

# ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

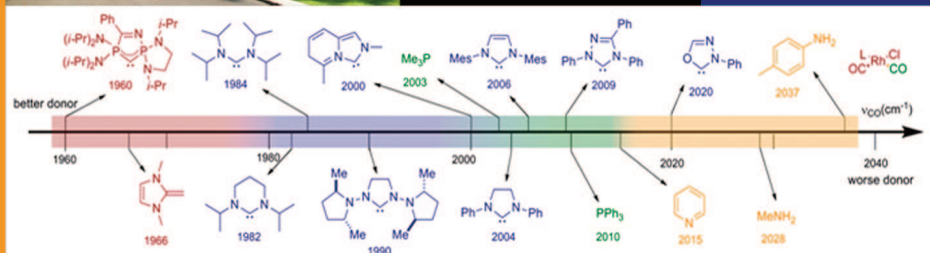
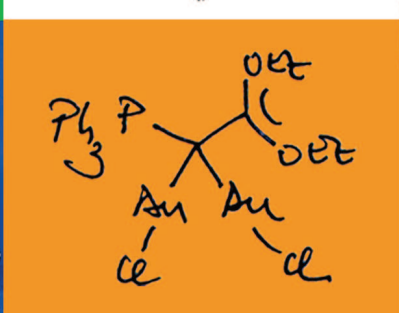
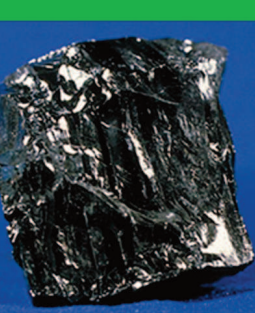
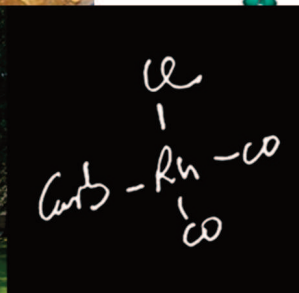
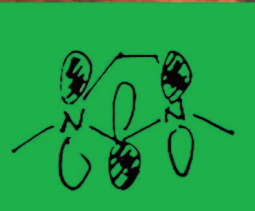
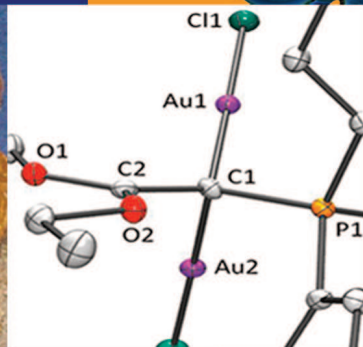
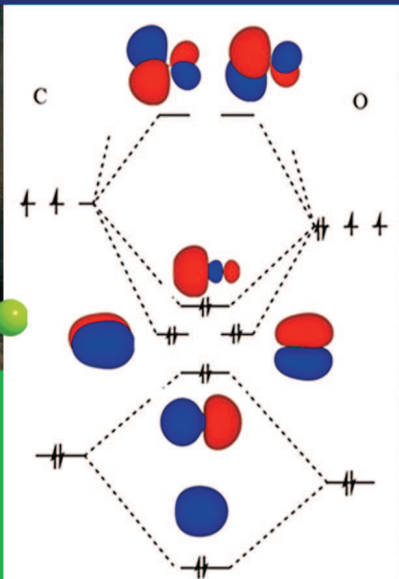
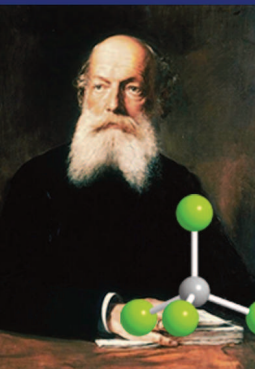
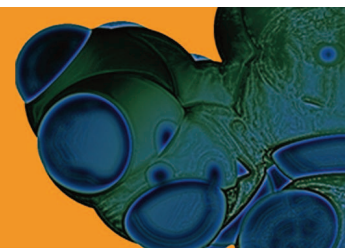
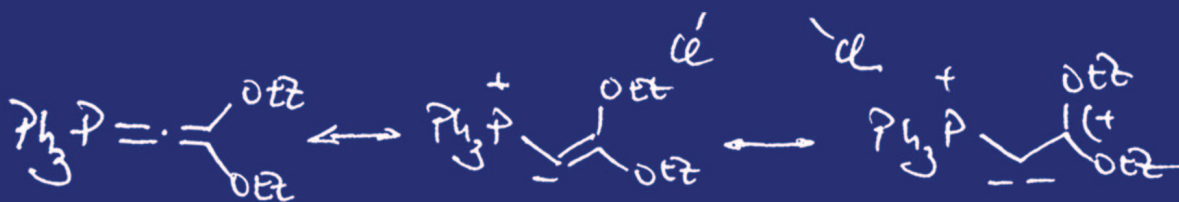
www.rseq.org/anales

Volumen 105

Número 3

Julio-Septiembre 2009

Páginas 169-252



ISSN 1575-3417



## ARTÍCULO DE PORTADA

Manuel Alcarazo  
Iluros y bisiluros de carbono.  
Química de coordinación sobre  
átomos de carbono

## HISTORIA DE LA QUÍMICA

José Elguero  
Cómo ganar el Premio Nobel de  
Química

## AULA Y LABORATORIO

Fernando Ignacio de Prada  
Pérez de Azpeitia  
Química aplicada a la  
seguridad: agentes extintores  
de fuego

Entidades  
Colaboradoras



Socios  
Corporativos

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

## Real Sociedad Española de Química • Junta de Gobierno

### Presidente

Nazario Martín León

### Vicepresidentes

Miquel A. Pericàs Brondo

Pilar Goya Laza

### Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

### Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

### Editor General

Manuel Yáñez Montero

### Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Marta Bruix Bayés

Juan C. Carretero González

M<sup>a</sup> Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

### Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

### Presidentes de Secciones Territoriales

#### Alicante

Miguel Yus Astiz

#### Aragón

Concepción Gimeno Floría

#### Asturias

Marta Elena Díaz García

#### Cataluña

Juan Bertrán Rusca

#### Castilla – La Mancha

Félix Angel Jalón Sotes

#### Extremadura

Vacante

#### Galicia

Carlos Saa Rodríguez

#### Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

#### Islas Baleares

Vacante

#### Islas Canarias

Vacante

#### La Rioja

Pedro J. Campos García

#### Madrid

M<sup>a</sup> del Carmen de la Torre Egido

#### Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

#### Navarra

Vacante

#### País Vasco

M<sup>a</sup> Dolores Badía Urrestarazu

#### Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

#### Sevilla

Manuel Gómez Guillén

#### Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

#### Valladolid

Juan A. Casares González

### Presidentes de Grupos Especializados

**Adsorción** Julián José Garrido Segovia

**Calorimetría** M<sup>a</sup> Victoria Roux Arrieta

**Coloides e Interfases** Roque Hidalgo Álvarez

**Cristalografía y Crecimiento Cristalino** Santiago García Granda

**Didáctica e Historia** Pilar Escudero González

**Electroquímica** Manuel Blázquez Ruiz

**Física Atómica y Molecular** Luis Bañares Morcillo

**Física del Estado Sólido** Xavier Obradors Berenguer

**Fotoquímica** Fernando Castaño Almendral

**Hidratos de Carbono** Ramón José Estevez Cabanas

**Historia de la Ciencia** Pascual Román Polo

**Jóvenes Investigadores Químicos** Juan L. Delgado de la Cruz

**Nanociencia y Materiales Moleculares** Fernando Langa

**Polímeros** Julio San Román

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

**Química del Estado Sólido** Teófilo Rojo Aparicio

**Química Inorgánica** Jaime Casabó Gispert

**Química Orgánica** Rafael Suau Suárez

**Química Organometálica** Javier Cabeza de Marco

**Química Productos Naturales** Alejandro Fernández Barrero

**Reología** Antonio Santa María Ibarburu

**Resonancia Magnética Nuclear** Marta Bruix Bayés

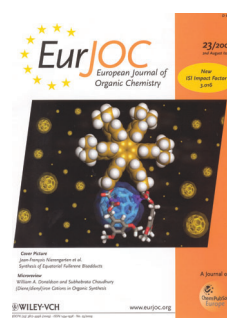
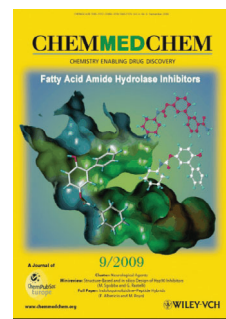
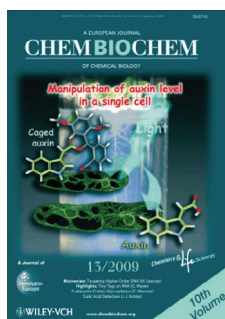
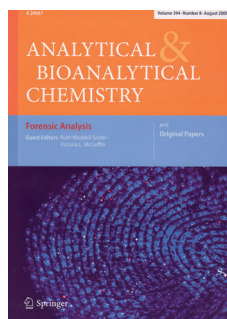
**Termodinámica** Jaime Amorós Arnau

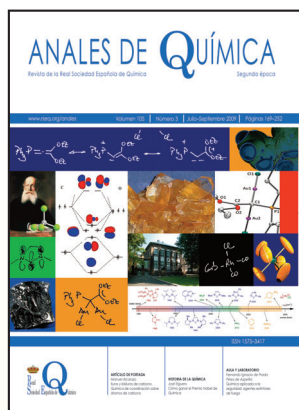
### Representantes

ANQUE Carlos Negro Álvarez

RSEF Enrique López Cabarcos

## Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





La portada muestra a August Kekulé junto con las fórmulas e imágenes que ilustran las propiedades de algunos compuestos orgánicos que violan su teoría.

