tecnología del hidrógeno, etc.). No obstante y pese a su creciente interés, estas nuevas tecnologías aún requieren muchos años

para su investigación, desarrollo e implementación, hecho que obliga a buscar soluciones más rápidas e inmediatas para mitigar los efectos adversos de la combustión de los combustibles fósiles.

Dentro de las posibles soluciones, la captura selectiva de CO<sub>2</sub> en los gases de chimenea en centrales termoeléctricas basadas en combustibles fósiles (ej. central termoeléctrica de carbón), se plantea como solución inmediata y rápida para reducir las grandes emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera. Según la normativa actual del departamento de energía de los EEUU, los nuevos sistemas de captura de CO<sub>2</sub> instalados en centrales termoeléctricas deben eliminar más del 90% del CO<sub>2</sub> producido sin incrementar el coste de la electricidad en más de un 35%.<sup>3</sup> Si por ejemplo se aplican en procesos de post-combustión, estos sistemas de captura deben eliminar de forma selectiva el CO<sub>2</sub> que se encuentra en bajas concentraciones (15-16%), sin verse afectados por el resto de gases presentes en el efluente industrial, entre los cuales se encuentran el N<sub>2</sub> (73-77%), H<sub>2</sub>O (5-7%), O<sub>2</sub> (3-4%), SO<sub>2</sub> (800 ppm), NO<sub>x</sub> (100 ppm), etc.

La tecnología actual para la captura selectiva de CO<sub>2</sub> está basada en el uso de sistemas de burbujeo mediante adsorbentes acuosos basados en aminas (ej. monoetanolamina-MEA).<sup>4</sup> En estos sistemas la absorción selectiva de CO<sub>2</sub> se debe a procesos ácido-base entre la molécula de CO<sub>2</sub>, con carácter ácido, y las aminas, con carácter básico. A pesar de los excelentes resultados que presenta esta tecnología en términos de selectividad hacia CO<sub>2</sub>, su uso lleva asociada una elevada penalización en el coste de la electricidad producida en torno al 30%. Esos costes de producción están asociados a la difícil regeneración del sistema tras alcanzar la saturación, ya que se necesita incrementar la temperatura para romper los enlaces C-N formados tras el proceso de absorción. Otros problemas adicionales son la baja estabilidad térmica de las disoluciones de aminas (la descomposición de la amina da lugar a una menor eficiencia con el tiempo) y el efecto corrosivo de estas soluciones sobre los recipientes utilizados. Estas limitaciones de la absorción han llevado en los últimos años a la búsqueda de tecnologías alternativas más eficientes y más tolerantes



F. Rodríguez-Reinoso

J. Silvestre-Albero

A. Silvestre-Albero

M. E. Casco

Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales

Universidad de Alicante

Ctra. San Vicente-Alicante s/n

E-03080 Alicante (España)

C-e: [joaquin.silvestre@ua.es](mailto:joaquin.silvestre@ua.es)

Recibido: 19/12/2013. Aceptado: 12/02/2014.

con el medio ambiente (ej. materiales nanoporosos para la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub>).

A nivel industrial la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> puede aplicarse en diferentes etapas. Puede aplicarse en las etapas finales (etapa de post-combustión), donde el CO<sub>2</sub> debe separarse del resto de gases de combustión, principalmente N<sub>2</sub> procedente del aire. También puede aplicarse en las etapas de pre-combustión, justo después de la gasificación del carbón y antes de su combustión, donde el CO<sub>2</sub> debe separarse, a una cierta presión, de otros gases como H<sub>2</sub>. En este punto cabe mencionar que la separación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> es más sencilla que la separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Una vez eliminado el CO<sub>2</sub> en el primer caso, el H<sub>2</sub> puede ser utilizado como combustible para generar electricidad en pilas de combustible con H<sub>2</sub>O como único subproducto.

Otra alternativa para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> es el uso de la tecnología de combustión “oxy-fuel”. Esta tecnología consiste en realizar la combustión del combustible fósil (carbón o gas natural) en presencia de oxígeno puro (previa separación de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> del aire) parcialmente diluido con CO<sub>2</sub>. De esta manera los productos de la combustión serán CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que son fácilmente separables con la tecnología actual. Lógicamente, cualquiera de los tres escenarios es factible, aunque a la hora de desarrollar una tecnología útil hay que tener presente la diferente temperatura, presión y composición del gas a tratar.

## Almacenamiento del CO<sub>2</sub>

A pesar de que el objetivo del presente trabajo es evaluar las diferentes opciones, en fase de investigación, para la captura selectiva de CO<sub>2</sub>, en el presente apartado se mencionará brevemente alguna de las posibilidades que se contemplan a día de hoy para el almacenamiento del CO<sub>2</sub> tras el proceso de captura. Dadas las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que se prevé capturar a nivel industrial y la imposibilidad de su utilización por parte del sector industrial actual, una de las posibilidades que se plantea actualmente para el almacenamiento del CO<sub>2</sub> consiste en su inyección a presión en depósitos subterráneos (secuestro geológico) y/o su almacenamiento en el fondo oceánico. Entre las diferentes posibilidades para el almacenamiento a largo plazo se encuentran los antiguos pozos de gas y petróleo, formaciones salinas, minas de carbón, etc.<sup>5</sup> En la actualidad se están desarrollando numerosos proyectos de demostración en diferentes países del mundo (ej. proyecto Erdos en Mongolia con 3,6 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> inyectadas por año).

Otra tecnología para el almacenamiento del CO<sub>2</sub> consiste en su inyección en las profundidades marinas (aprox. 1000-3000 m de profundidad), donde el CO<sub>2</sub> quedaría almacenado como CO<sub>2</sub> líquido (hasta un billón de toneladas de CO<sub>2</sub> pueden almacenarse en el fondo marino).<sup>6</sup> También puede almacenarse el CO<sub>2</sub> en el fondo de los océanos en forma de hidratos de gas (también llamados clatratos) en estado sólido, formando estructuras estables tipo hielo entre las moléculas de H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> bajo condiciones de elevada presión y baja temperatura.<sup>7</sup> De hecho, se están realizando estudios de inyección y secuestro de CO<sub>2</sub> en formaciones marinas naturales de clatratos de metano, y se ha podido observar que el desplazamiento de la molécula de CH<sub>4</sub> por la molécula de CO<sub>2</sub> está favorecido termodinámicamente. Esto adquiere una

gran relevancia si se tienen en cuenta las menores emisiones de CO<sub>2</sub> cuando se utiliza CH<sub>4</sub> como combustible, la escasez de combustibles fósiles y, sobre todo, que en el fondo de los océanos se encuentran las mayores reservas de metano del planeta, en forma de clatratos.

## Tecnologías basadas en el fenómeno de adsorción

Como ha sido comentado anteriormente, la tecnología actual para la captura de CO<sub>2</sub> está basada en el uso de soluciones acuosas de carácter básico (aminas) con el consiguiente hándicap en términos de regeneración del medio utilizado. Estas limitaciones económicas y medio ambientales han llevado al desarrollo de nuevas tecnologías, entre las que cabe destacar la captura de CO<sub>2</sub> mediante sólidos nanoporosos. Esta tecnología consiste en el desarrollo de sólidos inorgánicos y/o orgánicos con un entramado interno de canales con dimensiones bien definidas (microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm)), de tal manera que la presencia de interacciones específicas entre la molécula a adsorber y la superficie del sólido (principalmente interacciones tipo van der Waals) favorezca la concentración de la molécula a separar en la superficie del sólido, fenómeno que se conoce como adsorción. Un material adsorbente adecuado debe combinar una elevada capacidad de adsorción, una elevada selectividad hacia la molécula a eliminar y una fácil regeneración. Sin embargo, la naturaleza de esas interacciones y su magnitud deben ser diseñadas mediante el control de las dimensiones de las cavidades y la química superficial del material de tal forma que no sean, ni demasiado fuertes, cosa que dificultaría la regeneración del material, ni demasiado débiles, cosa que impediría una buena selectividad y/o una alta capacidad. Paralelamente, el material debe presentar una adecuada estabilidad térmica en las condiciones del proceso de adsorción (presión y temperatura), de tal manera que las propiedades adsorbentes no se vean alteradas. Por último, es necesario que el material presente una elevada densidad que permita alcanzar una buena capacidad de captura con el mínimo volumen de lecho.

Entre los diferentes materiales adsorbentes aquellos que mejor se ajustan a los requerimientos anteriormente citados son las zeolitas, los materiales de carbón y, los recientemente desarrollados materiales híbridos metal-orgánicos MOFs (Figura 1).

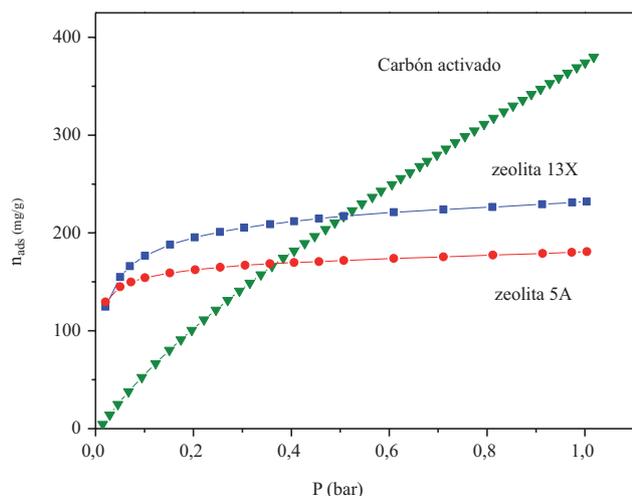
Las zeolitas son aluminosilicatos porosos, cristalinos, y se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química, factores que, a priori, hacen de estos materiales excelentes candidatos para su uso como adsorbente en la captura de CO<sub>2</sub>.<sup>8,9</sup> En comparación con los procesos de adsorción basados en soluciones acuosas de aminas, las zeolitas aplicadas en prototipos a pequeña escala muestran una mayor



**Figura 1.** Estructura de una zeolita (izquierda), un carbón activado (centro) y un material híbrido metal-orgánico-MOF (derecha).

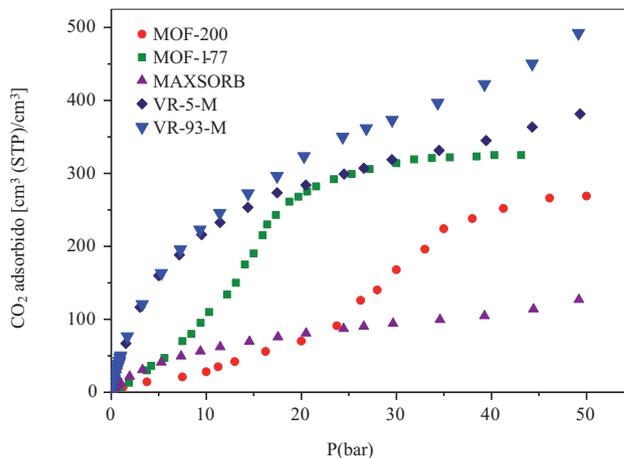
rapidez en la adsorción de  $\text{CO}_2$  y una menor penalización energética en el proceso. A pesar de las ventajas mencionadas, en general las zeolitas se saturan rápidamente con humedad procedente del efluente industrial debido a su carácter hidrófilo, con la consiguiente pérdida en la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  con el tiempo. Otro inconveniente de las zeolitas está relacionado con su química superficial. La presencia de fuertes interacciones específicas con el momento cuadrupolar de la molécula de  $\text{CO}_2$  (elevada entalpía de adsorción de  $\text{CO}_2$ ) da lugar a una fuerte adsorción y, consecuentemente, a una elevada temperatura de desorción (aprox.  $120\text{ }^\circ\text{C}$ - $150\text{ }^\circ\text{C}$ ), dificultando la regeneración del material.<sup>10</sup> Estas limitaciones obligan a diseñar nuevas zeolitas donde se combine un mayor control de las propiedades químicas de la superficie, con la elevada robustez, bajo coste y presencia de una estructura bien desarrollada, típica de las zeolitas convencionales.

Otro material con elevado interés para la captura de  $\text{CO}_2$  es el carbón activado. Estos materiales están constituidos por micro-dominios de grafito desorganizados formando un entramado de canales y/o poros de dimensiones variables. Los materiales de carbón activado se preparan principalmente por tratamientos de pirólisis de precursores de carbón (ej. materiales lignocelulósicos, resinas, etc.), seguido de un tratamiento de activación física y/o química hasta alcanzar la porosidad deseada.<sup>11</sup> A diferencia de las zeolitas, los materiales de carbón activado presentan una entalpía de adsorción de  $\text{CO}_2$  bastante más baja y, por lo tanto, presentan una menor capacidad de adsorción a bajas presiones relativas (ver Figura 2).



**Figura 2.** Capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  ( $\text{mg/g}$ ) a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de zeolitas 5A, 13X y un carbón activado preparado a partir de residuos de petróleo.<sup>12</sup>

Sin embargo, la mayor porosidad y superficie específica de los materiales de carbón activado frente a las zeolitas hace que estos materiales sean mucho más atractivos para procesos de adsorción de  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica y a elevadas presiones (ej. en procesos de pre-combustión donde las presiones de trabajo son elevadas). A diferencia de otros materiales porosos, el carbón activado permite modelar sus propiedades adsorbentes, tanto en términos de capacidad como en términos de selectividad, mediante una adecuada selección del precursor de carbono y la ruta de síntesis.<sup>12-14</sup>



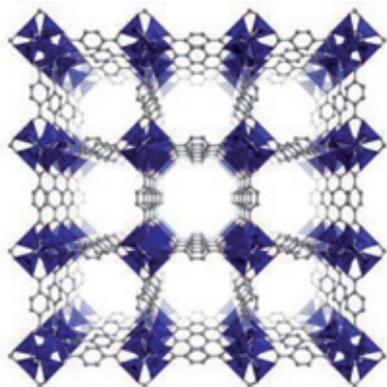
**Figura 3.** Capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  en base volumétrica ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ) para diferentes carbonos activados (VR-5-M, VR-93-M y MAXSORB) y diferentes materiales MOFs (MOF-177 y MOF-200).<sup>13,15,16</sup>

En este sentido, el uso de brea de petróleo como precursor de carbono y un tratamiento de activación química con KOH ha permitido diseñar tamices moleculares de carbón con una elevada superficie aparente ( $S_{\text{BET}} \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ ) y un entramado de poros de dimensiones cercanas al diámetro cinético de las moléculas a separar ( $\sim 0,3\text{-}0,6\text{ nm}$ ).<sup>12,13</sup> Estos materiales de carbón activado presentan valores de adsorción de  $\text{CO}_2$  superiores a los descritos en la literatura para los mejores materiales MOFs. Como se puede apreciar en la Figura 3, este excelente comportamiento se mantiene tanto a presión atmosférica (1 bar) como a elevada presión (50 bar), sobre todo cuando se compara la capacidad de adsorción en base volumétrica, es decir, volumen adsorbido de  $\text{CO}_2$ /volumen que ocupa el adsorbente.

Otra posibilidad para incrementar la eficiencia de los materiales de carbón activado en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  consiste en diseñar la química de la superficie del carbón de tal forma que se establezcan interacciones específicas entre la superficie del mismo y la molécula de  $\text{CO}_2$  que permitan incrementar su selectividad.<sup>17-20</sup> Dado el carácter ligeramente ácido de la molécula de  $\text{CO}_2$ , la presencia de grupos funcionales nitrogenados en la superficie del carbón de carácter ligeramente básico (ej. grupos amina) ha permitido incrementar la eficiencia de estos materiales de carbón en la captura de  $\text{CO}_2$ . Esos grupos funcionales pueden, o bien estar originalmente presentes en el precursor de carbono (ej. polipirrol)<sup>17,18</sup> o bien pueden ser incorporados a posteriori mediante un tratamiento térmico del material de carbón a elevada temperatura en presencia de un gas rico en nitrógeno (ej. amoníaco)<sup>19,20</sup>

Una última ventaja de los materiales de carbón frente a materiales como zeolitas es su naturaleza hidrófoba, lo cual permite su utilización en presencia de humedad sin que haya pérdidas importantes de eficiencia debido a la presencia de vapor de agua en el efluente industrial. Estas ventajas unidas al menor calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre superficies de carbón (facilitando la desorción del  $\text{CO}_2$ , y en consecuencia, la regeneración del material) hacen del carbón activado uno de los mejores candidatos, si no el mejor, para su aplicación a nivel industrial en procesos de separación y captura de  $\text{CO}_2$ .

Los materiales híbridos metal-orgánicos, conocidos como MOFs, son una nueva clase de sólidos cristalinos porosos constituidos por clústers metálicos unidos entre sí mediante moléculas orgánicas (ligantes orgánicos) que actúan como puentes de unión, dando lugar a estructuras uni-, bi- o tridimensionales.

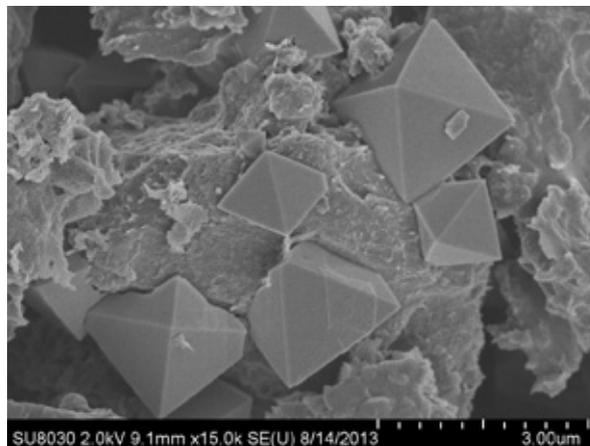


**Figura 4.** Estructura cristalina del MOF-5 cuya composición es Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>. Los tetraedros de color azul representan los nodos metálicos de Zn<sub>4</sub>O mientras que las uniones de color grisáceo son los puentes orgánicos de BDC: 1,4-benzenodicarboxilato.

Desde un punto de vista de aplicación en procesos de adsorción/captura de gases, los materiales MOF presentan grandes ventajas como son una elevada superficie específica (en ocasiones superior a 6000 m<sup>2</sup>/g)<sup>4</sup> y la posibilidad de modular las dimensiones y la forma de los canales, así como la química superficial del material mediante una adecuada elección del clúster metálico y los agentes orgánicos de unión.<sup>21,22</sup> Uno de los MOFs más estudiados en la literatura es el MOF-5 cuya estructura se muestra en la Figura 4. Este MOF está constituido por estructuras tetraédricas de [Zn<sub>4</sub>O]<sup>6+</sup> enlazadas entre sí mediante ligandos orgánicos bidentados de 1,4-benzenodicarboxilato, dando lugar a una estructura cristalina cúbica tridimensional. Una ventaja adicional de los materiales MOFs para su aplicación en procesos de captura de CO<sub>2</sub> es la posibilidad de incrementar las interacciones específicas entre la molécula de CO<sub>2</sub> y la superficie del material mediante: i) procesos de funcionalización post-síntesis de los puentes orgánicos con grupos polares o básicos<sup>23</sup> y ii) preparación de materiales MOFs con centros metálicos expuestos en superficie capaces de interactuar de forma directa con las moléculas de CO<sub>2</sub> (ej. M<sub>2</sub>(dobdc); M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn).<sup>24,25</sup> Como cabría esperar, la naturaleza de la especie metálica juega un papel fundamental no solamente a la hora de definir el comportamiento de adsorción (capacidad y selectividad), sino también en la estabilidad del material final y en su regeneración. A pesar de las excelentes propiedades descritas anteriormente, y a diferencia de las zeolitas y los materiales de carbón activado, muchos materiales MOFs presentan importantes deficiencias, principalmente relacionadas con la baja estabilidad térmica y química (ej. hidrólisis del enlace Zn-O en el MOF-5 en presencia de humedad).<sup>26</sup> Estas limitaciones son determinantes para procesos como la captura de CO<sub>2</sub> en etapas de post-combustión donde la presencia de humedad es importante (5-7%). Otra limitación de los

materiales MOFs viene determinada por la baja estabilidad mecánica de estos materiales frente a etapas de conformado bajo presión necesarias para sintetizar pellets y/o monolitos.<sup>27</sup> Estos estudios demuestran que los materiales MOFs pueden perder hasta un 50% de su capacidad de adsorción tras una etapa de conformado mediante aplicación de presión de forma manual. Una última limitación importante de los materiales MOF hace referencia a su baja conductividad térmica. Este parámetro es determinante a la hora de determinar la eficiencia térmica del lecho adsorbente, así como su comportamiento en procesos de adsorción por vaivén de temperatura (TSA).

En general se puede concluir que los materiales más prometedores para su utilización en la captura selectiva de CO<sub>2</sub> en procesos industriales de pre- o post-combustión son los materiales de carbón activado y los materiales MOFs, aunque en ambos casos es necesario desarrollar nuevas estructuras que mitiguen las deficiencias anteriormente citadas para cada uno de esos materiales individuales. En este sentido, cabe mencionar que en los últimos meses se han desarrollado nuevos trabajos de investigación destinados a preparar materiales híbridos MOF@carbón, como el que se muestra en la Figura 5, donde se pretende establecer una sinergia entre ambos componentes que permita mitigar las deficiencias de cada uno de ellos por separado.



**Figura 5.** Crecimiento de cristales de MOF UiO-66 (Zr) sobre la superficie de un carbón activado.

En estos materiales híbridos las cavidades y/o poros del carbón activado actúan como microreactores para el crecimiento de los cristales de MOF como se aprecia en la Figura 5. Estos materiales híbridos combinan las excelentes propiedades de adsorción de cada uno de los componentes individuales por separado (MOF y carbón), con la mayor resistencia a la humedad, la mayor resistencia mecánica y química y la mayor densidad de la matriz carbonosa. A pesar de las expectativas generadas para estos materiales híbridos, aún existen puntos débiles a resolver como la baja conductividad térmica de los materiales MOFs y los materiales de carbón activado.

## Conclusiones

Unas de las tecnologías más prometedoras para mitigar las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera consiste en la cap-

tura selectiva de CO<sub>2</sub> en efluentes industriales de pre- o post-combustión mediante el uso de materiales adsorbentes. Entre los materiales más prometedores para este fin se encuentran las zeolitas, los carbones activados y los materiales híbridos MOFs. Estos materiales se caracterizan por poseer una estructura porosa bien definida y desarrollada, la cual les confiere un excelente comportamiento en términos de capacidad de adsorción y selectividad a CO<sub>2</sub>. A pesar de estas excelentes propiedades, cada uno de los materiales presenta limitaciones importantes que dificultan su aplicación en un proceso real. Estas limitaciones comprenden desde el carácter hidrófilo de las zeolitas, hecho que impide su adecuado rendimiento en presencia de humedad; la baja conductividad térmica del carbón activado, hecho que impide una adecuada disipación del calor generado durante el proceso de adsorción; la baja estabilidad térmica, química, hidrotermal y mecánica de los materiales MOFs, hecho que impide su conformado en forma pellets y su uso a nivel industrial en presencia de humedad y temperatura, etc. En este punto empiezan a adquirir importancia los materiales híbridos (ej. MOF@carbón) donde el establecimiento de sinergias entre cada uno de los componentes del material compuesto permite preservar las propiedades de los componentes individuales y, a la vez, mitigar las deficiencias anteriormente descritas para cada uno de ellos.

## Bibliografía

1. R. Quadrelli, S. Peterson, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5938.
2. *Earth System Research Laboratory*: <http://1.usa.gov/LV2cFy>, visitada el 12/02/2014.
3. R. K. Pachauri, A. Reisinger, *IPCC Fourth Assessment Report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, **2007**.
4. G. T. Rochelle, *Science* **2009**, *325*, 1652.
5. S. M. Benson, T. Surles, *Proc. IEEE* **2006**, *94*, 1795.
6. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, *Special Report on Carbon Dioxide Capture & Storage*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, **2006**.
7. S. M. Klara, R. D. Srivastava, *Environ. Prog.* **2002**, *21*, 247.
8. S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida, *Microp. Mesop. Mater.* **2007**, *98*, 62.
9. A. Ghoufi, L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vicent, P. L. Llewellyn, G. Maurin, *Microp. Mesop. Mater.* **2009**, *119*, 117.
10. N. Konduru, P. Linder, N. M. Assaf-Anid, *Aiche J.* **2007**, *53*, 3137.
11. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*; Elsevier: Oxford, **2006**.
12. A. Wahby, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 974.
13. J. Silvestre-Albero, A. Wahby, A. Sepúlveda-Escribano, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6840.
14. M. E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **2014**, *67*, 230.
15. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424.
16. A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
17. T. C. Drage, A. Arenillas, K. M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C. E. Snape, *Fuel* **2007**, *86*, 22.
18. J. A. Thote, K. S. Iyer, R. Chatti, N. K. Labhsetwar, R. B. Biniwale, S. S. Rayalu, *Carbon* **2010**, *48*, 396.
19. A. Arenillas, F. Rubiera, J. B. Parra, C. O. Ania, J. J. Pis, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 619.
20. C. Pevida, M. G. Plaza, B. Arias, J. Hermoso, F. Rubiera, J. J. Pis, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7165.
21. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. -I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
22. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
23. K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498.
24. A. Vimont, J. -M. Goupil, J. -C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218.
25. W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268.
26. J. J. Low, A. I. Benin, P. Jacubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834.
27. Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887.

# El mundo visto a los (casi) ochenta años

José Elguero

**Resumen:** En este artículo se plantean tres problemas relacionados con la filosofía de la química que, a lo largo de su extensa carrera, han sido motivo de reflexión por parte del autor.

**Palabras clave:** Número de moléculas, quiralidad en cuatro dimensiones, isotómero, interacción no-covalente.

**Abstract:** This paper deals with different aspects in philosophy of chemistry that have concerned the author for many years.

**Keywords:** Number of molecules, 4-dimension chirality, isotopomer, non-covalent interaction.

## Introducción

Sirvan estas imágenes (Figura 1) de uno de sus libros y de su casa en Cercedilla como muestra de la profunda admiración al maestro de todos los científicos españoles (fallecido en Madrid dos meses antes de que naciera el que esto escribe) y como agradecimiento a Bernardo Herradón por su dedicación a *Anales de Química*. Cada uno hemos luchado por *Anales de Química* a nuestra manera, yo publicando 66 artículos, el primero en 1967. Me gustaría que esta no fuese mi última contribución. Quisiera dejar constancia de tres temas que llevan muchos años preocupándome pero que soy (y seré) incapaz de resolver.

## ¿Es el número de moléculas orgánicas infinito o simplemente gigantesco?

La distinción entre un número muy grande e infinito puede ser irrelevante desde un punto de vista práctico pero, como es sabido, en matemáticas es fundamental. Los matemáticos se han divertido en crear nombres para números muy grandes (gúgol, gúgolplex, gúgolduplex,...) sin confundirlos nunca con el infinito.

Todos los químicos saben que la “explosión combinatoria” hace que el número de moléculas posibles alcance valores gigantescos, por ejemplo, el hidrocarburo  $C_{167}H_{336}$  tiene más isómeros que átomos el universo.<sup>1</sup>

Para un químico este problema puede plantearse así: dado que es conocido que el único enlace que puede repetirse



Figura 1. “Recuerdos” de Santiago Ramón y Cajal.

muchas veces sin perder estabilidad es el carbono-carbono,<sup>2</sup> la pregunta sería ¿cambia la energía de disociación de enlace (en sus siglas inglesas, BDE, ruptura homolítica en dos radicales, por ejemplo  $H_3C-CH_3 \rightarrow 2 CH_3$ ) cuando aumenta el número de átomos de carbono?

Imaginemos el etano ( $BDE = 377,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>3</sup> y hagámoslo crecer simultáneamente por sus dos extremidades (butano, hexano, octano, decano, ...). ¿Cambia la BDE del enlace central? No se puede contestar esa pregunta mediante cálculos teóricos porque, si cambia, deben ser cambios extremadamente pequeños.<sup>4</sup>

La respuesta puede ser: no cambia, crece, disminuye. No cambia, puede ser excluida, ya que ninguna propiedad de dos hidrocarburos diferentes (etano, butano) puede ser idéntica. Crecer debería llevar a un valor enorme, lo que no tiene sentido.<sup>5</sup> Disminuir llevaría a cero, con lo cual la respuesta sería que no puede haber un número infinito de moléculas.

Desafortunadamente hay que tener en cuenta las variaciones asintóticas que, en ambos casos, llevan a un valor mayor y menor, pero finito. Si esto es así, entonces la respuesta es que puede haber un número infinito de moléculas. Esta es la opinión de Roald Hoffmann y de Alexandru T. Balaban.<sup>6</sup> El primero está escribiendo un artículo donde dice “*Through accumulation of small interactions, one could create an effective qualitative difference in the rate of cleavage of a C-C bond*”.<sup>7</sup> Balaban es uno de los químico-matemáticos más conocidos y un gran especialista en problemas de enumeración de isómeros basados en teoría de grafos.<sup>8</sup> Ha creado un índice topológico  $J$  para describir hidrocarburos que tiene un



J. Elguero

Instituto de Química Médica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Juan de la Cuerva 3  
28006 Madrid.  
C-e: [iqmbel7@iqm.csic.es](mailto:iqmbel7@iqm.csic.es)

Recibido: 24/02/2014. Aceptado: 28/02/2014.



Figura 2. David Hilbert (1862-1943).

comportamiento asintótico de tal manera que cuando  $n \rightarrow \infty$  en  $C_nH_{2n+2}$ ,  $J \rightarrow 2\pi$ .<sup>9,10</sup>

Conclusión: un número infinito de moléculas es compatible con una variación asintótica de la BDE pero yo creo que no puede existir una molécula de tamaño infinito ni un número infinito de universos. El infinito es un concepto matemático exterior a la realidad. Como escribía David Hilbert (Figura 2) en 1926: “*El infinito no se encuentra nunca en la realidad, cualesquiera que sean las experiencias, observaciones y conocimientos a los que apelamos*”.<sup>11</sup>

### El problema de la quiralidad en cuatro dimensiones

Es bien sabida la importancia que ha tenido en física el estudiar un problema en un espacio de superior dimensionalidad:<sup>1</sup> relatividad general (espacio de Minkowski), teoría de Kaluza-Klein, teorías de cuerdas, etc.<sup>2</sup> Salvo el trabajo del químico cuántico sudafricano, Jan C. A. Boeyens,<sup>3</sup> no he encontrado visiones de la química cuádrimensional (en el sentido  $3 + 1$  o  $4d$ ). A mí me ha sido de mucha ayuda, para imaginar la cuarta dimensión, el libro de Edwin A. Abbott,

*Flatland* (1884) y, en particular su ejemplo de una esfera atravesando el mundo bidimensional de *Flatland* (Figura 3).

La imagen (Figura 4) de las dos manos y su quiralidad se ha convertido en un icono de la química.

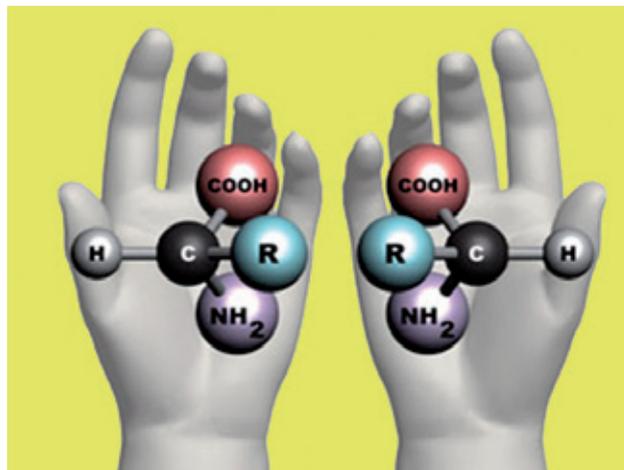


Figura 4. Los dos enantiómeros de los amino ácidos y las manos, como imágenes especulares.

La hibridación  $sp^3$ , un átomo de carbono con los cuatro sustituyentes diferentes (F, Cl, B, I, por ejemplo), un tetraedro, los espejos,<sup>1</sup> la simetría, etc. forman parte de nuestro saber (y, si hemos hecho bien las cosas, del de todos, sea cual sea su profesión), pero, ¿cuál es su equivalencia en un espacio de cuatro dimensiones?

El primer paso es sencillo: al tetraedro de nuestro mundo le corresponde el pentácoron (también llamado pentatopo ó 5-celdas) que tiene 5 vértices (Figura 5). En un mundo  $3 + 1$  (3 dimensiones espaciales + 1 temporal) corresponde simplemente al mecanismo de enantiomerización (no importa que la barrera sea muy elevada)<sup>2</sup> y, por lo tanto, ocurre espontáneamente (como se deshacen los nudos).<sup>12</sup> Mucho más interesante es saber lo que ocurre en un mundo  $4d$  de cuatro dimensiones espacio-temporales: ¿cuál es su imagen especular? ¿cómo se produce su interconversión? ¿disminu-

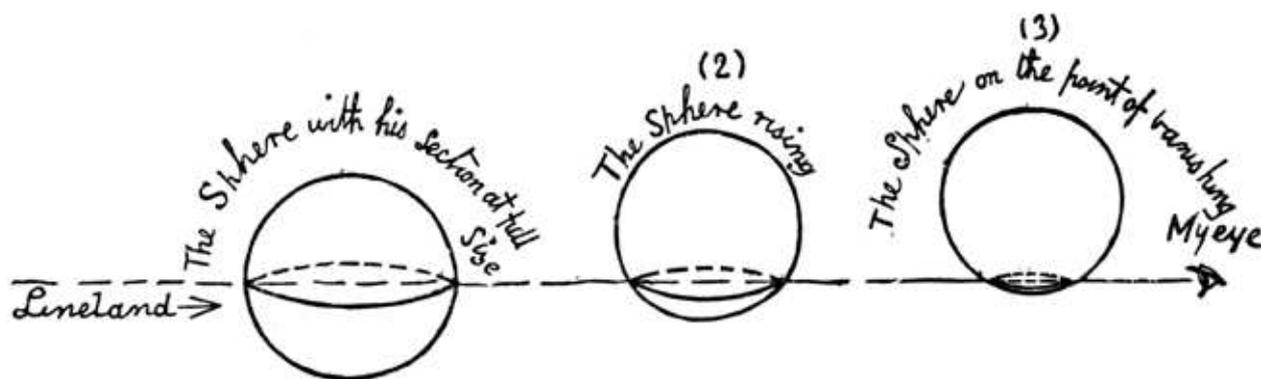
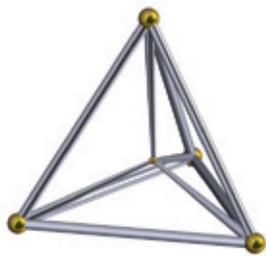


Figura 3. “Ustedes me llaman *Círculo*; en realidad no soy un *Círculo*, sino un número infinito de círculos, cuyo tamaño varía del Punto a la *Circunferencia*...”, de *Flatland* (E. A. Abbott, 1884). Fuente: Wikipedia (<http://bit.ly/OfuQTn>).



**Figura 5.** Una imagen bidimensional de una proyección tridimensional del pentácoron.

ye la barrera de enantiomerización? ... ¿hay espejos de tres dimensiones en el universo 4d? ...

Tantas cuestiones sin respuesta, quizás por ser demasiado sencillas para interesar a un matemático.<sup>1</sup>

### El canto molecular

Las biomoléculas (ADN, ARN, proteínas, fármacos intercalantes y de otras clases) interaccionan en todas las combinaciones posibles dando lugar a mínimos locales en una muy compleja hypersuperficie de potencial. La interacción se traduce por un cambio de propiedades de una de ellas o, más frecuente, de las dos. Por ejemplo, una proteína cumple una cierta función. Llega un fármaco al sitio activo, la proteína cambia de forma y su función se ve alterada. Así funciona la vida.

Las interacciones son, en general, no covalentes, aunque de algunos fármacos se dice que producen un efecto irreversible porque se unen covalentemente al receptor (proteína). Las interacciones no covalentes son las usuales. El desplazamiento de moléculas de agua del sitio activo juega un papel muy importante. También conviene recordar que los factores entrópicos son, muy a menudo, decisivos.

La pregunta que me hecho muchas veces es ¿puede haber un mecanismo alternativo o, al menos, complementario? ¿O quizás, previo?

¿Es posible que antes de establecerse las interacciones no covalentes, la energía vibracional del fármaco afecte al receptor? ¿O bien, después de establecerse la asociación fármaco-receptor? Dos osciladores cuánticos no son independientes a ninguna distancia. Luego no es necesario ninguna interacción, debe bastar la proximidad. Imaginemos que las dos moléculas están asociadas por enlaces de hidrógeno ¿que pasa en un dímero de agua cuando se excita selectivamente una de las vibraciones?

Ulises Acuña me hizo saber que estas ideas no eran originales (aunque puedo asegurar que sí independientes). Luca Turin, un biofísico italiano nacido en 1953, ha propuesto una teoría del sentido del olfato que está basada en interacciones vibracionales más transferencia electrónica, lo cual le llevó a predecir que los isótopos de una molécula, el más importante el que resulta de un intercambio H/D, deben poder distinguirse por el olfato a pesar de tener la misma forma. Esto pareció funcionar entre  $C_6H_5CHO$  y  $C_6H_5CDO$ , pero no entre  $C_6H_5COCH_3$  y  $C_6H_5COCD_3$ . El tema, fácil de seguir en la red, ha dado lugar a muchas publicaciones.<sup>1,2</sup>

Quizás otra teoría destinada al olvido como la fusión fría, la memoria del agua de Jacques Benveniste, o los expe-

rimentos de Luc Montagnier con la reacción en cadena de la polimera (PCR) en ausencia de fragmentos o moldes, ... Quizás. Pero hay que recordar que hay fármacos deuterados en clínica (si bien es verdad que su diferencia de acción se asocia con el metabolismo, donde efectos isotópicos cinéticos son esperables),<sup>3</sup> por lo tanto un plan de investigación sobre efectos isotópicos en química médica (mejor de tipo *binding*, para evitar los aspectos farmacocinéticos) no parece una idea descabellada.

Las moléculas “cantan” en el infrarrojo (en la zona entre los 300 GHz y los 300 THz), los humanos en la de los 100 a los 1000 Hz, por eso no las “oímos” pero quizás estén intentando decirnos algo.