## ANALES de la Real Sociedad Española de Química

**Editor General**  
Manuel Yáñez

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

**Editora Adjunta**  
M<sup>a</sup> Ángeles Herranz

Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid  
maherranz@quim.ucm.es

**Comité Editorial**  
Luis Bañares

Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid

M<sup>a</sup> Luisa Blázquez

Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid

Pedro José Campos

Universidad de La Rioja, Logroño  
José Antonio Casas

Universidad Autónoma de Madrid,  
Madrid

Inés Corral

Universidad Autónoma de Madrid,  
Madrid

Sonsoles Martín-Santamaría  
Universidad San Pablo CEU,  
Madrid

Gabriel Pinto

Universidad Politécnica de Madrid,  
Madrid

Pascual Román

Universidad del País Vasco, Bilbao  
Paloma Yáñez-Sedeño

Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid

**Secretaría Administrativa**

Patricia Yáñez-Sedeño

Real Sociedad Española de Química,  
Madrid

**Facultad de Ciencias Químicas**  
Universidad Complutense

Ciudad Universitaria

28040 Madrid

Tel (+34) 913 944 356

Fax (+34) 915 433 879

www.rseq.org

**Diseño, Realización y Publicidad**

Centauro Multimedia, S.L.

info@centauromultimedia.com

Luis Buñuel 2, bajo F-0

Ciudad de la Imagen

28223 Pozuelo • Madrid

Tel (+34) 902 93 30 93

Depósito Legal: M232-1958.

ISSN: 1575-3417

## ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Volumen 105 • Número 3 • Segunda época • Julio–Septiembre 2009

### SUMARIO

<b>Editorial</b> / Manuel Yáñez	172
<b>Investigación Química</b>	
<b>Hiuros y bisiuros de carbono. Química de coordinación sobre átomos de carbono</b> / Manuel Alcarazo	173–179
<b>Sensores fluorescentes de secuencias específicas de ADN de doble cadena</b> / Mateo I. Sánchez, Adrián Jiménez, José L. Mascareñas, M. Eugenio Vázquez	180–188
<b>Nuevos horizontes en aminocatálisis asimétrica</b> / José Alemán, Silvia Cabrera	189–197
<b>Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes</b> / Carlos Alonso Moreno	198–204
<b>Química y Medio Ambiente</b>	
<b>Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento</b> / Demetrio González, Patricia Almendros, José Manuel Álvarez	205–212
<b>Aula y Laboratorio de Química</b>	
<b>Química aplicada a la seguridad: agentes extintores de fuego</b> / Fernando Ignacio de Prada Pérez de Azpeita	213–220
<b>La preparación de mermelada como recurso didáctico</b> / José Antonio Martínez Pons	221–226
<b>Historia de la Química</b>	
<b>Historia de la galvanotecnia y técnicas afines</b> / Enrique Julve	227–233
<b>Cómo ganar el Premio Nobel de Química (PNQ)</b> / José Elguero	234–238
<b>Noticias de la RSEQ y Científicas Relevantes</b>	
<b>Noticias de la RSEQ</b> / Jesús Jiménez-Barbero galardonado con el Premio Internacional en Química de Carbohidratos Roy L. Whistler 2010 • <i>Sección Territorial de Madrid</i> – Acto de entrega del Premio a la mejor Tesis Doctoral en Química (2007–2008) de la Comunidad de Madrid • <i>Sección Territorial de Málaga</i> – Acto de entrega de los premios del 2º Concurso de Química “La Química es Divertida” • <i>Grupo de Jóvenes Investigadores Químicos</i> – Fallo de los I Premios SUSCHEM de Jóvenes Investigadores Químicos • <i>Grupo de Didáctica e Historia</i> – Jornadas sobre la Química como materia básica de los Grados de Ingeniería • El impulso de la cultura científica española en <i>Cell</i> • <i>9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9)</i> (Oviedo, 30/06/09–04/07/09) • <i>Theoretical Chemistry: Modeling Reactivity from Gas Phase to Biomolecules and Solids</i> . Un Congreso Internacional en honor de Santiago Olivella (Barcelona, 29/06/09–03/07/09) • <i>59th Meeting of Nobel Laureates</i> (Lindau, 28/06/09–03/07/09)	239–246
<b>Noticias Científicas Relevantes</b>	247–250

## EDITORIAL



Cuando me enfrenté a la tarea de redactar el editorial de este tercer número de *Anales* y condicionado por la época del año, no me pude abstraer al impacto que producen en mí las noticias relacionadas con los incendios forestales, que en esta estación estival suelen asolar la Península Ibérica, porque nuestros vecinos portugueses también los sufren y desgraciadamente, no en pequeño grado. En realidad es un fenómeno mundial que afecta, y no poco, incluso a los países más desarrollados tecnológicamente. No hay más que recordar los pavorosos incendios que este año han arrasado parte de California. Parece pues evidente que necesitamos más y mejores medios para luchar con eficacia contra esta amenaza sistemática y la química tiene mucho que aportar en este respecto. Es obvio que uno de los factores fundamentales, además de las condiciones ambientales, es el combustible. Desgraciadamente, y a pesar de que la química sabe mucho de combustiones, todavía no disponemos de modelos suficientemente fiables y completos que nos permitan predecir la evolución de una combustión en una masa forestal, en la que el combustible incluye vegetación viva (a veces de muy variada naturaleza), vegetación muerta (ramas, raíces, hojas, musgos) y no pocas veces material orgánico de subsuelo en forma de turbas, que en incendios severos también participan en el proceso y donde las condiciones de humedad y de distribución, horizontal y vertical, de la materia muerta pueden ser enormemente variados, conduciendo a escenarios absolutamente dispares, cuando alguno o varios de estos factores cambian. Es también obvio que en el proceso juegan otra serie de factores que se enmarcan en el mundo de la geofísica y la climatología, por lo que la investigación del proceso de combustión en grandes masas forestales es un ejemplo paradigmático de investigación interdisciplinar, en la que también tiene un papel preponderante la quemimetría, si se desea llegar a elaborar modelos predictivos fiables, generalmente basados en complejos algoritmos, que requieren de la contribución específica de otras áreas como las matemáticas y la informática. Pero el papel de la química no se circunscribe sólo al incendio en sí, ya que éste, a su vez, perturba significativamente la atmósfera y su química al inyectar en ella gases y aerosoles que tienen un impacto inmediato, pero también a medio y a largo plazo. De hecho, dado el carácter estacional del fenómeno, uno de los problemas de la mayoría de los modelos CTM (Chemistry Transport Models) es su falta de proyección en el tiempo y su incapacidad de predecir efectos climáticos y de otros tipos a medio y largo plazo. Nuevos modelos como el Global Wildland Fire Emission Model (WFEM) basados a su vez en el Lund-Potsdam-Jena Global Dynamic Vegetation Model (LPJ-GDVM) tratan de remediar estas deficiencias, proporcionando predicciones de carácter más global, con la ayuda inestimable de las observaciones vía satélite. Pero la química juega un papel de primer orden en relación con los efectos que a posteriori se producen en suelos y aguas. Los adecuados tratamientos de remedio y reposición, después de un incendio extenso, requieren ineludiblemente un conocimiento de la alteración de la química del suelo, que una vez más está gobernada por factores enormemente cambiantes y diferentes de región a región (es evidente que los efectos de un incendio en el suelo gallego son muy distintos a los efectos en un suelo de Castilla) y aquí también se precisan modelos fiables. No quiere ello decir que no existan, pero precisan ser, como mínimo, actualizados sistemáticamente ya que dependen de factores como la desertización, que cambian, lamentablemente, cada vez con mayor rapidez. Por último, juega también la química un papel preponderante en la persecución del acto criminal del pirómano. Hasta no hace mucho, la detección y caracterización de acelerantes de una combustión provocada, se realizaba casi exclusivamente mediante cromatografía de gases. Dada la baja selectividad de esta técnica fue más recientemente reemplazada por técnicas de cromatografía de gases o de líquidos acopladas con técnicas de espectrometría de masas, pero todavía necesitamos desarrollar sistemas expertos, en los que los análisis químicos se asocien con factores ambientales, que permitan estimar la naturaleza específica del acelerante, y cuándo y cómo fue utilizado.

Todo esto me ha llevado a preguntarme si el mundo de la química podría hacer más para prevenir estas catástrofes provocadas, las más de las veces, por la estupidez y la insensibilidad de los humanos. La cuestión, aunque aparentemente simple, no es en absoluto baladí, porque nos jugamos nuestro futuro y el de nuestros descendientes. Es mi parecer que en todas las campañas oficiales que se han orquestado por las sucesivas administraciones en nuestro país, no se ha valorado suficientemente la importancia de la investigación básica en la lucha eficaz contra esta amenaza y se ha atendido más a los aspectos mecanísticos y logísticos que el proceso demanda. Nuestro potencial en diversos campos de la química es indiscutible, y la reciente concesión del Premio Roy L. Whistler a Jesús Jiménez Barbero, a quién felicitamos efusivamente, es una prueba más de ese potencial. Por ello, desde esta página y emulando a mis admirados Hermanos Marx que gritaban en aquella memorable película "más madera!" yo grito a mi vez "más química!"

**Manuel Yáñez**  
**Editor General**

# Iluros y bisiluros de carbono. Química de coordinación sobre átomos de carbono

Manuel Alcarazo

**Resumen:** En este artículo se introduce una visión alternativa a la naturaleza del enlace en los iluros que permite la extensión de la definición hasta el concepto de iluro de carbono. La química de estos compuestos, así como los intentos encaminados a sintetizar bisiluros de carbono y entender su naturaleza son examinados. El tipo especial de enlace en estos compuestos hace que deban ser interpretados como compuestos de coordinación en el que el átomo de carbono toma el papel de átomo central que interacciona con su esfera de ligandos vía interacciones dadoras yceptoras.

**Palabras clave:** Iluros, bisiluros, carbono(0), química de coordinación, carbenos.

**Abstract:** This article introduces an alternative view to ylide nature that allows the definition of carbon ylides. Their physical and chemical properties, as well as the attempts directed to the synthesis of carbon bisylides are also reviewed. The highly non canonical bonding situation in such compounds forces an interpretation as coordination compounds, in which carbon serves as a central atom that interacts with its ligand sphere via donor-acceptor bonds.

**Keywords:** Ylides, bisylides, carbon(0), coordination chemistry, carbenes.

## Introducción

Según la definición de la IUPAC, un iluro es "un compuesto en el que una posición aniónica Y<sup>-</sup> (normalmente un átomo de carbono, aunque puede ser un átomo de otro elemento) está directamente enlazada a un heteroátomo X<sup>+</sup> (usualmente nitrógeno, fósforo o azufre) que posee una carga formal positiva."<sup>[1]</sup> Dependiendo de la naturaleza del átomo X se habla de iluros de fósforo, azufre, nitrógeno, selenio... mientras que la presencia o ausencia de sustituyentes que estabilicen por efecto inductivo o mesomérico la carga negativa sobre Y<sup>-</sup> clasifica los iluros en estabilizados o no estabilizados respectivamente. Quizá, de entre todos los iluros, los más conocidos y útiles desde un punto de vista sintético sean los de fósforo. Estos compuestos son los reactivos necesarios para llevar a cabo las olefinaciones de Wittig, uno de los métodos más efectivos para la síntesis de alquenos.

La preparación de los iluros de fósforo en particular, pero que es también aplicable a muchos otros iluros, conlleva un primer paso en el que las fosfinas son alquiladas para formar sales de fosonio. La desprotonación, en presencia de bases fuertes, de un átomo de carbono en posición α al átomo de fósforo, genera el iluro deseado (Esquema 1).

El HOMO de estos iluros, responsable de las propiedades como ligandos de estos compuestos, consiste básicamente en el orbital p<sub>z</sub> del átomo de carbono ilídico con una pequeña contribución, cuya cuantificación depende de cada caso particular, de los orbitales σ\*(P-R') (Figura 1).

Esta estructura electrónica hace a los iluros de fósforo excelentes ligandos y de hecho, la química de coordinación de estos compuestos es bastante rica.



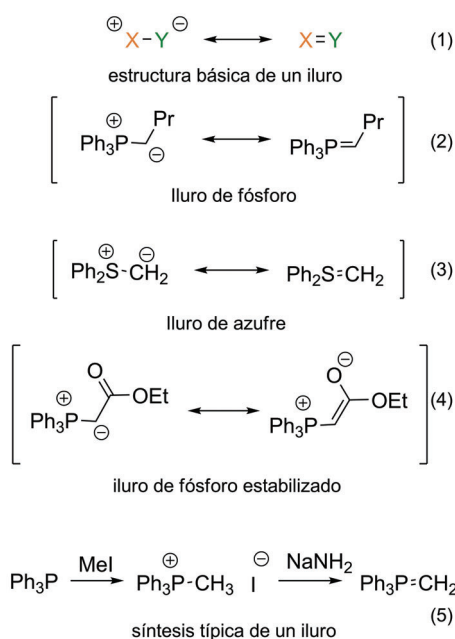
M. Alcarazo

Max Planck Institut für Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm Platz 1

45470 Mülheim an der Ruhr, Alemania

C-e: [alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de](mailto:alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de)

Recibido: 21/04/2009. Aceptado: 10/06/2009.



Esquema 1. Estructura, síntesis y ejemplos de iluros típicos

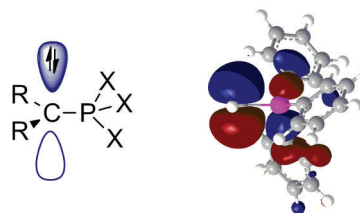


Figura 1. Representación esquemática del orbital HOMO de un iluro de fósforo general (izquierda) y de Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> (derecha).

## Aproximación alternativa al concepto de iluro

Hasta este momento se ha introducido, desde un punto de vista clásico, el concepto de iluro, su síntesis y propiedades como ligando. Sin embargo, un iluro se puede también definir, al menos desde un punto de vista formal, como *el aducto entre un carbeno en estado singlete y una base de Lewis L*. Un carbeno singlete posee un orbital ocupado por un par de electrones sin compartir y un orbital vacío. Por tanto presenta un carácter ácido-base ambivalente. Por reacción con

una base de Lewis se forma el aducto L-CR<sub>2</sub> cancelándose mutuamente la basicidad de L y la acidez del carbeno (Figura 2). Sin embargo, puesto que el par de electrones sin compartir originario del carbeno no ha sido utilizado y continúa disponible, los aductos L-CR<sub>2</sub>, que no son otra cosa que iluros, son compuestos fuertemente básicos que reaccionan, como ya se ha comentado, con ácidos de Lewis, por ejemplo metales, para formar los correspondientes complejos metálicos.

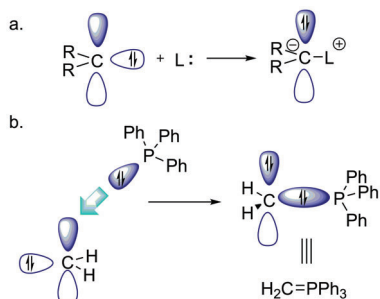


Figura 2. a) Síntesis formal de un iluro por reacción entre un carbeno en estado singlete y una base de Lewis; b) aplicación al caso particular de un iluro de fósforo.

Dependiendo de la naturaleza de la base de Lewis utilizada, se obtendrán iluros de fósforo si L es una fosfina, de azufre si L es un tioéter, etc. Cabe destacar ahora que al admitir, al menos formalmente, esta definición de iluro, se acepta implícitamente que *un iluro no es más que un complejo de coordinación en el que el átomo de carbono central hace las veces de un metal al que L se coordina*.

### Iluros de carbono

Una consecuencia lógica de esta forma de entender un iluro es que la utilización formal de un carbeno N-heterocíclico como ligando L, en vez de una fosfina, genera *iluros de carbono*. El primero de estos iluros **1** fue sintetizado por Kuhn y colaboradores hace casi veinte años<sup>[2]</sup> y no ha sido hasta muy recientemente cuando la estructura básica **2** ha sido aislada y caracterizada como un sólido térmicamente inestable y extremadamente sensible al aire (Figura 3).<sup>[3]</sup> Estos iluros, al igual que los de fósforo, reaccionan con ácidos de Lewis como SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub> o AuCl para formar los correspondientes aductos (Figura 4).<sup>[4]</sup>

Otros datos físicos que apoyan una estructura de tipo iluro para estos compuestos son los desplazamientos químicos de los protones del metileno exocíclico en **1** y **2** que aparecen a

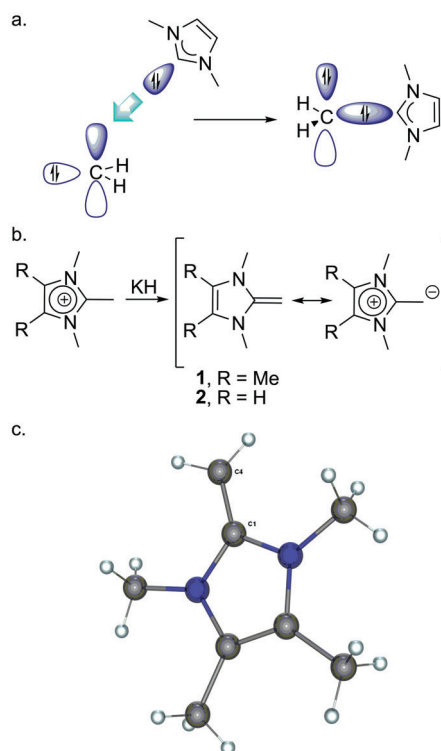


Figura 3. a) Síntesis formal de un iluro de carbono por reacción de un carbeno N-heterocíclico con un segundo carbeno; b) Preparación de iluros de carbono por desprotonación de sales de imidazolio sustituidas en posición 2; c) Diagrama ORTEP de la estructura de rayos X de **1**.

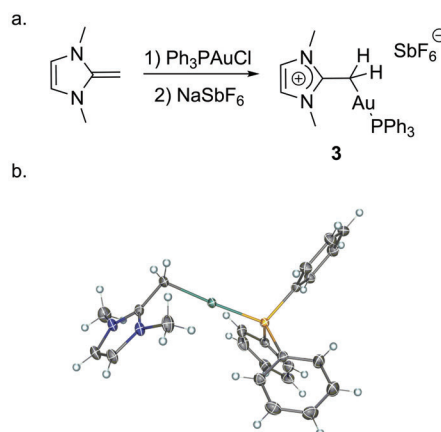


Figura 4. Formación del complejo de Au **3** por reacción del iluro **2** con [Ph<sub>3</sub>PAu]<sup>+</sup>; b) Diagrama ORTEP de la estructura de rayos X de **3**.