### Bibliografía

1. En Berna, Jean-Louis Reymond ha construido espacios virtuales de muchos millones de moléculas: a) L. C. Blum, J.-L. Reymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8732. b) L. Ruidigkeit, R. van Deursen, L. C. Blum, J.-L. Reymond, *J. Chem. Inf. Model.*, **2012**, *52*, 2864. c) L. Ruidigkeit, L. C. Blum, J.-L. Reymond, *J. Chem. Inf. Model.*, **2013**, *53*, 56.
2. Sobre el “alcano ultralargo  $C_{390}H_{782}$ ”, ver: S. N. Magonov, N. A. Yerina, G. Ungar, D. H. Reneker, D. A. Ivanov, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5637.
3. O. Mó, M. Yáñez, M. Eckert-Maksic, Z. B. Maksic, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4359.
4. I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 58.
5. La BDE del enlace central C-C de los tetrahedritetrahedranos es muy grande, alcanzando los  $570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ : G. Gayatri, Y. Soujanya, I. Fernández, G. Frenking, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12919.
6. Discusiones con dichos autores. Para una publicación de ambos, ver: K. M. Merz, R. Hoffmann, A. T. Balaban, “3,4-Connected Carbon Nets: Through-Space and Through-Bond Interactions in the Solid-State”, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6742.
7. R. Hoffmann, “In praise of the cumulative: The wee do add up”, En preparación (2014). Comunicación personal.
8. I. Ghiriviga, “Professor Alexandru T. Balaban, a tribute” *ARKIVOC* **2005**, 1.
9. A. T. Balaban, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 399.
10. T.-S. Blaban, A. T. Balaban, D. Bonchev, *J. Mol. Struct. Theoret. Chem* **2001**, *535*, 81.
11. D. Hilbert, “Über das Unendliche”, *Mathematische Annalen*, **1926**, *95*, 161. Citado por Jesús Mosterín en *Ciencia, filosofía y racionalidad*, Gedisa, Barcelona, **2013**.
12. A nivel anecdótico, en un espacio de 4 dimensiones los taburetes necesitan al menos 4 patas para ser estables; todos los nudos marineros conocidos en nuestro mundo tridimensional se deshacen solos en 4 dimensiones.
13. Uno de los ejemplos más espectaculares está relacionado con los cuasicristales y el hexeract (un hipercubo en seis dimensiones): ver la conferencia de J. M. García-Ruiz y Luis Carlos Otero Díaz en la videoteca de la Real Academia de Ciencias (11 de abril de 2012); <http://bit.ly/1neDd1C>, visitada el 10/03/2014.
14. J. C. A. Boeyens, “Chemistry in Four Dimensions”, *Struct. Bond.* **2013**, *148*, 25.
15. Para saber más sobre el problema de porqué los espejos invierten la derecha y la izquierda pero no arriba y abajo, ver Richard Feynman, “The Mirror”, BBC (<http://bbc.in/N2jjWO>), visitada el 10/03/2014) o *The Feynman Lectures Volume I*.
16. I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 35.

17. Conversaciones con Antonio Córdoba, Universidad Autónoma de Madrid.
18. I. A. Solov'yov, P.-Y. Chang, K. Schulten, "Vibrationally assisted electron transfer mechanism of olfaction: myth or reality?", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13861.
19. P. Ball, "Controversial theory of smell given a boost", *Chemistry World*, 28 January 2013; <http://rsc.li/1gbZKrA>, visitada el 10/03/2014.
20. A. Katsnelson, "Heavy drugs draw heavy interest from pharma backers", *Nature Med.* **2013**, *19*, 656.



8ème Rencontre  
Franco-Espagnole sur la  
Chimie et la Physique  
de l'Etat Solide

# VIII ENCUENTRO FRANCO-ESPAÑOL QUÍMICA Y FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Del 2 al 4 de Abril  
Auditorio Municipal  
VILA-REAL

**ESPAÑA 2014**

[www.efe-es.com](http://www.efe-es.com)



# La reunión de la Asociación Internacional de Sociedades Químicas celebrada en Bruselas en 1913

Gabriel Pinto, José M. Hernández, Manuela Martín, M. Teresa Martín

**Resumen:** En 1913 se celebró una emblemática reunión internacional de química en Bruselas, patrocinada por el industrial Ernest Solvay para celebrar los cincuenta años de la fundación de su empresa. Se trató de la tercera reunión de la Asociación Internacional de Sociedades Químicas, organismo antecesor de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Esta asociación se fundó dos años antes para promover la comunicación e intercambio de información entre científicos, especialmente químicos, a nivel internacional, favoreciendo la normalización en nomenclatura y símbolos. Se resumen los aspectos relacionados con esta reunión (origen, objetivos, conclusiones...) así como los datos biográficos de los asistentes, entre los que se destacan tres Premios Nobel de Química (Ramsay, Ostwald y Werner) y tres españoles (Hauser, Casares y Rodríguez Mourelo).

**Palabras clave:** Historia de la química, nomenclatura química, símbolos de magnitudes, Asociación Internacional de Sociedades Químicas, IUPAC.

**Abstract:** In 1913 an emblematic Chemistry international meeting was held in Brussels, sponsored by the industrialist Ernest Solvay to celebrate the fiftieth anniversary of the founding of their first factory. This was the third meeting of the International Association of Chemical Societies (IACS), predecessor to the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). This association was founded two years before to promote communication and exchange of information among scientists, especially chemists, internationally, promoting the standardization of nomenclature and symbols. Aspects of this meeting (origin, objectives, conclusions...) and biographical data of the representatives of various scientific societies, among which are three Nobel Laureates in Chemistry (Ramsay, Ostwald and Werner) and three Spaniards (Hauser, Casares and Rodríguez Mourelo) are summarized.

**Keywords:** Chemistry history, chemical nomenclature, symbols of magnitudes, International Association of Chemical Societies, IUPAC.

## Introducción

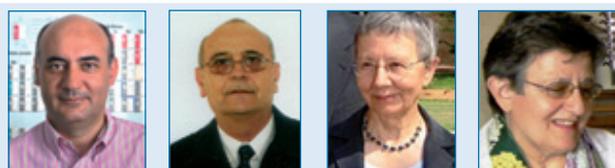
En la segunda mitad del siglo XIX se intensificaron las reuniones en todos los campos científicos y cada vez se sentía más la necesidad de crear organismos internacionales que promovieran una normalización, sobre todo en nomenclatura y en símbolos de magnitudes. Se buscaba así facilitar un lenguaje internacional de referencia que favoreciera la comunicación científica. La primera reunión internacional de química relevante fue el congreso de Karlsruhe en 1860.<sup>1</sup> Otras reuniones sobre esta ciencia, con distinto grado de participación, se sucedieron en ciudades como París (1867, 1878 y 1889), Moscú (1872), Viena (1973) y Filadelfia (1876).

En 1894, la Sociedad Química Belga (denominada *Association Belge des Chimistes* entre 1887 y 1904 y, desde este año hasta 1987, *Société Chimique de Belgique*) organizó un congreso internacional sobre química aplicada que reunió a cerca de 400 participantes representando a gobiernos, academias, asociaciones y universidades. Se inauguró así una serie de congresos bienales internacionales que aún continúan, actualmente auspiciados por la *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC, fundada en 1919.

Albin Haller (Fellingering, Alsacia, Francia, 1849-1925) fue, entre otros cargos, profesor de química orgánica en la Universidad de la Sorbona, director de la *École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris* y presidente de la *Société Chimique de France*. En septiembre de 1910 participó en una reunión de la *Société Suisse de Chimie* y, junto con Friedrich Wilhelm Ostwald (Riga, Imperio Ruso, hoy Letonia, en el seno de una familia de alemanes del Báltico, 1853-1932), tomaron la decisión de formar una asociación internacional para colaborar en aspectos de normalización (unificación de nomenclatura química y notación de constantes físicas y químicas). Así, pretendían superar la fragmentación científica, y para ello invitarían a todas las sociedades químicas a participar en dicho organismo.

Ambos científicos participaban en el movimiento esperantista. De hecho Ostwald tuvo un protagonismo activo en el desarrollo del Ido, idioma surgido a partir del esperanto, ofreciendo parte del dinero obtenido al recibir el premio Nobel de Química (1909) para su difusión.

Haller y Ostwald, a partir de ese momento, estuvieron en contacto por carta, y junto con William Ramsay (Glasgow, Escocia, 1852-1916), organizaron una reunión en París que contó con la asistencia de representantes de la Sociedad Quí-



G. Pinto<sup>1,2</sup>

J. M. Hernández<sup>1,3</sup>

M. Martín<sup>1</sup>

M. T. Martín<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sección de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Química y de Física, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.

<sup>2</sup> E.T.S. de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, 28006 Madrid.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca.

C-e: [gabriel.pinto@upm.es](mailto:gabriel.pinto@upm.es)

Recibido: 19/12/2013. Aceptado: 03/03/2014.



**Figura 1.** Fotografía de Albin Haller (derecha) con Henri Poincaré (1854-1912).

mica de Francia (*Société Chimique de France*), la Sociedad Química de Gran Bretaña (*Chemical Society*) y la Sociedad Química Alemana (*Deutsche Chemische Gesellschaft*).

Antes de cursar la invitación para la reunión, Haller (en la Figura 1 se muestra una de sus fotografías más difundidas) quería asegurarse de que las sociedades de los dos países más importantes en química en aquel momento, Alemania y Gran Bretaña, apoyarían económicamente la creación de la nueva asociación. La respuesta fue muy favorable y la Sociedad Química de Francia organizó esa primera reunión en París los días 25 y 26 de abril de 1911. Allí se redactaron (en francés) los estatutos de una nueva asociación internacional de química, la *Association Internationale des Sociétés de Chimie*, AISC (posteriormente más conocida por su denominación inglesa, *International Association of Chemical Societies*, IACS, cuyas siglas se utilizarán en el resto del texto), y se establecieron sus objetivos. El centenario de la fundación de la IACS junto con el de la concesión del Premio Nobel de Química a Marie Curie fueron los principales motivos para declarar en 2011 el Año Internacional de la Química por Naciones Unidas.

Una comisión de la sociedad francesa formada por Auguste Béhal (1859-1941), Albin Haller, Armand Gautier (1837-1920), Léon Maquenne (1853-1925), Henry Le Chatelier (1850-1936), Léon Lindet (1857-1927), Gabriel Bertrand (1867-1962) y Georges Urbain (1872-1938) fueron los encargados de organizar los trabajos para la constitución de la IACS.

Cada país estaría representado en el Consejo de la Asociación por una sociedad química única. Cada una de las tres sociedades que participaron en la creación nombraría un delegado para que formara parte del Consejo, y se propuso invitar a otras sociedades. En concreto, a la Sociedad Americana de Química (*American Chemical Society*), la Sociedad de Química de Rusia, el colectivo de sociedades químicas italianas, la *Faraday Society* (Reino Unido), la Sociedad Bunsen (*Bunsen Gesellschaft*) de Alemania, la Sociedad Española de Física y Química, y la *Société de Chimie Physique* francesa. A propuesta de Ostwald se admitirían también a grupos de químicos de otros países siempre que se constituyeran en sociedades. La presidencia iría rotando por países y duraría el período de dos sesiones consecutivas. Las reuniones siguientes se celebrarían en el siguiente orden: Alemania, Gran Bretaña y Francia.

Los delegados en esa primera reunión estudiaron las principales cuestiones que se debían tratar: nomenclatura química inorgánica, pesos atómicos (en colaboración con el Comité Internacional de Pesos Atómicos), símbolos para las constantes físicas, edición de tablas de propiedades de las sustancias, formato de las publicaciones científicas, y medidas para evitar la repetición de trabajos publicados. Además, se consideró la posibilidad de crear una comisión para conseguir un idioma universal.

Se declaró constituida la asociación pero pendiente de aprobar el artículo referente a la cuestión financiera, que se votó por correspondencia.

Se hizo una votación secreta para elegir presidente y salió elegido Ostwald entre otros dos alemanes (Herman Wichelhaus (1842-1927) y Paul Henrich Jacobson (1859-1923)).

El segundo encuentro de la IACS fue del 11 al 14 de abril de 1912, en Berlín, presidido por Ostwald, con Jacobson como secretario, y con asistencia de delegados de Rusia, Italia, Holanda, Estados Unidos, Francia, Alemania y Gran Bretaña. Se crearon algunas comisiones para estudiar temas como la nomenclatura (orgánica e inorgánica). Se decidió que la sociedad estaría sufragada por las sociedades miembros y que el tercer encuentro se celebraría en Londres en 1913, presidido por Ramsay.

En 1913 Haller estaba asustado por el monto económico que suponía organizar una nueva reunión y le sugirieron que se pusiera en contacto con el industrial belga Ernest Solvay (1838-1922) que había subvencionado ya una reunión internacional de física dos años antes. Solvay prometió una sustanciosa ayuda, siempre que las reuniones fueran en Bruselas. Esta idea no fue bien acogida por Ostwald que quería que fueran en Berna o en Ginebra. Al mismo tiempo, en esa reunión se celebraría el cincuenta aniversario de la fundación de la propia empresa Solvay.

Había un antecedente de cierto desencuentro entre Solvay y Ostwald. El primero había encargado en 1911 a Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) y a Walter Hermann Nernst (1864-1961) que organizaran una reunión de los físicos más importantes de la época, donde nacería (1912) el Instituto Solvay de Física, pero también había encargado a Ramsay y Ostwald para hacer lo mismo en química y no respondieron a la petición.

Así, la tercera reunión de la IACS se organizó en Bruselas, en 1913, con la ayuda financiera de Solvay. No se consideró la primera Conferencia Solvay de Química (como ya se celebraría la segunda de Física, en octubre del mismo año) porque la Primera Guerra Mundial, que comenzó al año siguiente, hizo que los planes no se llevaran a cabo. La primera Conferencia Solvay de Química se celebraría en 1922.<sup>2-5</sup>

## Reunión internacional de química en Bruselas en 1913

Según hemos explicado, la tercera sesión de la Junta (*Council*) de la IACS debería haber sido en Londres, y bajo la presidencia de Ramsay. Pero, por motivos económicos, ya que las ofertas del industrial belga fueron muy tentadoras, se celebró en el Instituto de Fisiología Solvay en Bruselas, del 19 al 23 de septiembre de 1913. La presidencia la ocuparon los representantes de la Sociedad Química de Londres, que era donde tenía que haberse celebrado la reunión, actuando de presidente W. Ramsay, de vicepresidente Percy Faraday



**Figura 2.** Asistentes a la reunión de la IACS (Bruselas, 1913). Sentados (izquierda a derecha): Tschugaeff, Van Laer, Werner, Guye, Haller, Ramsay, Ostwald, Paternò, Hanriot y Frankland. De pie (izquierda a derecha): Crossley, Casares, Wautérs, Fichter, Crismer, Cohen, Auerbach, Lowry, Hoogewerff, Walden, Petersen, Jacobson, Bjerrum, Menozzi, Biilmann, Béhal, Rodríguez Mourelo, Witt, Kurnakov, Hauser, Ogliadoro y Marie.

Frankland (1858-1946) y de secretario general Arthur William Crossley (1869-1927).

Al comenzar la reunión y a instancias de Ramsay, el profesor Béhal explicó los acuerdos con Ernest Solvay. Este se comprometía a entregar inicialmente 250 mil francos y a fundar un Instituto Internacional de Química en Bruselas, y que estaría presidido por una comisión de tres representantes belgas, uno propuesto por el Rey, otro por la Universidad Libre de Bruselas y el tercero por el propio Solvay. Al mismo tiempo habría otros tres miembros de la IACS que en principio serían Ramsay, Ostwald y Haller. También se decidió las ayudas que Solvay debería dar en los años siguientes y cómo se distribuirían. Por otra parte, se comprometían a que hubiera un secretariado permanente de la IACS en el Instituto Solvay. Haller consiguió que la sede social del IACS siguiera estando en París.

Para poder aceptar las donaciones de Solvay fue necesario hacer algunos cambios en los estatutos de la IACS.

Por todo ello, y en reconocimiento a su labor, se entregó a Solvay la medalla Lavoisier de la Academia de Ciencias de Francia en 1913.<sup>10</sup>

Durante la reunión se eligieron a los delegados de la Sociedad Química de Francia como representantes de la IACS: A. Haller presidente, M. Hanriot (1853-1933) vicepresidente y A. Béhal secretario.

Los objetivos de la reunión de 1913 pretendían cumplir con los acuerdos fundacionales de la IACS, sobre todo en cuanto a la búsqueda de un lenguaje compartido, con unos símbolos comunes para representar las distintas magnitudes.<sup>6-9</sup>

Antes de describir lo tratado y los acuerdos alcanzados en la reunión, se esbozan las biografías de los participantes en ella. Consideramos que es un interesante ejercicio para honrar su memoria y poner de manifiesto el clima intelectual y de intercambio de conocimiento que acompañó a los primeros años del XX, que supusieron grandes avances de la ciencia en general y de la química en particular. En concreto, se incluirán las fechas de nacimiento y fallecimiento de cada participante cuando no se haya indicado previamente. Por el número y relevancia de los participantes, se aprecia cómo aún se encontraba en Europa el núcleo principal de la química, algo que pronto cambiaría a favor de los Estados Unidos.

De los 45 representantes invitados, asistieron 32 (según se recoge en la Figura 2), al faltar los de la Sociedad Americana de Química (*American Chemical Society*), la de Tokio (*Tokyo Chemical Society*), la de Austria (*Verein Oesterreicher Chemiker*) y el Politécnico Noruego (*Polytekniskn Forenings Kemikergroupe*, Kristiana). Asistían tres miembros por cada sociedad con derecho a voto (faltó únicamente A. F. Holleman de Holanda) y otros tres de sociedades sin derecho a voto, como se muestra en la Figura 3. Entre las sociedades con derecho a voto estaba la Sociedad Española de Física y Química.

Society	Delegates	Number of members
<b>With voting rights</b>		
American Chemical Society	H.R. Moody, W.A. Noyes, J.D. Pennock	6091
Chemical Society (London)	A.W. Crossley, P.F. Frankland, W. Ramsay	3202
Deutsche Chemische Gesellschaft	P. Jacobson, W. Ostwald, O.N. Witt	3356
Nederlandsche Chemische Vereniging	E.J. Cohen, A.F. Holleman, S. Hoogewerff	515
Kemisk Forening, Kjøbenhavn	E. Biilmann, N. Bjerrum, J. Petersen	155
Polyteknisk Forenings Kemikergruppe, Kristiana	A. Aubert, H. Goldschmidt, C.N. Rüber	125
Russian Chemical Society	N.S. Kurnakov, L.A. Tschugaeff, P.J. Walden	410
Schweizerische Chemische Gesellschaft	F. Fichter, P.A. Guye, A. Werner	367
Sociedad Española de Física y Química	J. Casares, E. Hauser, J.R. Mourelo	353
Società Chimica Italiana	A. Menozzi, A. Ogliadoro, E. Paternò	654
Société Chimique de Belgique	L. Crismer, H. Van Laer, J. Wautérs	510
Société Chimique de France	A. Béhal, A. Haller, M. Hanriot	1023
Tokyo Chemical Society	N. Nagai, J. Sakurai, T. Takamatsu	567
Verein Oesterreicher Chemiker	G. Goldschmidt, L. Marchlewski, R. Wegschneider	1050
<b>Without voting rights</b>		
Deutsche Bunsengesellschaft	F. Auerbach	777
Faraday Society	T.M. Lowry	202
Société de Chimie Physique	C. Marie	225

**Figura 3.** Número de miembros de las sociedades afiliadas a la IACS y sus delegados en la reunión de Bruselas de 1913.<sup>2</sup>



**Figura 4.** Premios Nobel asistentes a la reunión de Bruselas (1913). De izquierda a derecha: W. Ostwald, W. Ramsay y A. Werner.

### Premios Nobel asistentes a la reunión

Los asistentes más conocidos eran, sin duda, los tres Premios Nobel de Química: W. Ramsay, W. Ostwald y A. Werner,<sup>10</sup> cuyos retratos se recogen en la Figura 4. En los siguientes párrafos se reseñan brevemente unas notas biográficas de ellos.

- **William Ramsay.** Premio Nobel en 1904, tras estudiar química en Glasgow se doctoró en la Universidad de Tubinga (Alemania). Después, regresó a Escocia, donde ocupó diversos puestos de profesor. En 1887 ocupó la cátedra de química inorgánica del *University College* (Londres) donde sucedió a Alexander William Williamson (1824-1904). Intrigado porque John Rayleigh (1842-1919) obtenía a partir del aire un “nitrógeno” más denso que el obtenido de compuestos nitrogenados lo estudió con el espectroscopio, observando que las líneas más fuertes no encajaban con las de los elementos conocidos. Se trataba de un gas muy inerte (por ejemplo, no reaccionaba con magnesio) y por eso se denominó argón (del griego *αργόν*, inactivo o perezoso). Ambos científicos, Sir Ramsay y Lord Rayleigh anunciarían conjuntamente el descubrimiento de este elemento en 1894. Ramsay también colaboró en el descubrimiento de neón, kriptón y xenón. El Premio Nobel se le concedió, de forma conjunta con Rayleigh, por el descubrimiento de los gases inertes de aire y la determinación de su situación en la tabla periódica.
- **Friedrich Wilhelm Ostwald.** Premio Nobel de Química 1909, fue profesor de la Universidad de Leipzig desde 1887. Estuvo un año como profesor invitado en Harvard y a la vuelta dio a conocer en Europa los trabajos de Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Amigo de Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911, primer Premio Nobel de Química, en 1901), junto con él fundó la revista *Zeitschrift für physikalischen Chemie*. El Premio Nobel se le concedió por sus trabajos sobre equilibrio químico y cinética química (especialmente sobre catálisis). Se opuso mucho tiempo a la teoría atómica, hasta que en 1905 Jean Baptiste Perrin (1870-1942) hizo el análisis del movimiento browniano. Publicó numerosos libros de texto y en 1902 fundó *Annalen der Naturphilosophie*.<sup>4, 6, 11</sup>
- **Alfred Werner** (Mulhouse, Alsacia, 1866-1919). Premio Nobel en 1913, se doctoró en Zúrich en 1890 con una teoría sobre el orden espacial de los átomos alrededor

del átomo central del nitrógeno de algunas moléculas. Obtuvo compuestos ópticamente activos derivados de metales como el cobalto y el cromo y en 1891 propuso la teoría de la coordinación molecular. El Premio Nobel se le concedió en reconocimiento a su trabajo sobre la unión de los átomos en las moléculas, lo que abrió nuevos campos de investigación, especialmente en química inorgánica. En 1893 publicó su teoría de valencia variable de acuerdo con la cual un compuesto inorgánico contenía un átomo que actuaba como núcleo central al que se unían otros átomos, moléculas o radicales en una estructura geométrica definida.

### Otros científicos asistentes a la reunión

En este apartado haremos una relación de los asistentes de cada país, dedicando después un apartado especial a los españoles.

La Sociedad Química inglesa estuvo representada además de por Ramsay, por Crossley y Frankland.

- **Arthur William Crossley** (1869-1927).<sup>4,12</sup> Especialista en química orgánica, durante la guerra trabajó coordinando las industrias y las universidades para obtener anestésicos y todo tipo de medicamentos, así como productos químicos necesarios para la contienda. Después reorganizó el laboratorio del *King's College*, venciendo muchas dificultades. Su fama como buen gestor contribuyó a que lo llamaran para organizar la *British Cotton Industry Research Association*.
- **Percy Faraday Frankland** (1858-1946).<sup>13</sup> Presidente de la *Chemical Society* en ese momento. Trabajó en bacteriología y en estereoquímica.

De la Sociedad Química de Alemania además de Ostwald estuvieron P. Jacobson y O. N. Witt.

- **Paul Henrich Jacobson** (1859-1923).<sup>4,14</sup> Uno de los fundadores de la IACS, fue secretario de la Sociedad Química Alemana y editor de *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, considerada como la mejor revista de química de la época. Realizó varias investigaciones en el campo de azo- e hidrazo- compuestos
- **Otto Nikolaus Witt** (1853-1915).<sup>4,15</sup> De origen ruso, después de graduarse en Zúrich fue profesor en Berlín y desarrolló una teoría de la relación entre estructura y color de compuestos orgánicos. Fue el primero en obtener la crisoidina y el tropeolín.

Los representantes de Holanda fueron E. J. Cohen y S. Hoogewerff.

- **Ernest J. Cohen**.<sup>4,16,17</sup> (1869-1944, asesinado en el campo de concentración de Auschwitz el 5 de marzo de 1944). Escribió una importante historia de la química. Fue muy conocido en Estados Unidos donde participó en reuniones de la *American Chemical Society* y dio confe-

rencias en diversas Universidades. Sus investigaciones fueron en el campo de la alotropía y la piezoquímica (reacciones que tiene relación a altas presiones). Fue uno de los fundadores de la Sociedad Química de Holanda y escribió una biografía de van't Hoff.

- **Sebastian Hoogewerff**, (1847-1934).<sup>4</sup> Profesor de la Universidad de Delft, cuando Cohen lo era de Utrecht, ambos contribuyeron en gran medida a la industria química holandesa y fomentaron su relación con el ámbito universitario. Fueron dos de los fundadores de la revista *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* en 1882. La isoquinoleína fue aislada por primera vez del alquitrán del carbón en 1885 de la mano de Hoogewerff y Van Dorp.

Los representantes de Dinamarca fueron E. Biilmann, N. Bjerrum y J. Petersen.

- **Einar Christian Saxtorph Biilmann** (1873-1946).<sup>4,18</sup> Comenzó a estudiar medicina en la Universidad de Copenhague y en 1897 obtuvo el Máster en química. Fue ayudante de Sophus Mads Jorgensen (1837-1914), que trabajaba en compuestos de coordinación. Jorgensen le comentó que el último danés que había trabajado de forma relevante en química orgánica había sido William Christopher Zeise (1789-1847) que había descubierto los xantatos y los tioles (acuñando el nombre de mercaptanos) y decidió seguir esta línea de trabajo para obtener el grado de Doctor. Entre 1928-1934 fue presidente de la IUPAC. Inventó en 1920 el electrodo de hidroquinona para medir el pH.
- **Niels Janniksen Bjerrum** (1879-1958).<sup>4,19</sup> Fue ayudante de Nernst. Estudió la disociación de los electrolitos y dedujo la ecuación de la actividad osmótica.
- **Julius Petersen** (1865-1931).<sup>4</sup> Químico inorgánico, trabajó en los complejos de Werner determinando pesos moleculares.

La delegación rusa estuvo representada por P. J. Walden, N. S. Kurnakov y L. A. Tschugaeff.

- **Paul Walden** (1863-1957).<sup>4,20,21</sup> Hizo la tesis con Wilhelm Ostwald. Pasó a ser profesor del Politécnico de Riga en 1894, puesto que desempeñó hasta el inicio de la Revolución rusa de 1917, decidiendo entonces trasladarse a Alemania. Entre 1919 y 1934 fue profesor de química en la Universidad de Rostock. Casi a la edad de noventa años, impartió clases de historia de la química en la Universidad de Tubinga. Descubrió en 1896 la conocida como inversión de Walden, que consiste en la inversión de la configuración estereoquímica que se produce en algunas reacciones. También trabajó en electroquímica de disoluciones no acuosas y formuló la conocida como "Regla de Walden", que establece que el producto de la viscosidad y la conductividad eléctrica de una misma concentración de electrolito por unidad de volumen es aproximadamente constante.<sup>22</sup>

- **Nikolai Semenovitch Kurnakov** (1860-1941).<sup>23</sup> Uno de los fundadores de la industria del platino en Rusia, aún hoy se utiliza una prueba que lleva su nombre para distinguir las formas cis y trans de isómeros divalentes de este metal. En su honor un mineral se denomina kurnakovita.

- **Leo Aleksandrovich Tschugaeff** (1873-1922).<sup>24</sup> A él se debe la conocida como reacción de Chugaev (otra forma de expresar su apellido) que implica la eliminación del agua de alcoholes produciendo alquenos por tratamiento con xantato de potasio y disulfuro de carbono. También trabajó en la obtención de complejos de platino.

Los representantes de Suiza además de Alfred Werner fueron: P. A. Guye y F. Fichter.

- **Philippe Auguste Guye** (1862-1922).<sup>4,25</sup> Fue muy conocido por la determinación precisa de pesos atómicos. Fundador del *Journal de Chimie et Physique*, dirigió la segunda tesis a Enrique Moles (1883-1953) en Leipzig en 1916 sobre pesos atómico (ya era Doctor por España desde 1906).

- **Friedrich Fichter** (1869-1952).<sup>26</sup> Fue uno de los creadores de la revista *Helvetica Chimica Acta*.

Los representantes de la Sociedad Química Italiana fueron E. Paternò, A. Menozzi y A. Oglialoro.

- **Emanuele Paternò** (1847-1935).<sup>4,27</sup> Alumno de Cannizzaro en Palermo, se fue a Roma en 1892 como profesor de química analítica. Se interesó por la acción fotoquímica de la luz sobre las moléculas orgánicas. Descubrió en 1909 la reacción conocida como Paternò-Büchi, por el estudio posterior de George Hermann Büchi (1921-1998). Ocupó diversos cargos políticos, llegando a ser vicepresidente del Senado.

- **Angelo Menozzi** (1854-1947).<sup>28</sup> Profesor de química agrícola, sus investigaciones están relacionadas con el uso de fertilizantes.

- **Agostino Oglialoro Todaro** (1847-1923).<sup>29</sup> Fue alumno de Cannizzaro y de Paternò. Trabajó en química orgánica siguiendo las ideas de William Henry Perkin (1838-1904) para la obtención de ácidos según una reacción que se conoce como Oglialoro-Perkin.

Los representantes belgas fueron L. Crismer, H. Van Laer y J. Wauters.

- **Léon Maurice Crismer** (1858-1944).<sup>30</sup> Realizó diversas investigaciones en el campo de la química orgánica y destacó como excelente profesor.

- **Henri Van Laer** (1864-1917).<sup>30</sup> Llevó a cabo interesantes investigaciones en la industria de las fermentaciones.

- **Jules-Victor Wauters** (1852-1949).<sup>30</sup> Fue secretario general de la Sociedad Química Belga durante 38 años.

Los franceses que asistieron fueron: A. Haller, A. Béhal y M. Hanriot.

- **Albin Haller**.<sup>4,12</sup> Desde 1899 fue profesor de la Universidad de París, donde tenía fama por su gran habilidad para transmitir entusiasmo a sus estudiantes. Tenía también grandes dotes como organizador. Por ejemplo, en 1890 creó el Instituto de Química de la Universidad de Nancy. Se interesó mucho por promover la cooperación entre la Universidad y la industria. Como ya hemos indicado fue uno de los promotores de la creación de la IACS.
- **Auguste Béhal** (1859-1941).<sup>31</sup> Formó parte de una conferencia para la nomenclatura en 1892. Profesor de química orgánica en la Sorbona, fue amigo de Victor Grignard (1871-1935). Durante la guerra fue director del Departamento de Productos Químicos. Hizo importantes investigaciones sobre derivados de urea, terpenos, alcoholes, etc. Destacó por introducir en Francia el estudio de la química según la teoría atómica.
- **Maurice Hanriot**.<sup>32</sup> Doctor en Ciencias Físicas y en Medicina. Como Secretario General de la Sociedad Química, cargo que ocupó muchos años, se encargó de la publicación de los boletines y también de recopilar obras de químicos importantes como Adolphe Wurtz (1817-1884). Realizó investigaciones relacionadas con aldehídos, nitrilos, acción del potasio sobre hidrocarburos, estricnina y derivados, la respiración, la asimilación de glucosa, etc. Jefe del Laboratorio de Investigaciones Químicas en la Facultad de Medicina de París, acuñó la palabra lipasa.

Sin derecho a voto, asistieron a la reunión F. Auerbach de la Sociedad Bunsen de Alemania, T. M. Lowry de la Sociedad Faraday y C. Marie de la Sociedad de Química Física de Francia.

- **Friedrich Auerbach** (1870-1925).<sup>4,33</sup> Realizó investigaciones relacionadas con el ácido bórico, la obtención de complejos, el sulfuro de hidrógeno en manantiales, y el envenenamiento por plomo, entre otros.
- **Thomas Martin Lowry** (1874 -1936).<sup>4,34</sup> Se interesó en la química orgánica, pero también en la ionización de sustancias en disoluciones acuosas. En 1923, de forma independiente, el danés Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) y Lowry complementaron la teoría de Arrhenius de ácidos y bases.
- **Charles Marie** (1872-1948).<sup>35</sup> Fue secretario general del Comité Internacional de Tablas Anuales de Constantes. Presentó en 1904 su tesis, relacionada con los derivados del ácido fosfórico de aldehídos y cetonas. Fue profesor de electroquímica y presidente de la Sociedad de Química Física de París.

### Representantes de España en la reunión

Representando a la Sociedad Española de Física y Química estuvieron E. Hauser, J. Casares Gil y J. Rodríguez Mourelo (ver Figura 5).



Figura 5. Españoles asistentes a la reunión de Bruselas (1913). De izqda. a dcha.: E. Hauser, J. Casares y J. Rodríguez Mourelo.

- **Enrique Hauser y Neuburger** (Gibraltar, 1866-1943). Su padre fue Phillipp Hauser, médico judío de origen austrohúngaro y uno de los introductores en España de los estudios sociales en medicina. E. Hauser cursó los estudios de ingeniería de minas (número uno de su promoción). Fue, entre otros cargos, inspector general del cuerpo de ingenieros de minas, presidente del Consejo de Minería, profesor jefe del laboratorio químico industrial de la Escuela de Minas de Madrid, presidente de la Comisión del Grisú, presidente de la Sociedad Española de Física y Química y tesorero de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. En 1904 la Junta de la Escuela de Minas propuso al Ministerio de Agricultura que Hauser se fuera al extranjero a estudiar los problemas del grisú. Así lo hizo en 1905, visitando laboratorios de Alemania, Francia, Inglaterra y Bélgica. Medalla de Oro en 1930 por la Sociedad de Química Industrial de París, fue un especialista en catálisis, inventor de diversos aparatos y autor de numerosos trabajos científicos y técnicos.<sup>36, 37</sup> Si bien parece ser que falleció en 1943, el lugar no es conocido. Tras exiliarse a París a consecuencia de la guerra civil, se cree que después pudiera haber pasado a Inglaterra, dada su ascendencia judía, cuando esta ciudad fue ocupada por los alemanes.
- **José Casares Gil** (Santiago de Compostela 1866-1961). Licenciado en Farmacia, fue hijo de Antonio Casares Rodríguez (Rector de la Universidad de Santiago), estudió Ciencias Físico-Químicas en Salamanca, se formó en Múnich con Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835-1917, Premio Nobel de Química 1905) y posteriormente realizó otros viajes a Alemania relacionándose con F. K. Johannes Thiele (1865-1918), inventor del tubo de vidrio que lleva su nombre para determinación de puntos de fusión, y con F. Franz von Soxhlet (1848-1926), inventor del extractor que se denomina con su nombre. De regreso a España fue catedrático de análisis químico y Decano de las Facultades de Farmacia de Barcelona y Madrid. Conocía muy bien el sistema de enseñanza en Alemania que, en lo posible, utilizó para trabajar con sus estudiantes en España. Estudió también en París con Henri Moissan (1852-1907, quien destacó por la obtención de flúor por electrólisis) y disfrutó de una estancia en 1902 en Estados Unidos, donde trabajó con Smidt en la separación de metales y tierras raras. Su estancia en este país le defraudó en parte, por encontrar la enseñanza superior a un nivel más bajo que en Europa. Fue vocal

de la Comisión Ejecutiva de la Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas y Doctor *Honoris Causa* por las Universidades de Oporto y de Múnich. Es considerado uno de los precursores del desarrollo de la química en España. Fue procurador en Cortes en los años cuarenta y cincuenta, por su condición de Director de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, y como representante del Instituto de España.<sup>36-39</sup>

- **José Rodríguez Mourelo** (Lugo, 1857-1932). Alumno de Antonio Casares en Santiago de Compostela, obtuvo el título de Bachiller en 1871 y el año siguiente se trasladó a Madrid para estudiar en la Facultad de Ciencias. Durante el curso 1876-77 explicó en el Instituto de Lugo varias lecciones experimentales de química, que fueron publicadas en el *Heraldo Gallego*. Realizó numerosos viajes al extranjero y se relacionó con prestigiosos científicos, como Arrhenius, Berthelot, Haller, Le Chatelier y Ramsay. Fue profesor en la Institución Libre de Enseñanza y en 1900 obtuvo el cargo de profesor numerario de Química Inorgánica y Orgánica en la Escuela Central de Artes e Industrias de Madrid. Entre sus temas de investigación se encuentra el estudio de los sulfuros fosforescentes, que realizó en el laboratorio de Moissan. Perteneció al Ateneo de Madrid, fue consejero de Instrucción Pública y de Agricultura, y trabajó en la Comisión Internacional para la elaboración de tablas físico-químicas. Desde 1920 hasta 1928 fue vicesecretario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid y desde esa fecha hasta 1932, vicepresidente. Participó activamente en la creación de la Sociedad Española de Física y Química en 1903, formando parte de la primera junta directiva como secretario. Su prestigio fue reconocido en numerosas instituciones docentes y científicas de distintos países con diversos premios y condecoraciones.<sup>39, 40</sup>

## Acuerdos tomados en la reunión<sup>6-9</sup>

Uno de los objetivos fundamentales de la reunión, como ya se ha señalado, era intentar encontrar acuerdos sobre nomenclatura y símbolos comunes para hacer más fácil la comprensión en el campo de la química y que los nuevos descubrimientos se difundieran y fueran conocidos con más facilidad.

Por este motivo, P. A. Guye que era el portavoz de la Comisión de abreviaciones de títulos de las revistas científicas pidió que se uniformaran las abreviaturas con el fin de tener un Catálogo Internacional de Literatura Científica. Consideró oportuno formar una pequeña comisión que estudiara las propuestas, que deberían enviarse a todos los miembros antes de ser aceptadas. Werner leyó los acuerdos que proponía la comisión, para evitar las dificultades de tantas lenguas, y después de largas discusiones se acordó elegir entre tres posibilidades sobre la publicación de:

- Una revista internacional que recogiera los resúmenes de todos los artículos en tres idiomas: francés, inglés y alemán.
- Tres revistas, cada una de ellas en uno de esos idiomas.

- Una revista internacional con traducciones de los artículos en esos tres idiomas.

En estas propuestas se tenían en cuenta las ideas que había manifestado por carta el profesor William Albert Noyes (1857-1941) de la *American Chemical Society*.

También se proponía la adopción del formato Welt (16,0 × 22,6 cm) para todas las publicaciones, la adopción del sistema métrico internacional y sugerir una nueva nomenclatura química. Todos los miembros estaban de acuerdo en la segunda propuesta, no se admitía la primera y en cuanto a la última se debería esperar a que la asociación formulara una nueva propuesta de nomenclatura.

## Unificación de símbolos físico-químicos

La Comisión de Unificación de Símbolos Físico Químicos defendió que, en lo posible, se mantuvieran los siguientes principios que no serían adoptados hasta una nueva reunión que tendría lugar en 1914:

- Cada símbolo tendría solo un significado definido.
- Siempre que fuera imposible no utilizar la misma letra para diferentes cantidades, el símbolo se debería distinguir añadiéndole una segunda letra como subíndice.

Esto último se adoptaría solamente para casos como volumen específico, volumen crítico, etc.