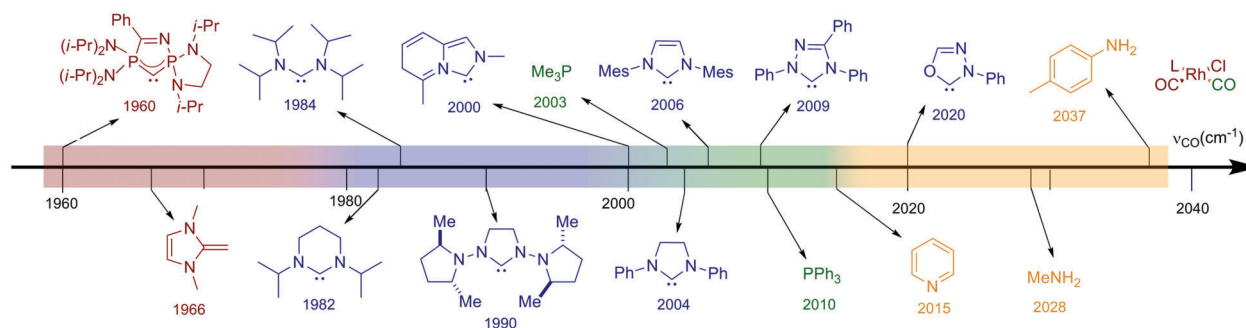
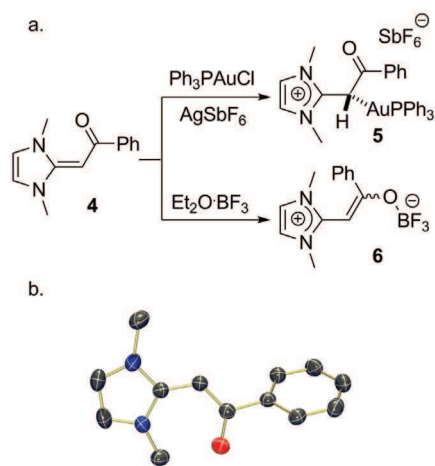


Figura 5. Gráfico comparativo de la capacidad donadora de diferentes tipos de ligandos evaluada a partir de la  $\nu_{asim}(CO)$  de complejos de tipo RhCl(CO)<sub>2</sub>L.

valores cercanos a las 2 ppm, y la distancia C(1)-C(4) en **2** [1.357(3) Å] que muestra el acortamiento característico de los enlaces ilídicos simples por interacción electrostática como ocurre en el caso de los iluros de fósforo.<sup>[5]</sup>

La capacidad dadora de **2** fue evaluada a partir del estudio de las frecuencias de vibración simétrica y asimétrica en el IR de los ligandos CO en el compuesto  $\text{RhCl}(\text{CO})_2 \cdot \mathbf{2}$  [2040, 1966  $\text{cm}^{-1}$ ] y comparada con las de otros ligandos típicos.<sup>[6]</sup> De acuerdo con esta escala, que se muestra en la figura 5, estos iluros sobrepasan a los carbenos N-heterocíclicos típicos en capacidad dadora. Este dato es interesante ya que estos carbenos se utilizan comúnmente siempre que ligandos excepcionalmente ricos en electrones son necesarios para llevar a cabo una transformación catalítica determinada.<sup>[7]</sup>



Esquema 2. a) Reactividad del iluro de carbono estabilizado **4** frente a ácidos de Lewis de distinta naturaleza; b) Diagrama ORTEP de la estructura de rayos X de **4**.

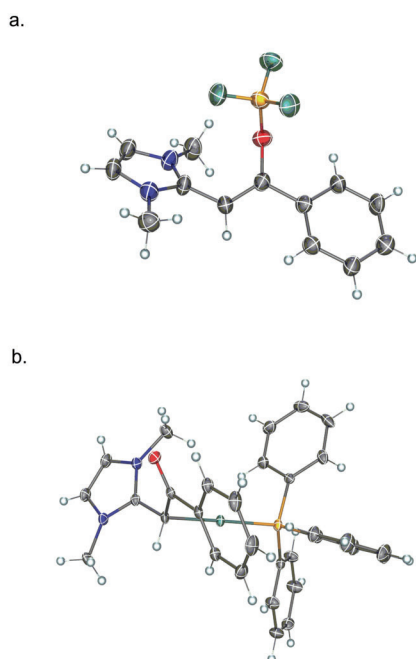


Figura 6. a) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **6**; b) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **5**.

De la misma forma que la introducción de un grupo electrón atractor estabiliza a los iluros de fósforo, una cetona hace lo mismo con un iluro de carbono de forma que **4** tolera la presencia de aire y es térmicamente estable. La reactividad de

este compuesto frente a ácidos de Lewis depende ahora fuertemente de la naturaleza de dicho ácido (Esquema 2). Si son blandos como los derivados de Au(I), se coordinarán al iluro a través del átomo de carbono, mientras que si son duros como  $\text{BF}_3$  lo harán a través del átomo de oxígeno (Figura 6).<sup>[8]</sup>

Por último cabe destacar que esta reactividad de tipo iluro se obtiene también usando como grupo estabilizador de la carga positiva otros fragmentos carbénicos distintos del imidazol-2-ilideno, como son los piridin-2-ilidenos, oxazol-2-ilidenos o dialquilamino carbenos entre otros.<sup>[9]</sup>

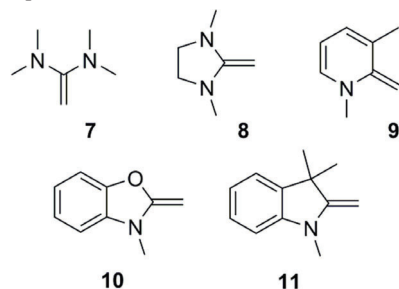


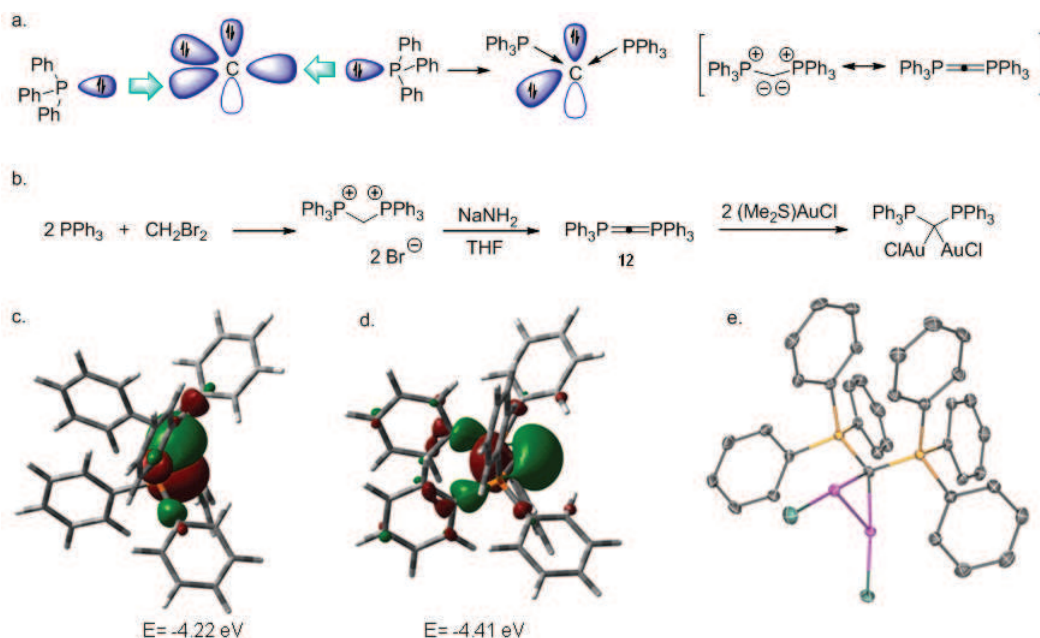
Figura 7. Otros alquenos ricos en densidad electrónica con reactividad de tipo iluro.

## Bisiluros de carbono

Los iluros no estabilizados de fósforo, como los de carbono, son compuestos estables aunque bastante sensibles. A primera vista puede parecer que los bisiluros en los que ambas funciones ilídicas se localizan sobre el mismo átomo de carbono deben ser compuestos aún más escurridizos, ya que la doble funcionalidad de tipo iluro obliga al átomo de carbono central a mantener sus cuatro electrones de valencia en forma de dos pares no compartidos. Sin embargo, recientes estudios teóricos sugieren que esta extraña forma de enlace puede originar compuestos estables, de hecho, algunos de ellos son conocidos desde hace décadas aunque la naturaleza de su enlace no ha sido comprendida en toda su extensión.

Si se observan estos compuestos desde la misma perspectiva que anteriormente se aplicó a los iluros, los carbodifosforanos **12** se pueden considerar como dos ligandos fosfina que se coordinan a un átomo de carbono central formalmente cervalente y, debido a ello, con dos pares de electrones disponibles para ser donados (Esquema 3). Uno de estos pares reside en un orbital de simetría  $\sigma$  (HOMO-1) mientras que el otro par se encuentra en un orbital de tipo  $\pi$  (HOMO). Este análisis, corroborado por estudios teóricos de alto nivel, es consistente con el hecho de que los carbodifosforanos son compuestos con geometría angular<sup>[12]</sup> y se pueden protonar o incluso metalar dos veces en el átomo de carbono central dando compuestos *gem*-dimetalados.<sup>[13]</sup>

Parece por tanto lógico intentar la síntesis de carbodicarbenos, compuestos que pueden ser interpretados como bisiluros de carbono o átomos de carbono (0) estabilizados por dos ligandos de tipo carbeno. Tres compuestos de este tipo han sido sintetizados hasta la fecha **13–15**<sup>[14]</sup> aunque la naturaleza de bisiluro del último de ellos es aún discutida por la deslocalización del par de electrones de simetría  $\pi$  del posible átomo de carbono (0) en la nube  $\pi$  del anillo de pirazol (Figura 8).<sup>[15]</sup>



Esquema 3. a) Síntesis formal de carbodifosforanos por reacción formal de dos fosfinas con un átomo de C(0); b) Síntesis y reactividad de un carborano frente a AuCl; c) Diagrama del orbital HOMO de **12**; d) Diagrama del orbital HOMO-1 de **12**; e) Diagrama ORTEP de la estructura del complejo **12**•2AuCl.

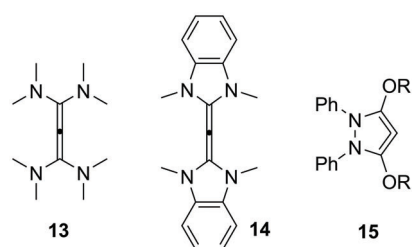
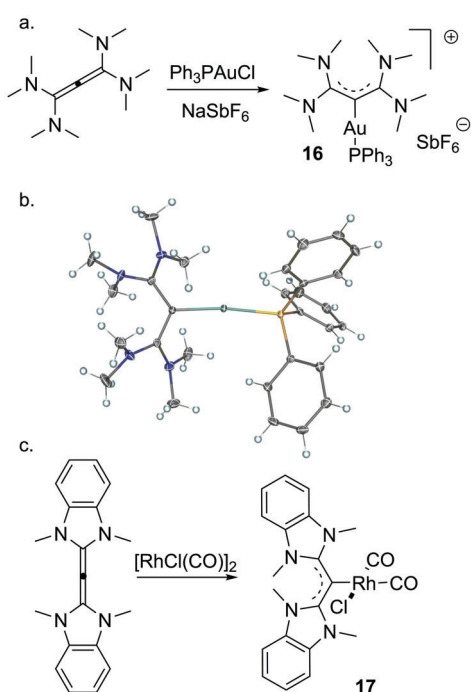


Figura 8. Carbodicarbenos sintetizados hasta la fecha.



Esquema 4. a) Síntesis de **16**; b) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **16**; c) Monometalación con  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  de **14**.

Complejos metálicos derivados de la monometalación de **13** y **14** han sido aislados por los grupos de Fürstner<sup>[3]</sup> y Bertrand<sup>[14b]</sup> respectivamente (Esquema 4). Sin embargo, y a pesar de los múltiples intentos, estos compuestos no han podido ser dimetalados. Este hecho no debe considerarse como algo anecdótico o carente de importancia, ya que la *gem* dimetalación es la prueba experimental concluyente que demuestra la existencia de dos pares de electrones sin compartir sobre el átomo de carbono en estado de oxidación 0. La confirmación experimental de este hecho en los compuestos **13** y **14**, quizá utilizando otros metales, está aún por llegar.

En un intento de entender cuál es la naturaleza exacta y las propiedades necesarias que un ligando coordinado al átomo de carbono central ha de poseer para ser capaz de estabilizar átomos de carbono en estado de oxidación 0, Fürstner y colaboradores estudiaron la química de coordinación de compuestos de tipo  $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$ , siendo L ligandos típicos donadores de un par de electrones como CO, PhNC y carbenos (Figura 9).<sup>[16]</sup>

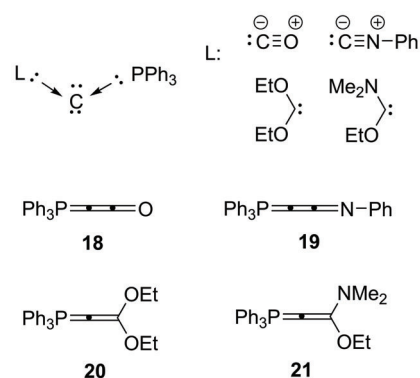


Figura 9. Estructura de los compuestos analizados para estudiar el posible estado de oxidación 0 de su átomo de carbono central.



Como ácido de Lewis para intentar la dimetalación utilizar el fragmento metálico AuCl ya que es neutro, y forma complejos con geometría lineal, lo que reduce los efectos estéricos desestabilizantes de los ligandos sobre el átomo de Au a la mínima expresión.

Los compuestos **18**<sup>[17]</sup> y **19**<sup>[18]</sup> pudieron ser monometalados con buenos rendimientos, pero **18**•AuCl y **19**•AuCl resultaron ser inertes hacia una segunda metalación. Los ligandos CO y PhNC no sólo donan un par de electrones al carbono central, sino que también aportan orbitales vacíos (los orbitales  $\pi^*$  de los ligandos CO y PhNC), que poseen la misma simetría que el orbital  $\pi$  lleno sobre el átomo de carbono central, permitiendo la interacción de este último con los primeros y estabilizando por tanto el par de electrones  $\pi$  hasta un punto que lo hace inutilizable para una posterior coordinación a un ácido de Lewis como el AuCl. Esta explicación de la situación de enlace en estas moléculas, corroborada por cálculos teóricos rigurosos,<sup>[16]</sup> implica que *el átomo de carbono central en los compuestos 18 y 19 acepta densidad electrónica  $\sigma$  de su ligando CO o PhNC, a los que también retrozona densidad electrónica  $\pi$* . Es interesante resaltar que los conceptos de donación y retrodonación, usados normalmente para explicar el enlace en complejos de coordinación, se vuelven ahora indispensables para explicar el enlace entorno a un átomo de carbono que se comporta como un metal (Figura 10).

Los mismos autores estudiaron también la reactividad de **20** y **21** que contienen un dioxo- y un oxoamino-carbonylo respectivamente como ligandos sobre el carbono central. Al igual que los carbodifosforanos, **20** pudo ser mono y bis metalado (Esquema 5) revelando claramente el estado de oxidación 0 del átomo de carbono central. Puesto que dentro de los carbonos estabilizados por dos heteroátomos los dioxocarbonos son los peores donadores  $\sigma$  y los mejores aceptores  $\pi$  debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno, el hecho de que el carbono central de **20** apenas deslocalice densidad electrónica sobre el sistema  $\pi$  del dioxocarbonylo (Esquema 5d) hace pensar que, en principio, cualquier carbono enlazado a dos heteroátomos también será capaz de estabilizar átomos de carbono 0.

Sin embargo, la dimetalación de **21** no fue posible en las mismas condiciones en las que la de **20** ocurre. Este resultado

es sorprendente ya que a primera vista un oxoamino carbonylo debe ser peor aceptor  $\pi$  que un dioxocarbonylo y por tanto más apropiado para evitar la deslocalización del par de electrones  $\pi$  del carbono central.

El análisis de la estructura optimizada de **21** es en este caso revelador. Mientras que los dos grupos alcoxi de un dioxocarbonylo pueden permanecer en el mismo plano permitiendo un perfecto solapamiento de los orbitales p llenos de los oxígenos con el orbital p vacío del carbono carbénico, en **21** el impedimento estérico entre uno de los metilos del grupo dialquilamino y el metileno del grupo etoxi impiden parcialmente esta interacción (Figura 11). Como resultado, el orbital  $\pi$  de enlace del fragmento carbénico se desestabiliza y, lo que es más importante, el  $\pi^*$  baja en energía, permitiendo ahora de forma mucho más eficiente que el átomo de carbono central deslocalice densidad electrónica en él con lo que pierde su carácter de carbono(0) (Figura 12).

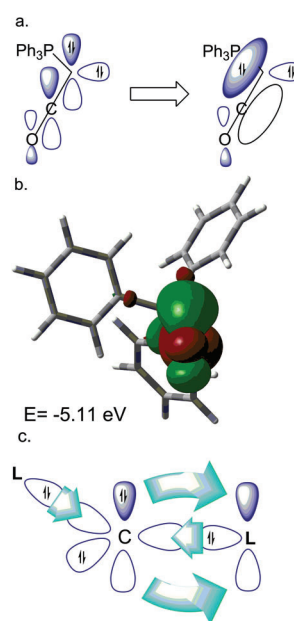
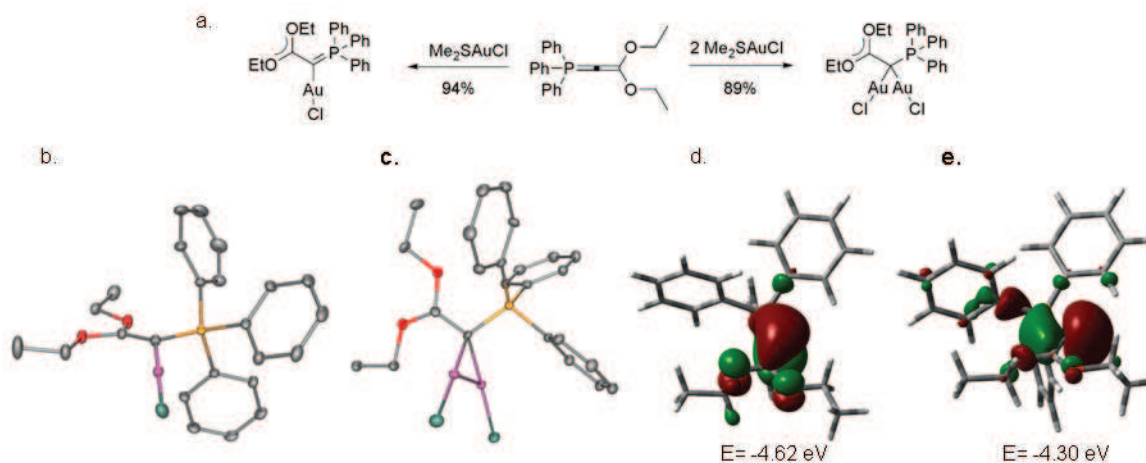


Figura 10. a) Estabilización del sistema  $\pi$  del átomo de carbono central por interacción con el orbital  $\pi^*$  del ligando CO en **18**; b) Orbital molecular HOMO-1 de **18**, compárese la deslocalización electrónica  $\pi$  con el caso de carbodifosforanos (esquema 4c); c) situación del enlace del átomo de carbono central en los compuestos **18** y **19**.



Esquema 5. a) Síntesis de **20**•AuCl y **20**•(AuCl)<sub>2</sub>; b) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **20**•AuCl; c) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **20**•(AuCl)<sub>2</sub>; d) Orbital molecular HOMO-1 de **20**; e) Orbital molecular HOMO de **20**.