La Comisión se daba cuenta de que era muy difícil cumplir el primer principio. Para empezar, la *R* se utilizaba para resistencia eléctrica y para constante de los gases. Se propuso que cuando hubiera posibilidad de confusión en ese símbolo concreto se le añadiera el subíndice *w*, para quedar *R<sub>w</sub>*, como hacían los alemanes para indicar la resistencia eléctrica.

Se tuvieron en cuenta los símbolos propuestos por los comités de las sociedades francesas, americana, inglesa y por la Comisión Internacional de Electroquímica así como por otras sociedades alemanas.

La Comisión recomendó emplear solo caracteres griegos y romanos, estos últimos en cursiva. Los caracteres romanos deberían estar siempre en mayúsculas para que no se confundieran con las letras del texto.

Quedaron pendientes los símbolos para: coeficiente de autoinducción, concentración expresada en varias unidades, densidad de corriente, coeficientes de difusión, energía libre, movilidad de los iones, solubilidad, y temperatura crítica de disolución.

## Nomenclatura de química

El Comité de Nomenclatura de Química Inorgánica adoptó los símbolos: I (yodo), Xe (xenón), W (wolframio), Nb (niobio) y Be (berilio). Este último se recomendaba encarecidamente frente al Gl (glucinio, del griego “dulce” por el sabor de algunas de sus sales) que se venía empleando desde hacía años de forma simultánea. Otras propuestas fueron:

- En los compuesto no se debe poner el carbono al principio, como se hace en los compuestos orgánicos, salvo en el caso de que los otros constituyentes sean el hidrógeno y el oxígeno, que deben ir a al final.

- En los compuestos hidratados, se sugiere que el agua de cristalización se coloque al final de la forma:  $F + xH_2O$ .
- En los compuestos binarios, el componente negativo será el que lleve la terminación indicando la clase de compuesto y el positivo el que determine el nombre individual.
- En casos como  $N_2O_5$  se debe decir pentóxido de dinitrógeno y no pentóxido de nitrógeno.
- Con objeto de que los nombres fueran más cortos se proponía utilizar las terminaciones: o, a, e, i, on, an, en, in; por ejemplo, los cloruros del mercurio serían mercurio y mercuria cloruros.

Se decidió que la Comisión de Pesos Atómicos publicara cada año una tabla de estas magnitudes puesta al día.

### Formación de Comisiones específicas

Después de varias discusiones se optó por nombrar tres comisiones, en cada una de las cuales habría un representante de cada sociedad química integrada en la IACS. Una sería de nomenclatura orgánica, otra de inorgánica y la tercera estaría dedicada a la unificación de los símbolos físico-químicos. En la Figura 6 se recogen los miembros de las tres comisiones, resaltándose en cada caso los correspondientes presidentes.

35 ANALES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FÍSICA Y QUÍMICA		
Comisión de Nomenclatura Mineral.	Comisión de Nomenclatura Orgánica.	Comisión de unificación de los Símbolos Físico-químicos.
W. Ostwald.	D. N. Witt.	W. Ostwald.
W. Ramsay.	P. F. Frankland ( <i>Presidente</i> ).	W. Ramsay ( <i>Presidente</i> ).
R. Wegscheider.	G. Goldschmidt.	R. Wegscheider.
L. Crismer.	H. Van Laer.	L. Crismer.
J. Petersen.	E. Eilmsen.	N. Bertram.
J. Casares.	J. R. Nouzele.	F. Hauser.
H. R. Moody.	W. A. Noyes.	J. D. Penstock.
M. Henriot.	A. Béhal.	M. Henriot.
S. Hoogewerff.	A. F. Holleman.	E. J. Cohen.
A. Menconi.	E. Paterno.	E. Paterno.
T. Takamatsu.	J. Sakurai.	N. Nagai.
H. Goldschmidt.	C. N. Kieber.	H. Goldschmidt.
N. S. Kurnakow.	L. A. Tchegossif.	P. J. Walden.
A. Werner ( <i>Presidente</i> ).	P. Fichter.	P. A. Gaye.

Figura 6. Miembros de las Comisiones formadas en la reunión de la IACS en Bruselas (1913).<sup>6</sup>

La comisión de nomenclatura inorgánica proponía que una comisión presidida por Werner y formada por siete miembros pertenecientes a las sociedades químicas de la IACS se reuniera en noviembre. La de orgánica, por su parte, propuso que fueran cinco miembros y que no necesariamente tenían que ser del comité de IACS los que hicieran propuestas en un futuro.

Ramsay propuso crear un comité de cinco miembros para la Comisión de Unificación de Símbolos Físico Químicos, presididos por él, que no tenían que pertenecer al consejo de la IACS. Los designados fueron F. Auerbach, P. A. Guye, P. J. Walden (1863-1957) y Alexander Findlay (1874-1966) como secretario. Enviarían las propuestas a todas las sociedades, a la *International Electrotechnical Commission* y a la *Ausschuss für Einheiten und Formelgrößen* (comité de unida-

des), pidiéndoles que hicieran un estudio de las propuestas y que enviaran las críticas que consideraran oportunas.<sup>6-9</sup>

### Reuniones posteriores

Según se había acordado, el Comité de Unificación de Símbolos se reunió en París en mayo de 1914 para estudiar todas las propuestas que se habían recibido sobre los símbolos adoptados inicialmente en 1913. Además del comité de cinco miembros nombrados inicialmente asistió también Charles Marie, presidente de la Sociedad Química Física francesa y secretario general del Comité Internacional de las Tablas de Constantes,<sup>35</sup> invitado por Ramsay.

Se adoptaron los siguientes principios:

1. Las decisiones serían solo sobre los símbolos de las cantidades químicas o fisicoquímicas importantes.
2. Con relación a los símbolos utilizados en otras materias, como matemáticas, únicamente se darían a conocer y recomendarían el símbolo adoptado.
3. Las decisiones del comité se referirían solamente a los símbolos de las cantidades y no se extenderían a los símbolos para los nombres de las unidades.
4. No se puede obligar a los autores a utilizar estos símbolos aunque sí se adoptarían medidas para que se utilizaran lo más posible. Se revisarían cuando se considerara aconsejable.
5. Existe dificultad para llegar a un acuerdo para todos los símbolos de las distintas ramas de la ciencia pura o aplicada.
6. En cualquier caso, los autores deberían utilizar el sistema CGS.

Se aprobó además una lista de símbolos que se pasaría a los miembros del comité que la deberían devolver al secretario con las correspondientes observaciones. Sin embargo, el comienzo de la guerra hizo que esto no se cumpliera. Junto con la relación de los símbolos se enviaba la justificación de por qué se tomaron algunos o se cambiaron los que figuraban en la relación inicial de 1913, como por ejemplo la propuesta de utilizar una  $\rho$  para densidad como indicaba la Sociedad Electrotécnica de Noruega.

En la Figura 7 se recogen algunos de los símbolos acordados.<sup>41</sup> La nueva lista se envió para su aprobación y una vez revisada por todos los miembros se remitió a Findlay, secretario de la comisión, para su difusión. Pero, de nuevo, el hecho de que comenzara la guerra hizo que este envío no se realizara según explica el mismo secretario en una publicación de 1921.<sup>42</sup>

La reunión de la IACS no tuvo los resultados que podrían haber tenido porque los acuerdos no llegaron a ser muy difundidos ya que casi enseguida comenzó la Guerra Mundial y la asociación, de la que formaban parte catorce sociedades químicas, suspendió sus actividades. Solo quedó una mesa constituida por Haller como presidente, Henriot como vicepresidente y Béhal como secretario.

La guerra rompió las relaciones entre los científicos europeos. Las acciones alemanas, de forma particular en países como Bélgica tras su ocupación, el manifiesto de 93 intelectuales alemanes (*Aufruf an die Kulturwelt* o Manifiesto

3. General Physics and Chemistry.	
Length .....	$l$
Height .....	$h$
Mass .....	$m$
Time .....	$t$
Volume .....	$v, V$
Density (mass per unit volume) .....	$d$
Pressure .....	$p, P$
Concentration .....	$c, C$
Mole fraction .....	$x$
Critical constants: pressure, volume, temperature (centigrade), temperature (absolute), density .....	$\left\{ \begin{array}{l} p_c, v_c \\ t_c, T_c \\ d_c \end{array} \right.$
Reduced quantities: pressure, volume, temperature, density .....	$\left\{ \begin{array}{l} p_r, v_r \\ t_r, T_r \\ d_r \end{array} \right.$
van der Waals's constants .....	$a, b$
Fluidity .....	$\phi$
Viscosity .....	$\eta$
Surface tension .....	$\gamma$
Diffusion coefficient .....	$D$
Atomic weight .....	$A$
Molecular weight .....	$M$
Velocity coefficient of reaction .....	$k$
Equilibrium constant .....	$K, (K_p, K_c)$
van't Hoff coefficient .....	$i$
Degree of dissociation (electrolytic, thermal, etc.) .....	$\alpha$

Figura 7. Fragmento de la lista de símbolos recomendados por la Comisión Internacional de la IACS, en su reunión de 1914.<sup>42</sup>

de los 93, firmado en 1914 por científicos eminentes como Haber, Planck, Ostwald, Nernst y Wien) negando los desmanes y apoyando la acción militar alemana, así como el inicio de empleo de gases asfixiantes en abril de 1915, provocaron un sentimiento de horror que anuló las posibilidades de cooperación.

El 22 de julio de 1919 Haller, como presidente electo en 1914, declaró disuelta la IACS. Inmediatamente después Charles Moureau (1863-1929), como presidente provisional de la Comisión, declaró fundada la IUPAC. Así, la IACS se constituyó como IUPAC, pero sin la presencia de científicos alemanes ni de las potencias centrales. Se reintegrarían en 1926, una vez que Alemania fue admitida en la Sociedad de Naciones.

## Conclusiones

Si hacemos un estudio de los símbolos que aparecen en la Figura 7, podemos comprobar que en su mayoría son los que se siguen utilizando en la actualidad. Así, podemos concluir que aunque la reunión internacional de sociedades químicas celebrada en Bruselas en 1913 no dio todos los frutos que potencialmente hubieran sido posibles, a causa de la guerra, sí que puso de manifiesto la importancia de utilizar símbolos comunes para facilitar la comunicación científica y sentó la base de la mayoría de ellos. Con relación al sistema de unidades está claro que posteriormente se vio la conveniencia de buscar un sistema más racional, sobre todo debido a las constantes de las fórmulas de electromagnetismo.

En todo caso, esta reunión es un ejemplo emblemático del ambiente de la ciencia existente a principios de siglo XX, con predominancia europea y con un afán de internacionalismo, a veces retórico y acompañado de cierta rivalidad nacionalista, pero con importantes consecuencias en el futuro para el avance de la ciencia y la tecnología.

## Agradecimientos

Se agradece a Patricia Yáñez-Sedeño por la ayuda prestada en la recopilación bibliográfica. También se agradece la

ayuda recibida por la Universidad Politécnica de Madrid, a través del proyecto de innovación educativa PT12\_13-01001.

## Bibliografía

1. P. Román, *Anales Quím.* **2010**, *106*, 231.
2. B. Van Tiggelen, D. Fauque, *Chem. International*, **2012**, *34*, 8.
3. J. M. Sánchez Ron, *Historia de la Física Cuántica*, Crítica, Barcelona, **2005**.
4. J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 4, Londres, McMillan, **1964**.
5. <http://bit.ly/1dKnJm2>, visitada el 04/03/2014.
6. Asociación Internacional de Sociedades Químicas, *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, **1914**, Año XII, tomo duodécimo, segundo de la segunda serie, primera parte, 23.
7. International Association of Chemical Societies, Extract meeting of Third Session of the Council, *Proceedings of The Chemical Society*, **1914**, *29*, 325.
8. Association Internationale de Sociétés Chimiques. Troisième session du Conseil. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1914**, *15*, 57.
9. *International Association of Chemical Societies, J. Am. Chem. Soc.*, **1914**, *36*, 76.
10. *Comptes Rendus*, **1913**, 1194.
11. <http://bit.ly/1hEPU0z>, visitada el 04/03/2014.
12. *Journal of the Chemical Society*. Obituary Notices. <http://rsc.li/1c40MFp>, visitada el 04/03/2014.
13. W. E. Garner, *Obits. FRS*, *5* (1945–8), 697–715.
14. Obituary (Prof. Paul Jacobson), *Nature*, **111**, 334–334 (10 March 1923). <http://bit.ly/1f0beZi>, visitada el 04/03/2014.
15. E. Nölting, "O. N. Witt" *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1916**, *2*, 1751.
16. C. A. Browne, *J. Chem. Educ.* **1948**, *25*, 302.
17. A. L. T. Moesveld, *J. Chem. Educ.* **1948**, *25*, 308.
18. J. T. Stock, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 910.
19. G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 779.
20. S. Tarbell, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 7.
21. P. Walden, *J. Chem. Educ.* **1951**, *28*, 160.
22. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Electroquímica Moderna*, Vol. I, Reverté, Barcelona, **1979**, p. 465.
23. <http://bit.ly/1n5POAw>, visitada el 04/03/2014.
24. M. P. Filippov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1954**, *4*, 1004.
25. C. E. Guye, *Complete Dictionary of Scientific Biography*. **2008**. *Encyclopedia.com*, visitada el 04/03/2014.
26. <http://bit.ly/1dWx2Wi>, visitada el 04/03/2014.
27. <http://bit.ly/MKxFLb>, visitada el 04/03/2014.
28. <http://bit.ly/1cyGu1z>, visitada el 04/03/2014.
29. <http://bit.ly/1hIoHJU>, visitada el 04/03/2014.
30. H. Deelstra, B. Van Tiggelen, *Chimie Nouvelle*, n° 87, octubre **2004**, 108.
31. G.S Gibson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1092.
32. <http://bit.ly/1g6Pfrw>, visitada el 04/03/2014.
33. <http://bit.ly/1fdV2Tz>, visitada el 04/03/2014.
34. <http://bit.ly/1c436fx>, visitada el 04/03/2014.
35. *Tables de constantes et données numériques*, Gauthier-Villars, París, **1930**.
36. P. Bosch, J. Pérez, M. Toural, *Anales Quím.* **2008**, *104*, 322.

37. C. González, *Física y Química en la colina de los chopos 75 años de investigación (1932-2007)*, A. Santamaría (edit.), CSIC, Madrid, **2009**.
38. <http://bit.ly/1hloZQW>, visitada el 04/03/2014.
39. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. <http://www.rac.es/>, visitada el 04/03/2014.
40. I. Pellón, *Actes d'història de la ciència i de la tècnica*, **2008**, 1, 429.
41. W. Clarke, T. E. Thorpe, W. Ostwald, G. Urbain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1914**, 36, 1585.
42. International Physico-chemical Symbols. *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, 119, 502

## XXXIX REUNIÓN (39RIA) IBÉRICA DE ADSORCIÓN

La XXXIX Reunión Ibérica de Adsorción se ha estructurado en base a las siguientes actividades: conferencias plenarias (3); comunicaciones orales (40); keynotes y comunicaciones en panel.

### Temas sobre los que se admiten comunicaciones:

**Materiales:** Preparación / Caracterización / Modelización

**Aplicaciones:** Adsorción en Fase Líquida / Adsorción en Fase Vapor / Procesos Catalíticos / Procesos de Producción y Almacenamiento de Energía / Otras Aplicaciones

### Comité Organizador: [39ria@ugr.es](mailto:39ria@ugr.es)

Francisco Carrasco Marin - Universidad de Granada  
Agustín Francisco Pérez Cadenas - Universidad de Granada  
Miguel Ángel Álvarez Merino - Universidad de Jaén  
María Isidora Bautista Toledo - Universidad de Granada  
Antonio Rodríguez Diéguez - Universidad de Granada  
Manuel José Pérez Mendoza - Universidad de Granada  
Manuel Sánchez Polo - Universidad de Granada

### Comité Científico: [ccientifico39ria@ugr.es](mailto:ccientifico39ria@ugr.es)

Francisco José Maldonado Hódar - Universidad de Granada  
María Ángeles Ferro García - Universidad de Granada  
María Victoria López Ramón - Universidad de Jaén  
María Ángeles Fontecha Cámara - Universidad de Jaén  
María Pérez Cadenas - UNED (Madrid)  
Sergio Morales Torres - Universidad de Oporto  
Luisa Pastrana Martínez - Universidad de Oporto

**18-19/09/14:** Curso: "Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos"

La UNIA expedirá certificado académico oficial

Baeza, 14 - 17  
Septiembre 2014



Palacio de Jabalquinto  
Sede Antonio Machado - UNIA

### Fechas importantes:

**27/04/2014** Límite para envío de resúmenes

**15/05/2014** Notificación de aceptación de trabajos

**23/05/2014** Límite para inscripción en cuota reducida

**Cuotas de inscripción:** inscripción; libro de resúmenes; cartera; certificado de asistencia; cóctel de recepción (domingo); almuerzos (lunes, martes y miércoles); cena (lunes); cena de clausura (martes); visita guiada

Estudiantes/Becarios: 260€, (220€ socios ADS)

Seniors: 360€, (320€ socios ADS)

El Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ convoca el **Primer Premio "Juan de Dios López González"** a la mejor **Tesis Doctoral** en Adsorción.

Información detallada en la web:

<http://qiserver.ugr.es/39RIA>

Español  
Português  
English

# Richard Chenevix, un gran químico desconocido. Parte 1.

## Resumen de su vida e investigación en níquel, paladio, arsénico y antimonio

Jaime Wisniak

**Resumen:** Richard Chenevix (1774-1830), un químico analítico y hombre de letras, analizó numerosos minerales, propuso un gran número de modificaciones a la nueva nomenclatura propuesta por los químicos franceses, y generó una ácida y equivocada discusión respecto a la naturaleza del paladio. Fue también un activo crítico del sistema alemán llamado filosofía natural, de las teorías cristalográficas de Christian Samuel Weiss, y del sistema de clasificación química de Abraham Gottlob Werner. Estos temas son discutidos en éste y el artículo que lo acompaña.

**Palabras clave:** Antimonio, arseniatos, magnetismo, níquel, paladio.

**Abstract:** Richard Chenevix (1774-1830), an analytical chemist and man of letters, carried on the analysis of many minerals, proposed a large number of changes to the new nomenclature promoted by the French chemists, and originated an acrid and wrong discussion regarding the nature of palladium. He was also an active critic of the German system called natural philosophy, as well as the crystallographic theories of Christian Samuel Weiss, and the chemical classification of Abraham Gottlob Werner. These topics are discussed on this and the following article.

**Keywords:** Antimonium, arseniates, magnetism, nickel, palladium.

### Vida y carrera

Existe muy poca información acerca de la época juvenil de Richard Chenevix (1774-1830) (Figura 1). Richard nació en Ballycommon, cerca de Dublín, hijo de Daniel Chenevix, teniente coronel de la *Royal Irish Artillery*, y Elizabeth Arabin. Sus ancestros, que eran de afiliación hugonote, emigraron de Francia a Irlanda después que el rey Luis XIV revocó el edicto de Nantes y declaró ilegal al Protestantismo.\*

\* Durante la mayor parte de la segunda mitad del siglo XVI, Francia sufrió sangrientos conflictos entre hugonotes y católicos. Después de su ascensión al trono, el rey Henry IV (1553-1610) puso fin a la lucha emitiendo el llamado Edicto de Nantes (1598) en el cual el catolicismo era declarado la religión oficial de Francia, pero dando a los hugonotes libertad de practicar su religión, el derecho a trabajar en cualquier área o para el estado, y de presentar directamente al rey sus quejas. Alrededor de 1680, el rey Louis XIV, bajo la influencia de la jerarquía católica, comenzó poco a poco a restringir las libertades profesionales de los protestantes y a purgarlos de su corte, hasta que finalmente rescindió el Edicto de Nantes y declaró ilegal al protestantismo. Esta acción tuvo resultados desastrosos, por ejemplo, causó la migración de un gran número de protestantes a Inglaterra, Alemania y Holanda.



J. Wisniak

Department of Chemical Engineering,  
Ben-Gurion University of the Negev,  
Beer-Sheva, Israel 84105  
C-e: [wisniak@exchange.bgu.ac.il](mailto:wisniak@exchange.bgu.ac.il)

Recibido: 05/01/2014. Aceptado: 08/02/2014.



Figura 1. Richard Chenevix (1774-1830).

Al término de sus estudios en la Universidad de Dublín, Chenevix viajó a Francia durante la Época del Terror. Allí, por motivos no muy claros, fue encarcelado donde compartió una celda con químicos franceses, de los que adquirió el gusto por la química, que después guiaría sus actividades por muchos años y lo haría famoso en el área de química analítica. Una vez liberado, desarrolló su afición a la química asistiendo a cursos en varias instituciones francesas. Durante su estadía en Francia, Chenevix contrajo matrimonio con la viuda del conde Charles of Ronault (1812). Chenevix falleció en París el 5 de Abril de 1830, después de sufrir una corta enfermedad, y fue enterrado en el cementerio Père Lachaise.<sup>1-4</sup>

Chenevix fue elegido miembro de la *Royal Society* de Edimburgo (1801), de la *Royal Academy* de Irlanda, y miembro asociado extranjero de la *Académie des Sciences* de Francia. En 1803, la *Royal Society* de Londres le otorgó

la medalla Copley por sus numerosas publicaciones en los *Proceedings* de la Sociedad.

Chenevix publicó alrededor de 30 artículos en el área de la química. En ellos discutió el análisis de rocas magnesianas,<sup>5</sup> de un mineral de plomo,<sup>6</sup> de los arseniatos de cobre y hierro,<sup>7</sup> el zafiro, el rubí, y el corindón,<sup>8</sup> los distintos estados del ácido clorhídrico,<sup>9,10</sup> la composición de los sulfatos y el ácido sulfúrico,<sup>11</sup> la composición del café,<sup>12</sup> y desarrolló un método para preparar el *esprit pyro-acétique* (acetona) por destilación de acetatos.<sup>13</sup> Otros artículos importantes están relacionados con críticas a la nueva nomenclatura química, promovida por Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), y sus colegas,<sup>14</sup> al apoyo de Hans Christian Ørsted (1777-1851) a la filosofía natural (*Naturphilosophie*) de los científicos alemanes,<sup>15</sup> a la teoría cristalográfica de Christian Samuel Weiss (1780-1856),<sup>16</sup> y al sistema de clasificación química propuesto por Abraham Gottlob Werner (1749-1817).<sup>17</sup>

En 1804, William Hyde Wollaston (1776-1828) (Figura 2) consiguió separar de minerales de platino un nuevo elemento que bautizó con el nombre paladio, y ofreció en forma anónima la venta de muestras, a través de una tienda de minerales ubicada en Soho, Londres.<sup>18</sup> Este procedimiento inusual arrastró a Chenevix a una controversia desafortunada relativa a la verdadera naturaleza del metal, discutiendo si el paladio era un elemento nuevo o un compuesto. Después de efectuar un extenso estudio experimental, Chenevix concluyó que el paladio era en realidad una aleación de platino y mercurio.<sup>19-21</sup> Al final, Wollaston reveló que él era el descubridor del paladio y ofreció pruebas indiscutibles de que se trataba de un elemento nuevo. Este fiasco dañó seriamente la reputación de Chenevix y lo llevó a trasladarse de forma definitiva a Francia, hasta el día de su muerte en 1830.



Figura 2. William Hyde Wollaston (1776-1828).

Aparte de su interés en la química, Chenevix también fue atraído por el mesmerismo y los fenómenos frenológicos,<sup>22</sup> y se transformó en un escritor y poeta. Entre sus publicaciones en estas actividades incluyen los poemas dramáticos “*Leonora, una tragedia*”, y “*Etha y Aidallo*”,<sup>23</sup> obras como “*Los Rivales de Mantua, una Comedia*”, y “*Enrique VII, una tragedia histórica*”.<sup>24</sup> Su última obra importante fue “*An essay upon national character; being an enquiry into some of*

*the principal causes which contribute to form or modify the character of nations in the state of civilization*”,<sup>25</sup> publicada después de su muerte. En ella Chenevix analizó temas como el carácter nacional, orgullo y vanidad de las naciones, mejora social, religión, moralidad, gobierno, intelecto, la industria, el arte militar, hábitos sociales, patriotismo, y la mutabilidad del carácter nacional.

### Investigación sobre el magnetismo del níquel

Por un largo tiempo, se había creído que el hierro era el único metal que podía ser magnetizado y polarizado, hasta que los experimentos de Torbern Olof Bergman (1735-1784) y Johannes Afzelius Arvidsson (1753-1837) sugirieron que el níquel (Figura 3) y el cobalto también poseían esas propiedades. De acuerdo con Chenevix,<sup>26</sup> en los últimos años, los italianos habían comenzado la fabricación de compases marinos a base de níquel y cobalto, en preferencia a los de hierro, ya que resistían mejor la acción del aire. Los franceses también creían que era posible fabricar agujas magnéticas de uno de estos dos elementos puros, y que eran tan eficientes como las de hierro. En el verano de 1798, Chenevix fue testigo de los experimentos realizados por Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829) en la *Escuela de Minas* de París, que demostraban que trozos de níquel y cobalto, libres de hierro, eran magnéticos. Estas experiencias llevaron a Chenevix a realizar sus propias pruebas. Para estos propósitos, trató una disolución de níquel impuro con amoníaco, separó el precipitado azulado por filtración, y dejó el filtrado en reposo por varios días en una botella cerrada herméticamente. Durante este período se formó una cantidad adicional del mismo precipitado, sin cambiar el color de la solución. Chenevix volvió a filtrar la solución, secó el filtrado, lo lavó con agua destilada, lo secó nuevamente, lo mezcló con un fundente y, finalmente, lo calentó en un crisol de Hess.<sup>†</sup> El níquel reducido resultó ser no magnético, muy duro, más maleable que el zinc, y presentando una fractura irregular. Disuelto en ácido no reaccionó con prusiato de potasio, ni con una disolución de agallas vegetales, indicando la ausencia de hierro. Esta muestra de níquel tenía una densidad de 7,3806, mucho menor que la que habían determinado Bergman (9,0000) o Guyton de Morveau, (7,8070), lo que indicaba que la presencia de hierro causaba un aumento de la densidad. Estos resultados llevaron a Chenevix a concluir que los resultados de Vauquelin eran incorrectos, posiblemente por la presencia de una cantidad ínfima (menores tal vez, de un millonésimo) de hierro adherida a la superficie del níquel, no detectable por el análisis químico. Chenevix recomendó que dado que todos los óxidos de hierro, excepto el rojo, eran más o menos solubles en amoníaco, el metal debiera ser oxidado completamente con ácido nítrico antes de ser precipitado y redisolto. Además, el amoníaco usado debía ser totalmente cáustico porque el carbonato de amonio disolvía al óxido rojo. Por este motivo era preferible dejar que el precipitado de níquel se formara en el fondo del recipiente, antes de retirar el licor amoniacal para ser evaporado. Todas estas precauciones aseguraban la eliminación del óxido de hierro.<sup>26</sup>

† Un crisol cerámico, capaz de resistir altas temperaturas, cambios rápidos de la misma, y la acción de reactivos fuertes.



Figura 3. Trozo de níquel.

Sin embargo, en una carta agregada a este artículo, Chenevix escribió que se había apresurado demasiado en negar las propiedades magnéticas del níquel y del cobalto. El resultado de nuevos experimentos le habían permitido identificar la verdadera causa porque varios de los trozos de níquel que había preparado aparecían como no magnetizables. Notó que calentando algunos de esos trozos con el mechero oxhídrico se desprendían vapores arsenicales, por lo que los disolvió en ácido e hirvió la solución hasta que todo el níquel se convirtió en arseniato. En seguida agregó nitrato de plomo en cantidad suficiente y luego evaporó la solución a fuego lento, casi hasta sequedad. La adición de alcohol precipitó todas las sales que se habían generado, excepto el nitrato de níquel formado por la doble descomposición del níquel y el nitrato de plomo [el mismo proceso que había utilizado cuando analizó los minerales de cobre de Cornwall (ver más abajo)].<sup>7</sup> Después de evaporar la solución alcohólica de nitrato de níquel, disolvió el residuo en agua y descompuso el nitrato con hidróxido de potasio. El óxido resultante fue lavado con agua, secado totalmente, mezclado con negro de humo como fundente, y luego reducido en un crisol de Hess. Chenevix notó ahora que el níquel resultante era altamente magnetizable, que perdía esta propiedad cuando se calentaba con arsénico, pero no al agregarle una pequeña porción de hierro. El mismo fenómeno ocurría con el cobalto. De estos resultados, Chenevix concluyó que el arsénico poseía la propiedad de ocultar la propiedad magnética de estos metales.<sup>26</sup>

### Investigaciones sobre el paladio

En 1800 Wollaston formó una sociedad con Smithson Tennant (1761-1815) para fabricar, entre otras cosas, platino maleable. La investigación con platino llevó a Tennant a descubrir el osmio y el iridio<sup>27</sup> y a Wollaston a descubrir el paladio y el rodio.<sup>28,29</sup> Tennant trató el polvo negro que quedaba después de disolver el platino, secuencialmente, con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico; mientras que Wollaston siguió el mismo procedimiento para estudiar la disolución del platino en agua regia, pero dirigiendo su atención a la fase líquida que quedaba después de agregar cloruro de amonio. En primer lugar neutralizó la solución con carbonato de sodio y después le introdujo barras de hierro para recuperar el platino y cualquier otro metal que estuviera disuelto. Para su sorpresa, obtuvo un precipitado pulverulento fino y muy negro. Esto lo llevó a la conclusión que había descubierto

un nuevo metal, al que le dio el nombre de paladio en honor del asteroide Pallas, recientemente descubierto por Heinrich Wilhelm Olbers (1758-1840).<sup>28</sup>

Al principio, Wollaston no publicó este resultado para proteger su industria del platino; en cambio, puso en venta en forma anónima, muestras del metal al precio de cinco chelines, media guinea, y una guinea, a través de la tienda de minerales de Jacob Forster en Soho. También distribuyó una comunicación breve describiendo el descubrimiento y propiedades de un nuevo metal noble, llamado *Palladium* o *New Silver* (paladio o nueva plata). El aviso no daba detalles acerca de la identidad del descubridor ni de la manera de preparar el metal. William Nicholson (1753-1815), el editor la revista *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*; recibió una copia de la comunicación y la publicó en su revista.<sup>30</sup> Chenevix leyó el artículo el 23 de abril de 1803 y comentó “*que el medio para anunciar un descubrimiento tan importante, sin dar el nombre de una persona confiable, excepto el del vendedor, me pareció poco usual en ciencia y no destinado a producir confianza. Con el fin de detectar lo que me parecía ser un impostura, compré una muestra (poco después compró toda la existencia) y llevé a cabo una serie de experimentos para conocer las propiedades y naturaleza del material*”.<sup>19</sup> Después de 13 días de arduo trabajo, durante los cuales sometió el material a toda clase de pruebas físicas y químicas, Chenevix leyó en la *Royal Society* de Londres un informe de 31 páginas en el que informaba “*deberemos cesar de maravillarnos acerca de lo que ha sido... descrito por químicos (acerca del paladio), cuando aprendemos que el paladio no es, como ha sido vergonzosamente anunciado, un simple metal pero una aleación de platino, y que la substancia que oculta la más importante propiedad de este metal (su alta densidad), al mismo tiempo que pierde muchas de las suyas, no es otra cosa que el mercurio*”.<sup>19</sup> En una carta posterior a Vauquelin,<sup>31</sup> Chenevix escribió que el pretendido nuevo metal estaba compuesto de 61% platino y 39% mercurio, y que su peso específico era sólo 11,5; en vez de 19.

Después de fallar muchas veces en su intento de sintetizar el nuevo metal a partir del platino y del mercurio, Chenevix escribió: “*Es ciertamente uno de los hechos más extraordinarios respecto a aleaciones, que dos metales al unirse, pierdan sus propiedades individuales más características, lo que impide reconocerlos por los métodos ordinarios... Sólo una afinidad poderosísima puede producir tales efectos... Los repetidos fracasos que he experimentado en estas operaciones me hacen pensar que el autor del paladio posee un procedimiento de formar (la aleación) menos sujeto a los errores que he mencionado. Sólo la perseverancia nos puede poner en conocimiento de su secreto*”.<sup>19,32,33</sup>

Chenevix concluyó su conferencia diciendo que “*la substancia que ha sido el objeto de esta memoria, debe convencernos de lo peligroso que es proponer una teoría antes de que tengamos un número suficiente de hechos, o en substituir las leyes generales de la naturaleza por los resultados de una pocas observaciones... Pero las teorías que no admiten una demostración matemática, y que son la interpretación de una serie de hechos, son criaturas de la opinión y son gobernadas por las diversas impresiones que producen en cada individuo. La naturaleza se burla de nuestras especulaciones, y aun cuando de vez en cuando recibimos las advertencias que*

*nos hacen despertar debido a un sentido de conocimiento limitado, nos ofrecen una amplia compensación al extender nuestro campo de vista y acercarnos un poco más a la verdad inmutable*".<sup>19</sup>

En un siguiente artículo acerca de la acción mutua entre el platino y el mercurio, Chenevix describió primero los numerosos experimentos que otros químicos en Inglaterra, Francia y Alemania habían ejecutado con el fin de determinar la naturaleza de la substancia. Luego detalló los resultados de nuevos experimentos que él había hecho. Su opinión era que independientemente de la cantidad de paladio que pudiera ser encontrado en su estado natural, era imposible de concluir si se trataba de algo simple o de un compuesto. "*Nada es más probable que la naturaleza haya formado esta aleación, y que lo haya hecho mucho mejor que nosotros podemos hacerlo. Todos los procesos de amalgamación que han sido efectuados antes que el platino llegue a Europa son suficientes para justificar la presencia de una pequeña cantidad de paladio*".<sup>20,21</sup>

De acuerdo a Usselman,<sup>32,33</sup> Chenevix le escribió a Joseph Banks, el Presidente de la *Royal Society*, informándole de que el informe acerca del descubrimiento del paladio provenía de "una persona sin educación, y que su lenguaje químico y frases sonaban como alquimia", y que Fidler, el fabricante de instrumentos, le había contado que uno de sus amigos, un peluquero en Islington, le había confiado un gran secreto... acerca del platino" (!).

Wollaston reaccionó al artículo de Chenevix con una nota anónima publicada en la revista de Nicholson<sup>34</sup> en la que ofrecía un premio de £20 (que había depositado en las manos de la señora Forster) al que fuera capaz de fabricar sólo 20 granos (1,3 g) de paladio auténtico, en la presencia de tres caballeros químicos (*gentlemen chymists*), uno de ellos el editor Nicholson. La señora Forster estaría a cargo del dinero del premio hasta mediados del verano y lo entregaría sólo en el caso que lo jueces le aseguraran que el verdadero metal había sido fabricado. Nicholson pidió a Charles Hatchett (1765-1847) y a Edward Charles Howard (1774-1816) ser jueces en la competición de modo que la comisión le permitiera dar cuenta al público de los resultados de la misma.

Toda esta controversia tuvo lugar durante el período en que la *Royal Society* estaba seleccionando al galardonado con la medalla Copley (Figura 4) de 1803. La investigación de Chenevix acerca de la composición del paladio y sus numerosas publicaciones en *Proceedings of the Royal Society*,



Figura 4. Medalla Copley.

fueron el argumento decisivo para que ganara el premio. Poco después, Wollaston comunicó a la *Royal Society* que él era el descubridor del paladio y también envió una carta a Nicholson con la misma información.<sup>29,32,33,35</sup>

### Investigación en compuestos de antimonio<sup>36,37</sup>

En 1746 el médico inglés Robert James (1703-1776) patentó una medicina que con el tiempo fue conocido con el nombre de *polvo del Dr. James* (Figura 5). La patente indicaba que este polvo se preparaba calcinando antimonio en un vaso plano de arcilla no vidriada, agregando de vez en cuando una cantidad suficiente de cualquier aceite o grasa animal, y luego hirviendo la mezcla en nitro ( $\text{KNO}_3$ ) fundido por un largo tiempo. En seguida se lavaba la masa resultante con agua para eliminar el exceso de nitrato, se evaporaba el agua, y el residuo se secaba y pulverizaba. El polvo del Dr. James fue usado ampliamente por muchos años como un remedio general (como la aspirina hoy en día), particularmente contra la fiebre. Entre sus usuarios incondicionales estaban el Rey Jorge III (1738-1820), el poeta Oliver Goldsmith (1730-1774), y el historiador y escritor Horace Walpole (1717-1797). Este último juraba que el polvo era capaz de curar cualquier enfermedad que no fuera crónica o fatal. Sin embargo, el remedio producía náuseas, vómitos, o diarrea en muchos de la pacientes.



Figura 5. Anuncio sobre el polvo de James.

Aun cuando el polvo estaba patentado, era de conocimiento común que no podía ser preparado de acuerdo a las instrucciones que aparecían en la patente. Por esta razón, el químico inglés George Pearson (1751-1828) decidió tratar de determinar su composición exacta y el procedimiento para fabricarlo.<sup>36</sup> Después de calentar el polvo, disolverlo

en varios disolventes (tales como agua, ácido acético, ácido nítrico, y ácido clorhídrico), y tratar la disolución y el residuo no disuelto con muchos reactivos; Pearson concluyó que el polvo estaba compuesto de ácido fosfórico, carbonato de calcio, y *calx* de antimonio (el residuo que queda tras calcinar el antimonio), mezclados con una cantidad pequeña de óxido de hierro (probablemente una impureza accidental), y que los tres ingredientes básicos, estaban unidos formando un compuesto triple, o que el fosfato de calcio estaba combinado con el carbonato de antimonio en forma de un compuesto doble, en la razón 57 partes de carbonato y 43 partes de fosfato. Esta *calx* de antimonio difería de todas las formas conocidas de *calx* de antimonio en que tres cuartos de él se disolvían en ácido clorhídrico formando *polvo de algaroth* (oxicloruro de antimonio).

Pearson creía que el polvo de James podía ser preparado calcinando una mezcla 50:50 de cenizas de hueso (fosfato de calcio) y antimonio crudo (óxido de antimonio), y luego calentando el producto a un calor blanco (con el tiempo, esta fue la composición adoptada por la primera farmacopea inglesa en 1864).<sup>36</sup>

En un artículo publicado en 1801, Chenevix declaró que el estado actual de la química permitía usar un procedimiento más eficiente que el descrito por Pearson.<sup>37</sup> Dado que los óxidos de antimonio se volatilizaban a alta temperatura, era difícil creer que la proporción requerida de cenizas de hueso y antimonio crudo se mantenía durante el proceso de calefacción. Aparte de esto, el óxido de antimonio restante pasaba a ser insoluble en todos los ácidos. Se conocía perfectamente el efecto del ácido gástrico sobre tal sustancia, por lo que era difícil aceptar que el polvo de James utilizado como medicina, tenía siempre la misma composición. Chenevix era de la opinión de que la cantidad de ácido fosfórico presente en los huesos era insuficiente para ser saturada con el carbonato de calcio y generar así la sal triple o el compuesto doble sugeridos por Pearson.