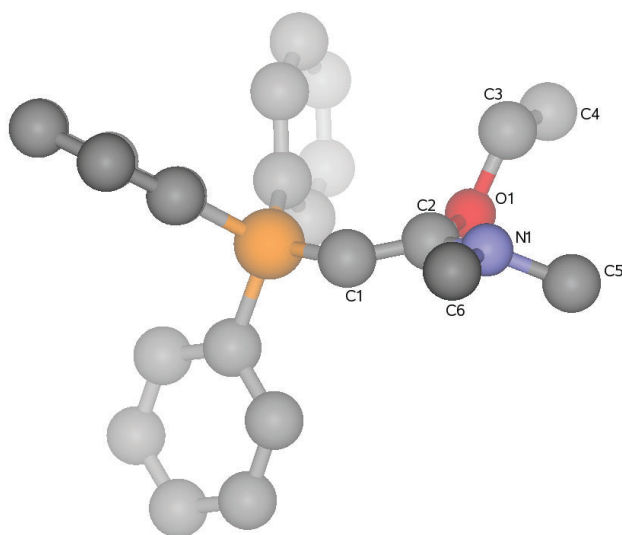


Figura 11. Optimización de la estructura de **21** (BP86(RI)/def2-TZVP).

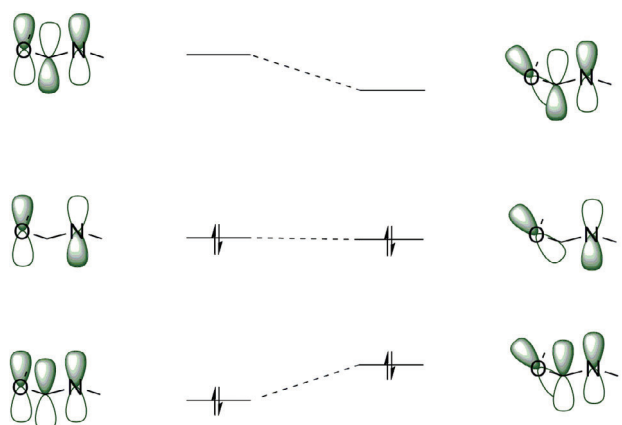


Figura 12. Efecto sobre los orbitales del sistema  $\pi$  de un carbeno al impedir la planaridad de éste.

## Conclusiones

La estructura y reactividad de los iluros y los bisiluros ha sido explicada en términos de donación  $\sigma$  y retrodonación  $\pi$  entre un átomo de carbono central y sus sustituyentes de la misma forma que se racionaliza la interacción entre un metal y sus ligandos en complejos de coordinación. Esta interpretación del enlace en estos compuestos se muestra aún más convincente considerando el concepto de analogía isolobular. Un átomo de carbono (0) de estructura  $L_2C$  como los estudiados es isolobular a  $[Fe(CO)_4]^{-2}$  o  $[W(CO)_4]^{-2}$ , aniones ambos con gran tendencia a la diauración.<sup>[19]</sup> Normalmente se utiliza la analogía isolobular para intentar entender de forma sencilla el enlace en complejos de coordinación de estructura compleja, sin embargo en este caso nos puede llevar a comprender el comportamiento particular del átomo de carbono en los compuestos estudiados (Figura 13).

Por último, este concepto de coordinación sobre un átomo de carbono puede ser extendido a otros compuestos. Por ejemplo, un carbeno N-heterocíclico puede ser interpretado como una 1,2-bisimina coordinada a un átomo de carbono(0). Es evidente que el átomo de carbono carbénico del carbeno N-heterocíclico no muestra ninguna tendencia a la dimetalación porque el par de electrones de su orbital  $p_z$  se encuentra involucrado en la aromaticidad del anillo de imidazol. Sin

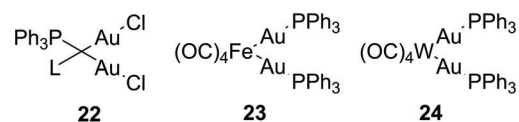


Figura 13. Relación isolobular entre complejos *gem* diaurados de carbono(0) y carbonilos metálicos.

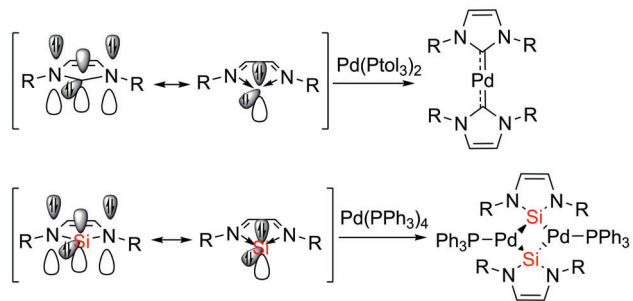


Figura 14. El átomo de silicio en los silenos N-Heterocíclicos posee, al menos parcialmente, carácter de silicio (0).

embargo, si sustituimos formalmente el carbono por un átomo de silicio, se reduce la aromaticidad del anillo debido a un solapamiento orbital menos eficiente y el carácter de silicio (0) emerge permitiendo la *gem* dimetalación (Figura 14).<sup>[20]</sup>

## Agradecimientos

Quisiera expresar mi gratitud al Prof. Alois Fürstner por su constante motivación y ayuda y al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca postdoctoral que me permitió trabajar en este tema. De la misma forma quisiera agradecer a la Max Planck Gesellschaft y en particular al Max Planck Institut für Kohlenforschung por la financiación de los proyectos actuales. Por último quisiera agradecer a todos los miembros del grupo de investigación de la Prof. Rosario Fernández y el Dr. José M. Lassaletta su continuo apoyo.

## Bibliografía

- [1] Libro de oro de la IUPAC, <http://goldbook.iupac.org/Y06728.html>
- [2] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1136–1137.
- [3] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214.
- [4] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 1267–1278.
- [5] H. midbauer, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Kruger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341–352.
- [6] Para la comparación de las diferentes escalas utilizadas para evaluar la capacidad donadora de distintos ligandos, así como para una recopilación de los datos existentes, ver : A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12676–12677 y su información complementaria.
- [7] a) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91; c) W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; d) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348–2352; e) "*N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*": *Topics in Organometallic Chemistry. Vol 21* (Ed. F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**.

- [8] Ejemplos de iluros de fósforo estabilizados coordinados a átomos de Au se encuentran en: a) J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones, B. Ahrens, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4938–4944; b) J. Vicente, M. T. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernandez-Baeza, P. G. Jones, G. M. Scheldrick, P. Espinet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1163–1168; c) J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2579–2583.
- [9] a) U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2053–2064; b) H. Weingarten, W. A. White, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2874–2875; c) N. Gamon, C. Reichart, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1746–1754.
- [10] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.
- [11] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391–402.
- [12] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 502–503.
- [13] J. Vicente, A. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5887–5900.
- [14] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 566–567; b) A. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209; c) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5411–5414.
- [15] a) M. Christl, B. Engels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1538–1539; b) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1540–1542.
- [16] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 295–301.
- [17] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277.
- [18] H. J. Bestmann, M. Hotz, M. Witschel, D. Roht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2151–2153.
- [19] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. Sanders, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C29–C32; b) J. A. Gladysz, W. A. Tam, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2279–2280.
- [20] a) A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649; b) A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2372–2373.



## Sensores fluorescentes de secuencias específicas de ADN de doble cadena

Mateo I. Sánchez, Adrián Jiménez, José L. Mascareñas y M. Eugenio Vázquez\*

**Resumen:** El descubrimiento del origen genético de múltiples enfermedades, así como la influencia del genotipo en la respuesta a medicamentos hace que la detección de secuencias específicas del ADN tenga un enorme potencial diagnóstico y clínico. Actualmente la mayor parte de los métodos de detección específica de secuencias de ADN se basan en la hibridación de fragmentos de ADN de cadena sencilla utilizando secuencias complementarias apropiadamente modificadas con grupos fluorescentes. Sin embargo, las ventajas que puede proporcionar el análisis directo de secuencias de ADN de doble cadena ha impulsado la búsqueda de nuevas estrategias para su detección. En este artículo hacemos una revisión de las estrategias que se ha utilizado para ese fin, la mayor parte de las cuales se basan en la modificación de agentes de reconocimiento específicos de tipo poliamida.

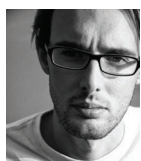
**Palabras clave:** ADN, sensores, fluorescencia, polipirroles, reconocimiento molecular.

**Abstract:** The detection of specific DNA sequences has an enormous diagnostic and clinical potential because of the genetic origin of many pathologies, and the influence of particular genotypes in the response to medical treatments. Current methods for the specific detection of DNA sequences are based on hybridization of single-stranded DNA fragments to complementary sequences conveniently conjugated to fluorescent reporters. However, the advantages offered by directly probing double-stranded DNA have encouraged the search for new methods for such direct detection. Herein we review the current developments in this field, most of them based in the modification of known double-stranded DNA-binding agents like hairpin polyamides.