Chenevix demostró su teoría con los experimentos que se describen a continuación. Primero calentó una mezcla de antimonio blanco con ácido fosfórico por un tiempo prolongado y después separó el líquido del polvo residual. Un análisis químico le indicó que el líquido no contenía antimonio y que el residuo sólido no contenía ácido fosfórico. En un segundo experimento, Chenevix dividió una solución acuosa de cloruro de antimonio en dos partes iguales y trató una parte con agua destilada y la otra con fosfato de sodio. En ambos casos se formó un precipitado abundante. Ambos precipitados, lavados y secados, tenían el mismo peso; por lo tanto, si parte del ácido fosfórico se había combinado con el óxido, el precipitado de la segunda porción debiera haber sido más pesado que el de la primera. En otras palabras, el polvo de James no contenía una combinación que pudiera llamarse fosfato de antimonio.<sup>37</sup>

En otra tanda de experimentos, Chenevix disolvió cantidades iguales de óxido de antimonio y fosfato de calcio en la cantidad mínima de ácido clorhídrico, y luego la mezcló gradualmente con una disolución acuosa de amoníaco. El precipitado blanco resultante, después de ser lavado con agua y secado, demostró ser un excelente sustituto del polvo de James. El polvo de Chenevix era soluble en todos los ácidos y disolvía separadamente al fosfato de calcio y al óxido de anti-

monio. Un medicamento más poderoso se obtenía mezclando óxido de antimonio y fosfato de calcio en proporción 2:1 en vez de 1:1. Chenevix proporcionó muestras de su polvo a tres amigos que tenían una amplia experiencia y conocimiento médico. Sus resultados indicaron que el polvo de Chenevix era más suave que el de James y, por lo tanto, podía ser administrado en mayores dosis (hasta 0,65 g), sin producir náusea o vómito.<sup>37</sup>

## Investigación en arseniatos de cobre y hierro

En 1801, Jacques-Louis Count of Bournon (1751-1825), un expatriado de la revolución francesa, publicó una descripción detallada de los arseniatos de cobre encontrados en la nueva mina de cobre llamada Huel Orland, ubicada en el condado de Cornwall, Inglaterra.<sup>38</sup> Durante largo tiempo se habían recogido muestras pequeñas de estos arseniatos de Cornwall; el comienzo de la explotación de la mina permitió obtener mayores cantidades. De acuerdo a Bournon, “*la matriz del mineral es silícica, algunas veces cristalina, y otras amorfa. Aquí y allá se encuentra mezclada en forma más o menos profusa, con todos los óxidos de cobre conocidos, muchos de los óxidos de hierro arcilloso, y también con un mineral vítreo gris de cobre. La apariencia de este último difiere de la corriente en una forma no descrita anteriormente, constituyendo... una variedad diferente... con el nombre mineral de cobre hemático amarillo*”.<sup>38</sup>

Bournon describió los diversos colores, la dureza y forma de estos arseniatos, y los dividió en cuatro especies:

1. Arseniato de cobre, con forma de un octaedro muy obtuso, formado por dos pirámides triangulares unidas por la base; ésta parecía ser la forma original del mineral. Los cristales, de peso específico 2,881; eran muy duros y tenían un color azul hermoso (como el azul de Prusia) o color verde de césped fino. El análisis químico indicaba que la variación en el color era función de la cantidad de agua de cristalización.
2. Arseniato de cobre en forma de láminas hexagonales, con caras inclinadas, generalmente de un color verde esmeralda profundo, más blandos que la especie anterior, con peso específico 2,548; y que crepitaban fuertemente cuando eran expuestos al fuego.
3. Arseniato de cobre, en forma de un octaedro agudo, muy transparente, de color marrón o verde botella, y peso específico 4,280. Bournon subdividió esta especie en cinco variedades diferentes (principalmente en base a las diferencias de forma y aspecto): a) capilar, con forma determinada; b) capilar, con forma indeterminada; c) cristales totalmente regulares en parte de su longitud, y fibrosos en sus extremos; d) cristales en forma de amianto, formados de fibras flexibles muy delicadas, como las del amianto; y e) cristales en forma de hematita, en capas de estructura fibrosa, como las que presentaba el mineral de estaño conocido como casiterita.
4. Arseniato de cobre, con forma de prisma triedro, con base triangular equilátera y peso específico 4,280. Bournon acompañó su descripción con una gráfica ilustrando todas las formas que había encontrado.<sup>38</sup>

En forma parecida, Bournon identificó dos especies de arseniatos de hierro:

1. Una forma simple (arseniato de hierro), cristalizando en cubos perfecto, de baja dureza y con caras suaves y brillantes, de color verde oscuro y peso específico 3,000.
2. Arseniato férrico cuproso, cristalizando como prisma rómbico tetraédrico con dos aristas muy obtusas y dos aristas agudas, brillantes y completamente transparentes, de peso específico 3,400, y color azul cielo pálido.<sup>38</sup>

Una vez terminado su trabajo de clasificación de estos minerales, Bournon proporcionó a Chenevix muestras de cada especie (numeradas al azar para evitar prejuicios) y le pidió que confirmara sus conclusiones. Chenevix no sólo corroboró los resultados de Bournon, sino también realizó una serie de análisis para confirmar sus resultados.<sup>7</sup> El procedimiento seguido fue el siguiente: el arseniato de cobre pulverizado fue calentado en un crisol de platino para eliminar el agua de cristalización. Una vez alcanzado el peso constante, el residuo fue primero disuelto en ácido acético o ácido nítrico diluido, y luego mezclado con nitrato de plomo para formar arseniato de plomo y nitrato de cobre. La disolución fue concentrada por evaporación, diluida con alcohol, y concentrada nuevamente, lo que causó la precipitación del arseniato de plomo y dejó el nitrato de cobre en solución. La fase líquida fue filtrada y evaporada. La cantidad de cobre presente en el mineral fue determinada por ebullición con hidróxido de potasio o con hidróxido de sodio.<sup>7</sup>

Después de describir en detalle el análisis de cada espécimen, Chenevix concluyó como sigue: 1) el arseniato de cobre natural existía en tres estados de combinación, con contenidos en ácido del 14%, 21%, y 29% peso, respectivamente; 2) cada uno de estos estados contenía agua en proporciones diferentes, ya sea como hidrato o agua de cristalización; 3) durante la pérdida de agua, el color del arseniato cambiaba de azul a verde pálido, y finalmente a marrón; 4) el último estado era el único arseniato de cobre, los otros eran arseniatos del hidrato de cobre. De acuerdo a Chenevix, la sal azul, comúnmente conocida como sulfato, nitrato, o cloruro de cobre (cúprico), debiera realmente llamarse sulfato, nitrato, o cloruro de hidrato de cobre, porque no era un compuesto del óxido con el ácido, sino del hidrato con el ácido (Chenevix se refiere al hidrato del sulfato de cobre).<sup>7</sup>

La siguiente sección del informe describía el análisis de los arseniatos de hierro: 100 partes de del arseniato cuproso de hierro contenían 3 partes de sílice, 33,5 de ácido arsénico, 27,5 de óxido de hierro, 22,5 de óxido de cobre, y 12 de agua (por un total de 95,5 partes). Ninguno de los experimentos permitió determinar con certeza si este mineral era una sal triple o una mezcla de dos arseniatos. El arseniato de hierro simple contenía 4 partes de sílice, 31 de ácido arsénico, 45,5 de óxido de hierro, 9 de óxido de cobre, y 10,5 de agua (por un total de 100 partes). Este mineral parecía ser un arseniato puro mezclado accidentalmente con un poco de cobre.<sup>7</sup>

El análisis de mineral de cobre ortogonal rojo, antes desconocido en forma natural, fue particularmente interesante. Resultó contener mucho menos oxígeno que el contenido

en todos los óxidos de cobre conocidos (20%), combinado en una proporción aproximada del 11,5%. Al principio, Chenevix supuso que este mineral era una mezcla de óxido de cobre con el metal puro, pero tratándolo con HCl mostró que no contenía cobre metálico. Experimentos adicionales mostraron que una parte del mineral pulverizado se disolvía en ácido fosfórico diluido, que la disolución azul resultante contenía fosfato de cobre ordinario disuelto en un exceso de ácido, y que el residuo sólido no era atacado por ácido clorhídrico concentrado. Chenevix estaba familiarizado con el hecho de que los óxidos metálicos cedían parte de su oxígeno, unos a otros, cuando estaban en presencia de determinados solventes. Este motivo le llevó a concluir que la porción disuelta del mineral había tomado el oxígeno de la parte no disuelta, de modo que la primera se oxidaba en forma usual, en proporción del 20%, mientras que la última se reducía completamente al estado metálico. Este mineral debiera ser considerado, por lo tanto, un sub-óxido de cobre.<sup>7</sup>

## Bibliografía

1. E. F. Jomard, *J. d'Educ.* **1815**, *1*, 205-207.
2. D. Reilly, *J. Chem. Educ.* **1855**, *32*, 37-39.
3. T. Thomson, *History of Chemistry*, vol. 2, Colburn and Bentley, London, **1830**, pp 215-217.
4. M. C. Usselman, *Chenevix, Richard*, en *Oxford Dictionary of National Biography*, Oxford University Press, Oxford, **2004**.
5. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1798**, *28*, 189-204.
6. R. Chenevix, *Nicholson J.* **1801**, *4*, 219-223.
7. R. Chenevix, *Phil. Trans.* **1801**, *91*, 193-240.
8. R. Chenevix, *Phil. Trans.* **1802**, *92*, 327-347.
9. R. Chenevix, *Nicholson J.* **1802**, *1*, 235-236.
10. R. Chenevix, *Phil. Trans.* **1802**, *92*, 126-167.
11. R. Chenevix, *Irish Acad. Trans.* **1802**, *8*, 233-244.
12. R. Chenevix, *Phil. Mag.* **1802**, *12*, 350-352.
13. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1809**, *69*, 5-58.
14. R. Chenevix, *Remarks Upon Chemical Nomenclature According to the Principles of the French Neologists*, J. Bell, London, **1802**.
15. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1804**, *50*, 173-199.
16. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1804**, *52*, 307-339.
17. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1808**, *65*, 5-43, 113-160, 225-277.
18. W. H. Wollaston, *Phil. Trans.* **1804**, *94*, 419-430.
19. R. Chenevix, *Phil. Trans.* **1803**, *93*, 290-320.
20. R. Chenevix, *Proc. Roy. Sci.* **1805**, *95*, 104-130.
21. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1808**, *66*, 82-91.
22. R. Chenevix, *London Med. Phys. J.* **1829**, *61*, 219; *62*, 119; *62*, 335.
23. R. Chenevix, *Leonora, a Tragedy and Etha and Aidallo, a Dramatic Poem*, W. Bulmer, **1801**.
24. R. Chenevix, *Two Plays: Mantuan Rebel, a Comedy in Five Acts; Henry the Seventh, an Historical Tragedy, in Five Acts*, J. Johnson, London, **1812**.
25. R. Chenevix. *An Essay Upon National Character: Being an Inquire into Some of the Principal Causes which Contribute to Form and Modify the Characters of a Nation in the State of Civilisation*, Duncan, Patternoster-Row, Cambridge, **1832**, en dos volúmenes.
26. R. Chenevix, *Nicholson J.* **1802**, *3*, 286-287, 287-289.

27. S. Tennant, *Phil Trans.* **1804**, *94*, 411-418.  
 28. W. H. Wollaston, *Phil. Trans.* **1805**, *95*, 316-330.  
 29. W. H. Wollaston, *Nicholson's J. Nat. Phil. Chem. Arts* **1805**, *10*, 34-42.  
 30. W. Nicholson, *Nicholson's J.* **1803**, *5*, 136-139.  
 31. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1802**, *46*, 333-337.  
 32. M. C. Usselman, *Ann. Sci.* **1978**, *35*, 551-579B.  
 33. M. C. Usselman, *Ambix* **1979**, *26*, 100-115.  
 34. W. Nicholson, *Nicholson's J.* **1804**, *7*, 75.  
 35. J. Wisniak, *Educ. Quím.* **2006**, *17*, 130-143.  
 36. G. Pearson, *Phil Trans.* **1791**, *81*, 317-367.  
 37. R. Chenevix, *Phil. Trans.* **1801**, *91*, 375-381.  
 38. J. L. Bournon, *Phil. Trans.* **1801**, *91*, 169-192.



The poster features the ICIQ logo (Institut Català d'Investigació Química) with a 10-year anniversary badge. A central white circle contains the text 'Summer FELLOWSHIPS 2014' with a molecular structure graphic. Text on the right describes ICIQ as a dynamic research institution in Tarragona and a top-level European research center. A yellow banner below reads: 'A three-month internship for undergraduate students in one of ICIQ's research groups'. The bottom section shows a collage of images: an amphitheater, a laboratory with scientists, and a modern building. The funding source is 'Obra Social Fundació "la Caixa"'. A yellow badge indicates the period 'JULY-SEPTEMBER TARRAGONA'. Contact information for further details and application deadlines is provided.

ICIQ is a dynamic and innovative research institution located in Tarragona, 100km south of Barcelona.

The Institute has consolidated its position as one of the top level institutions for chemical research in Europe.

For further information and application, please visit: [www.iciq.es](http://www.iciq.es)  
 Deadline for fellowships application May 18, 2014

**Summer FELLOWSHIPS 2014**

**A three-month internship for undergraduate students in one of ICIQ's research groups**

Funded by:

**Obra Social Fundació "la Caixa"**

**JULY-SEPTEMBER TARRAGONA**

# Richard Chenevix, un gran químico desconocido. Parte 2. Investigación en ácido sulfúrico, cloro y sus derivados, nomenclatura, filosofía química y sustancias orgánicas

Jaime Wisniak

**Resumen:** En este segundo artículo analizando la obra científica de Richard Chenevix (1774-1830), se presentan los resultados que obtuvo en la investigación del ácido sulfúrico y sulfatos, del cloro y sus derivados, así como sus aportaciones a la nomenclatura, la filosofía química, la mineralogía, la cristalografía y los derivados del ácido acético y el aislamiento, aunque no caracterización de la acetona.

**Palabras clave:** Acetatos, acetona, cloro, mineralogía, nomenclatura química.

**Abstract:** In this second article, we continue reporting the scientific contributions of Richard Chenevix (1774-1830) in many topics, including sulfuric acid and sulfates, chlorine and its derivatives, nomenclature, chemical philosophy, mineralogy, crystallography as well as the study of acetic acid, acetate and the isolation (but not characterization) of acetone.

**Keywords:** Acetates, acetone, chlorine, mineralogy, chemical nomenclature.

En el artículo anterior se presentó un resumen de la biografía Richard Chenevix (1774-1830), un científico prolífico a caballo entre los siglos XVIII y XIX con interés también en la obra literaria. También se mostró un resumen de sus investigaciones en níquel y sus compuestos, la identificación del paladio, compuestos de antimonio medicinales y arseniatos metálicos.<sup>1</sup>

### Investigaciones en ácido sulfúrico y sulfatos

En su artículo sobre los arseniatos,<sup>2</sup> Chenevix mencionó que había una gran disparidad entre los valores reportados en la bibliografía acerca del contenido de azufre en las piritas. Chenevix creía que el error se debía a una combustión parcial y acidificación del radical por el ácido nítrico empleado para disolver el mineral, lo que dejaba parte del ingrediente sin reaccionar. Según Antoine-François Fourcroy (1750-1809) (Figura 1),<sup>3</sup> 100 partes de ácido sulfúrico contenían 71% azufre y 29% oxígeno, y de acuerdo a Lavoisier,<sup>4</sup> el sulfato de bario contenía 33% de ácido. Conforme a los datos de Lavoisier, el sulfato de bario debiera contener 23,43% azufre



Figura 1. Antoine-François Fourcroy.

y no el reportado por Fourcroy. Estas discrepancias llevaron a Chenevix a ejecutar un estudio detallado del análisis del sulfato de bario.<sup>5</sup>

De acuerdo con Chenevix, la cantidad real de ácido producida por la combustión de cualquier base acidificable podía ser determinada por dos procedimientos: por combinación directa en una sal que contuviera proporciones conocidas de metal y ácido; o preparando el ácido absolutamente libre de agua. El primer método arrastraba consigo todos los errores analíticos típicos, mientras que el segundo era más defectuoso por la dificultad en separar el ácido de toda el agua que lo acompañaba.<sup>5</sup>

Chenevix utilizó el siguiente procedimiento experimental. Calentó una mezcla de ácido concentrado y azufre puro en una retorta hermética conectada a una botella Woulfe de lavado y a una bomba neumática. Todo el líquido que pasaba era devuelto a la retorta hasta que el azufre se disolvía completamente. Durante este proceso, el azufre no se evaporaba y tampoco se producía anhídrido sulfuroso (dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>). A continuación, todo el líquido contenido en la retorta se neutralizaba con una solución de nitrato de bario, seguido por una separación y secado del precipitado de sulfato de bario. Comparando el peso de azufre empleado con el peso del sulfato de bario obtenido llevó a Chenevix a concluir que



J. Wisniak

Department of Chemical Engineering,  
Ben-Gurion University of the Negev,  
Beer-Sheva, Israel 84105  
C-e: [wisniak@exchange.bgu.ac.il](mailto:wisniak@exchange.bgu.ac.il)

Recibido: 05/01/2014. Aceptado: 08/02/2014.

100 partes de sulfato de bario contenían 14,5 de azufre en vez de las 23,43 reportadas por los franceses.<sup>5</sup>

En seguida Chenevix preparó el sulfato de calcio agregando ácido sulfúrico a una disolución de carbonato de calcio puro en ácido clorhídrico, seguido por calentamiento de la solución en un crisol de platino hasta eliminación total de los compuestos volátiles (agua y ácido clorhídrico). En base al peso de la sal calcinada y del carbonato de calcio original, Chenevix dedujo que el sulfato de calcio contenía 57% de óxido de calcio y 43% de ácido sulfúrico real (seco). En seguida disolvió 100 partes de sulfato de calcio en una solución de ácido oxálico acidificada con ácido clorhídrico, seguido por adición de nitrato de bario. El precipitado de sulfato de bario separado y secado pesó 183 partes. Dado que 183 partes de sulfato de bario contenían tanto ácido sulfúrico como 100 partes de sulfato de calcio, indicaba que el sulfato de bario contenía 23,5% de ácido. El experimento anterior había demostrado que tratando 14,5 partes de azufre con ácido nítrico lo llevaba a formar la parte de ácido sulfúrico contenido en 100 partes de sulfato de bario, por lo tanto, 100 partes ácido sulfúrico real debían contener 61,5% de azufre y 38,5% de oxígeno.<sup>5</sup>

Chenevix atribuyó el error del análisis reportado por Fourcroy y Lavoisier a las siguientes causas: a) parte del azufre se había evaporado durante la combustión; b) todo el azufre no se había convertido en anhídrido sulfúrico (tríóxido de azufre,  $\text{SO}_3$ ) y permanecía como  $\text{SO}_2$ ; y c) durante el reflujo, parte del ácido destilaba junto con el agua, o parte del agua se quedaba con el ácido en el calderón.<sup>5</sup>

### Investigaciones sobre el cloro, el dióxido de cloro y el ácido perclórico

Los siguientes antecedentes servirán de ayuda para entender las ideas de Chenevix en el tema.<sup>6</sup> La escuela francesa de química seguía las ideas de Lavoisier y suponía, en un comienzo, que todos los ácidos contenían oxígeno. El oxígeno no era solamente necesario para producir acidez, también debía estar presente en una dosis adecuada. Lavoisier había clasificado los compuestos en cuatro categorías, dependiendo de su grado de oxigenación. El primer grado estaba formado por los óxidos; el segundo por los ácidos terminando en *eaux*, como *nitreux* (nitroso) y *sulfureux* (sulfuroso); el tercer grado correspondía a los ácidos terminando en *ique*, como *nitrique* (nítrico) y *sulfurique* (sulfúrico); y el último grado por los compuestos que llevaban la palabra *oxygéné*, como *acide muriatique oxygéné* (ácido muriático oxigenado). Un hecho interesante era que el ácido muriático oxigenado era algo anómalo porque era menos ácido que el ácido muriático. Lavoisier consideraba que el ácido muriático era el óxido ( $\text{MuO}$ ) del elemento hipotético *murium* ( $\text{Mu}$ ); y, por lo tanto, opinaba que el ácido muriático oxigenado debía ser  $\text{MuO}_2$ , y en consecuencia, lo llamó gas oximuriático. Para Carl Scheele (1742-1786) era gas oximuriático o ácido muriático oxigenado, porque creía que era un óxido de muriático (ácido clorhídrico).

El estado de la química en aquella época llevó a dos hipótesis respecto a la naturaleza del ácido oximuriático. Por una parte, Scheele imaginó que era muriático *menos* hidrógeno, por otra parte, Claude-Louis Berthollet (1748-1822) y



Figura 2. Humphry Davy.

Lavoisier supusieron que se trataba de ácido muriático *más* oxígeno. Berthollet notó que dado que una porción notable de muriato de potasio ( $\text{KCl}$ ) siempre se formaba con el muriato hiperoxigenado, la cantidad de oxígeno relativa a la del ácido era mayor en la sal que en el ácido muriático oxigenado liberado.<sup>6</sup>

Fue Humphry Davy (1778-1819) (Figura 2) el que demostró de manera inequívoca que el cloro era un elemento. Davy estudió en detalle la reacción entre el ácido oximuriático con oxígeno porque había notado que las propiedades del gas variaban con el procedimiento empleado para prepararlo. El gas preparado a partir del manganeso tenía propiedades uniformes, un color amarillo verde pálido, se quemaba fácilmente con metales y se combinaba con el hidrógeno sin depositar humedad. El gas producido por la acción del ácido muriático sobre las sales llamadas hiperoximuriatos (el superoximuriato de Berzelius) tenía propiedades muy diferentes de acuerdo al método de producción y colección. Por ejemplo, la reacción de una gran cantidad de ácido muriático con una cantidad pequeña de sal, producía un gas similar al obtenido mediante manganeso. El gas liberado usando una gran cantidad de sal no sólo tenía un color totalmente diferente (amarillo verde brillante), sino a veces explotaba cuando era transferido de un recipiente a otro. Davy creía que la descomposición del gas producía ácido oximuriático y oxígeno. Davy estudió la reacción con compuestos tales como fósforo, arsénico, hierro, carbón, óxido nitroso, y azufre, y concluyó que había preparado un nuevo derivado del ácido oximuriático ( $\text{ClO}_2$ ), que sugirió llamar *eucloro* (euchlorine) o ácido *euclórico* (*euchloric acid*). Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) prefirió el nombre *superoxidum muriaticum*.<sup>6</sup>

Chenevix estudió en detalle la cuestión de los estados diferentes del ácido muriático.<sup>\*,7</sup> En la parte inicial de su artículo escribió que sus experimentos demostraban que el ácido muriático ( $\text{HCl}$ ) existía en la forma de ácido oxigenado ( $\text{Cl}$ ) y ácido muriático hiperoxigenado ( $\text{ClO}_2$ , perclórico). El ácido contenido en el muriato hiperoxigenado de potasio era ácido muriático en un estado particular de combinación con oxígeno. Con el fin de determinar la proporción de oxígeno en el ácido hiperoxigenado, Chenevix destiló 100 partes

\* En una nota al pie del título de este artículo, Chenevix agregó que prefería la palabra *oxygenized* a *oxygenated*, porque *ate* era la terminación apropiada para el nombre de sales formadas por ácidos cuyo nombre terminaba en *ic*.

de la sal en un matraz de vidrio recubierto y recogió 38,3 partes de oxígeno. Posteriormente agregó nitrato de plata al residuo en el matraz y obtuvo una cantidad de muriato de plata ( $\text{AgCl}$ ) equivalente a 20 partes de ácido muriático. Un balance de materia de todas estas operaciones indicó que el ácido muriático hiperoxigenado estaba compuesto de 65% peso de oxígeno y 35% de ácido muriático. Posteriormente pasó una corriente de ácido muriático oxigenado a través de una solución de hidróxido de potasio y, a continuación, destiló el licor hasta sequedad. Esta vez observó que no había desprendimiento o absorción de oxígeno, de modo que ahora la misma cantidad se había condensado en el muriato hiperoxigenado de potasio como la que estaba en una cantidad relativa de ácido muriático oxigenado. El análisis de la sal indicó que contenía 84% de muriato de potasio y 16% de muriato hidroxigenado de potasio, un resultado que señalaba que el ácido muriático oxigenado contenía 16% en peso de oxígeno y 84% de ácido muriático.<sup>7</sup>

Chenevix estudió numerosas sales del ácido muriático oxigenado (potasio, sodio, bario, estrontio, calcio, magnesio, amonio, cobre, hierro, plomo, y plata) y encontró que se descomponían inmediatamente en muriatos comunes e hiperoxigenados, lo que demostraba que la afinidad del ácido muriático hiperoxigenado por las sales salificables era mayor que la del ácido muriático oxigenado. A continuación examinó los muriatos hiperoxigenados y encontró que el ácido era eliminado por todos los otros ácidos, a excepción de los ácidos benzoico, acético, bórico, prúsico, y carbónico ( $\text{CO}_2$ ), y que la afinidad de las sales salificables y térreas decrecía en el orden potasio, sodio, bario, estrontio, calcio, amonio, magnesio, aluminio, y silicio. De acuerdo a Chenevix, el muriato hiperoxigenado de potasio podía existir en dos estados y utilizó esta sal para tratar de separar el ácido. Añadiendo ácido sulfúrico resultaba en una fuerte crepitación y generación de un líquido de color naranja que desprendía humos verde amarillo. Al calentar para destilar se producía inmediatamente una explosión violenta (en estos experimentos el Dr. Vandier, ayudante de Chenevix, fue seriamente herido y casi perdió la vista). Enfriando con hielo permitía recoger la primera fracción del ácido en forma de cristales naranjas octaédricos.<sup>7</sup>

Para Chenevix las sales más interesantes formadas por la combinación de ácido muriático en sus diferentes estados, eran las que tenían por base los óxidos de mercurio. Muchos químicos habían descrito en forma contradictoria la naturaleza de las sustancias conocidas bajo los nombres de calomel [cloruro de mercurio (I),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ] y sublimado corrosivo [cloruro de mercurio (II),  $\text{HgCl}_2$ ]. Berthollet, por ejemplo, había pensado inicialmente que el ácido en el sublimado corrosivo estaba en un estado que él denominó ácido marino deflogisticado. Fourcroy opinaba que este compuesto era muriato hiperoxigenado. Chenevix llevó a cabo una serie de experimentos que lo condujeron a descubrir una sal nueva, que era realmente el muriato hiperoxigenado de mercurio. Inicialmente trató una solución de sublimado corrosivo con hidróxido de potasio y luego separó y secó el líquido resultante. Un análisis del mismo indicó que contenía sólo muriato de potasio ( $\text{KCl}$ ), sin trazas de ácido muriático hiperoxigenado. Tratamiento de la solución con nitrato de plata produjo un abundante precipitado blanco. Los resultados de sus experimentos llevaron a Chenevix a concluir que en el sublimado corrosivo

el ácido combinado con el mercurio era el muriático ( $\text{HCl}$ ) y no el muriático hiperoxigenado. El análisis de este compuesto señaló que contenía 82% de óxido de mercurio y 18% de ácido muriático. Además, Chenevix concluyó que en esta sal el óxido de mercurio estaba un 15% oxidado.<sup>7</sup>

El análisis de calomel indicó que contenía 88,5% de óxido de mercurio y 11,5% de ácido muriático, de modo que el sublimado corrosivo contenía 6,5% más ácido y sólo 2,8% más de oxígeno que el calomel (para la misma cantidad de mercurio). Además, Chenevix encontró que una disolución de sublimado corrosivo en contacto con un trozo de cobre depositaba calomel purísimo, mientras que el paso de una corriente de ácido muriático oxigenado (cloro) a través de una solución acuosa de óxido rojo de mercurio generaba un verdadero muriato oxigenado, más soluble que el sublimado corrosivo y distinguible por su olor al ser descompuesto por el ácido sulfúrico, o un ácido débil, al mismo tiempo que el óxido residual tenía un color café oscuro.<sup>7</sup>

Chenevix terminó su artículo con las siguientes observaciones: “*El ácido muriático es para nosotros un cuerpo simple, pero posee propiedades ácidas fortísimas; por lo tanto, por analogía, suponemos que contiene oxígeno. Pero, ¿acaso no es ésta una conclusión precipitada? ¿Acaso no estamos extremadamente dudosos de la existencia de oxígeno en el ácido prúsico ( $\text{HCN}$ )? Y por el contrario, ¿acaso no estamos seguros de que el hidrógeno sulfurado ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que posee muchas características de los ácidos, no contiene oxígeno? No tenemos ninguna prueba de la oxigenación de los ácidos fluórico ( $\text{HF}$ ) y borácico (bórico), no obstante, no podemos afirmar que cualquiera de estos ácidos existe en tres estados de combinación con el oxígeno, y que el ácido muriático es el único radical para el cual admitimos este hecho. No debemos pretender limitar el número de grados de combinación entre los cuerpos combustibles y el oxígeno; debemos hablar con certeza sólo de aquellos hechos que pueden ser probados*”.

Chenevix fue más allá y propuso que la nomenclatura correcta de los estados del ácido muriático que debiera ser radical muriático, ácido muriatoso, ácido muriático, ácido muriático oxigenado, y ácido muriático hiperoxigenado.<sup>7</sup>

## Nomenclatura química

Según Chenevix, los químicos, antes de la publicación de la nueva nomenclatura química (de Lavoisier), se afanaban en mejorar el lenguaje científico tratando de introducir nombres más apropiados, desechando “*aquellas palabras bárbaras que el charlatanismo y amor al misterio habían introducido en la química*”.<sup>8</sup> Durante el siglo XVIII hubo muchos intentos para construir una nomenclatura química sistemática. En Francia, estos esfuerzos fueron liderados por Guyton de Morveau, al sugerir diversas opciones para simplificar y hacer más preciso el nombre de diversas sustancias. Sus sugerencias más significativas estuvieron contenidas en una memoria publicada en 1772, en la cual proponía que el nombre de sustancias compuestas debía reflejar su composición, por ejemplo, el nombre de una sal debiera indicar el ácido y la sal que la formaban.<sup>9</sup> Las ideas de Guyton de Morveau fueron aceptadas y soportadas por la mayoría de los químicos de su tiempo, tal como Bergman, Berthollet, Carl Justers Ludwig von Crell (1712-1793), Felice Fontana (1730-1805), Fourcroy, Richard

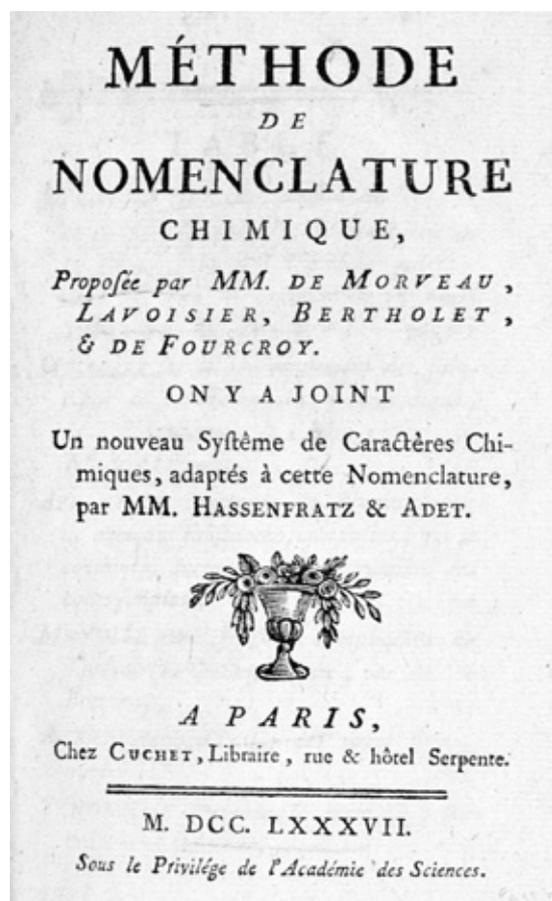


Figura 3. Portada de *Méthode de Nomenclature Chimique*.

Kirwan (1733-1812), y Pierre-Joseph Macquer (1718-1784), y atacadas por unos cuantos como Jean-Claude La Méthérie (1743-1817) y Balthazar-Georges Sage (1740-1824), quienes aducían que la nueva nomenclatura (de Guyton de Morveau) era “bárbara, incomprensible y sin etimología”. Finalmente, la clasificación de Guyton de Morveau fue aceptada oficialmente después de que fuera presentada en 1787 a la *Académie des Sciences* de Francia a través del libro *Méthode de Nomenclature Chimique* (Figura 3),<sup>10</sup> firmado simultáneamente por Guyton, Berthollet, Fourcroy y Lavoisier. Un anexo a este libro contenía el esquema de nuevos símbolos químicos propuesto por Jean-Henri Hassenfratz (1755-1827) y Pierre August Adet (1763-1832).

Sorprendentemente, la reforma lógica del lenguaje químico, presentada por estos autores, no recibió el apoyo completo de los árbitros nombrados por la Academia [Antoine Baumé (1728-1804), Louis-Claude Cadet de Gassicourt (1731-1799), Jean Darcet (1725-1801), y Sage] para examinar la propuesta. Estos tres científicos eran abiertamente partidarios de la teoría del flogisto, y como tales opinaban: “Creemos necesario someter esta nueva teoría, así como su nomenclatura, al examen del tiempo, al impacto de los experimentos, a las dudas que ha generado, en resumen, al juicio del público como único tribunal. Entonces ya no será una teoría, se habrá convertido en una serie de hechos o en un error. En el primer caso proporcionará una base sólida para el conocimiento

humano; en el segundo caso, pasará al olvido junto con las otras teorías y sistemas que la han precedido”.<sup>11</sup>

La nueva nomenclatura recibió un fuerte apoyo de Chenevix, aunque criticó severamente a los que llamó “neologistas franceses”. En los primeros párrafos de su libro sobre el tema<sup>8</sup> Chenevix escribió: “El gran beneficio que se obtiene de una nomenclatura sistemática que explica la teoría de cualquier ciencia es tan obvio que no requiere comentarios; sin embargo, a pesar de esta ventaja, ha habido mucha oposición a la nomenclatura francesa, una oposición que los fervientes partidarios de la teoría explican asumiendo que sus oponentes no están convencidos de la utilidad de tal sistema; pero que ésta no es la verdadera razón está claro para cualquier persona imparcial y sincera”. Chenevix creía que Lavoisier y sus colaboradores habían recopilado su nomenclatura sin verificar su consistencia interna. El libro de Chenevix era una defensa del sistema nuevo, pero también una crítica de sus defectos y una propuesta de cómo corregirlos. Los primeros cuatro capítulos del libro describían las reglas de la nomenclatura y las condensaban en ocho axiomas. Los capítulos siguientes examinaban los errores cometidos contra estas reglas, incluyendo aquellos cometidos por los que habían traducido la nomenclatura al inglés. En el capítulo cinco, por ejemplo, Chenevix analizó ciertos nombres que en la versión original de la nueva nomenclatura no se ajustaban a los principios de ella. Por ejemplo, Pearson ya había sugerido substituir el término *calorifique* por *calorique* (calórico). De acuerdo a Chenevix, el nombre correcto debiera ser *thermogène* (termógeno), para mantener la uniformidad con los nombres *oxygène* (oxígeno), *hydrogène* (hidrógeno), etc. Igualmente, en vez de decir *lumière* (luz) parecía más apropiado decir *photogène* (fotógeno). La última sugestión prevenía la confusión creada por usar la misma palabra para la causa y su efecto. La palabra *azote* era también inapropiada porque expresaba sólo una propiedad física. Chenevix creía mejor adoptar el nombre *nitrogène* (nitrógeno), sugerido por Jean-Antoine Chaptal (1756-1832). Mantener la palabra *azote* obligaba a cambiar el nombre del ácido nítrico *acide azotique* (ácido azótico). Otras sugerencias incluían cambiar los nombres *gaz hydrogène carboné* por *gaz hydrogène carburé*; *gaz hydrogène phosphoré*, por *gaz hydrogène phosphuré*, y terminar el nombre de los ácidos orgánico con *ique* (ico), por ejemplo, *citrique* (cítrico), *acétique* (acético), *tartarique* (tartárico), etc.<sup>8</sup>

Chenevix se opuso a usar el término *calx* para un óxido. Cuando la nueva nomenclatura fue promulgada, los 20 *calces* conocidos y el óxido nitroso requerían que fueran incluidos en el mismo término genérico. Lamentablemente, la química francesa (no así la inglesa) usaba la misma palabra para el óxido de calcio. La palabra ácido denotaba ahora un mayor contenido de oxígeno, pero era dudoso que esta decisión fuese correcta.<sup>8</sup>

Chenevix propuso que los nombres de las combinaciones de un cuerpo combustible debieran usar *uret*. Así, usando el verbo hidrogenizar, se hablaría de hidroguretos, o de compuestos hidroguretados; en vez de gas hidrógeno carbonado o hidrocarbonato, se debiera decir hidrógeno carburetado o carburato de hidrógeno. En la misma forma, el nombre hidrógeno fosforizado debiera ser reemplazado por hidrógeno fosforetado; el término hidrógeno sulfuretado era preferible sobre hidrógeno sulfurado o hidrosulfuretado, etc.<sup>8</sup>

En los capítulos siguientes, Chenevix analizó las reglas propuestas por Hassenfratz y Adet para los símbolos químicos, y sugirió algunas mejoras para las mismas.<sup>8</sup>

### Filosofía química

En el siglo XVIII se produjo en Alemania un debate intenso entre los partidarios y los oponentes de la teoría llamada *Naturphilosophie* (filosofía natural). De acuerdo a Friederich Wilhelm Joseph Schelling (1775–1854), esta filosofía era una física dinámica y especulativa en la cual los fenómenos naturales se explicaban sobre la base de fuerzas polares opuestas que podían neutralizarse entre ellas. Este dualismo suponía que la materia estaba compuesta de elementos que diferían entre sí en poseer átomos de un principio ácido o básico.<sup>12</sup> Ørsted, uno de sus principales partidarios, se dio como meta difundir las ideas dualísticas del químico húngaro Jakob Joseph Winterl (1739-1809), en particular, a través de su libro *Materialien zu einer Chemie des Neunzehnten Jahrhunderts*.<sup>13</sup> Este libro fue severamente criticado por Chenevix.<sup>14</sup> De acuerdo a Chenevix el libro de Ørsted era un resumen de otro más extenso que Winterl había publicado en latín bajo el nombre *Prousiones ad Chemiam Seculi Decimi Noni*.<sup>15</sup> En su introducción, Ørsted escribió que el sistema de Lavoisier era incompleto porque había dejado sin respuesta preguntas vitales como cuál era la razón por la cual ácidos y bases se neutralizaban, y cual era el principio universal de los metales. Las ideas de Winterl al respecto eran universales y de una vez había descubierto la causa de todos los fenómenos. El agua era un elemento formado por hidrógeno y oxígeno, cargados respectivamente con electricidad negativa y positiva. Un hecho interesante es que Winterl, en su tiempo, estaba un paso por delante de Lavoisier, postulando que los ácidos no necesariamente contenían oxígeno.

Winterl había descubierto una sustancia que podía ayudar a disipar el misterio de la composición de los metales, de las tierras, álcalis, gases, etc., y había pedido que no se le condenara sin repetir sus experimentos. Chenevix escribió que esto era precisamente lo que pretendía hacer, no iba a negar los resultados de Winterl sin realizar los experimentos apropiados. Winterl sostenía que había dos sustancias básicas, *andronia* y *thelyke*, más sencillas que los elementos, que generaban todos los compuestos conocidos, y que tenían una base masculina y femenina. *Andronia* era un polvo blanco, preparado a partir de carbón y  $\text{KNO}_3$ , y *thelyke* era preparado disolviendo mármol y estalactitas en ácido muriático.<sup>12,14</sup>

Winterl afirmaba que existía un principio ácido y un principio alcalino. Ellos constituían fuerzas opuestas que se destruían cuando estaban en ciertas proporciones. Durante la descomposición de una sal que contenía un principio volátil (ya sea ácido o básico), este último se separaba en un estado *obtusos* y perdía todas sus propiedades. Así, la reacción del ácido sulfuroso (dióxido de azufre), separado del hidróxido de potasio, con el carbonato de calcio, liberaba ácido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), que era más soluble en agua que el ácido carbónico ordinario, que precipitada el agua de cal pero no volvía a disolver el carbonato de calcio precipitado. A 71,1 °C el borato de amoníaco perdía su amoníaco y el residuo resultante no reaccionaba con el jarabe de violetas. A 149 °C, aun cuando todo el amoníaco había sido eliminado, el residuo no

era ácido bórico. La mayor dificultad consistía en convertir un álcali en *obtusos*. La mejor manera era combinar el álcali con un ácido metálico y agregar una sal metálica capaz de eliminar del ácido parte del oxígeno, que le comunicaba esa propiedad (en aquella época se creía que todos los ácidos contenían oxígeno). El álcali así preparado, era *obtusos*. Un álcali y un ácido *obtusos* formaban una sal de la misma manera que lo hacían cuando no estaban en un estado *obtusos*.<sup>12</sup>

El aire vital (oxígeno) no era el principio de la acidez porque los ácidos podían estar más o menos oxigenados sin absorber o perder su aire vital. Sin embargo, muchas sustancias se acidificaban combinándose con *aire vital*. Esto debía ser así porque el aire vital también era un ácido. Cuando el gas nitroso deflogisticado pasaba a través de tubos calentados al rojo, el gas resultante era aire vital desoxigenado, que volvía a oxigenarse cuando era liberado de óxidos metálicos.<sup>12</sup>

A continuación Chenevix se refirió a la pregunta de que causaba la causticidad en la dirección contraria; esto es, cual era la razón de la no causticidad. De acuerdo a su opinión, la respuesta había que buscarla en toda cosa que pudiera desputar la fuerza de causticidad de las bases. Por un lado, las bases perdían su causticidad en aire que contenía ácido carbónico, y por el otro lado, el calor restauraba la causticidad expulsando a este ácido. De acuerdo a Ørsted estos hechos *probaban* que el ácido carbónico era la causa de la causticidad. Según Chenevix, era cierto que el ácido carbónico hacía dulce a los álcalis, pero el ácido que los hacía cáusticos no era el mismo que los hacía dulces. Por lo tanto, había dos estados: el fuego (calor) convertía en ácido al carbonato de calcio y el ácido nítrico eliminaba al ácido carbónico del carbonato. Con el fin de demostrar el verdadero principio de la causticidad era necesario utilizar una base que no fuera caustica ni obtusa. El alcohol transformaba al ácido tartárico en una sustancia gomosa que no enrojecía el jarabe de violetas y el ácido bórico cesaba de ser ácido después de ser tratado con alcohol. Para Chenevix era notable que el alcohol fuera capaz de expulsar parte del principio ácido sin absorberlo.<sup>12</sup>

Las siguientes secciones del artículo discutían las propiedades y *synsomótica*<sup>†</sup> de la *andronia*. Un listado de las propiedades asignadas por Winterl a *andronia* mostraba claramente que este principio estaba contenido en el carbón, lo que era demostrado claramente por su fácil método de preparación. Por este motivo, Chenevix quemó carbón con nitrato de potasio y luego lavó el residuo. *Andronia* era el material retenido por el filtro. Un análisis químico demostró que éste era sólo una mezcla de sílice y de alúmina (Scheele y Proust habían supuesto que estaba formado sólo de sílice) con una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno.<sup>12</sup>

Chenevix resumió sus resultados diciendo que si el libro de Winterl hubiese sido publicado en el siglo XVI, habría sido recibido con la indulgencia asignada a este tipo de trabajo. En el siglo XVIII la ciencia había adelantado muchísimo y las ideas de Winterl habían llegado demasiado tarde para despertar de sus sueños a (los alquimistas) Philalethes y Tachenius. Las ideas de Winterl habían sido rechazadas en Francia e Inglaterra, pero habían sido recibidas con entusiasmo por parte de la comunidad científica alemana (que Chenevix

<sup>†</sup> El nombre dado por Winterl a la combinación de dos sustancias de la misma naturaleza.

denominó *secta de filosofía trascendental*) hasta tal punto de ser enseñadas públicamente en una de las universidades alemanas.<sup>12</sup>

A continuación de esta investigación; y como ejemplo de las ideas promovidas por la secta de filosofía trascendental, Chenevix procedió a atacar las ideas expuestas por Christian-Samuel Weiss<sup>16</sup> en el primer volumen de la traducción alemana del libro de Haüy sobre mineralogía.<sup>17,18</sup> En esta memoria los conceptos de forma y de figura eran explicados usando principios dinámicos. Chenevix estaba enojado, particularmente, porque el dinamismo negaba la existencia absoluta, independiente de la materia. De acuerdo a Weiss, en la naturaleza existían la atracción y la repulsión química, a través de las cuales los cuerpos buscaban como dividirse. Toda la naturaleza era el desarrollo de cantidades positivas y naturales. Todo era un polo que debía su existencia al hecho de que estaba separado del polo opuesto. Cuando estos dos polos se juntaban, el resultado era cero y la materia se desvanecía. Antítesis eran sólo objetos presentes en la naturaleza. La verdadera idea de la afinidad química era que dos o más sustancias diferentes se penetraban y ocupaban el mismo espacio y no que las moléculas asumían una disposición diferente. La cristalización era un fenómeno de la afinidad química que no había logrado todavía la separación de las partes debido a que la fuerza repulsiva todavía estaba refrenada y no podía alcanzar su meta. Era fácil de entender que el conflicto entre las dos fuerzas (atracción y repulsión) era eterno y llevaba a un número infinito de efectos porque cada +, igual que cada -, era capaz de ser resuelto en un nuevo + y un nuevo -. Para una materia dada, el ángulo de repulsión también estaba dado para la cristalización. El desarrollo químico tenía una meta para cada materia, una cierta separación química. La materia repulsaba con una cierta fuerza y era atraída por otra, y esto determinada un cierto ángulo de cristalización.<sup>17</sup>

Weiss creía que su teoría dinámica permitía formas secundarias, a más de la dirección primitiva; superficies verdaderas y no líneas o ángulos separados por canales o hoyos, como postulaba Haüy. Chenevix escribió que el lector debía decidir si la memoria de Weiss contribuía o no en el verdadero sentido de la filosofía trascendental o debía ser puesta en el templo de la locura de las *Prousiones* de Winterl.<sup>17</sup>

En 1808, durante su estadía en París, Chenevix atacó el método de clasificación de minerales propuesto por Abraham Gottlob Werner (1749-1817).<sup>19</sup> Werner se había dedicado a buscar y anotar todas los efectos que los minerales incitaban en los sentidos (e.g., color, brillantez, fractura, etc.). En base a esta idea, dividió las características externas en caracteres genéricos, caracteres específicos, y caracteres de variedades. Propiedades tales como color, lustre, y peso específico fueron subdivididas; blanco, gris, verde, amarillo y marrón, eran especies dentro de los colores. Estos también fueron subdivididos agregándoles un apelativo que designaba el carácter específico. Por ejemplo, verde marino era una variedad de verde y azufre amarillo otra del amarillo. Werner concluyó, “*todos los minerales que poseen las mismas partes constituyentes con respecto a la calidad y cantidad, forman una sola especie, y todos ellos que difieren en forma esencial, pertenecen a distintas especies. Si en la misma especie, minerales diferentes que tienen los mismos caracteres (con la posible excepción de uno) difieren de otros en dos o tres caracteres*

*de aquellos que hemos designado, entonces forman una subespecie particular... Cuando un individuo en una especie o subespecie presenta sólo un carácter diferente, entonces constituye una variedad.*”

De acuerdo a Chenevix, estas características eran vagas y no conducían a la misma idea en individuos diferentes. Además, en su clasificación, Werner había desechado los medios químicos que nos permitían pronunciarnos con cierta seguridad a lo que pertenecía esencialmente o por accidente a la composición de un mineral. La composición debiera constituir la verdadera base para clasificar minerales. Una diferencia en dos o tres caracteres específicos de un mineral eran el resultado inequívoco de una diferencia esencial en su composición química.<sup>19</sup>

Chenevix dio una serie de ejemplos que demostraban la inconsistencia e incertidumbre presentes en la clasificación de Werner. Por ejemplo, todos los minerales, que tenían esencialmente la misma composición, eran clasificados en la misma especie. De acuerdo a Chenevix, el genio zirconio violaba claramente esta proposición. Este grupo estaba dividido en tres especies que el análisis químico indicaba que tenían la misma composición. En el corindón y la diamantina mástil, se tenía dos especies con la misma composición (apatita o piedra espárrago, y la fosfolita). El yeso y la selenita estaban en una situación similar.<sup>19</sup>

Chenevix era de la opinión de que el sistema Haüy de clasificación mineral era preferible al de Werner porque estaba basado en propiedades internas en vez de propiedades externas. Conforme a Haüy, “*una especie mineralógica es una colección de minerales cuyas moléculas integrales son similares y compuestas del mismo elemento unido en la misma proporción*”. Ésta era una definición rigurosa, que no dejaba nada por deseñar, pero requería el conocer las moléculas integrales. Era necesario asegurarse de que su forma era todo el tiempo parecida a sí mismo, así como la naturaleza y relación de los elementos químicos. El primer problema consistía en encontrar los planos que terminaban el pequeño sólido llamado moléculas integrales. Las dimensiones de este último necesariamente excedían las de las moléculas mismas, por lo tanto, era posible que moléculas extrañas se depositaran en los intersticios. Sólo la química era capaz de distinguir sólo las partes simples que componían los elementos físicos, de aquellos que estaban intercalados.<sup>19</sup>

### Investigaciones con ácido acético, acetatos, espíritu piroacético (acetona)

Según Chenevix la identidad de los ácidos contenidos en el vinagre y en el producto de la destilación del verdín era bien conocida y había llevado, entre otras cosas, a descartar los nombres ácido acetoso y acetitos y a su reemplazo por ácido acético y acetatos.<sup>20</sup> En su artículo sobre los acetatos describió los experimentos que había ejecutado con el propósito de obtener mayor información acerca de los productos de la destilación de acetatos metálicos. En la primera serie de experimentos destiló el vinagre inglés (fabricado de malta) y el vinagre francés, y en ambos casos saturó el destilado con carbonato de potasio y volvió a destilar el producto a sequedad. El residuo resultó contener acetato de potasio coloreado con material vegetal, y el líquido destilado era claro, incoloro,

y tenía un leve olor a líquido espirituoso. El destilado del vinagre inglés tenía un peso específico de 1,0042 y contenía, aparte de agua y ácido acético, una pequeña cantidad de un líquido espirituoso, llamado a veces mucílago, y otras veces extractivo. Igualmente, el destilado del vinagre francés tenía peso específico 1,0072 y contenía las mismas sustancias, pero en proporción diferente (más ácido acético y licor espirituoso y menos mucílago) que el vinagre inglés. Chenevix concluyó que ambos vinagres contenían por lo menos agua, ácido acético, sustancia vegetal, y una pequeña parte de licor espirituoso.<sup>20</sup>

En el experimento siguiente destiló acetato de cobre, dividiendo el destilado en cinco porciones y luego destilando cada porción hasta sequedad. Para cada porción determinó el peso específico y el contenido de ácido por neutralización con carbonato de potasio, y se sorprendió al encontrar que el valor de estos parámetros variaba de una porción a la otra: (1,0659; 62,971), (1,0580; 67,461), (1,0454; 74,411) y (1,0400; 73,295) para la primera, tercera, cuarta y quinta porción, respectivamente. Sus resultados eran parecidos a los descritos previamente por Derosne y Derosne.<sup>21</sup> Estos autores había encontrado que las propiedades de las fracciones dependían de un líquido espirituoso, muy liviano, altamente inflamable, y muy pungente, que se formada al final de la destilación y que llamó éter piroacético. Nuevamente, dentro de su crítica a la nueva nomenclatura, Chenevix era de la opinión de que el nombre más apropiado para este fluido particular era espíritu piroacético y no éter piroacético.<sup>20</sup>

Chenevix primero preparó los acetatos de varios metales (plata, cobre, plomo, níquel, hierro y manganeso) usando ácido acético de la misma fuente, y luego destiló las sales. En todos estos experimentos, una cantidad dada de acetato fue destilada en una retorta bien cerrada de vidrio o gres, conectada a un colector de líquidos, una botella Woulfe de lavado llena de agua de barita, y al vacío. La base metálica, mezclada con carbón, quedaba en la retorta, mientras que salía una mezcla de CO<sub>2</sub> y un gas pesado inflamable. La base metálica era normalmente reducida a su estado metálico, y mientras más difícil era la reducción, mayor era la cantidad de espíritu piroacético formado. Chenevix determinó para cada líquido su peso específico, acidez, y contenido de espíritu piroacético, que se indican en la Tabla 1.<sup>20</sup>

Chenevix se sorprendió por la gran diferencia en acidez, pensando que la cantidad de espíritu producida y el ácido

**Tabla 1.** Resultados experimentales obtenidos en los experimentos con diversos acetatos.

Acetato	Peso específico	Acidez	Espíritu piroacético
Plata	1,056	107,309	0
Níquel	1,0598	44,731	2
Cobre	1,0556	84,868	0,7
Plomo	0,9407	3,045	0,555
Hierro	1,011	27,236	0,24
Zinc	0,8452	2,258	0,695
Manganeso	0,8264	1,285	0,94

destruido debían ser proporcionales a la dificultad en reducir la base metálica. Así, el acetato de plata, que era fácilmente reducible, daba un ácido más concentrado que los otros acetatos, pero una cantidad ínfima de espíritu. El acetato de plomo, que se reducía con más dificultad y el acetato de zinc que no se reducía, generaban un ácido muy débil y mucho más espíritu.<sup>20</sup>

Chenevix estudió el espíritu piroacético en detalle y comparó sus propiedades con aquellas de un éter (éster) acético verdadero. Para tales propósitos preparó el espíritu por destilación del acetato de plomo puro en una retorta de gres, seguido por rectificación del líquido que pasó. El espíritu piroacético era un líquido completamente claro e inodoro; en un comienzo tenía un sabor acre y picante que luego cambiaba a refrescante y ligeramente urinario, con olor semejante al de una mezcla de menta y almendras amargas. Su peso específico inicial era de 0,7929, que disminuía a 0,7864 después de ser destilado sobre cloruro de calcio. Se quemaba con una llama blanca sin dejar residuo, y hervía a 59 °C. Era completamente soluble en agua, alcohol, y aceites volátiles, y en proporción limitada en los aceites fijos fríos, y en todas las proporciones en caliente. Disolvía pequeñas cantidades de azufre, un poco más de fósforo, y una gran cantidad de alcanfor. En caliente disolvía la cera blanca y las grasas, las que precipitaban al enfriar la solución o agregarle agua. Disolvía una pequeña cantidad de caucho natural y enturbiaba fuertemente una solución de goma arábiga. Estas propiedades era comunes al espíritu piroacético destilado de cualquier acetato metálico.<sup>20</sup>

Chenevix concluyó que el espíritu piroacético poseía ciertas propiedades que lo distinguían del alcohol, éteres, y otras propiedades comunes a él y a estos disolventes. No entraba en la misma clasificación con ellos, aun cuando tenía una cierta relación con ellos. De acuerdo a su reacción con los ácidos y el hidróxido de potasio, parecía que su principal diferencia con el alcohol (etanol) era contener una mayor proporción de carbón.<sup>20</sup>

Años más tarde, Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) determinó la composición correcta del espíritu piroacético (acetona), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, preparado de acetato de calcio, seguido por combustión y análisis del gas resultante (CO<sub>2</sub> y agua).<sup>21</sup>

Experimentos adicionales demostraron que los acetatos de potasio y sodio producían más espíritu piroacético que cualquier otro acetato metálico, y que la destilación de las sales metálicas de los ácidos oxálico, tartárico y cítrico no generaba espíritu piroacético. Asimismo, la destilación de ácido acético puro producía un líquido marrón de menor peso específico, y una mezcla gaseosa de agua, CO<sub>2</sub>, y un gas pesado inflamable.<sup>20</sup>

## Conclusiones

Richard Chenevix (1774-1830) fue un habil químico analítico con un futuro prometedor en esta ciencia, que arruinó al precipitarse a dar una opinión equivocada sobre la existencia del nuevo metal llamado paladio, por la manera no convencional que el descubridor lo dio a conocer al público. Sus críticas constructivas a la nueva nomenclatura química propuesta por los químicos franceses ayudaron a establecer este sistema en forma definitiva y a deshechar un procedi-

miento alternativo propuesto por Gottlob Werner. Asimismo, demostró que el sistema cristalográfico de Haüy era el más indicado para clasificar cristales.

## Bibliografía

1. J. Wisniak, *Anales Quim.* 2014, 110, 49.
2. Chenevix, *Phil. Trans.* **1801**, 91, 193-240.
3. F. Fourcroy, *Tableaux Synoptiques de Chimie*, Baudouin, Paris, **1800**.
4. A. L. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Cuchet, Paris, 1789.
5. R. Chenevix, *Irish Acad. Trans.*, **1802**, 8, 233-244.
6. J. Wisniak, *Indian J. Chem. Technol.*, **2002**, 9, 450-463.
7. R. Chenevix, *Phil Trans.*, **1802**, 92, 126-167.
8. R. Chenevix, *Remarks Upon Chemical Nomenclature According to the Principles of the French Neologists*, J. Bell, London, **1802**.
9. B. Guyton de Morveau, *Obs. Phys.*, **1782**, 19, 370-382.
10. B. Guyton de Morveau, A. L. Lavoisier, C. L. Berthollet, *Méthode de Nomenclature Chimique Proposée par MM. De Morveau, Lavoisier, Bertholet (sic), et de Fourcroy*, Cuchet, Paris, **1787**.
11. A. Baumé, A. Cadet de Vaux, J. Darcet, B. Sage, *Rapport sur la Nouvelle Nomenclature*, en pag. 238-252 de la referencia 10.
12. C. Macfarquhar, A. Bell, A. Constable. *Encyclopædia Britannica*, Edinburgh, vol 9, pp 59-60, **1810**.
13. H. C. Ørsted, *Materialien zu einer Chemie des Neunzehnten Jahrhunderts*, Montag and Weiszischen Book Shop, Regensburg, **1803**.
14. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1804**, 50, 173-199.
15. J. J. Winterl, *Prolusiones ad Chemiam Seculi Decimi Noni*, Universitatis Pestinensis, Buda, **1800**.
16. C. S. Weiss. *Übersichtliche Darstellung der Verschiedenen Natürlichen Abteilungen der Kristallisation Systeme*, **1818**.
17. R. Chenevix. *Ann. Chim.* **1804**, 52, 307-339.
18. R. J. Haüy. *Traité de Minéralogie*, Chez Louis, Paris, **1801**.
19. R. Chenevix. *Ann. Chim.* **1808**, 65, 5-43, 113-160, 225-277.
20. R. Chenevix. *Ann. Chim.* **1809**, 69, 5-58.
21. B. Derosne, C. Derosne. *Ann. Chim.* **1807**, 63, 267-286.
22. J. Dumas. *Ann. Chim. Phys.* **1832**, 49, 208-210.



### FECHAS IMPORTANTES

**1 marzo 2014:** Apertura del plazo de presentación de resúmenes

**1 mayo 2014:** Fecha límite para el envío de resúmenes

**31 mayo 2014:** Notificación de aceptación de resúmenes

**15 junio 2014:** Cierre de la inscripción anticipada

**28 junio 2014:** Fecha límite de inscripción

Ningún resumen se incluirá en el Libro de Resúmenes si la cuota de inscripción no se ha pagado antes del 28 de junio de 2014



XXXV REUNIÓN DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA

1<sup>ST</sup> E3 MEDITERRANEAN SYMPOSIUM:  
ELECTROCHEMISTRY FOR ENVIRONMENT AND ENERGY

### COMITÉ ORGANIZADOR

PRESIDENTA:	M <sup>BA</sup> JULIA ARCOS (Universidad de Burgos, España)
VICEPRESIDENTA:	ARÁNZAZU HERAS (Universidad de Burgos, España)
SECRETARIO	ÁLVARO COLINA (Universidad de Burgos, España)
VOCALÉS UBU:	OLGA DOMÍNGUEZ (Universidad de Burgos, España) ASUNCIÓN ALONSO (Universidad de Burgos, España)
VOCALÉS GERSEQ	VICENTE MONTEL (Universidad de Alicante, España) MANUEL ANDRÉS RODRIGO (Universidad de Castilla la Mancha, España) ELVIRA GÓMEZ (Universidad de Barcelona, España)
VOCALÉS ISE	ENRIQUE HERRERO (Universidad de Alicante, España) MANUELA RUEDA (Universidad de Sevilla, España)
VOCALÉS SCI	ELISABETTA PETRUCCI (Università di Roma "La Sapienza", Italia) VINCENZO BAGLIO (CNR-ITA, Messina, Italia)

14 julio - 16 julio, 2014

Burgos (España)

Departamento de Química, Universidad de Burgos

<http://www3.ubu.es/35gerseq/index.php>

e-mail: [35gerseq@ubu.es](mailto:35gerseq@ubu.es)



Electrochem Burgos



@EChemBurgos

# La energía: un recurso estratégico

Valentín González

**Resumen:** En este artículo se pasa revista a los procedimientos utilizados en la actualidad para producir energía, se describen los problemas ambientales que presentan cada uno de ellos y se resume como se pueden disminuir o eliminar esos impactos, describiendo las soluciones posibles así como las líneas de investigación que se desarrollan para solucionar los problemas planteados. Se plantea cómo podría ser un futuro energético plausible aunque, las distintas estrategias elegidas por los países pueden diferir lo que, además dará lugar a desequilibrios que conducirán a problemas industriales y económicos en aquellos países cuyas estrategias difieran mucho del resto de los países.

**Palabras clave:** Energía, impacto medioambiental, combustión, nuclear, renovable.

**Abstract:** This paper reviews the processes to produce energy nowadays as well as the environmental problems that each of them present. The possible solutions as well as the research lines developed to solve these problems are resumed. A possible energetic future is described, although the different strategies chosen by the different countries could differ. This will give place to disequilibria that will lead to industrial and economic problems in those countries whose strategies greatly differ from those of the rest of the countries.

**Keywords:** Energy, environment, combustion, nuclear, renewable.

## Introducción

La energía, además de un concepto, que en física clásica puede medirse con precisión, es un recurso que permite al hombre llevar a cabo trabajos que sin ella no serían realizables. Las primeras aplicaciones que permitieron al hombre hacer trabajos para los que se exigía una energía superior a la que podía desarrollar por sí mismo, fue con la ayuda de animales pero, según el hombre fue capaz de desarrollar tecnología, las máquinas fueron sustituyendo a los animales en los trabajos. Una de las primeras máquinas que se desarrollaron para realizar estas funciones fue la máquina de vapor, que tuvo una patente a principios del siglo XVII pero, no fue hasta 1768 cuando James Watt (1736-1819) construyó la primera, aún imperfecta, que funcionaba en continuo (Figura 1).

Desde ese momento hasta la actualidad, el desarrollo de máquinas térmicas ha sido imparable y los procedimientos de producción de energía, desde la combustión inicial de madera y carbón, a otros combustibles o formas de producción han ocupado intensamente a investigadores y tecnólogos.

La energía nuclear, las energías renovables y otros procedimientos de producción de energía, como la fusión termonuclear, han sido y son objeto de investigación y desarrollo y se

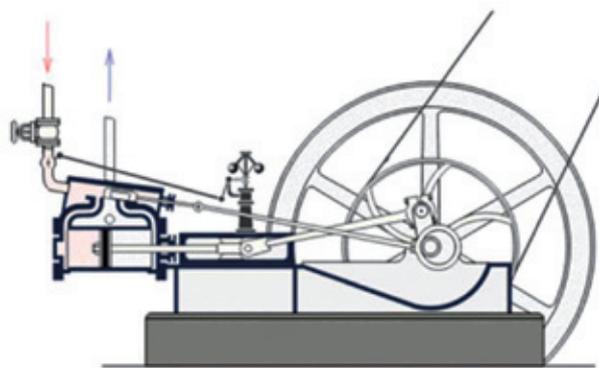


Figura 1. Máquina de vapor de James Watt (Fuente: Wikipedia).

presentan como alternativas energéticas a los procedimientos actuales.

A continuación se pasa revista a los procesos de producción de energía que se resumen en esta introducción.

## Producción de energía no renovable

### Combustión

El procedimiento clásico ha sido, y es, la combustión de materiales carbonosos como la madera, el carbón, el petróleo, el gas y, en general, cualquier otra materia carbonosa, con el oxígeno del aire, para obtener anhídrido carbónico y energía, según:



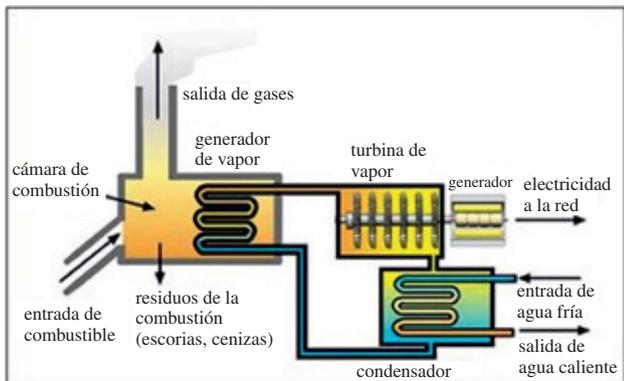
Para el aprovechamiento de esta energía se precisa un vehículo que, generalmente, suele ser el agua que se transforma en vapor. El rendimiento de estas máquinas térmicas tiene como límite uno (1) menos la relación entre la temperatura absoluta del foco frío y del foco caliente, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica pero, además, se producen pérdidas por rozamientos y otras ineficiencias que



V. González

Área Departamental de Ingeniería Química  
Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid  
C-e: [valentin.gonzalez@uam.es](mailto:valentin.gonzalez@uam.es)

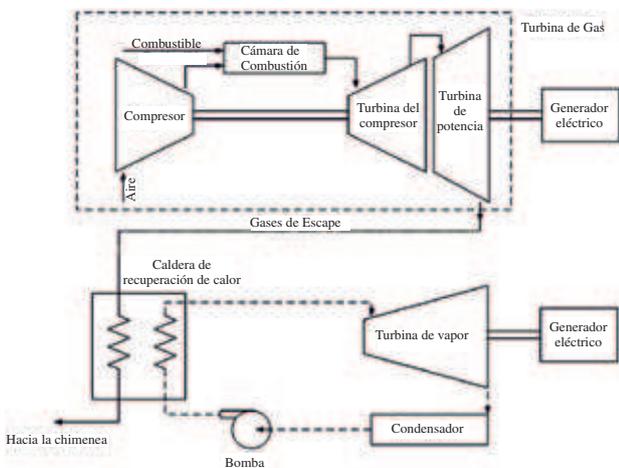
Recibido: 06/03/2014. Aceptado: 13/03/2014.



**Figura 2.** Esquema de una central térmica convencional (Fuente: Wikipedia).

hacen que el rendimiento final sea, normalmente, bastante inferior al 33%.

En las centrales térmicas de producción de energía eléctrica, después de gran cantidad de innovaciones para aumentar el rendimiento térmico, se ha conseguido llegar a valores de hasta el 33-35% (Figura 2). Una alternativa más moderna son las centrales que queman gas, en ciclo combinado: utilizan una turbina de gas en la que se descargan los gases de combustión y una turbina de vapor, alimentada con el vapor producido al aprovechar el calor residual de los gases de combustión a la salida de la turbina de gas; con este sistema se pueden alcanzar rendimientos mayores del 50% (Figura 3).



**Figura 3.** Imagen esquemática de un ciclo combinado (Fuente: [www.cicloscombinados.com](http://www.cicloscombinados.com)).

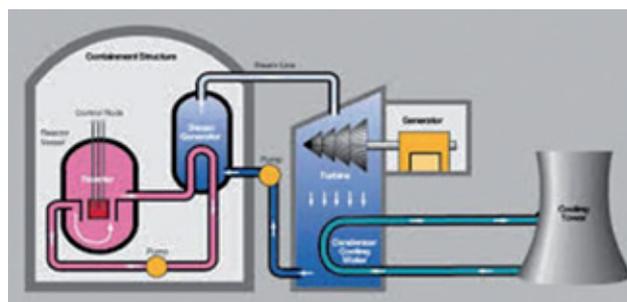
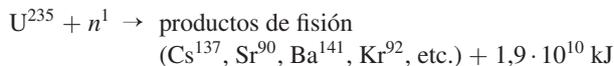
El problema tiene varias facetas pues, el crecimiento en el consumo de materias primas carbonosas ha crecido de forma exponencial, con lo que los vertidos de anhídrido carbónico a la atmósfera han crecido más de lo conveniente; estos combustibles son, además, un producto casi insustituible como materia prima en la industria química pues más del 8% del petróleo consumido en la actualidad se dedica a la industria petroquímica para la producción de polímeros, plásticos, fibras, fertilizantes y multitud de productos derivados que son, también, materias primas de cabecera para otras

industrias. Por esta razón, quemar el petróleo y las materias carbonosas, en general, es la forma menos noble de utilizar estas materias primas.

**La fisión termonuclear**

A raíz del descubrimiento de la fisión nuclear y después de su primera utilización como arma, se inició su empleo como productora de energía para los submarinos, con lo que estos evitaban salir a superficie durante tiempos dilatados, al no tener que aspirar aire, comburente para los motores. Para utilizar esta energía, se diseñó un reactor sencillo y compacto de entre los muy variados desarrollos posibles. El reactor consistía, en una vasija que contenía los elementos combustibles de uranio 235, que es el isótopo fisionable, utilizando agua como moderador, pues se precisan neutrones térmicos, moderados, para la fisión; el agua era al tiempo el vector de transmisión de la energía producida, transformándose en vapor que movía una turbina.

De estos reactores para submarinos se derivaron los reactores comerciales, para producción de energía eléctrica, cuya primera conexión a la red se inició en el mundo en el año 1956 con el reactor de Calder Hall (Sellafield, Reino Unido), aunque en 1954 en Obninsk (Unión Soviética), un pequeño reactor de 5 MW generó electricidad con solo un 17% de rendimiento térmico. Los reactores de agua ligera, son los más utilizados actualmente en el mundo en sus dos tecnologías: de agua a presión (PWR en sus siglas inglesas, Figura 4) y de agua en ebullición (BWR), que se reparten en una relación aproximada de dos tercios a un tercio, respectivamente. La reacción que se produce en la fisión del uranio, es:



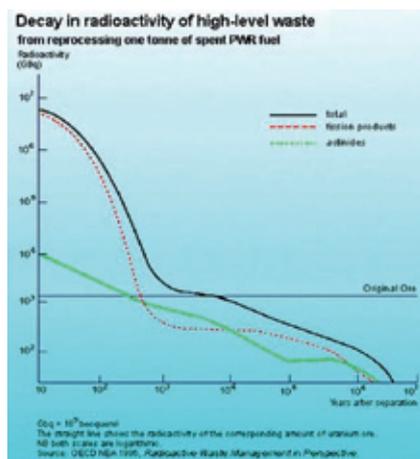
**Figura 4.** Esquema de un reactor nuclear de fisión (Fuente: Wikipedia).

La diferencia fundamental entre la producción de energía por fisión y por combustión está en que por unidad de masa de uranio fisionado, se produce  $2,5 \cdot 10^6$  veces más energía que por unidad de masa de carbono quemado y, consecuentemente, ese valor es también la relación entre la cantidad de residuos generados por ambos procedimientos. Además, los residuos de la combustión, compuestos por CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, algunos inquemados y cenizas, se dispersan en la atmósfera; mientras que los residuos de la fisión, al ser cantidades comparativamente pequeñas se recogen y se gestionan de forma controlada, excepto una pequeña cantidad de gases nobles radiactivos que se dispersan en la atmósfera, algunos después

de retenerlos un tiempo, por adsorción, para facilitar su decaimiento radiactivo antes del vertido.

La percepción del público frente a los residuos radiactivos generados en las centrales nucleares es negativa; los residuos de baja radiactividad se gestionan fijándolos en una matriz sólida, mortero de cemento u hormigón y almacenándolos temporalmente, en instalaciones superficiales o enterradas, a poca profundidad con barreras de ingeniería, para evitar su salida a la biosfera y que causen impactos negativos al hombre o al ambiente. El tiempo de almacenamiento es de unos 300 años, periodo en el que la radiactividad de los radisótopos que contienen decae a un valor que estará en el orden de magnitud de la radiactividad de la naturaleza, debida a los elementos radiactivos naturales, ya que el uranio es un elemento que está muy extendido en la naturaleza.

Por su parte, los residuos de alta radiactividad, que son el 5% del total y contienen el 99% de la radiactividad, pueden tener dos vías de gestión: una, definir como residuo de alta radiactividad al combustible usado, al descargarlo del reactor y tratarlo ya como tal residuo; la otra vía, es la separación del uranio y plutonio sobrantes, que son el 96% del combustible usado, de los productos de fisión y activación, que son el 4% del total; estos se incorporan a una matriz sólida, de vidrio al borosilicato, 100 veces más insoluble que el vidrio de ventanas, que es vidrio sodo-cálcico. Ambos residuos finales se almacenarían, definitivamente, en formaciones geológicas profundas, que los mantuvieran aislados de la biosfera algunos miles de años, para evitar su impacto al medio ambiente. Se pueden distinguir dos fases en el almacenamiento de los residuos de alta radiactividad, una primera inferior a 1000 años, en los que decaen radiactivamente los radisótopos emisores  $\beta$ - $\gamma$ , productos de fisión, con periodos de semidesintegración más cortos, del orden de 30 años y menores, y una segunda en la que prácticamente solo quedan presentes los emisores  $\alpha$ , que son mayoritariamente los elementos transuránicos, de vida larga, con periodos de semidesintegración de miles o millones de años (Figura 5). Las radiaciones  $\alpha$  solo pueden causar daño por ingestión, ya que sus radiaciones las blindan simplemente la piel humana; por ello, el impacto potencial de uno de estos almacenamientos, sería análogo al de un depósito de seguridad de metales pesados.



**Figura 5.** Decaimiento de la radiactividad en el combustible usado (Fuente: Wikipedia).

## Producción de energía renovable

Estas energías tienen como materia prima manifestaciones diversas de la actividad solar. De esta manera, se puede aprovechar el calor, mediante la energía solar térmica, calentando agua u otros fluidos como aceites, etc.; la luz, para producir directamente electricidad, al incidir sobre células construidas con materiales semiconductores; el viento mediante los molinos eólicos; y otros posibles como las mareas, aunque estas últimas presentan problemas que no facilitan su operabilidad.

También, en ciertos emplazamientos, puede aprovecharse la geotermia a través de emisiones naturales de vapor o accediendo al calor de algunas zonas profundas de la corteza terrestre para calentar fluidos.

La gran ventaja de las energías renovables es que no generan residuos durante la producción de energía; los únicos residuos que se les puede atribuir son los que se generan durante la producción de los equipos necesarios para su aprovechamiento que, naturalmente, han de serlo en volúmenes muy reducidos.

Un aspecto negativo que presentan estas energías es que al no contar con un almacenamiento de energía eficiente, se ha de prever potencia de reserva para los momentos en que no hay sol o viento, por lo que se ha de invertir en centrales de producción eléctrica, que en España son de gas con ciclo combinado, con pocas horas de funcionamiento al año, por lo que esta potencia de reserva encarece considerablemente el precio de esta energía.

### Energía solar térmica

Es la forma más sencilla de aprovechamiento y se distingue entre la baja temperatura y la media-alta temperatura.

Los colectores de baja temperatura, se utilizan para la producción de agua sanitaria y para calefacción y refrigeración de viviendas. Se componen de un marco de aluminio, una cubierta de vidrio, placa absorbente, enrejado de tubos de circulación, cabezales de alimentación y descarga de agua, aislante (usualmente poliestireno) y depósito acumulador de agua caliente. Suelen tener una superficie normalizada (2 m<sup>2</sup>) y se amortizan en 4-5 años (Figura 6).



**Figura 6.** Panel solar térmico con depósito acumulador (Fuente: Wikipedia).

Otra forma de aprovechar la energía solar térmica es utilizando los colectores de media-alta temperatura de tipo canal parabólico, que utilizan reflectores parabólicos en una configuración en canal para enfocar la radiación solar directa sobre un tubo largo que corre a lo largo de su foco y que conduce al fluido de trabajo. Estos dispositivos pueden alcanzar temperaturas de hasta 500 °C (Figura 7).

También se usan sistemas de torre central con heliostatos (espejos altamente reflectantes) para enfocar la luz solar; en



Figura 7. Colectores de tipo canal parabólico (Fuente: Wikipedia).



Figura 8. Central solar de torre con heliostatos (Fuente: Wikipedia).

esta tecnología España ocupa una posición prominente, figura 8.

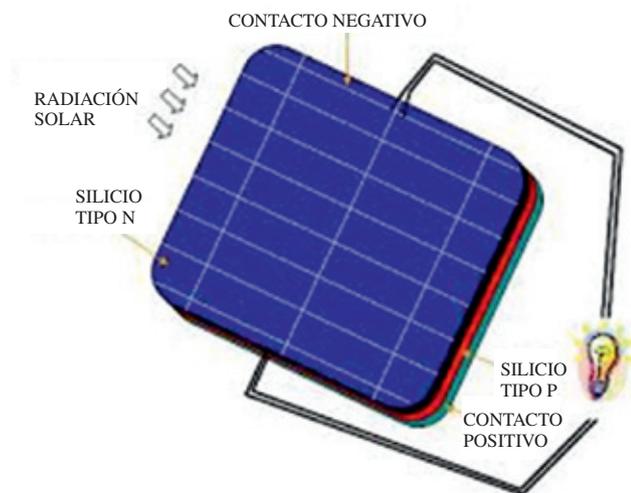


Figura 9. Célula fotovoltaica (Fuente: Wikipedia).