**Keywords:** DNA, probes, fluorescence, polypyrrole, molecular recognition.

### Introducción

Hace unos 700 años la epidemia de la peste asoló Europa. Además de causar miles de muertos, la enfermedad provocó una divergencia genética entre las poblaciones europeas y africanas: como la peste era menos agresiva con aquellos individuos que tenían una mutación en un receptor celular llamado CCR5,<sup>§</sup> aquellos que sobrevivieron a la enfermedad pasaron esta mutación a su descendencia. Como resultado de la presión evolutiva de la epidemia, entre un 10 y un 15% de la población europea actual tiene alguna mutación en el gen correspondiente a ese receptor. En África la población no estuvo sometida a la selección que favorecía dicha mutación en el receptor y sólo la presenta un 2% de la población actual. Se ha encontrado que esa pequeña diferencia genética en el receptor CCR5 es una de las razones por las que el SIDA es mucho más agresivo y se ha extendido tan rápidamente en África comparativamente con Europa: el virus utiliza ese mismo receptor para forzar su entrada en las células y los individuos con mutaciones son también más resistentes a la enfermedad.<sup>[1]</sup> El desciframiento del genoma humano ha permitido identificar influencias genéticas similares para otras infecciones como la malaria, ha abierto la puerta al conocimiento de los factores genéticos en multitud de enfermedades como la anemia falciforme o el cáncer y está facilitando el desarrollo de métodos de diagnóstico y nuevas terapias más efectivas.<sup>[2]</sup>



M. I. Sánchez



A. Jiménez



J. L. Mascareñas



M. E. Vázquez

Dept. de Química Orgánica. Facultad de Química.  
Universidade de Santiago de Compostela.  
Avda. de las Ciencias sn, 15782 Santiago de Compostela  
C-e: [eugenio.vazquez@ucs.es](mailto:eugenio.vazquez@ucs.es)  
Recibido: 23/04/2009. Aceptado: 08/06/2009.

El material genético de cada individuo es único y las pequeñas variaciones que nos hacen diferentes se conocen como *polimorfismos genéticos*. Las variaciones en pares de bases concretos entre diferentes individuos se conocen con el nombre de *polimorfismo de un solo nucleótido* o SNPs (del inglés, *single nucleotide polymorphism*). Se cree que a lo largo del genoma hay aproximadamente unos 1.4 millones de SNPs que contribuyen a las diferencias en el fenotipo e influyen las características propias que diferencian cada individuo. Los SNPs puede permitir conocer qué genes contribuyen al desarrollo de enfermedades, o pueden utilizarse como marcadores para evaluar el riesgo de sufrir una determinada patología (existen varios SNPs descritos para la región promotora del gen CCR5). Incluso permiten predecir la respuesta a un tratamiento médico en lo que se ha dado en llamar "*medicina personalizada*" y ya existen empresas dedicadas al análisis genético individualizado. Por ejemplo, la empresa *23andMe* (<https://www.23andme.com>) ofrece, a través del estudio de SNPs, un perfil genético detallado que cubre más de 100 enfermedades con componentes genéticos reconocidos.

### Fluorescencia

Las técnicas de fluorescencia han revolucionado la investigación biomédica permitiendo el análisis de la función y organización celular con una precisión y claridad sin precedentes. En la actualidad existen sensores para detectar iones metálicos, cloruro, fosfatos, citrato, glucosa, etc., que han expandido la aplicabilidad de los métodos fluorescentes.<sup>[3]</sup> El enorme éxito de las técnicas fluorescentes es consecuencia de su extraordinaria sensibilidad y selectividad, además de rapidez, flexibilidad y simplicidad experimental. Hay que señalar además, que el estudio de los sistemas biológicos está cada

§ Abreviaturas utilizadas en este trabajo: CCR5, receptor de quimiocina 5; ssADN, Acido desoxirribonucleico de cadena simple; PNA, péptido-ácido nucleico; dsADN, Acido desoxirribonucleico de cadena doble; Py, pirrol; Im, imidazol; Hp, hidroxipirrol; TMR, tetrametilrodamina;  $\gamma$ , ácido  $\gamma$ -aminobutírico; TO, naranja de tiazol (thiazole orange); GFP, proteína verde fluorescente (green fluorescent protein).

vez más ligado a la probabilidad de visualizar y cuantificar los procesos con suficiente resolución espacial y temporal en su contexto celular. Las técnicas fluorescentes se han mostrado especialmente adecuadas para esta tarea.<sup>[4]</sup> En términos simples, la fluorescencia es la emisión de luz por parte de moléculas en estados electrónicos excitados formados como consecuencia de la absorción de radiación (normalmente UV). La molécula excitada se desprende del exceso energético en su transición al estado fundamental en forma de radiación: la emisión de fluorescencia. En principio, las moléculas fluorescentes (llamadas comúnmente fluoróforos) pueden completar el ciclo de absorción/excitación/emisión indefinidamente, dando lugar en cada ciclo a la emisión de fotones; esta capacidad de amplificar la señal es la base de la extremada sensibilidad que caracteriza a la técnica de fluorescencia.

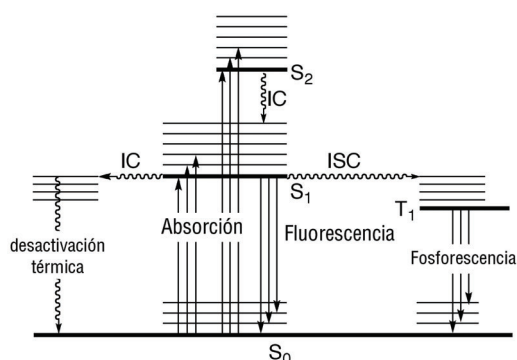


Figura 1. Un diagrama de Jablonski es la forma habitual de representar las transiciones energéticas implicadas en los diversos procesos derivados de la absorción de un fotón y la formación de una especie en su estado electrónico excitado.  $S_0$  es el estado singlete fundamental;  $S_1, S_2, \dots$  son estados singletes excitados;  $T_1, T_2, \dots$  son estados tripletes. Se representan también los niveles vibracionales de cada estado electrónico como líneas finas. IC: conversión interna (transiciones no radiativas entre estados de la misma multiplicidad de spin); ISC: cruce entre sistemas (transiciones no radiativas entre estados de distinta multiplicidad de spin).

Para el estudio de la fluorescencia hay que tener en cuenta que la vuelta al estado fundamental con emisión de luz es sólo uno de los procesos que pueden sufrir las moléculas en estados excitados y son posibles muchas otras rutas: conversión interna, desactivación térmica o cruce de sistemas seguido de emisión de fosforescencia, además de interacciones con otras moléculas de su entorno dando lugar a procesos de transferencia electrónica, formación de excímeros o exciplejos, etc. Las propiedades fotofísicas (espectroscópicas) de los fluoróforos van a verse afectadas por estos procesos, y de esta forma es posible estudiar sus interacciones con el medio que les rodea, lo cual constituye la base para el desarrollo de sensores fluorescentes.

### Reconocimiento de ADN de cadena sencilla

Muchos de los avances en métodos de diagnóstico están basados en la posibilidad de reconocer de forma efectiva secuencias específicas dentro del ADN. Hasta ahora, se han descrito numerosas técnicas, casi todas ellas basadas en la unión específica por emparejamiento de bases de las cadenas sencillas de ADN (ssADN) con su cadena complementaria.<sup>[5]</sup> Una de las aproximaciones más conocidas son los *molecular beacons*, en donde un fluoróforo y un *quencher* (molécula

desactivante de la fluorescencia) se conjugan a los extremos de una cadena ADN en forma de horquilla; la unión de este ADN modificado a su secuencia complementaria provoca un cambio conformacional que aleja el fluoróforo del *quencher*, produciendo un aumento en la emisión de fluorescencia.<sup>[6]</sup> Otra estrategia se basa en los llamados sensores "*Light-up*", consistentes en conjugados de PNA con un fluoróforo de tipo cianina, el *thiazole orange* (TO). El PNA dirige el conjugado a un sitio de hibridación específico, donde la emisión del fluoróforo, relativamente débil en medio acuoso, se ve amplificada por su intercalación entre pares de bases consecutivos.<sup>[7]</sup> En ambos casos el aumento de la señal fluorescente depende de la formación de los complejos complementarios con cadenas de ADN de cadena sencilla, lo cual requiere condiciones fuertes para la desnaturalización del ADN de doble cadena original. Con el fin de conseguir mayores sensibilidades en algunos casos se recurre a métodos de amplificación que han permitido llegar a límites de detección del orden de zeptomolar (1 a 500 moléculas de ADN por mL de muestra).<sup>[8]</sup>

Aunque todavía en sus primeras etapas de desarrollo, los métodos directos de detección de ADN de doble cadena (dsADN) son especialmente atractivos puesto que, a diferen-

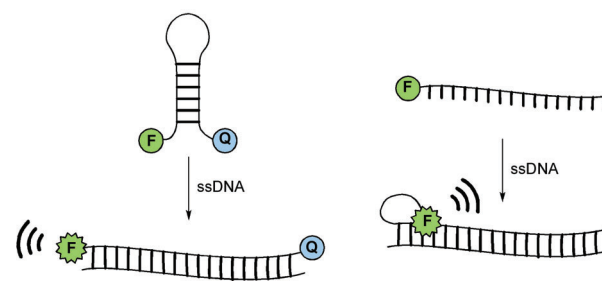


Figura 2. Izquierda. Estrategia de los *molecular beacons* para la detección específica de secuencias de ADN. La estructura plegada de horquilla inicial mantiene el fluoróforo y el *quencher* muy cerca y el sensor no es fluorescente; en presencia de la secuencia complementaria de ADN fluoróforo y *quencher* se separan y se produce un aumento de la emisión de fluorescencia. Derecha. Estrategia de "*Light-up*" que se basa en el aumento de fluorescencia por intercalación de un fluoróforo entre pares de bases consecutivos.