### Energía solar fotovoltaica

Esta energía se basa en el efecto fotoeléctrico que se produce al incidir la luz (fotones) sobre un material semicon-

ductor que genera electrones (electricidad). Esto se consigue utilizando varios tipos de células solares (Figura 9), todas ellas construidas con materiales semiconductores: células de silicio monocristalino, células de silicio multicristalino, células de silicio amorfo, células de capa fina (por ejemplo, arseniuro de galio), y células de polímeros orgánicos.

Las células fotovoltaicas producen electricidad a un precio más alto que los procedimientos térmicos, pues el coste de los materiales para su construcción es elevado, por ello precisan subvenciones para poder operar. Se espera que, gracias a la investigación, esos costes disminuyan. Las células de polímeros orgánicos son muy prometedoras, pues su coste de fabricación sería muy inferior al resto de las células; pero, actualmente tienen rendimientos menores del 10% y no entrarán en competencia hasta que su rendimiento esté por encima del 15-16%.

### Energía eólica

Se basa en el aprovechamiento de la energía del viento al circular por diferencias de temperatura o de presión. La producción de energía se realiza transformando, mediante engranajes, el movimiento giratorio del eje de las palas en el movimiento del rotor de un alternador que produce la corriente eléctrica.

Generalmente constan de una torre (construida de acero u hormigón); el rotor (compuesto por las palas y el buje), que convierte el movimiento lineal del viento en movimiento giratorio; y la góndola, que es donde va instalada toda la maquinaria de la turbina, instalada sobre la torre (Figura 10). La góndola ha de ser capaz de rotar sobre la torre para poder seguir la dirección del viento. La góndola contiene una caja multiplicadora para transformar el número de vueltas que dan las palas (18-20 rpm) hasta las 1750 rpm que precisa el generador. El generador transforma la energía mecánica en eléctrica. Además, la góndola contiene sensores, sistemas de



Figura 10. Molinos eólicos (Fuente: Wikipedia).

calefacción y refrigeración y todos los componentes necesarios para la operación del aerogenerador.

En 2013 España fue el cuarto país del mundo en potencia eólica instalada, detrás de China, Estados Unidos y Alemania. Nuestro país cuenta 23 GW instalados de un total de 318 GW.

### La fusión termonuclear

Se la considera la energía del futuro, limpia y sin residuos. La realidad es que es mucho más limpia que la de fisión

aunque, al generar neutrones con energías análogas a los generados en ésta (14 MeV) activarán componentes metálicos del reactor que derivarán en elementos radiactivos, aunque en cantidades y con periodos de semidesintegración mucho menores que en la fisión. Para evitar este efecto se investiga en materiales estructurales que sean poco o nada activables por los neutrones. Por otra parte, al tener que manejar grandes cantidades de tritio (radisótopo del hidrógeno de peso atómico 3) es posible que haya emisiones accidentales a la atmósfera, aumentando el inventario de tritio en ella, con efectos inducidos desconocidos sobre los seres vivos, debido a su fácil intercambio con el hidrógeno del agua, para formar HTO e, incluso, T<sub>2</sub>O aunque es de suponer que el incremento de inventario no sea en proporciones excesivas.

Hace más de 50 años que se dice que la fusión termonuclear sostenida, será operativa en 25 años. En el mecanismo magnético toroidal JET (*Joint European Thorus*, Culham, Reino Unido) se consiguió producir energía, pero menos que la suministrada para generar el plasma. Una noticia reciente informa de haber conseguido algo más de energía que la suministrada, en este caso mediante un mecanismo de confinamiento inercial, no magnético, es decir, comprimiendo los átomos a fusionar con láseres de alta potencia (<http://bit.ly/1kDsoUm>, visitada el 19/03/2014).

Actualmente se construye en Cadarache (Francia) un mecanismo toroidal, basado por tanto en el confinamiento magnético. El proyecto (ITER) está financiado por un consorcio internacional integrado por la Unión Europea, Estados Unidos, Rusia, Japón, China, India y Corea.

Hay varias reacciones de fusión posibles como, por ejemplo las de deuterio-deuterio, deuterio-tritio, helio-helio, etc. Parece que la reacción más adecuada es la que los átomos a fusionar son tritio y deuterio, dos isótopos del hidrógeno (Figura 11) según la siguiente ecuación:

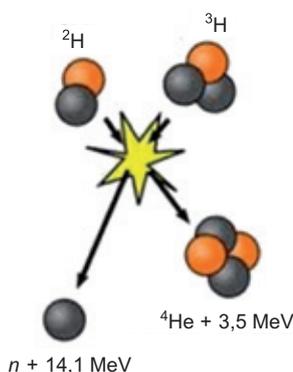
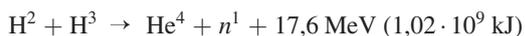


Figura 11. Reacción de fusión (Fuente: Wikipedia).

## Energía y medio ambiente

De los procesos de producción de energía vistos en el apartado anterior, los de combustión y fisión tienen un impacto importante, el primero ambiental y el segundo de percepción pública del riesgo. Por otra parte, las energías

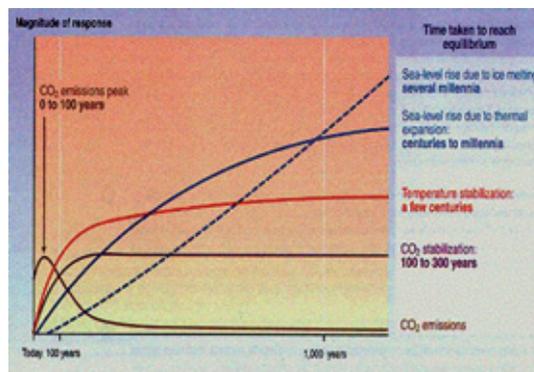


Figura 12. Proyección de los efectos de los gases invernadero y tiempos de corrección (Fuente: IPCC).

renovables y la fusión presentan un impacto ambiental muy pequeño, asumible y aceptado, por el momento, por el público. Sin embargo, no es previsible que en un tiempo corto, la producción de energía por procedimientos que no emitan gases de efecto invernadero sean factibles. Si el uso de la combustión comenzara a declinar a partir del 2050, nos llevaría a posibles problemas ambientales que tardarán muchos años en corregirse. En la Figura 12 se presenta una estimación del IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), donde pueden verse estos impactos y una estimación del tiempo necesario para su corrección, supuesto que a mitad de este siglo se iniciara una disminución de vertidos relativamente rápido.

Por esas razones se están dedicando esfuerzos en I+D para continuar utilizando los procesos contaminantes, con mitigación o eliminación de los impactos asociados. Por su parte se siguen dedicando recursos a la investigación en energías renovables y fusión para alcanzar costes de producción competitivos con los procesos actualmente utilizados.

## Investigación en nuevos procesos de generación de energía

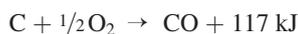
Es evidente que algunos de los procedimientos que utilizamos hoy día para producir energía no son sostenibles; fundamentalmente, por dos circunstancias: la emisión de gases de efecto invernadero y otros gases; y la utilización masiva de recursos que acabaremos agotando creando problemas para generaciones futuras. Por estas razones se están dedicando recursos, quizás aun no suficientes, al desarrollo de procesos de producción amigables con el medioambiente y la biosfera.

A continuación se describen algunas de las líneas de investigación cuyo objetivo es paliar estos problemas.

### Combustión de compuestos carbonosos

Las tendencias actuales se dirigen a la eliminación del CO<sub>2</sub>. Esto puede hacerse por dos procedimientos distintos: eliminando el CO<sub>2</sub> antes de la combustión o después de que se produzca.

Para eliminar el CO<sub>2</sub> antes de la combustión se ha de gasificar el compuesto carbonoso con oxígeno, con agua o con ambos, según las siguientes reacciones:



Estas reacciones pueden acoplarse para que la primera aporte la energía necesaria para la segunda. También puede eliminarse el CO para tener en el gas CO<sub>2</sub> y eliminarlo de la corriente:



Una vez gasificado el carbono, se puede eliminar el CO<sub>2</sub> por absorción con aminas, líquidos iónicos o por reacción con CaOH para dar CaCO<sub>3</sub>, que se desorbe o se descompone por calor, para reciclar la amina, el líquido iónico o el CaO.

Otra línea de investigación importante es la eliminación del CO<sub>2</sub> en los gases de combustión por medio de la captura. Esta eliminación puede realizarse cuando se quema el carbono con aire pero la proporción de CO<sub>2</sub> en los gases es relativamente baja y su absorción o reacción con CaOH es más compleja que si esa concentración es mayor. Para aumentar la concentración, se aplica el proceso de la oxidación, que consiste en quemar el carbono con oxígeno puro o enriquecido. Para esto se precisa una instalación aneja de destilación de aire para separar el nitrógeno hasta el valor que se necesite. El problema de la combustión con oxígeno es que la temperatura es mayor que cuando se utiliza aire, por lo que una solución es recircular parte del CO<sub>2</sub>. Una vez separado el CO<sub>2</sub> es necesario transportarlo al punto de almacenamiento, comprimirlo e inyectarlo en la formación geológica elegida.

Como puede deducirse existen varias posibilidades de eliminar el CO<sub>2</sub> y evitar su vertido a la atmósfera y se sigue investigando, no solo en los procesos que se han citado aquí, sino también en otros que pudieran aplicarse a la separación de CO<sub>2</sub>, como la utilización de membranas, la separación criogénica, etc.; que pueden ser viables en un futuro pues cualquier tecnología que se aplique siempre va a suponer un aumento del coste de producción de la energía e interesa que ese coste sea mínimo, para aplicar la tecnología más sencilla y de menor coste.

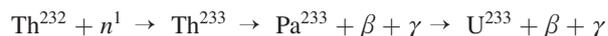
### Ciclo del combustible nuclear

Se investiga en dos líneas fundamentales: a) en la transmutación de los residuos radiactivos para convertirlos, mediante bombardeo neutrónico, en elementos no radiactivos o con periodos de semidesintegración más cortos; y b) el reciclado del uranio y el plutonio todavía contenidos en el combustible usado, así como la separación de los actínidos minoritarios de los residuos de alta radiactividad, para su transmutación a elementos con periodos de semidesintegración menores.

La transmutación se viene estudiando desde los años 1970s mediante bombardeo con neutrones a blancos de elementos radiactivos que interesara transmutar. En una etapa posterior, desde los años 1990s, se iniciaron programas de investigación en la Unión Europea, Estados Unidos, Japón, Corea y Rusia, con el objetivo de realizar esta transmutación en un ADS (acrónimo inglés de *Accelerator Driven System*), que es un reactor subcrítico cuyo funcionamiento se consigue mediante ciclotrones de gran potencia (200 MeV) como los

desarrollados en el CERN para estudiar la física de partículas, que aceleran protones y los lanzan contra un blanco de un metal pesado (como el plomo), provocando el efecto de la espalación, que consiste en una gran liberación de neutrones. Los residuos a transmutar estarían en el interior del ADS e interactuarían con los neutrones.

Hubo una propuesta del Profesor Carlo Rubbia, Premio Nobel de física y a la sazón director del CERN, que era la construcción de reactores que funcionarían con el ciclo del Th<sup>232</sup>, en lugar del U<sup>235</sup> como es el caso de los reactores nucleares actuales. Un reactor de Th<sup>232</sup> es un conjunto subcrítico que no es fisiónable pero que, al bombardearlo con neutrones, ocurre la siguiente reacción:



El U<sup>233</sup> es un elemento fisiónable con lo que tendríamos en marcha el reactor subcrítico cuya operación se interrumpiría en el momento que paráramos el acelerador de protones. En estos reactores se ha propuesto que la refrigeración se realice mediante plomo fundido o mejor con el eutéctico plomo-bismuto, con una temperatura de fusión de unos 150 °C.

El plomo es un metal idóneo para que se produzca la espalación y se contaría con una gran cantidad de neutrones con energías y frecuencias variadas, que serían capaces de transmutar diversos radisótopos.

Otro sistema posible de transmutación serían los reactores de cuarta generación, como los reactores reproductores, que utilizarían el Pu<sup>239</sup> como combustible y operan con neutrones rápidos.

También se trabaja en la Unión Europea en proyectos de investigación en los que se trata de desarrollar el reproceso, reciclado, pirometalúrgico que sustituya al proceso actual PUREX (*Plutonio Uranio Recuperación por Extracción*), en el que la extracción de los elementos pesados se realiza mediante compuestos orgánicos específicos. El reproceso pirometalúrgico trata de evitar las moléculas orgánicas, que son poco estables a tasas de radiación altas, como es el caso con los combustibles nucleares usados. Con este tratamiento se podrían separar los transuránidos para después transmutarlos con partículas aceleradas.

También, en etapa de investigación, se busca sintetizar moléculas orgánicas que sean específicas para la separación de los elementos transuránidos de los actínidos menores, con lo que se podrían extraer, después de aplicar el proceso PUREX, y transmutarlos individualmente mediante bombardeo con neutrones.

Hoy día el reciclado del combustible usado se lleva a cabo en varios países, como Francia, Reino Unido, Rusia, Bélgica, Alemania, Japón, y China. Mediante un proceso químico se separan el Uranio y el Plutonio que todavía quedan en el combustible, de los productos de fisión y activación, que son el 4% del total. El uranio y el plutonio se reciclan, mediante la producción de combustibles MOX (óxidos mixtos de uranio y plutonio), que se alimentan de nuevo a los reactores con lo que se optimiza la cantidad de energía todavía contenida en los combustibles. Por otra parte, los productos de fisión y activación se incluyen en una matriz vítrea para su almacenamiento definitivo.

## Energías renovables

Las investigaciones más importantes que se realizan en energías renovables son las que se refieren a la energía solar fotovoltaica. El resto de tecnologías (solar térmica y eólica) se aplican actualmente a nivel industrial, y lo que cabe esperar son innovaciones que mejoren rendimientos y abaraten su coste.

En los últimos años se han producido grandes avances en la fabricación de paneles solares fotovoltaicos y algunas instituciones científicas han llegado a desarrollar eficiencias de hasta el 43%. Una de los problemas que más ha preocupado a la industria solar fotovoltaica es el coste de producción de los paneles solares, su rentabilidad y eficiencia. Por ello se investigan nuevas fórmulas de fabricación que impulsen esta energía y pueda llegar a ser competitiva con las otras fuentes. De los diferentes tipos de paneles, el más común es el de silicio, formado por células monocristalinas o policristalinas, siendo mínimas las diferencias entre ambas. La eficiencia puede variar mucho dependiendo de la irradiación, temperatura, humedad etc. También se trabaja en las células de capa fina, que usan materiales como el cobre, indio, selenio, galio, etc.

En la utilización de estas células existe un límite de eficiencia, denominado de Shockley-Queisser, que establece un rendimiento máximo de una célula solar usando una unión p-n para producir energía. Una unión p-n es un límite entre dos tipos de material semiconductor, de tipo p y de tipo n, en el interior de un cristal de semiconductores.

Los materiales tipo p son los que tienen átomos de impurezas que permiten la formación de huecos sin que aparezcan electrones asociados a los mismos, como ocurre al romperse una ligadura. Estos átomos se llaman *aceptores*, ya que “aceptan” o toman un electrón. Suelen ser de valencia tres, como el aluminio, el indio o el galio. Los de tipo n tiene átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los mismos. Estos se llaman *donantes* ya que “donan” o entregan electrones. Suelen ser de valencia cinco, como el arsénico y el fósforo.

Diversos estudios, que dan lugar a la llamada tercera generación fotovoltaica, están generando resultados que aumentan la eficacia de las células solares entre el 30% y el 60%. Hay ya referencias de células multi-unión en las que se consiguen rendimientos del 50% y se preve llegar a rendimientos de hasta el 80%.

El uso de polímeros orgánicos semiconductores, dopados o no, y de grafeno y derivados en las células fotovoltaicas son otras líneas de investigación prometedoras, a las que están dedicando sus esfuerzos muchos investigadores.

## El futuro energético

Es difícil predecir cuál será el futuro de la producción de energía. Podemos predecir, sin equivocarnos mucho; que en las próximas décadas se continuarán utilizando los procedimientos actuales, tendiendo a ser parcialmente sustituidos por energías renovables según estas vayan teniendo costes de producción más competitivos.

En una economía globalizada pueden darse desequilibrios importantes cuando ciertos países vayan por una vía diferente a la general, apostando por procesos más caros que los que utiliza el resto; lo que supondrá que sus productos industriales

competirán con dificultad en el mercado global a no ser que sus otros costes (por ejemplo, la productividad) compensen los mayores costes energéticos o que cuente con materias primas a precios menores que los de los mercados mundiales.

De todas formas es lógico pensar que los procesos con menores emisiones de CO<sub>2</sub> y las energías renovables vayan ganando terreno a las tecnologías convencionales, si los efectos del cambio climático van siendo más evidentes y obligan a los Estados a tomar decisiones.

Siempre puede haber algún país que se mantenga en la vía tradicional por causas diversas, como es el caso de Italia. Así, mientras los países europeos grandes apostaron por la energía nuclear en los años 1970-1980, Italia mantuvo la situación anterior por lo que actualmente depende del petróleo en un 85%, solo después de Malta, Luxemburgo, Chipre e Irlanda; aunque los países pequeños pueden permitirse esta situación, casi obligada para las islas. Italia ha tenido la ventaja de que Francia ha podido vender energía eléctrica a los países vecinos aunque, en picos de consumo, ha llegado a cortar el suministro. La desventaja de Italia con el resto de los países se ha ido acortando pues los aumentos de consumo, sin seguir construyendo centrales nucleares desde los años 1980s, ha hecho aumentar de nuevo la dependencia energética del resto.

Considerando excepcional el caso de Italia, es de esperar que los nuevos procesos vayan sustituyendo a los convencionales aunque ha vuelto a aparecer una variable que provoca el desequilibrio entre Estados Unidos y el resto de los países, pues el aprovechamiento que se hace en ese país del gas de esquistos, que no se ha desarrollado de forma paralela en Europa, ha hecho que el precio del gas esté en ese país a la tercera parte del precio en Europa.

Con todo lo anterior puede decirse que la situación energética en los diferentes países continúa siendo coyuntural y no es de esperar que se llegue a una situación de equilibrio que mantenga, durante un tiempo, los costes energéticos estables.

## Conclusiones

La producción y consumo de energía, así como de productos energéticos, es una actividad humana que causa un impacto creciente sobre el medio ambiente. Se están dedicando recursos a la I+D+i de procedimientos de producción de energía más amigables con el ambiente pero, en todos los casos, el coste de la energía producida es mayor que con los procedimientos convencionales, por lo que cada país aplica a su paleta energética los procesos según defina su política en este ámbito, que no siempre ha estado muy bien definida. Este es el caso de España que, después de apostar por tecnologías renovables con unas subvenciones determinadas, ha reducido éstas cuando el precio medio de la energía se ha ido muy por encima de su coste en los países desarrollados.

Se supone que las energías renovables han de ser una de las fuentes de energía que vayan sustituyendo a las convencionales aunque, esto habrá de hacerse a través de convenios internacionales para evitar desequilibrios que pueden hacer inviable las actividades industriales de países con apuestas energéticas muy disimilares a otros países de su entorno. De todas formas, estos acuerdos nunca van a garantizar que los países firmantes cumplan las condiciones que se consensuen;

recuérdese el caso de la firma de los compromisos de Kioto respecto a la disminución de los vertidos de gases de efecto invernadero, que fueron incumplidos por la mayoría de los países aunque, algunos sectores industriales los cumplieron, además de que abandonaron el acuerdo países como Estados Unidos, Rusia, Japón y Canadá.

Los desequilibrios energéticos, unidos a los financieros, parece que provocarán en el futuro situaciones de crisis que serán periódicas con intervalos de tiempo cortos, como corresponde a las situaciones coyunturales que parece que continuarán en los próximos años, hasta que se cuente con procedimientos de producción maduros con costes en competencia con el resto de las materias primas potenciales.

### Bibliografía general recomendada

1. M. Lucini, *Turbomáquinas de vapor y de gas, su cálculo y construcción*, Editorial Labor, Barcelona.
2. A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley and Sons, 2003.
3. J. W. Kane, M. M. Sternheim, *Física*, Reverte, Barcelona.
4. MIT TECH TALK, *Boosting the power of solar cells*, vol. 53, nº 10, 3 de diciembre, 2008.
5. *Foro de la Industria Nuclear Española. Energía. 2012.*

## Revistas patrocinadas por la RSEQ



# La cristalografía en el cine

Laura Torre-Fernández, Santiago García-Granda

**Resumen:** Con frecuencia, la cristalografía es presentada a los alumnos como una herramienta de análisis formando parte de otras ciencias o disciplinas. Esto hace que vaya perdiendo su identidad como ciencia. Utilizando el cine y la televisión como herramientas divulgativas introduciremos la cristalografía como una ciencia en sí misma, a la vez que los difíciles conceptos, complejos y abstractos, en los que se basa, de un modo ameno a la vez que riguroso.

**Palabras clave:** Cristalografía, divulgación científica, cine, televisión.

**Abstract:** Crystallography is often introduced to students as a tool for analysis embedded within the framework of other sciences or disciplines. This makes Crystallography losing in some way, its identity as science. By using cinema and television as outreach tools we introduce Crystallography as an independent science itself, in spite of the complex and abstract concepts in which is based, in an entertaining as well as rigorous way.

**Keywords:** Crystallography, scientific outreach, cinema, television.

## Introducción

La cristalografía es una ciencia multidisciplinar basada en unos principios y conceptos complejos y abstractos difíciles de entender por los estudiantes. Esta dificultad se acrecienta cuando, a veces, se introduce integrada como parte de otras ciencias, como química, biología, geología, física o ciencia de materiales, y no como una ciencia en sí misma. Tal y como presentamos en un trabajo anterior, el cine y la televisión nos resultaron muy útiles para introducir la química<sup>1</sup> en el aula por lo que utilizamos una aproximación similar para introducir la cristalografía, con la esperanza de crear cultura científica y vocaciones científicas y tecnológicas, obteniendo nuevamente resultados satisfactorios.

## La divulgación de la cristalografía

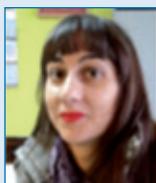
Según la Real Academia Española, se puede definir la divulgación como la acción de poner al alcance del público algo. En ciencia, ese algo, serán conceptos y principios, en la mayoría de los casos, complicados de entender y que se presentarán de una forma amena y sencilla. Podemos encontrar divulgadores en prácticamente todos los campos científicos y, en el caso de la cristalografía, ha visto la luz hace sólo

unos pocos años pero, a pesar de ello, ha conseguido sus objetivos de mostrarla como una ciencia en sí misma y no como una herramienta de otras ciencias. El año 2014 es el *Año Internacional de la Cristalografía*, es por tanto una gran oportunidad de lograr el reconocimiento de la cristalografía como ciencia central en la descripción de la materia.

En la página web de la Unión Internacional de cristalografía<sup>2</sup> (IUCr) podemos encontrar un apartado dedicado a la divulgación<sup>3</sup> con gran cantidad de ejemplos dedicados a cada uno de sus campos de estudio, origen, crecimiento, estructura, composición y propiedades físicas de los cristales. También existen gran cantidad de escuelas y cursos repartidos por todo el mundo que nos acercan a los conceptos de esta ciencia, por ejemplo, algunos de los cursos más conocidos son la *Escuela de Erice*<sup>4</sup> o la *Escuela de Cristalografía de Zürich*.<sup>5</sup> Además, en todos los congresos tanto europeos como internacionales, podemos encontrar un microsímposio dedicado a la presentación de diferentes técnicas de comunicación y avances en divulgación.

Los grupos de investigación españoles llevan a cabo una gran labor en este campo y muchos de los trabajos desarrollados son conocidos tanto a nivel nacional como internacional. Podemos destacar el sitio web desarrollado por Martín Martínez Ripoll, Félix Hernández Cano y su grupo de trabajo, que fue seleccionado como “uno de los sitios web de interés para el aprendizaje y educación en cristalografía”.<sup>6</sup> La utilidad de esta página web quedará bien probada a lo largo de este artículo ya que será referenciada en varias ocasiones. También podemos destacar el *Bilbao Crystallographic Server*,<sup>7</sup> donde podemos encontrar gran cantidad de aplicaciones *on line* muy útiles.

En lo que a cursos se refiere, tradicionalmente en España se organizan varios a lo largo del año, entre los que hay que destacar la *Escuela sobre el Método Rietveld*,<sup>8</sup> y el más conocido, *Máster en Cristalografía y Cristalización*.<sup>9</sup> Este máster está organizado por la *Factoría de Cristalización*,<sup>10</sup> que es un proyecto *Consolider* en el que participan grupos de investigación de toda España, el *Laboratorio de Estudios Cristalográficos* de Granada, el *Grupo de Química Inorgánica* de la Universidad de Alcalá, el *Grupo*



L. Torre-Fernández



S. García-Granda

Facultad de Química, Universidad de Oviedo

Julián Clavería, 8, 33006. Oviedo

C-e: [torrelaura.uniovi@gmail.com](mailto:torrelaura.uniovi@gmail.com), [sgg@uniovi.es](mailto:sgg@uniovi.es)

Recibido: 14/11/2013. Aceptado: 27/02/2014.

de Análisis Estructural del Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón, el Laboratorio de Biología Estructural de las Proteasas y Resistencia Antibiótica de Barcelona, el Grupo Consolidado de Cristalografía de la Universidad de Barcelona, el Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares de la Universidad de la Laguna, el Laboratorio de Cristalografía de la ICMM de Madrid, el Grupo de Cristalografía Macromolecular y Biología Estructural del Instituto de Química-Física Rocasolano, y nuestro grupo de investigación, el Equipo de Rayos X, dentro del grupo SYSTAM<sup>11</sup> de la Universidad de Oviedo.

En el caso de actividades, a nivel nacional se organiza el Concurso de Cristalización en la Escuela<sup>12</sup> y el Campus Científicos de Verano,<sup>13</sup> en el que la Universidad de Oviedo participa con un proyecto titulado Bases Científicas de las Investigaciones Criminalísticas (CSI), en el que se hace uso de varios conceptos cristalográficos. La Universidad de Oviedo, además de participar en la organización de estos dos proyectos, organiza y participa en otras actividades a través de la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI).<sup>14</sup> Uno de esos proyectos es la Semana de la Ciencia y la Tecnología,<sup>15</sup> que es una iniciativa de ámbito europeo al que la Universidad de Oviedo se unió en 2001, y en el que la cristalografía está presente dentro del taller Luz y Color que, a su vez, es una de las partes del taller Experimentos Científicos: La Ciencia en Casa y, desde 2011, en el taller La Ciencia en el Cine: Ficción o realidad, donde el cine y la televisión son utilizadas como herramientas educativas. La primera vez que utilizamos estas herramientas fue en 2010 en el taller La Química en el Cine: Ficción o Realidad, presentado en la Semana de la Ciencia y la Tecnología y en el Campus Científicos de Verano 2010. Los resultados de estos talleres fueron muy satisfactorios, dando lugar a una publicación<sup>1</sup> y a la posibilidad de ir un paso más allá y ampliar el proyecto introduciendo conceptos cristalográficos. La metodología utilizada es la misma que en los casos anteriores, talleres de aproximadamente una hora de duración durante la cual se visionan escenas de películas o series para, a continuación, profundizar en el concepto que se nos presenta en dicha escena. Nuevamente, los resultados de estos talleres fueron excelentes, mostrando los alumnos gran interés por el tema y siendo muy solicitado a partir de entonces, tanto en la Semana de la Ciencia y la Tecnología de años posteriores como en la iniciativa Día de la ciencia en mi colegio. Debido a todo esto, el trabajo fue presentado en The 27<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting,<sup>16</sup> y ahora en este artículo para intentar llevar la información sobre esta metodología y estos experimentos al mayor número posible de personas.

### Superman III, The Big Bang Theory, la cristalinidad y las formas alotrópicas del carbono

El concepto de cristalinidad y la diferencia entre cristalino y amorfo pueden presentarse utilizando como apoyo la película Superman III (1983).

Como punto de partida, mostramos a los alumnos una diapositiva con fotos de personas en escenas típicas de la vida cotidiana; por ejemplo, añadiendo azúcar al café o sal a una ensalada, escribiendo con un lápiz, abriendo una ventana, bebiendo un vaso de agua con hielo o poniéndose las gafas,

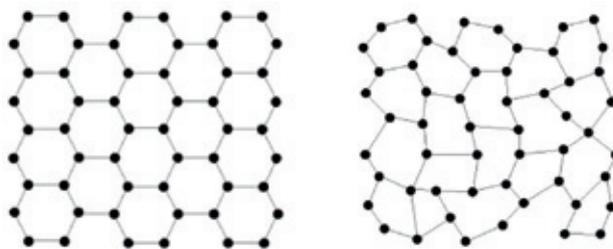


Figura 1. Esquema de un modelo cristalino y un modelo amorfo.

y abrimos un pequeño debate sobre en qué escenas aparecen cristales.

Una vez finalizado el debate les mostramos la escena de la película en la cual Superman llega volando a una mina de carbón, recoge un pedazo de éste y apretándolo con una mano lo transforma en un diamante. Esta escena nos sirve tanto para introducir los conceptos de cristalino y amorfo como para las formas alotrópicas del carbono.

Un cristal es un sólido homogéneo que presenta una estructura interna ordenada de sus partículas reticulares, sean átomos, iones o moléculas. Esos átomos, iones o moléculas serán el modelo que se repetirá periódicamente en las tres dimensiones del espacio. Un sólido amorfo es aquel que no presenta orden en su estructura interna (Figura 1).<sup>6</sup>

Los alótropos<sup>6,17</sup> son las diferentes formas en que puede existir un elemento, dependiendo de las condiciones y modos en los que se ha formado. Así, se conocen más de 40 formas de carbono, muchas de las cuales son amorfas. Las tres más conocidas son diamante, grafito y carbón. Todas ellas se componen únicamente de carbono diferenciándose en el orden interno (Figura 2).

En el diamante, tenemos un orden interno muy compacto en el que cada átomo de carbono se encuentra unido a otros cuatro. En el grafito, que es el alótropo más estable, los átomos de carbono se encuentran distribuidos formando un sistema policíclico de anillos bencénicos fusionados que se disponen en capas paralelas separadas entre sí 3,35 Å. Por último, el carbón no presenta orden interno y los átomos están distribuidos al azar, de ahí que lo caractericemos como sólido amorfo. Este orden interno es el responsable de la apariencia externa y, a su vez, depende de las condiciones en las que se forma el cristal.

El diamante es incoloro, aislante, y el más denso y duro de los materiales conocidos. Su formación<sup>18</sup> requiere períodos de 1 a 3,3 mil millones de años y se produce en condiciones de presión y temperatura extremas, existentes a profundidades de 140 km a 190 km en el manto terrestre. El grafito es de color negro, presenta conductividad y tiene propiedades

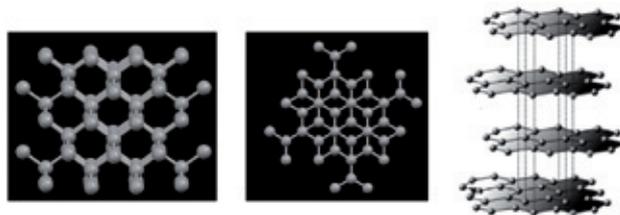


Figura 2. Orden interno de los átomos de carbono en el diamante<sup>6</sup> a la izquierda y del grafito<sup>19</sup> en el centro y a la derecha.

lubricantes. Su aplicación más conocida es su empleo en las minas de los lápices, pero también permite obtener láminas de un material tan importante tecnológicamente como el grafeno,<sup>20</sup> que llevó a Andréy Geim y a Konstantín Novosiólov a ganar el Premio Nobel de Física<sup>21</sup> en 2010 por sus revolucionarios descubrimientos acerca de este material. Se forma<sup>19</sup> en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente. El carbón es de color negro y se utiliza como combustible y como reactivo para producir materias primas industriales, como el etino. Se origina<sup>22</sup> por la descomposición de vegetales terrestres que se acumulan en zonas pantanosas, lagunares o marinas, de poca profundidad. Se cree que la mayor parte del carbón se formó durante el período carbonífero (hace 280 a 345 millones de años).

Existen varias técnicas para obtener diamantes de forma sintética, HPHT (de inglés *High Pressure High Temperature*) o CVD (de inglés, *Chemical Vapor Deposition*) y, según el Instituto Gemológico Español,<sup>23</sup> han avanzado tanto que, en algunos casos, su identificación solo está al alcance de laboratorios muy especializados. En cualquier caso, a pesar de la dificultad de identificación, sus propiedades aún no consiguen igualar a las de los diamantes naturales. Las condiciones naturales sólo pueden ser alcanzadas por un superhéroe tal y como hemos visto en el fragmento de película que, además de conseguir un diamante, lo obtiene tallado y listo para su venta.

Para complementar toda esta información sobre las formas alotrópicas del carbono, podemos incluir una escena de la exitosa serie *The Big Bang Theory*. En el capítulo 12 de la quinta temporada, titulado “La maniobra del abalorio brillante”, Sheldon Cooper le compra una tiara a su novia, Amy Farrah Fowler. Cuando se encuentran en la joyería y el dependiente le muestra una pulsera de diamantes, la rechaza ya que se niega a despilfarrar miles de dólares sólo porque los átomos de carbono están ordenados, en comparación con el carbón que se puede comprar en el supermercado para encender una barbacoa.

### Superman I y los rayos X

Una vez se ha introducido el concepto de cristal, el siguiente paso es introducir la técnica mediante la cual podemos “ver” ese orden interno del que hablamos, la difracción de rayos X. Para ello, podemos utilizar la escena de *Superman I* (1978) en la que el héroe protagonista llega volando a la terraza de Lois Lane y, utilizando su visión de rayos X, comprueba que sus pulmones están libres de cáncer.

Los rayos X<sup>6,24</sup> son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarrojo; invisibles, son capaces de atravesar cuerpos opacos y de imprimir las películas fotográficas. Lo que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su llamada longitud de onda, que es del orden de  $10^{-10}$  m. En la Figura 3<sup>25</sup> podemos ver un esquema del espectro electromagnético.

Cuando Wilhelm Conrad Röntgen<sup>6</sup> descubrió en 1895 una radiación que tenía la propiedad de penetrar en los cuerpos opacos, la bautizó como rayos X, debido a que era una radiación desconocida hasta el momento. Lo que no podía imaginar era la gran cantidad de aplicaciones que esta radiación iba a tener en el futuro. Tiene aplicaciones médicas, científicas,

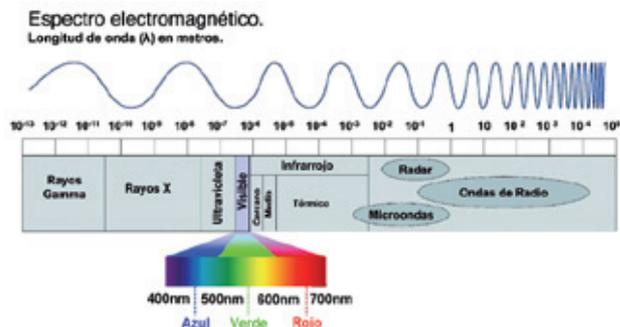


Figura 3. Esquema del espectro electromagnético.

de seguridad en los aeropuertos, por ejemplo, o como visión de superhéroes. Este descubrimiento le valió el Premio Nobel de Física<sup>21</sup> en 1901.

La aplicación a la cristalografía entra dentro de las aplicaciones científicas y se conoce como difracción de rayos X. Esta técnica está basada en el descubrimiento de Röntgen, junto con los de Max Von Laue y William H. Bragg y William L. Bragg.

Max von Laue<sup>6</sup> demostró la naturaleza periódica de los cristales mientras pretendía demostrar la naturaleza ondulatoria de esta nueva radiación usando un cristal de blenda frente a los rayos X. Esto le llevó a obtener el Premio Nobel de Física<sup>21</sup> en 1914.

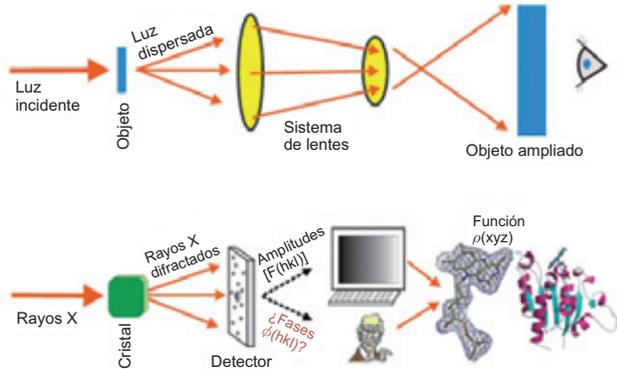
William H. Bragg y William L. Bragg<sup>6</sup> (padre e hijo) demostraron la utilidad del fenómeno que había descubierto von Laue para obtener la estructura interna de los cristales. Esto los hizo merecedores del Premio Nobel de Física<sup>21</sup> en 1915.

En este punto no podemos olvidar mencionar que en 2012 se celebró el centenario de los experimentos de Laue que demostraron que los rayos X podrían ser usados en cristalografía. Y que la ONU ha declarado 2014 *Año Internacional de la Cristalografía*.<sup>26,27</sup> Por estas razones, queremos hacer públicos estos resultados haciendo coincidir su publicación con esta fecha tan importante para los cristalógrafos y así poner nuestro granito de arena a la gran cantidad de actividades que se organizarán tanto a nivel nacional como internacional.

En todas estas teorías se basa el funcionamiento de los difractómetros de rayos X (Figura 4), que son los equipos que utilizamos para “ver” la estructura interna de los cristales y cuyo funcionamiento podemos comparar con el de un microscopio óptico<sup>6</sup> o electrónico (Figura 5).



Figura 4. Difractómetro de rayos X de monocristal.<sup>28</sup>



**Figura 5.** Comparación entre el microscopio óptico y la difracción de los rayos X.<sup>6</sup>

Los rayos X son uno de los conceptos científicos más utilizados en el cine. Es uno de los súper poderes más apreciados, por lo que podemos utilizar otras películas o series de televisión para introducirlos, por ejemplo, cualquiera de las películas de la saga *Superman*, la serie *Smallville* (2001), que nos presenta los inicios de Superman desde su infancia o la película de 1963 *El hombre con rayos X en los ojos*, que nos cuenta la historia de un doctor que utiliza un colirio especial que le confiere visión de rayos X. En todos estos ejemplos y, concretamente, en la escena utilizada en este apartado, también se hace mención al comportamiento de los rayos X en presencia de plomo. Este metal tiene gran cantidad de aplicaciones,<sup>29</sup> entre las cuales se encuentra la de protección de los rayos X, ya que, debido a su alta densidad, los bloquea. Por este motivo se utiliza, por ejemplo en medicina,<sup>30</sup> los delantales de plomo protegen las partes del cuerpo del paciente que no se quieren irradiar durante una radiografía. La misma propiedad que capacita al plomo como protector hace que Superman no pueda ver a través de él, tal y como ocurre cuando intenta “ver” la ropa interior de Lois Lane.

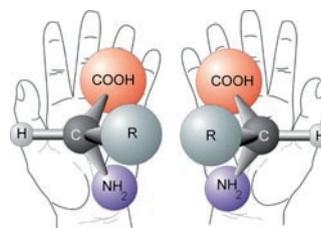
### **Breaking Bad, Alicia en el país de las maravillas y la quiralidad**

*Breaking Bad* es una de las series más populares y laureadas desde que se estrenó en 2008. Se basa en la vida de un profesor de Química que tras serle diagnosticado un cáncer de pulmón terminal se plantea qué será de su familia cuando él falte, por lo que comienza a utilizar sus conocimientos para fabricar metanfetamina y, de ese modo, asegurar el futuro económico de su familia.

En el segundo capítulo de la primera temporada titulado *El gato está en la bolsa* podemos encontrar una escena en que el protagonista está explicando a sus alumnos el concepto de quiralidad y el ejemplo de la talidomida.

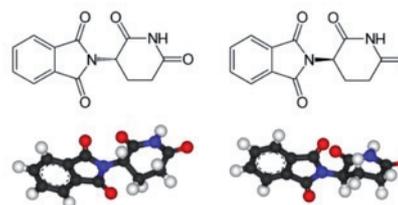
La quiralidad<sup>31</sup> es la propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular (la imagen en el espejo). Los enantiómeros son pares de entidades moleculares que son imágenes especulares una de la otra y no son superponibles, por ejemplo, las manos (Figura 6).

La talidomida<sup>33</sup> [N-(2,6-dioxo-3-piperidil)ftalimida] fue comercializada durante los años 50 para el tratamiento sintomático de las náuseas y los vómitos durante el embarazo. A pesar de que era un fármaco eficaz para el tratamiento de



**Figura 6.** Moléculas quirales. Imágenes especulares no superponibles.<sup>32</sup>

dichas náuseas, empezó a observarse el nacimiento de bebés con malformaciones físicas, alteraciones cardíacas, renales, digestivas, oftálmicas y auditivas. Tras varios estudios, se descubrió que la talidomida es una molécula quiral,<sup>34,36</sup> de tal modo, que uno de los enantiómeros tenía el potencial teratogénico (esa capacidad para provocar malformaciones), mientras que el otro era el responsable de las actividades farmacológicas deseadas (Figura 7). Hasta entonces, la mayor parte de los fármacos sintéticos quirales se preparaban y comercializaban como mezclas racémicas. Este descubrimiento de las propiedades quirales de la talidomida tuvo un gran impacto en el proceso de patentes de fármacos con muchas implicaciones económicas, ya que las compañías farmacéuticas tuvieron que diseñar nuevas síntesis para obtener sustancias enantioméricamente puras y la cristalografía se volvió indispensable, ya que la diferenciación de enantiómeros sólo puede realizarse de modo seguro e inequívoco mediante la difracción de rayos X.



**Figura 7.** Enantiómeros de la talidomida. El enantiómero de la izquierda es el teratogénico.

Una alternativa para explicar los conceptos de quiralidad y enantiómeros es *Alicia en el País de las Maravillas*. Este libro fue escrito por Lewis Carroll en 1865 y llevado al cine por Disney en 1951 y más recientemente por Tim Burton, en 2010.

Carroll era matemático y su libro está plagado de ejemplos matemáticos y cristalográficos. Por ejemplo, para explicar



**Figura 8.** Imagen de los gemelos de *Alicia en el país de las maravillas* en las diferentes versiones: el libro<sup>37</sup> a la izquierda, la versión de Disney<sup>38</sup> en el centro y la versión de Tim Burton<sup>39</sup> a la derecha.

la quiralidad podemos utilizar la famosa pregunta de Alicia sobre si la leche tendrá el mismo sabor al otro lado del espejo. Pero el ejemplo de quiralidad más famoso son los gemelos, Tweedledee y Tweedledum. En todas las versiones los gemelos son enantiómeros (Figura 8).

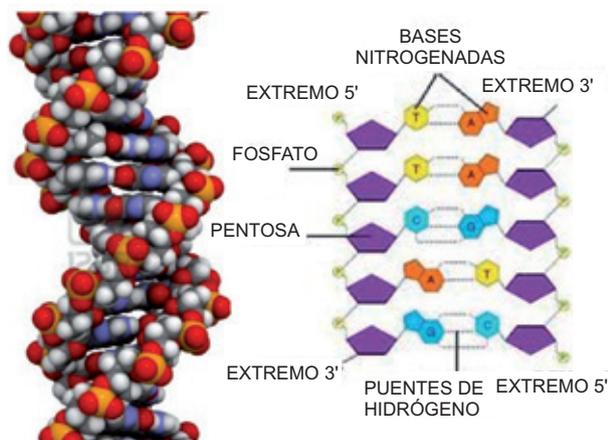
### The Big Bang Theory y la estructura del ADN

*The Big Bang Theory* es una de las series más populares y más útiles para utilizar en divulgación. Trata sobre la vida cotidiana de dos físicos (uno teórico, el otro experimental), un ingeniero y un astrofísico que trabajan en el Instituto Tecnológico de California. Los protagonistas nos presentan una gran cantidad de conceptos físicos y químicos de una manera muy amena y, a la vez muy rigurosa. David Saltzberg,<sup>40</sup> profesor de la Universidad de California, es el supervisor científico de la serie y responsable del rigor científico de los guiones.

La estructura del ADN puede ser introducida utilizando casi cualquier capítulo de esta serie, ya que los protagonistas tienen en su salón un modelo de doble hélice del ADN que aparece en gran cantidad de escenas.

El modelo de doble hélice del ADN fue descubierto gracias a los experimentos de difracción de rayos X llevados a cabo por Rosalind E. Franklin.<sup>41</sup> Desgraciadamente, su importantísima aportación a esta investigación fue olvidada y James Watson, Francis Crick y Maurice Wilkins recibieron el Premio Nobel de Medicina<sup>21</sup> en 1962 ignorando las contribuciones de Rosalind a esta investigación.

En su artículo *Molecular Structure of Nucleic Acids*,<sup>42</sup> Watson y Crick describen por primera vez la estructura del ADN y sugieren un posible mecanismo de copia del material genético. El modelo propuesto<sup>43,44</sup> (Figura 9) para la estructura del ADN justifica los datos de difracción de rayos X y los apareamientos de bases característicos del ADN, es decir, adenina con timina y guanina con citosina. Este modelo consiste en dos cadenas helicoidales de polinucleótidos enrolladas alrededor de un eje común para formar una doble hélice que gira de izquierda a derecha. En la hélice, las dos cadenas o hebras son antiparalelas, es decir, las cadenas corren en direcciones opuestas. Las bases púricas y pirimí-



**Figura 9.** Modelo de ADN de doble hélice (izquierda). Apareamiento característico de bases y unión de las dos cadenas (derecha).

dicas de ambas hebras, que son hidrofobas, se encuentran apiladas en el interior de la doble hélice mientras que las unidades de fosfato y desoxirribosa están en el exterior. Los planos que contienen las bases son perpendiculares a la doble hélice. Los planos que contienen los azúcares están formando ángulos próximos a 90° con los de las bases. Las dos cadenas permanecen unidas por enlaces de hidrógeno entre los pares de bases, siempre con el apareamiento característico del ADN.

### Conclusiones

El cine y la televisión son una poderosa herramienta divulgativa. Con motivo del *Año Internacional de la Química*, utilizamos estas herramientas para introducir conceptos químicos. Ahora nos aproximamos a la cristalografía coincidiendo con el *Año Internacional de la Cristalografía*.

Se han introducido los conceptos más importantes de la historia y el potencial científico y tecnológico de la cristalografía a través de su presencia en las series y las películas de cine y televisión y otros medios que llegan al gran público. De esta manera presentamos el estado cristalino y las formas alotrópicas del carbono apoyándonos en la famosa película *Superman III* y *The Big Bang Theory*, los rayos X utilizando una escena de *Superman I*. La quiralidad se introduce gracias a una escena de *Breaking Bad* y a *Alicia en el país de las Maravillas* y la estructura del ADN, por su parte, haciendo uso de una de las series más famosas entre los jóvenes *The Big Bang Theory*. De este modo la complejidad de introducir estos conceptos se ve superada gracias a la forma amena y popular en que se presentan.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Ministerio de Ciencia e Innovación Español (MAT2010-15094 y ‘Factoría de Cristalización’ Consolider Ingenio 2010) y los fondos FEDER.

### Bibliografía

1. L. Torre-Fernández, S. García-Granda, *Anales Quím.* **2012**, *108*, 44.
2. Web de la IUCr, <http://bit.ly/1bIp5Z7>, visitada el 25/02/2014.
3. Web sobre divulgación de la IUCr, <http://bit.ly/LcDYGC>, visitada el 25/02/2014.
4. Web de la “Escuela de Erice”, <http://bit.ly/1hOaDBI>, visitada el 25/02/2014.
5. Web de la “Escuela de Cristalografía de Zúrich”, <http://bit.ly/1h19oXr>, visitada el 25/02/2014.
6. Web divulgativa sobre cristalografía, <http://bit.ly/1gsS4IU>, visitada el 25/02/2014.
7. Web del “Bilbao Crystallographic Server”, <http://bit.ly/1k8MJxX>, visitada el 25/02/2014.
8. Web de la “Escuela sobre el Método Rietveld”, <http://bit.ly/MqPteg>, visitada el 25/02/2014.
9. Web del “Máster en cristalografía y Cristalización”, <http://bit.ly/1bIqC1A>, visitada el 25/02/2014.
10. Web de la “Factoría de Cristalización”, <http://bit.ly/OxxkgC>, visitada el 25/02/2014.

11. Web del grupo de investigación SYSTAM, <http://bit.ly/1cKQiJg>, visitada el 25/02/2014.
12. Web del “Concurso de Cristalización en la Escuela, edición 2013-2014”, <http://bit.ly/196o7Fe>, visitada el 25/02/2014.
13. Web del “Campus Científicos de Verano, 2013”, <http://bit.ly/1k6S7om>, visitada el 25/02/2014.
14. Web de la OTRI, <http://bit.ly/1po31Xu>, visitada el 25/02/2014.
15. Web de la “Semana de la Ciencia 2013”, <http://bit.ly/1hOcNRN>, visitada el 25/02/2014.
16. Web de “ECM27”, <http://bit.ly/1fBnxQ8>, visitada el 25/02/2014.
17. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore en *Química Orgánica. Estructura y función*, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, **2000**, pp. 565, 656, 657.
18. Información sobre el diamante, <http://bit.ly/1jwyUtu>, visitada el 25/02/2014.
19. Información sobre el grafito, <http://bit.ly/OxA0er>, visitada el 25/02/2014.
20. Información sobre el grafeno, <http://bit.ly/1hfmtWL>, visitada el 26/02/2014.
21. Web del Premio Nobel, <http://bit.ly/1cyjhiw>, visitada el 25/02/2014.
22. Información sobre el carbón, <http://bit.ly/MqR182>, visitada el 25/02/2014.
23. Información sobre diamantes sintéticos, <http://bit.ly/1liiEMa>, visitada el 25/02/2014.
24. Información sobre los rayos X, <http://bit.ly/1ckOSlo>, visitada el 25/02/2014.
25. Información sobre el espectro electromagnético, <http://bit.ly/1mxipyk>, visitada el 25/02/2014.
26. Web de “International Year of Crystallography”, <http://bit.ly/1hqjzfl>, visitada el 25/02/2014.
27. Web del “Año Internacional de la Cristalografía”, <http://bit.ly/1hOenTG>, visitada el 25/02/2014.
28. Web de “Agilent Technologies”, <http://bit.ly/1bIt4VD>, visitada el 25/02/2014.
29. Información sobre las aplicaciones del plomo, <http://bit.ly/1hmGICN>, visitada el 25/02/2014.
30. Información sobre usos del plomo en medicina, <http://bit.ly/1k7tiGM>, visitada el 25/02/2014.
31. H. D. Flack, G. Bernardelli, *Acta Cryst.*, **1999**, A55, 908.
32. Información sobre quiralidad, <http://bit.ly/1cjh4VI>, visitada el 25/02/2014.
33. E. Papaseit, O. García-Algar, M. Farré, *An. Pediatr. (Barc.)*, **2013**.
34. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore en *Química Orgánica. Estructura y función*, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, **2000**, pp. 196.
35. N. Vargesson en *Reproductive and Developmental Toxicology*, Elsevier, **2011**, pp. 395-403.
36. Información sobre la talidomida, <http://bit.ly/1mvei5S>, visitada el 25/02/2014.
37. Información sobre Tweedledum y Tweedledee, <http://bit.ly/1hOeRt7>, visitada el 25/02/2014.
38. Imagen de Tweedledum y Tweedledee en la versión de Disney, <http://bit.ly/1ppVc3I>, visitada el 25/02/2014.
39. Imagen de Tweedledum y Tweedledee en la versión de Tim Burton, <http://imdb.to/1eeLmgL>, visitada el 25/02/2014.
40. Información sobre David Saltzberg, <http://bit.ly/1k6Tu6p>, visitada el 25/02/2014.
41. R. Franklin, R. G. Grosling, *Nature* **1953**, 171, 740.
42. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737.
43. L. Stryer en *Bioquímica*, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, **1995**, pp. 80-81.
44. A. L. Lehninger en *Principios de Bioquímica*, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, **1988**, pp. 804-805.



## XXIV SIMPOSIO DEL GE3C

GRUPO ESPECIALIZADO DE CRISTALOGRAFÍA  
Y CRECIMIENTO CRISTALINO

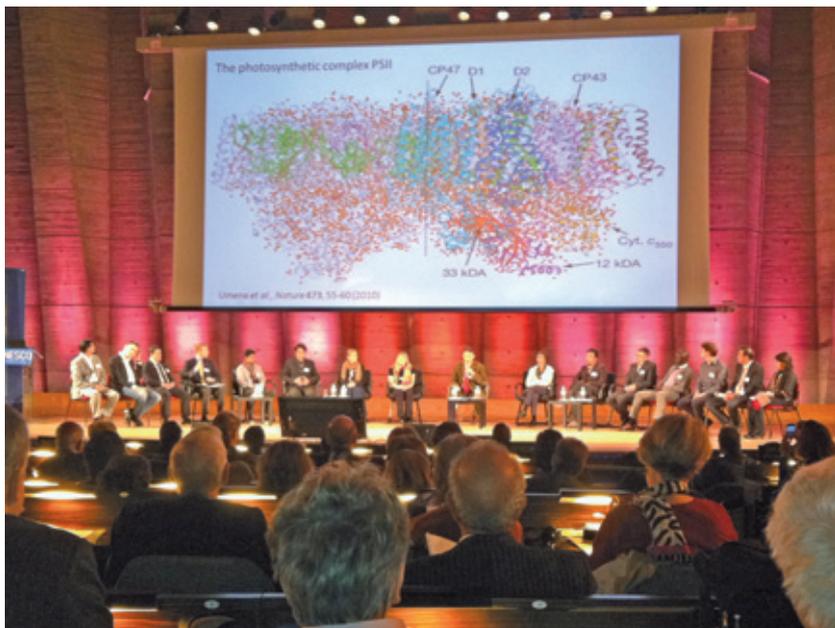


# Cristalografía y Sostenibilidad

Bilbao, 23-26 de Junio de 2014 - Bizkaia Aretoa - Paraninfo de la UPV/EHU



## Inauguración oficial del Año Internacional de la Cristalografía



En la sede de la UNESCO en París, los días 20 y 21 de enero, tuvo lugar la ceremonia inaugural del *Año Internacional de la Cristalografía* (IYCr). En esta ocasión se reunieron el orden de 1500 investigadores en cristalografía pertenecientes a los 42 países que forman parte de la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr), así como altos directivos de las firmas comerciales más directamente relacionadas con el campo.

La ceremonia comenzó con la bienvenida por parte de la Directora General de la UNESCO, Irina Bokova, que puso de manifiesto la extraordinaria relevancia de los estudios cristalográficos en el desarrollo de la ciencia en los últimos 100 años. Su mensaje fue respondido con otro de saludo, agradecimiento e invitación a participar en los actos que se celebren este año, por parte del presidente la IUCr, Profesor Gautam Desiraju, seguido por la intervención de distintas autoridades. Durante esta primera parte se presentó el video promocional del IYCr realizado en España por el director Javier Trueba y el Profesor Juan Manuel García Ruiz.

Tras una conferencia de la Profesora Jenny Glusker sobre pasado, presente y futuro de la cristalografía, se dio la palabra a los jóvenes, que representados por un brillante investigador joven de cada parte del mundo, pusieron de manifiesto sus logros y sus inquietudes, sometiéndose después a una mesa redonda donde intervinieron de nuevo únicamente jóvenes para comentar sus posibilidades de promoción, futuras carreras y perspectivas (la imagen muestra un momento de dicha mesa redonda). Hay que destacar el entusiasmo de todos ellos, que augura un prometedor futuro.

En la sesión de tarde intervino Brian Kobilka, Premio Nobel de Química (2012), con una interesante conferencia titulada *Structural insights into G-protein coupled receptor signalling*. Posteriormente fue el turno de países emergen-

tes BRICS (Brasil, Rusia, India, China, Suráfrica) que pusieron de manifiesto como el crecimiento de la ciencia en sus países ha tenido una estrecha relación con su desarrollo.

En el segundo día, las charlas se agruparon bajo tres epígrafes: cristalografía para la sociedad y el futuro; cristalografía, simetría y arte; y cristalografía y paz.

En el primero de los temas, se comentaron distintos aspectos del estado del arte en instrumentación, láseres de rayos X, experimentos XFEL (que prácticamente permiten observar las proteínas *en acción*) y resultados de difracción de rayos X en otros planetas. Así mismo, representantes de diversas casas comerciales comentaron los avances en instrumentación, poniendo de manifiesto como en el campo de la cristalografía, desde el descubrimiento de los rayos X, la tecnología relacionada siempre se ha mantenido en la vanguardia.

En la sección “cristalografía, simetría y arte” se mostraron bonitos ejemplos de arquitectura y ornamentación del mundo árabe.

Por último, en “cristalografía y paz” se puso en valor la iniciativa de la UNESCO de creación del laboratorio SESAME (*Synchrotron-light for Experimental Science and Applications in the Middle East*). Este sincrotrón, que se está construyendo en Jordania, reúne entre sus investigadores a científicos de todos los países del Oriente Medio y aspira a ser un centro de encuentro científico intercultural y motor de progreso en esa zona. Los miembros de este consorcio son Bahréin, Chipre, Egipto, Irán, Israel, Jordania, Pakistán, la autoridad Palestina y Turquía. De momento, el proyecto lleva muy buena marcha y ya se han realizado las primeras reuniones del comité ejecutivo con asistencia de asesores internacionales, entre ellos españoles, con notable éxito.

Finalmente, se comentaron las iniciativas que se han puesto en marcha en el IYCr, destacando la creación de *Open Labs* y *Open Factories* como uno de los principales legados que se espera dejar del año 2014. Los *Open Labs*, auspiciados por la IUCr y la UNESCO, son redes de laboratorios de cristalografía que se instalarán en distintos países en vías de desarrollo en África, América Latina y Asia. La creación de estos laboratorios se realizará en colaboración con las principales compañías de instrumentación. Asimismo se llevarán a cabo actividades de promoción de la cristalografía en universidades e institutos y presentaciones de la ciencia a la sociedad.

Todas las actividades que se van a realizar en España se recogen en [www.iycr2014.info](http://www.iycr2014.info). ¡Os animamos a participar!

Remitido por: **Fernando J. Lahoz y Pilar Gómez Sal**, Grupo Especializado en Cristalografía y Crecimiento Cristalino.

## El misterio de los cristales gigantes (documental)

Una cualidad importante de una actividad de Cultura Científica es que el receptor aprenda algo. Otras características a destacar son que la información se transmita de manera amena, sin perder rigor científico, accesible, capaz de despertar el interés por el tema, y con entusiasmo. Si además, el material se puede usar para la formación de los más jóvenes, se tendrá una actividad perfecta para popularizar la ciencia.

Todos estos objetivos se consiguen en el documental *El misterio de los cristales gigantes*, dirigido por Javier Trueba y escrito y presentado por Juan Manuel García-Ruiz. Además de su gran valor científico y educativo, el documental ha sido realizado de manera impecable desde el punto de vista artístico, mezclando de manera adecuada la dramatización y la documentación, con imágenes espectaculares, que se podrían usar para elaborar una exposición científica-artística de calidad.

En el documental se hace un viaje en el tiempo y en el espacio; visitando, a través de la realización y la narración, las minas de yeso de Segóbriga (Cuenca), la geoda de Pulpí (Almería), la cueva de las espadas (México), la mina del teniente (Chile) y vuelta a México para visitar la cueva de los cristales gigantes de Naica, en los que se encuentran cristales de hasta 11 metros de largo y 4 metros de grosor. ¡Una auténtica maravilla de la naturaleza!

En el documental se tratan muchos aspectos. Por un lado, se repasa una etapa histórica importante, remontándose a Plinio el Viejo y la explotación de minerales durante la República Romana, en la que se cuenta como nace la explotación de *lapis specularis* en Segóbriga, que causó la prosperidad económica de esta región del mundo romano. Estos cristales de yeso tallados sirvieron para separar diversos ambientes en las viviendas y la separación del exterior.



De esta época surge el equívoco término de *crystal* que por desgracia usamos en castellano; quien quiera conocer la explicación, lo puede ver en el documental o en alguna de las actividades del profesor García-Ruiz, por ejemplo en el programa *A Hombros de Gigantes* (<http://bit.ly/1dG4Cp7>). En el documental se usan esquemas e imágenes animadas atractivas para explicar lo que es un cristal y su formación, distinguiéndolo de un sólido amorfo.

En el documental también podemos disfrutar de algunas imágenes paisajísticas, con paradas en las localidades y países mencionados anteriormente. Este viaje se aprovecha para explicar la formación geológica de los parajes visitados y de los cristales gigantes. En el documental se muestran experimentos, algunos realizados por estudiantes de educación secundaria, que explican la formación de los cristales gigantes.

Estas actividades sirven para entretener y enseñar a futuros científicos, y son la base para explicar la formación de los impresionantes cristales gigantes, lo que ha sido objeto de diversas publicaciones científicas y divulgativas del grupo de García-Ruiz y que recientemente ha sido revisado en *Chem. Soc. Rev.* (2014, 43, 2013).

El final es muy adecuado, con Juan Manuel García-

Ruiz haciendo interesantes reflexiones sobre la necesidad de preservar el patrimonio geológico del planeta, en un entorno bellissimo, el Museo Geominero (Madrid), sin duda uno de los museos científicos más bellos del mundo.

En definitiva, un gran documental desde todos los puntos de vista; que debería ser de visión preferente en todos los centros de enseñanza.

Remitido por: **Bernardo Herradón**,  
IQOG-CSIC y RSEQ.

## 4<sup>th</sup> Granada International School of Crystallization: drugs, food, agrochemicals, mineral, new materials (ISC20014)

La *Escuela ISC Granada 2014* abordará aspectos relacionados con los fundamentos de la cristalización y sus aplicaciones en áreas tan variadas como los fármacos, la alimentación, la agroquímica, los minerales, los nuevos materiales, etc.

La escuela está dirigida principalmente a estudiantes postgraduados y postdoctorales, así como para investigadores de la industria y el mundo académico, con intereses en los diversos aspectos relacionados con la cristalización.

Esta reunión ya tiene tradición, perteneciendo a una serie de Escuelas Internacionales de Cristalización; que, auspicia-

das por la Unión Internacional de la Cristalografía (IUCr), se organizan la última semana de mayo en Granada desde 2006. Aparte del apoyo de la IYCr, la *Escuela ISC Granada 2014* está patrocinada por el Ministerio de Economía y Competitividad, la Universidad Internacional Menéndez Pelayo, la Universidad de Granada, y el Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino (G3C) de la Real Sociedad Española de Química. También se cuenta con el apoyo de *Working Party on Crystallization* (WPC) de la Federación Europea de Ingenieros Químicos (EFCE) y de la *International Organization of Crystal Growth* (IOCG).



El programa (<http://bit.ly/NSeFek>) consta de destacados expertos, que impartirán conferencias sobre diversos aspectos de la cristalización y la cristalografía, especialmente relacionados con la formación de cristales, así como diversas demostraciones experimentales. Más información de la escuela: <http://www.iscgranada.org/>

Remitido por: **Juan Manuel García-Ruiz** y  
**Jaime Gómez Morales**  
CSIC y Universidad de Granada.

## La cristalografía en la web

### Festival de la cristalografía

El pasado 11 de noviembre de 2013, conmemorando la histórica publicación de William Lawrence Bragg, que se considera el origen de la cristalografía; dio comienzo el *Festival de la Cristalografía*. Hasta el 31 de marzo se han celebrado cuatro ediciones, organizadas por los siguientes divulgadores:

- *I Festival de la Cristalografía*. Organizado por Bernardo Herradón en el blog *Educación Química* (<http://bit.ly/1aIwGzR>).
- *II Festival de la Cristalografía*. Organizado por César Tomé en el blog *Experientia Docet* (<http://bit.ly/1puyTc9>).
- *III Festival de la Cristalografía*. Organizado por Marta Macho en el blog *ztfnews* (<http://bit.ly/PbLML9>).
- *IV Festival de la Cristalografía*. Organizado por Ramón Andrade en el blog *Flagellum* (<http://bit.ly/1jMy9zY>).

Además, se ha creado un grupo de Facebook (<http://on.fb.me/1hVhpnX>) en los que se va colgando material diverso: diverso (*Anales de Química*, 2013, 109, 330).

### Número especial de la revista *Science* dedicado a la cristalografía

Publicado el pasado 7 de marzo. El contenido se puede ver en <http://bit.ly/OYYPX>.

Los artículos de la edición temática son:

- *Crystallography and Geopolitics*. G. R. Desiraju, *Science* 2014, 343, 1057. En este editorial, el presidente de la IUCr analiza el impacto económico de la ciencia y, especialmente, los avances en cristalografía.
- *Structural Biology Scales Down*. R. F. Service, *Science* 2014, 343, 1072. Comentario sobre la importancia de la investigación estructural de biomacromoléculas, principalmente a través de la cristalografía, para entender la biología.
- *Going from Strength to Strength*. R. Coontz, J. Fahrenkamp-Uppenbrink, M. Lavine, V. Vinson, *Science* 2014, 343, 1091. Es el editorial introductorio al tema especial de esta edición.

- *Dazzling History*. T. Sumner, *Science* 2014, 343, 1092. Comentario en el que se describe como la cristalografía ha transformado la comprensión que tienen los científicos de la estructura y comportamiento de materiales, con formato infográfico.
- *Gently Does It*. R. F. Service, *Science* 2014, 343, 1094. Comentario en el que se analizan las técnicas de cristalización de biomacromoléculas sensibles, y la información biológica que se obtiene de estas investigaciones.
- *Cutting-Edge Techniques Used for the Structural Investigation of Single Crystals*. J. A. K. Howard, M. R. Probert, *Science* 2014, 343, 1098. Revisión en la que se presentan avances experimentales e instrumentales que permiten estudiar una variedad de materiales de interés académico e industrial.
- *Developments in X-ray Crystallographic Structure Determination of Biological Macromolecules*. E. F. Garman, *Science* 2014, 343, 1102. Se revisa los avances recientes en la determinación estructural de biomacromoléculas.
- *Femtosecond Crystallography with Ultrabright Electrons and X-rays: Capturing Chemistry in Action*. R. J. D. Miller, *Science* 2014, 343, 1108. Revisión de métodos cristalográficos resueltos en el tiempo.

### Nueva revista de la IUCr

Para conmemorar el Año Internacional de la Cristalografía, la IUCr ha lanzado una nueva revista, IUCrJ (<http://www.iucrj.org>), que publica artículos diversos en cristalografía; muchos de ellos de carácter divulgativo y educativo. La revista cubre las siguientes cinco áreas: biología y medicina; química e ingeniería cristalina; materiales y computación; ciencia y tecnología de neutrones y sincrotrón; y física y tecnología de láseres electrónicos.

Selección realizada por: **Bernardo Herradón**,  
IQOG-CSIC y RSEQ.

## Premio Miguel Catalán 2013



María Vallet

La Comunidad de Madrid ha concedido el premio Miguel Catalán 2013 a la Profesora María Vallet, Catedrática de Química Inorgánica, en reconocimiento a su trayectoria investigadora. Para la concesión del premio se ha tenido en cuenta que la Prof. Vallet es una de las investigadoras pioneras en el área de los biomateriales en España. Además, como docente ha creado escuela al introducir de forma innovadora la asignatura de biomateriales en el currículo de los títulos universitarios relacionados con esta área y al contribuir a la apertura de nuevas líneas de actuación.

María Vallet Regí es Catedrática de Química Inorgánica en la Facultad de Farmacia de la UCM y miembro del CIBERBBN. Ha realizado una extensa labor investigadora, alrededor de la obtención de nanopartículas y matrices biocompatibles para aplicaciones en biotecnología y en biome-

dicina regenerativa principalmente en las áreas de Química y Ciencia de Materiales siendo, según el ISI, el español del área de Ciencia de Materiales más citado en las dos últimas décadas. Cuenta con numerosas distinciones como ser académica de número de las Reales Academias de Ingeniería y Nacional de Farmacia, premio Franco-Español 2000 de la Société Française de Chimie, premio RSEQ 2008 en Química Inorgánica, premio Nacional de Investigación 2008 Leonardo Torres Quevedo en Ingenierías, premio FEIQUE de Investigación 2011, Medalla de Oro de la RSEQ 2011, FBSE Fellow of Biomaterials Science and Engineering (otorgado por la International Union of Societies, Biomaterials Science & Engineering), Doctor Honoris Causa por la Universidad del País Vasco y IUPAC 2013 Distinguished Women in Chemistry or Chemical Engineering. Ha formado y forma parte de diversos comités nacionales e internacionales, entre ellos, el Comité Rector del Programa 'Science for Peace' de la OTAN (1999-2005), el Comité Nacional de la CNEAI (2004-2008), y ha sido Vicepresidenta de la RSEQ (1999-2007).

Fuente: [madrid.org](http://madrid.org)

## Premio Miguel Catalán 2013 a investigadores menores de 40 años

El Premio de Investigación Miguel Catalán a investigadores de menos de 40 años ha sido para el químico Emilio Manuel Pérez Álvarez por sus contribuciones en las áreas del desarrollo de métodos no convencionales de modificación de nanotubos de carbono, reconocimiento molecular y la construcción de nanomáquinas moleculares. Emilio Pérez Álvarez nació en Palencia en 1977. Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Salamanca en el 2000, obtuvo el Grado de Licenciatura trabajando en la síntesis de receptores enantioselectivos para derivados de  $\alpha$ -aminoácidos, bajo la supervisión del Prof. Joaquín R. Morán. En 2005 se doctoró en la Universidad de Edimburgo, dentro del grupo del Prof. David A. Leigh, investigando sobre "Hydrogen-bonded Synthetic Molecular Machines". El Dr. Pérez ha recibido, entre otros, el primer premio de la Society of Chemical Industry a la mejor tesis en Química Orgánica en Escocia y el Norte de Inglaterra, y el IUPAC Prize for Young Chemists, que la distingue como una de las cinco mejores tesis doctorales en Ciencias Químicas a nivel mundial. En 2005, se unió al grupo de Materiales Moleculares Orgánicos del Prof. Nazario Martín, en la Universidad Complutense de Madrid, con un contrato Juan de la Cierva. Desde diciembre de 2008 forma parte del IMDEA Nanociencia, como investigador Ramón y Cajal. En 2011-2012 recibió financiación del MINECO y del European



Manuel Pérez Álvarez

Research Council (Starting Independent Research Grant) para establecer su propio grupo de investigación en IMDEA. Su investigación se centra en el desarrollo de métodos no convencionales para la modificación química de nanotubos de carbono, máquinas moleculares y la química supramolecular.

Fuente: [madrid.org](http://madrid.org)

## Stephen G. Davies doctor honoris causa por la Universidad de Salamanca



El profesor de la Universidad de Oxford Stephen Graham Davies ha sido nombrado el 21 de febrero de 2014, nuevo doctor honoris causa por la Universidad de Salamanca en un emotivo acto presidido por el rector Daniel Hernández Ruipérez. Durante la ceremonia, celebrada conforme al antiguo ceremonial en lengua latina, el rector de la Universidad de Salamanca puso en relieve el gran trabajo del profesor Davies no solo en su ámbito de estudio, la química, sino también en su tarea en la transferencia del conocimiento. *“La química es, quizá, una de las disciplinas que más nos demuestra hasta qué punto es importante apostar por ciencia básica para llegar, tantas veces muchos años después, a aplicaciones prácticas”.*

En este sentido, el rector destacó cómo el trabajo de Davies muestra *“cómo podemos aprovechar mejor ese vasto conocimiento básico y cómo ese conocimiento puede tener una proyección capaz de cambiar la vida de muchas personas, las que se benefician de sus desarrollos, pero también aquellas que han conseguido un trabajo en sus empresas de alta tecnología”.*

El padrino de Stephen G. Davies, el profesor de la Universidad de Salamanca Narciso Martín Garrido, revisó en su laudatio la larga y prestigiosa carrera de este investigador británico. *“El profesor Davies ha comunicado importantes desarrollos metodológicos y, ya en los últimos años ha dedicado un denodado esfuerzo al campo de la Química Médica, estudiando las células madre con la idea de diseñar fármacos en el control de diferentes enfermedades, como puede ser la distrofia muscular de Duchenne o distrofia muscular progresiva (DMD) donde está consiguiendo importantes progresos.*



Stephen Graham Davies

*La importancia de la investigación del profesor Davies radica en el impacto que tiene en el desarrollo de la industria química y sobre todo en haber sido el investigador más destacado en la transmisión de conocimiento a la industria”, señaló el Dr. Martín Garrido.*

Por su parte, Stephen G. Davies declaró que era “un honor sin medida para mí estar aquí hoy en esta histórica Universidad de Salamanca para aceptar la concesión del doctorado honoris causa”. En su discurso hizo un breve repaso de su carrera y de su relación con la Química, materia en la que no sólo ha obtenido brillantes resultados como investigador, sino que le ha permitido la puesta en marcha de nueve empresas de éxito. Además, destacó la colaboración con varias universidades españolas “siendo con Salamanca una de las más exitosas y agradables”.

También realizó un alegato de la necesidad de protección de la investigación. “Durante mi carrera profesional he sido testigo del ascenso de la Química española para ocupar un

lugar destacado en el escenario mundial y la Química en Salamanca no es parte pequeña, por lo que debe ser cuidada y protegida, porque el futuro depende de la Química”, comentó.

El padrino también destacó que se establecía una característica común más, entre estas dos ciudades de grandes semejanzas, Oxford y Salamanca, “si hoy es investido Doctor Honoris Causa el Profesor Steve Davies por la Universidad de Salamanca, también, y en el mes de febrero de 1936 fue investido, nuestro ilustre Rector Miguel de Unamuno por la Universidad de Oxford”.

Remitido por: **Narciso Martín**  
Universidad de Salamanca

## Miguel Ángel de la Rosa nuevo presidente de la FEBS



Miguel Ángel de la Rosa Acosta

Miguel Ángel de la Rosa Acosta, director del Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (cicCartuja) ejercerá durante 2014 como Presidente de la Federación Europea de Sociedades Bioquímicas (siglas en inglés *FEBS*). De la Rosa sustituye a Sergio Papa, expresidente de la Sociedad Italiana de Bioquímica. De la Rosa, se encargará de coordinar los actos previstos para la celebración del cincuentenario de la *FEBS*.

En la actualidad, *FEBS* es una de las instituciones europeas más prestigiosas e influyentes en el ámbito de ciencias de la vida, agrupando a 36.000 miembros pertenecientes a 35 sociedades de bioquímica y biología molecular de toda Europa. La misión de *FEBS* consiste en promover el avance de la bioquímica, la biología celular, la biología molecular, la biocomputación, la biofísica y los campos afines de investigación. Se encarga de financiar diversas iniciativas como, programas de cooperación entre científicos de diversos países y la formación mediante la concesión de becas para jóvenes y cursos avanzados. Además, *FEBS* comparte los resultados a través de sus revistas y del congreso que anualmente organiza.

Fuente: **cicCartuja**

## Toma de posesión de Carmen Nájera como académica de la RACEFyN

El pasado 29 de enero se celebró una sesión solemne en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (RACEFyN), en la que nuestra compañera y socia de la RSEQ (ST de Alicante) Carmen Nájera Domingo leyó su discurso de ingreso como académica de número. Durante el acto, Carmen Nájera impartió una conferencia, que con el título *Síntesis asimétrica ¿es posible emular a la naturaleza?*, resumió una parte de su investigación reciente en esta área.

En la presente edición de Anales de Química, Carmen publica un interesante artículo relacionado con el tema de su conferencia. Durante su intervención (y en el texto editado, con mucha más información), Nájera puso de manifiesto la evolución de la excelente investigación que ha llevado a cabo en la Universidad de Alicante en la que, junto a su marido Miguel Yus (a veces colaborando y a veces independientemente), han creado una gran escuela alicantina de química orgánica,



Profesores Carmona, Nájera y Corma  
(fotografía cedida por Rosa Claramunt).

especialmente enfocada en síntesis, con numerosas e interesantes publicaciones y aplicaciones a través de transferencia de tecnología a varias empresas.

El discurso de Carmen Nájera fue contestado por el académico Ernesto Carmona que glosó la trayectoria vital y científica de Carmen Nájera y enmarcó su investigación en la importantísima área del estudio de compuestos enantioméricamente puros, desde sus aspectos químicos a los biológicos.

Carmen Nájera, natural de La Rioja, ha recorrido gran parte de la geografía española en su trayectoria académica y científica. Licenciada por la Universidad de Zaragoza, realizó la tesis doctoral en la Universidad de Oviedo con la dirección de los profesores Barluenga y Yus. Su carrera profesional universitaria comenzó en la Universidad de Oviedo (1977-1988), en la que fue profesora ayudante, adjunta y titular. En 1988 se traslada a la Universidad de Alicante, donde es catedrática desde 1993. Carmen ha realizado numerosas estancias en cen-

tros de investigación en el extranjero, entre los que podemos destacar la ETH de Zürich (con Seebach), la Escuela Nacional Superior de Química de París y las universidades de Oxford, Harvard, Upsala, Arizona, Nacional del Sur (Bahía Blanca, Argentina) y Estrasburgo. Recuerdo que durante mi estancia en la ETH con el profesor Seebach (en la que no coincidí con Carmen), éste hablaba maravillas de Carmen: como persona y como científico, con una capacidad inmensa de trabajo y una habilidad experimental excepcional. Sin duda, Carmen Nájera fue un referente para todos los postdoctorales que hemos pasado por el grupo de Dieter Seebach.

Carmen Nájera es una de las químicas españolas más activas científicamente, con numerosas publicaciones de alto impacto y varias patentes en explotación. Pertenece al comité editorial del *European Journal of Organic Chemistry*, *Letters in Organic Chemistry* y fue editora del número especial de la revista *Tetrahedron: Functionalised organolithium compounds*. Sus líneas principales de investigación son sulfonas,  $\alpha$ -aminoácidos, reactivos de acoplamiento peptídico, reacciones catalizadas por paladio, oro, plata y hierro, catálisis asimétrica con complejos metálicos, órgano-catálisis asimétrica, síntesis orgánica en agua y sin disolventes, reciclado de catalizadores y escalado a nivel de planta piloto de productos farmacéuticos. Distinguida con la *Rosalind Franklin Lectureship 2006* de la *Royal Society*, con el Premio Nacional de Química Orgánica 2006, Janssen-Cilag, de la Real Sociedad Española de Química, y con el *SCF 2010 French-Spanish Prize* de la Sociedad Química Francesa. Carmen es cofundadora de las spin-off *Medal-chemy, S.L.* de la Universidad de Alicante y *Aquimed* de la Universidad de Salamanca, dedicadas al desarrollo y síntesis de fármacos.

Hay que destacar que actualmente la RACEFyN cuenta con varios académicos miembros de la RSEQ (por orden de ingreso en la RACEFyN): Miguel Ángel Alario, Jesús Santamaría, José Elguero, Ernesto Carmona, Miguel Valcárcel, Avelino Corma y Carmen Nájera. Sin duda, con esta brillante representación, la *Química está muy presente en la Academia de Ciencias*.

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

## Detección de GHB: la lucha contra el delito

El ácido *gamma*-hidroxibutírico o GHB (**1**) es un compuesto que se produce de forma natural (aunque en muy bajas cantidades) en algunos tipos de bayas, cítricos y durante el proceso de fermentación para la preparación del vino y la cerveza. También se sabe que está presente en las células del sistema nervioso central de todos los mamíferos, incluidos los humanos.

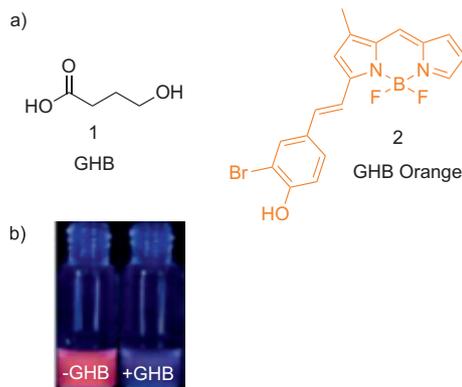
Aunque la primera síntesis del GHB fue descrita en 1874 por el químico ruso Alexander Zaytsev (1841-1910, <http://bit.ly/Ovf0UN>; que entre otros importantes logros, dio nombre a la regla que lleva su apellido y que predice la composición de los productos en las reacciones de eliminación), no fue hasta la década de los años 1960s cuando gracias a los trabajos del médico francés Henri Laborit (1914-1995) se comenzaron las investigaciones sobre sus potenciales aplicaciones terapéuticas en el control de los síntomas de diferentes alteraciones como la narcolepsia, el insomnio, el tratamiento para el síndrome de abstinencia del alcohol o como anestésico. Debido a sus efectos adversos, su uso terapéutico ha disminuido considerablemente en las últimas décadas en favor de otras alternativas más seguras.

Sin embargo, en la actualidad su uso recreacional con otros fines está bastante extendido. El GBH (también conocido como “éxtasis líquido” en la cultura popular) ha recibido bastante atención por su uso como droga psicotrópica sedante. Debido a que produce fácilmente la pérdida de la consciencia en quien la ingiere, se han descrito numerosos casos de su uso con fines delictivos relacionados con *Asaltos Sexuales Facilitados por Drogas* (DFSA de sus siglas en inglés), que se definen como delitos sexuales realizados mientras que la víctima se encuentra incapacitada tras el consumo de drogas y/o alcohol.

Debido a que el GHB es inodoro, incoloro y prácticamente insípido, su detección cuando se mezcla con una bebida es prácticamente imposible. Por otro lado, su bajo precio, amplia disponibilidad y facilidad con que es eliminada por el organismo han hecho que el GHB sea la “droga de violadores” más empleada en delitos del tipo DFSA. Existe por lo tanto una necesidad de desarrollar métodos de detección de GHB en tiempo real, que puedan ser de gran utilidad para la prevención de este tipo de delitos.

Un grupo de la Universidad de Singapur ha desarrollado un sensor fluorescente capaz de detectar la presencia de GHB en diferentes tipos de bebidas mediante una simple inspección visual (*Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2904). Para ello, el grupo ha aprovechado su experiencia previa en la síntesis de quimiotecas de sondas fluorescentes. En primer lugar llevaron a cabo un cribado de más de 5500 compuestos fluorescentes generados a partir de diferentes estructuras, mediante el cual pudieron seleccionar 17 compuestos en los que se observaban variaciones en la intensidad de su fluorescencia, cuando se encontraban en presencia de GHB. Una selección más exhaustiva permitió identificar un derivado de BODIPY, al que los autores denominan GHB Orange (**2**).

Los BODIPYs son una familia de colorantes ampliamente estudiados, cuya estructura química básica consiste en una molécula denominada dipirometeno, que se encuentra complejada con un átomo de boro. En particular, el compuesto **2** sufre una desactivación importante de su fluorescencia en pre-

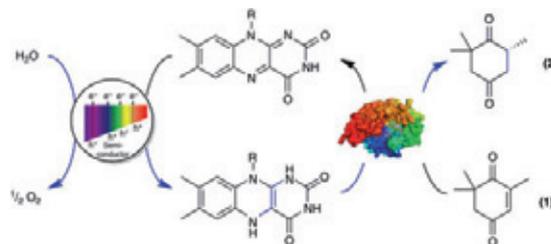


sencia de GHB. Posteriormente, los autores llevaron a cabo una serie de experimentos en diferentes tipos de bebidas con el objetivo de estudiar la eficiencia de este compuesto para su uso como detector de GHB, observándose que mediante un simple proceso de mezclado y examinación visual que no lleva más de 30 segundos, se puede confirmar la presencia de GHB. Por ejemplo, en la imagen b) se observan dos muestras de vino tinto mezcladas con el compuesto **2** en ausencia (rosa) y presencia (morado) de GBH observadas bajo una luz de 365 nm. Adicionalmente, los autores realizaron experimentos de RMN para explicar el mecanismo molecular que subyace tras este proceso, observándose que las moléculas **1** y **2** son capaces de interactuar entre sí mediante la formación de un enlace de hidrógeno, dando lugar a la consiguiente desactivación de la fluorescencia.

## Nuevo sistema fotobiocatalítico para la producción de fármacos

Las enzimas oxidoreductasas son proteínas que catalizan reacciones de oxidación-reducción; es decir, reacciones que implican transferencia de electrones. Algunas de estas enzimas necesitan la presencia de un cofactor o coenzima, compuesto que va a aportar los electrones necesarios para activarla. El problema que existe es que la mayoría de los cosustratos que se utilizan son compuestos que después de actuar como cofactor se transforman en subproductos que hay que eliminar, suponiendo un elevado coste.

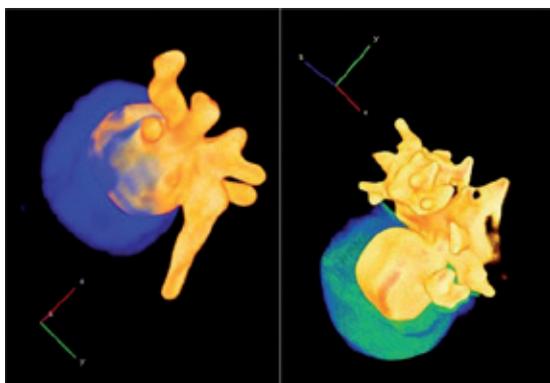
Investigadores del Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) en colaboración con *Delft University of Technology* han ideado un nuevo método fotobiocatalítico que utiliza agua como cosustrato y el único residuo que se obtiene es oxígeno (*Nature Commun.* **2014**, *5*, 3145). El método desarrollado combina la oxidación fotocatalítica de agua con reacciones redox enzimáticas. Los autores escogieron como modelo la reacción de *trans*-hidrogenación estereoselectiva



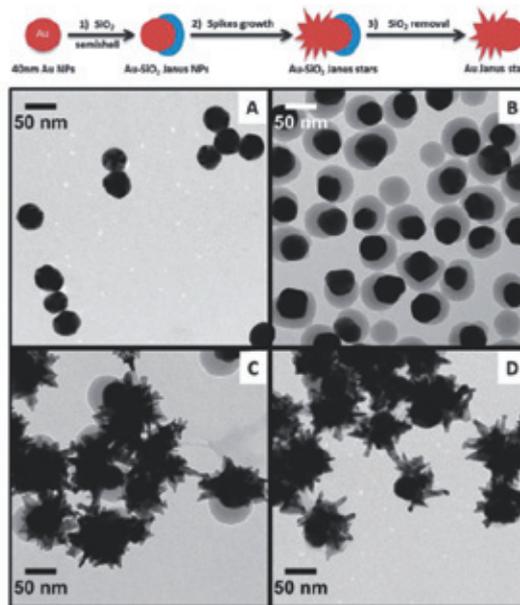
de cetoisoforona a (*R*)-levodiona catalizada por una enzima de *Thermus scotoductus* SA-01. Así, el agua es oxidada, utilizando como fuente de energía luz visible o ultravioleta, y como fotocatalizador nanopartículas de oro depositadas sobre  $\text{TiO}_2$ . De esta forma, los dos electrones generados pueden ser transferidos a la enzima oxidoreductasa para que lleve a cabo la reacción de reducción. Los autores aseguran que este nuevo método podría extenderse a otras transformaciones redox biocatalizadas, como la producción de nuevos fármacos.

### Las nanoestrellas de Jano: grupos protectores en la síntesis de NPs

Jano era el dios romano de las transiciones. Enero, la transición a un nuevo año, le debe su nombre, viene del latín *ianuarius*. Jano era representado siempre con dos caras, una que miraba al pasado y otra que miraba al futuro. Por esto, cuando los investigadores del CIC bioMAGUNE de San Sebastián, la Universidad de Vigo y la Universidad de Amberes crearon nanopartículas de oro puntiagudas con dos caras químicamente muy distintas (por un lado tienen unas afiladas puntas de oro, en amarillo en la figura) y por el otro, un recubrimiento de sílice (en azul), decidieron bautizarlas con el nombre de “nanoestrellas de Jano” (*Chem. Commun.* **2014**, *50*, 79).



Para la síntesis de las nanoestrellas, los autores del artículo han utilizado una estrategia similar a la que se sigue en síntesis orgánica cuando se trabaja con grupos protectores, algo muy novedoso a la hora de preparar nanopartículas (en adelante, NPs). Primero, se preparan las NPs reduciendo ácido tetracloroáurico con citrato de sodio (*Langmuir* **2011**, *27*, 11098). Posteriormente, se recubren con una semi-cáscara de dióxido de silicio. Para lograr esto, las NPs se tratan con una mezcla de ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) y poli(ácido acrílico) (PAA). Estos dos ligandos compiten entre sí por unirse al oro y terminan por recubrir una mitad de la NP cada uno (*Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3286). Se ha demostrado que si no se usa PAA, el 4-MBA recubre toda la superficie de la NP. Después, se deja crecer la sílice, que se une solamente a la cara cubierta de 4-MBA. Tras eliminar el PAA, bajo el microscopio electrónico de transmisión puede apreciarse muy bien cómo la sílice (gris) recubre la mitad de las NPs de oro (ver imagen B en la figura siguiente). Para terminar, falta producir las nanoestrellas. Las afiladas agujas se consiguen mediante un tratamiento con nitrato de plata, ácido



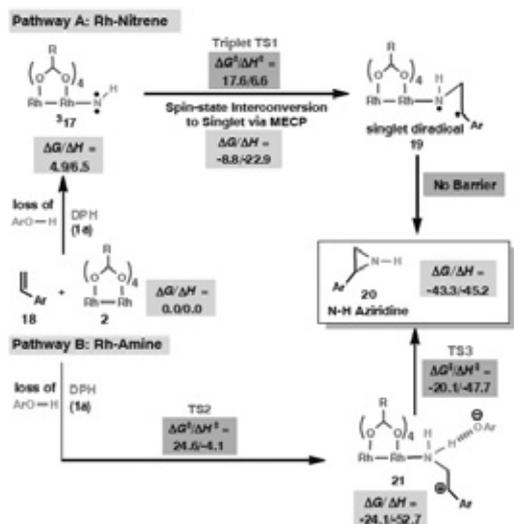
clorhídrico y L-ácido ascórbico. Gracias al recubrimiento de sílice, que actúa como un grupo protector, las agujas sólo se producen en una de las caras de la NP. Además, como todo buen grupo protector, la sílice tiene que poder eliminarse fácilmente. Y así es. Si se quiere dejar las nanoestrellas de oro “desnudas”, basta con tratarlas de nuevo con una disolución de 4-MBA (imágenes C y D) y se elimina todo resto de dióxido de silicio.

De momento, los experimentos con las nanoestrellas son sólo ciencia básica, pero los autores esperan que estos avances puedan aplicarse pronto en medicina. Por ejemplo, podría usarse la cara del óxido de silicio para anclar pequeños fragmentos orgánicos que dirigieran las NPs a tejidos enfermos y, después, excitando con pulsos de luz la cara dorada, localizar dichos tejidos (diagnóstico por imagen) o matar exclusivamente a las células enfermas sin causar daños a ninguna otra (fototerapia).

### Síntesis directa y estereoespecífica de aziridinas

Las aziridinas son importantes intermedios sintéticos para la obtención de moléculas complejas debido a su gran versatilidad a través de transformaciones regio y estereoselectivas, tanto en apertura y expansión de anillo como en transposiciones. La mayoría de los métodos implican la reacción de nitrenos con dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  o la adición de carbenos sobre iminas  $\text{C}=\text{N}$ . En todos los casos, la necesidad de utilizar grupos protectores conlleva la aparición de inconvenientes sintéticos a la hora de su desprotección.

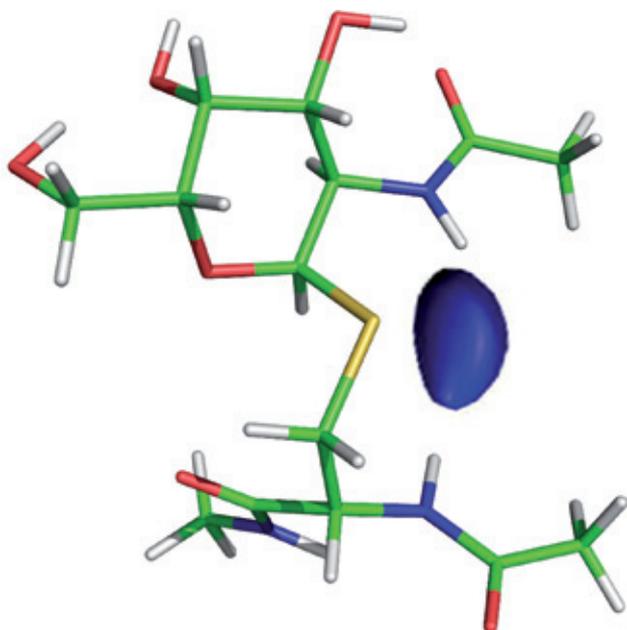
En un reciente artículo publicado en la revista *Science* (**2014**, *343*, 61), investigadores estadounidenses han desarrollado una metodología para la obtención de aziridinas. En este artículo, los autores describen la conversión de una amplia variedad de olefinas en aziridinas mediante un proceso simple, seguro, quimioselectivo y estereoespecífico. Utilizando como fuente de nitrógeno *O*-(2,4-dinitrofenil)hidroxilamina (DPH), con un catalizador de rodio (el catalizador de Du Bois,  $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ ) y aplicando estrictas condiciones de reacción



con ausencia de oxidantes externos, los autores generan tanto N-H, como M-Me aziridinas. La amplia variedad de olefinas empleadas con diferentes patrones de sustitución y el escalado de la reacción (hasta 8 milimoles) hacen de esta ruta una alternativa práctica para la síntesis de aziridinas. Uno de los casos más destacados en la reacción de aziridación sobre el colesterol obteniendo un 71% de rendimiento en 48 horas de la aziridina libre. Los autores postulan un mecanismo basado en un nitreno de rodio como intermedio (ver figura, adaptada de la publicación en *Science*).

### Interacciones de antígenos

Las mucinas son glicoproteínas con un alto grado de glicosilación. La sobreexpresión de este tipo de moléculas junto con la pérdida de posiciones de glicosilación está asociada a procesos tumorales. En concreto, este tipo de mucinas escasamente glicosiladas, dejan accesible el denominado



*antígeno Tn*. Este compuesto, formado por el monosacárido *N*-acetilgalactosamina unido, mediante un enlace alfa-*O*-glicosídico, a los aminoácidos serina o bien a treonina, se ha convertido en clave para numerosos estudios de inmunoterapia contra el cáncer.

En una investigación desarrollada en la Universidad de La Rioja y publicado en la revista *Journal of the American Chemical Society* (2014, 136, 789), se presenta la síntesis estereoselectiva del derivado azufrado del antígeno Tn de serina. La etapa clave para la obtención del sustrato es una adición tio-Michael sobre un aceptor quiral derivado de dehidroalanina (Dha). La reacción diastereoselectiva tio-Michael es probada con éxito de selectividad y rendimiento con diferentes tio-carbohidratos, permitiendo obtener el análogo del antígeno Tn con las terminaciones peptídicas en forma de amida.

En el artículo, además, se analiza el comportamiento conformacional de la molécula mediante simulaciones de dinámica molecular con restricciones aportadas por datos experimentales de RMN. Como conclusión, se destaca que el análogo es más parecido estructuralmente al antígeno Tn con el aminoácido treonina que con el que porta el aminoácido serina. Además, mediante estudios de distribución radial se observa claramente cómo una molécula de agua puente es la responsable de la conformación mayoritaria.

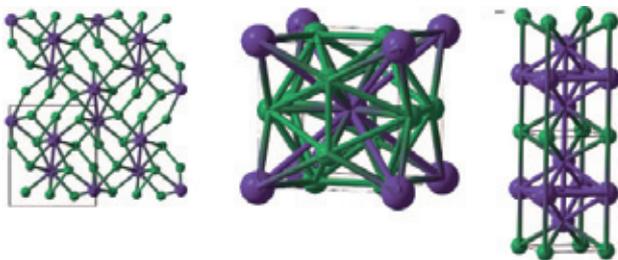
Por último, se estudia la afinidad de este sustrato con la lectina *Soybean agglutinin* mediante ensayos enzimáticos ELLA, mostrando valores de afinidad similares al derivado del antígeno Tn con serina. Para explicar esta interacción se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular, cuyos resultados fueron corroborados mediante experimentos de STD-RMN (*Saturation Transfer Difference*) en el estado asociado.

Esta investigación abre la puerta al desarrollo y estudio de las interacciones moleculares de análogos de mucina que incorporen el sulfa-antígeno Tn, con potenciales aplicaciones biomédicas.

### “Desafiando” las leyes de la química. ¡Encontrados el $\text{Na}_3\text{Cl}$ y el $\text{NaCl}_3$ !

El cloruro de sodio (NaCl) es, posiblemente, el compuesto iónico por excelencia de la química. Tanto por su papel cotidiano (sal de mesa) como por las características de su enlace, esta sal inorgánica es de las primeras en aparecer cuando se aborda el estudio del enlace iónico y de los fundamentos de la química. Desde que a comienzos del siglo XX, William Henry Bragg (1862-1942) y William Lawrence Bragg (1890-1971), galardonados con el Premio Nobel de Física en 1915, demostrasen, usando la difracción de rayos X, que el cloruro de sodio no está constituido por moléculas (<http://bit.ly/OnsG14>), este compuesto y su química ha sido perfectamente conocida. Hoy sabemos que este compuesto, de unidad fórmula NaCl, cristaliza como grupo cúbico *Fm3m*, con un estructura cúbica centrada en las caras y con un índice de coordinación 6 para ambos iones (catión sodio y anión cloruro). Escribir  $\text{NaCl}_3$  o  $\text{Na}_3\text{Cl}$  sería motivo de suspenso en cualquier examen de química... ¡Hasta hoy! Si bien debemos matizar en qué condiciones,...

Recientemente se ha publicado un artículo (*Science* 2013, 342, 1502) en el cual, combinando estudios computacionales y experimentos a altas presiones se presentaban compuestos



del tipo NaCl con estequiometrías aparentemente prohibidas que serían teóricamente estables y que tendrían propiedades electrónicas y de enlace inusuales. Concretamente, el estudio del sistema Na-Cl por métodos computacionales reveló que las especies  $\text{NaCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cl}_2$  y  $\text{NaCl}_7$  serían estables a presiones de 20, 77, 100, 120 y 142 GPa, respectivamente. De todas estas especies, los autores han sido capaces de sintetizar las especies  $\text{NaCl}_3$  (ortorrómbica y cúbica, imágenes de la izquierda y central, respectivamente, en la figura) y  $\text{Na}_3\text{Cl}$  (tetragonal, a la derecha en la figura), trabajando con sistema láser en cámara de diamante a partir de cloro y sodio en un rango de presiones de 10 a 80 GPa, siendo caracterizados los productos de reacción por espectroscopia Raman y difracción de rayos X por sincrotrón.

Para un rango de presiones de 20 a 48 GPa, la especie  $\text{NaCl}_3$  es estable, con cuatro unidades fórmula por celda unidad y grupo espacial  $Pnma$ . Esta fase presentaría un comportamiento semiconductor a diferencia del resto de fases mencionadas, cuyo comportamiento sería metálico. En cuanto a la naturaleza del enlace químico, cabe destacar que existe enlace iónico entre el catión sodio  $\text{Na}^+$  y el grupo  $[\text{Cl}_3]^-$ , mientras que entre átomos de Cl existiría enlace covalente. De acuerdo con el método RPECV (Guillespie-Hargittai), el átomo de cloro central presentaría 5 pares de electrones, haciéndose necesario poblar orbitales 3d (hibridación  $\text{dsp}^3$ ), dando lugar a carga negativa neta y violando la regla del octeto (hipervalencia u octeto expandido). Sin embargo, cabría esperar que el átomo de cloro central presentase carga positiva para poder formar dos enlaces covalentes con sendos átomos de cloro. Realmente, debemos considerar una combinación de ambas situaciones pues ello explica la carga prácticamente nula del átomo de cloro central y, por otro lado, la escasa población de los orbitales 3d. Sin duda, un comportamiento químico poco habitual para un haluro de un metal alcalino. En cuanto a la especie  $\text{Na}_3\text{Cl}$ , de grupo espacial  $P4/mmm$ , podría representarse como  $\{[\text{NaCl}][\text{Na}_2]\}_n$ , presentando características de carácter metálico bidimensional al alternar capas de  $[\text{Na}_2]$  (metálico) y  $[\text{NaCl}]$  (aislante).

Investigaciones como ésta nos recuerdan lo distinta que puede ser la química a presiones alejadas de las ordinarias y cómo la química teórica y los métodos computacionales ofrecen al químico del siglo XXI una potente herramienta para profundizar en el *kernel* de los fundamentos de la química... ¡Pudiéndonos llevar grandes sorpresas!

### Pelea dual contra la malaria y las malas hierbas

Dos de los principales retos para la ciencia son la *lucha contra las enfermedades infecciosas* y la *optimización de los procesos relacionados con la producción de alimentos*.

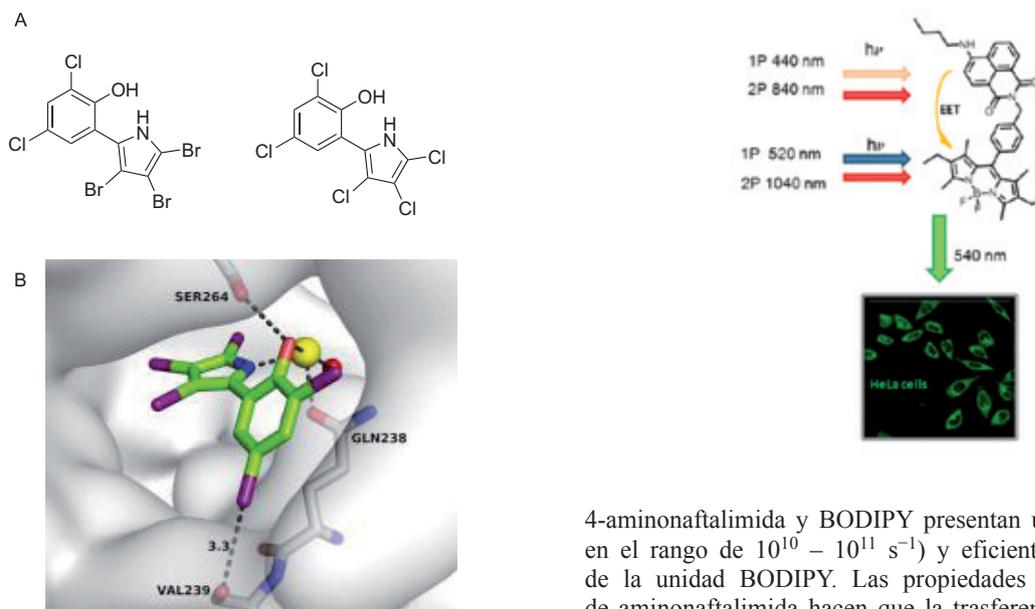
Mientras que los antibióticos ayudan a tratar enfermedades infecciosas como la malaria o la tuberculosis, los herbicidas se emplean para controlar y eliminar plantas no deseadas (malas hierbas) que disminuyen el rendimiento de las cosechas. Sin embargo, la eficiencia de estas “armas” va disminuyendo debido al desarrollo de resistencias tanto en las bacterias como en las plantas contra las que se lucha. Es necesario continuar desarrollando o buscando nuevas moléculas que sean capaces de mantener controladas estas amenazas.

En un esfuerzo por mejorar ambas áreas, se ha comenzado a desarrollar programas orientados a examinar la posibilidad de emplear compuestos agroquímicos en la lucha contra gérmenes infecciosos. En una publicación reciente (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2235) de un consorcio de investigación liderado por la ETH-Zürich, se describe una posible solución basada en el empleo de una familia de moléculas denominadas pseudilinas (imagen A en la figura). Una característica relevante de estos compuestos es el (inusual) elevado número de átomos de halógeno, tanto átomos de bromo como de cloro, presentes en su estructura. Estos alcaloides, los cuales se aislaron de una bacteria marina de la especie *Pseudomonas* en los años 1970s, son capaces de bloquear una ruta metabólica denominada vía de no-mevalonato. Esta ruta está presente en plantas y varios tipos de organismos unicelulares, entre los que se incluyen los patógenos de la malaria y de la tuberculosis, pero no en los animales. En particular, esta vía es la responsable de la biosíntesis de terpenos que incluyen esteroides y carotenoides, moléculas fundamentales para la supervivencia de estos organismos. La vía de no-mevalonato fue descubierta a finales de los años 1990s y en ella participan siete enzimas involucradas en la síntesis de diversos metabolitos precursores de terpenos. Estas enzimas han sido identificadas como dianas terapéuticas, ya que si se consigue bloquear su actividad mediante un compuesto que actúe como inhibidor, se puede interrumpir la síntesis de terpenos en el organismo, lo cual conduce a su muerte.

Esta investigación comenzó llevando a cabo la evaluación de la actividad biológica como herbicidas de alrededor de 100.000 moléculas pertenecientes a una quimioteca de la compañía alemana BASF. Este primer cribado permitió identificar dos compuestos pertenecientes a la familia de las pseudilinas que son capaces de bloquear la ruta del no-mevalonato mediante la inhibición de una de sus enzimas, en particular, la denominada IspD. Posteriormente, los autores prepararon un pequeño grupo de análogos de pseudilinas y llevan a cabo ensayos de actividad en diferentes organismos, observando que estas moléculas también presentan actividad contra el *Plasmodium falciparum*, que es el organismo patógeno causante de la malaria.

Finalmente, los autores llevaron a cabo un estudio mediante difracción de rayos X que les permite llegar a la conclusión que las pseudilinas actúan mediante un mecanismo de inhibición alostérico. Observan que estas moléculas se ubican en un punto de la superficie de la enzima IspD y a través de interacciones en las que se encuentran involucrados los átomos de halógeno de las pseudilinas son capaces de modificar la conformación de la proteína, lo que lleva a su inhibición (imagen B).

En definitiva, estos resultados abren nuevas vías para la identificación y desarrollo de nuevas moléculas que pre-



senten acción dual como herbicidas y fármacos. Estos compuestos pueden ser muy útiles en dos áreas tan importantes para humanidad como son la mejora del rendimiento de las cosechas y la lucha contra enfermedades infecciosas como la malaria.

### Avanzando en la visualización en el interior de las células

La visualización de moléculas en el interior de las células constituye una poderosa herramienta para el estudio de procesos biológicos. Una de las herramientas más valiosas es el uso de sondas fluorescentes debido a su alta sensibilidad.

En este contexto, los fluoróforos BODIPY representan una extensa familia de cromóforos con numerosas aplicaciones en química biológica. Así, los BODIPY se han utilizado como sensores de pH en medios intracelulares, como sondas fluorescentes en bioimagen y como agentes en terapia fotodinámica. Entre las cualidades que les hacen atractivos como moléculas fluorescentes podemos destacar sus altos coeficientes molares de absorción y rendimientos cuánticos de emisión de fluorescencia cercanos a la unidad. Sin embargo, generalmente muestran un valor de desplazamiento de Stokes bajo lo que puede causar problemas de reabsorción o efectos de dispersión de luz, lo que potencialmente limita su aplicación especialmente en bioimagen.

Una de las estrategias para solventar este problema es incorporar el fluoróforo BODIPY en un sistema bi- o multicromofórico donde varios cromóforos están unidos covalentemente. La transferencia de energía entre un cromóforo adecuadamente escogido para que actúe como donador frente a BODIPY, permite incrementar el desplazamiento de Stokes observado respecto a la unidad BODIPY individual. Es lo que se conoce como desplazamiento de Stokes virtual.

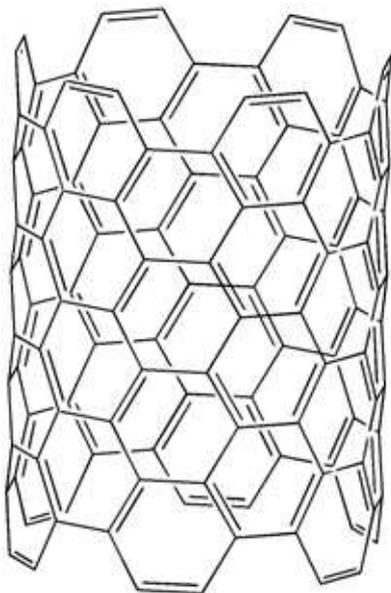
En una publicación reciente (*Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 797), un equipo multidisciplinar de las universidades de Málaga y Huelva y el *Indian Institute of Technology Kanpur* ha demostrado que las diadas formadas por los fluoróforos

4-aminonaftalimida y BODIPY presentan una rápida ( $K_{EET}$  en el rango de  $10^{10} - 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) y eficiente sensibilización de la unidad BODIPY. Las propiedades espectroscópicas de aminonaftalimida hacen que la transferencia de energía a la subunidad BODIPY sea muy efectiva. Al mismo tiempo, la incorporación de los cromóforos aminonaftalimida y BODIPY en un sistema bicromofórico resulta en un aumento en el rendimiento de la excitación de dos fotones respecto al fluoróforo BODIPY. Comparando con la excitación directa del cromóforos BODIPY, la sección eficaz de absorción de dos fotones de la diada se incrementa significativamente en presencia de la subunidad de aminonaftalimida; la subunidad BODIPY muestra una sección eficaz de absorción de dos fotones de 10-26 GM formando parte de la diada frente a un valor de 10 GM para el fluoróforo BODIPY aislado a  $\lambda_{exc} = 840 \text{ nm}$  [1 GM (unidad Goepfert-Mayer) =  $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s} \cdot \text{molecula}^{-1} \cdot \text{foton}^{-1}$ ]. El proceso de transferencia de energía puede iniciarse mediante excitación de uno o dos fotones lo que permite extender la aplicación de las diadas bicromofóricas en términos de posibles longitudes de onda de excitación.

La aplicabilidad de las nuevas diadas como sondas con capacidad de ser excitadas en modo uno o dos fotones se ha demostrado en medio celular utilizando células HeLa y microscopía de excitación de dos fotones. La microscopía de fluorescencia de excitación de dos fotones es actualmente una de las técnicas más importantes usadas en bioimagen. Esta tecnología permite el estudio no invasivo de muestras biológicas en tres dimensiones con resolución de inferior al micrómetro. La emisión de fluorescencia debida a la excitación de dos fotones resulta de la absorción simultánea de dos fotones en la zona espectral en el o cercana al rojo. Este proceso presenta ventajas interesantes como la reducción del daño causado por la irradiación aplicada y un aumento de la penetración de la señal de hasta un milímetro.

### El relevo de los cables de cobre: los nanotubos de carbono

En la sección “Noticias Científicas Relevantes” del anterior número de *Anales de Química* (**2013**, *109*, 343) nos hicimos eco de investigaciones sobre el carbono metálico, una forma alotrópica que de momento sólo es posible gracias a



modelizaciones computacionales. En esta reseña, sin embargo, vamos a hablar de una forma alotrópica real y conocida desde principios de los noventa: **los nanotubos de carbono** (CNTs).

Se sabe que los CNTs pueden transmitir aproximadamente 1000 veces más corriente eléctrica que el cobre (*Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 838). Sin embargo, en el momento en el que se prepara una fibra macroscópica, los electrones saltan entre los nanotubos, aumentando la resistividad del material y provocando un calentamiento por efecto Joule que daña la fibra y, a la larga, termina rompiéndola.

En un artículo publicado en 2013, un equipo del Departamento de Química de la *Rice University* (Houston, Texas) publicó en *Science* (**2013**, 339, 182) un nuevo método para preparar fibras de CNTs mucho más fuertes, duras y estables. Si estas fibras tienen tantas ventajas ¿podrían conducir mejor la corriente eléctrica? Tras una colaboración con un

equipo de físicos e ingenieros de la misma universidad, se acaba de presentar *un estudio que demuestra que dichas fibras son mejores que el cobre a la hora de conducir la corriente* (*Adv. Funct. Mater.* **2014**, en prensa, DOI: 10.1002/adfm.201303865).

Técnicamente, el cobre sigue ofreciendo una resistividad menor pero, a igual masa, ganan los nanotubos. “*Las fibras de CNTs son más ligeras, si divides éste factor por la masa, salimos ganando*”, afirma Junichiro Kono, físico especializado en estado sólido y coautor del artículo (<http://bit.ly/N3e49t>). El factor masa es especialmente importante en casos donde la ligereza es un factor importante como, por ejemplo, la industria aeroespacial.

Los investigadores han estudiado la conductividad de las fibras de CNTs a diferentes temperaturas y en distintos ambientes. Los mejores resultados se obtienen bajo atmósferas inertes (nitrógeno o argón). A vacío, al no existir intercambio de calor con gas alguno, se sobrecalientan las fibras; en contacto con el aire el carbono puede oxidarse y disminuir la conductividad. Además, se ha demostrado también que los problemas de rupturas de las fibras suelen deberse, como en el caso de los cables de cobre, a impurezas o defectos en la estructura de los nanotubos.

Algunas aplicaciones de estas fibras de CNTs, como imaginan los autores del artículo, podría ser suministrar electricidad a aviones desde el suelo, “*como si fuera una cometa ¡Ojalá Benjamin Franklin pudiera verlo!*”, como ha afirmado Matteo Pasquali, uno de los autores del artículo.

De momento esto es tan sólo ciencia ficción pero quizás el fin de los cables de cobre no esté tan lejos. También presentan otras ventajas: ¿quién iba a perder el tiempo picando paredes para robar carbón?

Noticias redactadas por: **Héctor Busto** (Universidad de La Rioja), **Fernando Gomollón-Bel** (ISQCH-UZ-CSIC), **Enrique Mann** (IQOG-CSIC), **Luis Moreno-Martínez** (IQOG-CSIC), **Yolanda Pérez-Cortés** (Universidad Rey Juan Carlos) y **Bernardo Herradón** (IQOG-CSIC).





# Need a Molarity Calculator for your Acid/Base solutions?

# Add Aldrich

## Normality & Molarity Calculator

### Acid and Base Solution Preparation

Select acid or base:

Density:  g/mL

Formula weight:  g/mol

Weight percentage:  % w/w

Desired final volume:  mL

Desired concentration:  Molar



#### Results based on your selection:

Your stock solution of **Hydrochloric Acid** is calculated to be **12.2 M** based on a density of **1.20 g/mL**, a formula weight of **36.46 g/mol**, and a concentration of **37.0% w/w**.

To make a **3 M** solution, slowly add **491.8 mL** of your stock solution to **500 mL** deionized water. Adjust the final volume of solution to **2000 mL** with deionized water.

[View Hydrochloric Acid \(CAS# 7647-01-0\) Products](#)

[Acid & Base Molarity Calculator](#) | [Mass Molarity Calculator](#) | [Solution Dilution Calculator](#)

The molarity calculator tool provides lab-ready directions describing how to prepare an acid or base solution of specified Molarity (M) or Normality (N) from a concentrated acid or base solution. To prepare a solution from a solid reagent, please use the [Mass Molarity Calculator](#). To dilute a solution of known molarity, please use the [Solution Dilution Calculator](#).

## Aldrich Normality and Molarity Calculator

### Features

- Calculates molarity for known acids and bases
- Calculates solutions of a solid reagent
- Dilutes a solution of known molarity
- Gets results at the click of a button
- Runs on your iPhone® and iPad® mobile digital devices

### Benefits

- Saves time over hand calculations
- Increases accuracy of calculations

### Easy-to-Use

1. Select Acid or Base from drop down menu
2. Density, FW, and Wt. % will auto-populate
3. Input desired volume and concentration
4. Click on "Calculate"

Add Aldrich to save time and access the Normality and Molarity Calculator at [Aldrich.com/calculator](http://Aldrich.com/calculator)

iPhone and iPad are trademarks of Apple Inc., registered in the US and other countries.