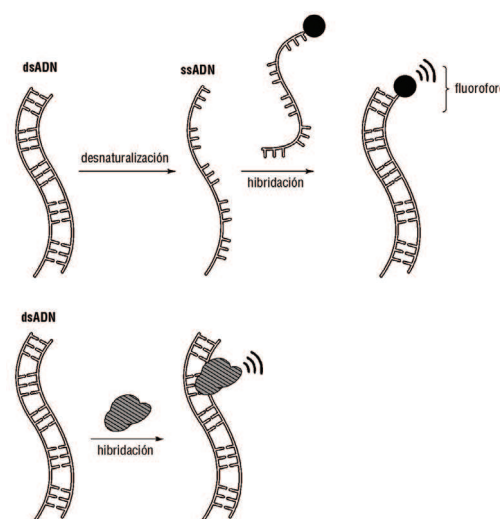


Figura 3. Esquemas generales de las estrategias de reconocimiento específico de ADN. Arriba: reconocimiento específico a través de la desnaturalización y formación selectiva de dsADN con sensores marcados. Abajo: Detección directa de secuencias de doble cadena de ADN.

cia de los métodos basados en el reconocimiento de ssADN, no requieren las etapas de desnaturalización del dsADN natural. Sin embargo, el desarrollo de agentes de reconocimiento de secuencias específicas de ADN de doble cadena no es sencillo y por eso los avances en este campo han sido lentos.

### Características estructurales de dsADN

Con el fin de entender las dificultades asociadas al desarrollo de agentes de reconocimiento específico del ADN es conveniente dar una visión general de la estructura del ADN y de sus implicaciones para el diseño de dichos agentes. Como es bien sabido, el ADN forma una doble hélice en donde las dos cadenas antiparalelas de desoxiribonucleótidos están asociadas a través de enlaces de hidrógeno entre pares de bases complementarias. La estructura tridimensional del dsADN es consecuencia de la geometría y preferencias conformacionales de las pentosas, así como de la naturaleza hidrofóbica de las bases, que tienden a minimizar su superficie de contacto con el agua.<sup>[9]</sup>

La doble hélice del ADN puede adoptar diferentes conformaciones dependiendo de las condiciones (pH, fuerza iónica del medio, disolvente, etc.), sin embargo, la estructura más relevante en condiciones fisiológicas es la forma B, por lo que es pertinente resaltar alguna de sus características estructurales:<sup>[10]</sup> La geometría de los azúcares hace que el ADN-B forme una hélice con dos surcos de diferente tamaño y con atributos geométricos diferentes llamados *surco mayor* y *surco menor*. El surco mayor es ancho, y relativamente poco profundo, mientras que el surco menor es más estrecho, (ver Figura 4) con una anchura muy variable que depende de la composición de los pares de bases. En general el surco menor es mucho más estrecho en regiones ricas en pares de bases A/T. Las bases nitrogenadas se disponen perpendiculares al eje de la hélice del ADN, formando pares de bases enfrentadas a través de puentes de hidrógeno complementarios; esto hace que queden expuestos en cada uno de los surcos grupos funcionales diferentes, que son los que permiten el reconocimiento específico de secuencias.

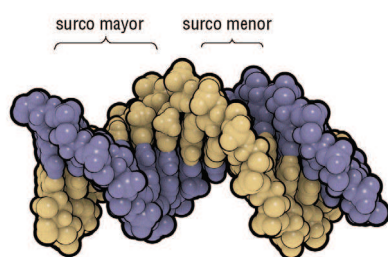


Figura 4. Estructura de una cadena de dsADN en conformación B mostrando los dos surcos que se observan. El surco menor (profundo y estrecho) y el surco mayor (ancho). Cada una de las dos hebras del dsADN están marcadas con distintos colores.

Hasta no hace mucho tiempo se conocía muy poco acerca de los fundamentos estructurales de las interacciones específicas entre proteínas y ADN, sin embargo gracias a técnicas de RMN y difracción de rayos X, hoy en día se dispone de bastante información al respecto. La mayoría de las proteínas que reconocen el ADN no suelen afectar en gran medida a la interacción entre las bases, pues el reconocimiento tiene lugar a través de los grupos funcionales expuestos en los surcos. La

variabilidad funcional presente en el surco mayor es mas grande que en el surco menor. De hecho, mientras que en el surco mayor es posible distinguir patrones de grupos dadores y aceptores de puentes de hidrógeno diferenciados para cada una de las combinaciones de pares de bases (A-T, T-A, G-C, C-G), en el surco menor los pares de bases A-T y T-A presentan patrones de formación de puentes de hidrógeno muy similares, lo cual dificulta enormemente su reconocimiento selectivo (ver Figura 5).

La mayor información presente en el surco mayor así como su geometría y tamaños, ideales para la interacción con cadenas peptídicas en forma de hélice  $\alpha$ , hacen que el surco mayor sea la posición preferida para el reconocimiento de ADN por parte de las proteínas naturales. Por el contrario, la geometría estrecha del surco menor favorece la interacción con moléculas planas que son capaces de insertarse en el interior del surco,<sup>[11]</sup> o la unión con cadenas peptídicas en conformación extendida que en muchos casos se observan como interacciones complementarias al reconocimiento selectivo de secuencia que se lleva a cabo en el surco mayor.<sup>[12]</sup>

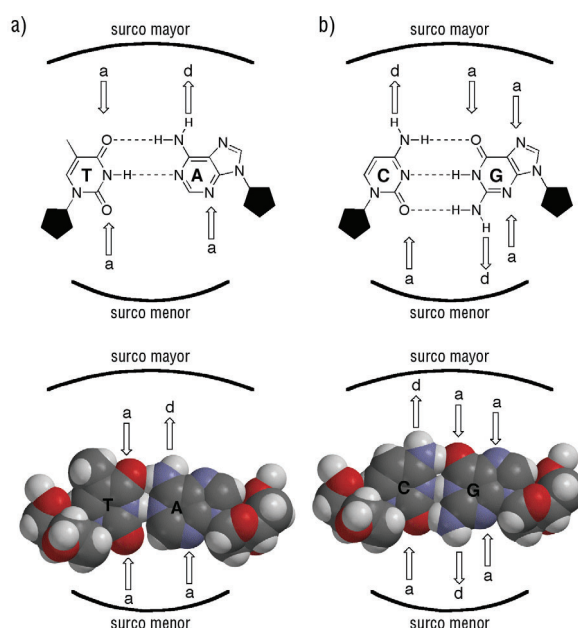


Figura 5. Representación del patrón de dadores y aceptores de puentes de hidrógeno en los pares de bases del ADN mostrando la diferencia en los surcos mayor y menor. Representación de los mismos pares de bases en CPK ilustrando la similitud en el patrón de aceptores en el surco menor de pares A-T.

### Interacción de moléculas en el surco menor del ADN

Se conoce un gran número de moléculas de tamaño relativamente pequeño capaces de interactuar con el ADN, sin embargo la mayoría lo hacen con una afinidad y especificidad relativamente baja (comparadas con las de los factores de transcripción y proteínas). Una de las consecuencias de la relativa poca afinidad y especificidad es que su utilización en el tratamiento de enfermedades como el cáncer está muy limitada debido a la toxicidad asociada a su promiscuidad en el reconocimiento de secuencias. Normalmente las moléculas que interactúan con el ADN se clasifican en cuatro grandes grupos:<sup>[13]</sup>

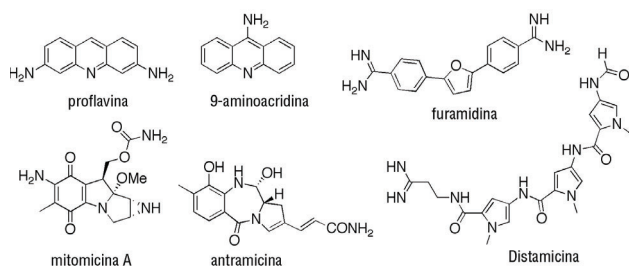


Figura 6. Estructuras de algunos agentes de reconocimiento del ADN: agentes intercalantes como proflavina o 9-aminoacridina, agentes alquilantes como mitomicina A y antramicina, y moléculas como la Distamicina que se insertan en el surco menor del ADN.

**a) Moléculas que forman una triple hélice con el ADN:** Oligonucleótidos de 10 a 20 pares de bases que son capaces de formar una triple hélice con el ADN reconociendo específicamente una secuencia. Las interacciones se producen en el surco mayor mediante enlaces de hidrógeno entre las bases, formando los emparejamientos conocidos como Hoogsteen.

**b) Agentes intercalantes:** Es una familia muy grande de compuestos con una gran variedad estructural, desde moléculas planas sencillas como la 9-aminoacridina, o la proflavina a agentes complejos bisintercalantes. Estos compuestos se insertan entre dos pares de bases consecutivos en el ADN como una rebanada de pan en una tostadora. Es un modo de interacción que normalmente no permite mucha selectividad de secuencia.

**c) Agentes alquilantes:** Moléculas que forman enlaces covalentes con el ADN, tales como la mitomicina, antramicina y CC-1065. Normalmente la alquilación se lleva a cabo en el N<sup>7</sup> de las guaninas. En general son moléculas con grupos electrófilos reactivos como epóxidos o ciclopropanos que al complejarse al ADN forman enlaces covalentes.

**d) Moléculas que se insertan en el surco menor del ADN:** Las moléculas más representativas de este grupo son la Netropsina y la Distamicina A, también conocida simplemente como Distamicina.<sup>[14]</sup> Estos compuestos son productos de origen natural que muestran una notable actividad antitumoral y antiviral derivada de su capacidad para interactuar con notable afinidad con el ADN. Desde el punto de vista estructural ambos antibióticos consisten en unidades de N-metilpirrolcarboxamido conectadas a través de enlaces peptídicos. Además, poseen cadenas terminadas en grupos amidinio o guanidinio que parecen jugar un papel importante en su interacción con el ADN por atracción electrostática.

Durante los últimos años se han obtenido una gran cantidad de datos sobre las características estructurales y biofísicas de la interacción de los antibióticos polipirrólicos con el ADN. Estos datos confirman que estos compuestos se unen a la forma B del ADN en secuencias ricas en pares A/T. La estructura de rayos X del complejo entre la Distamicina y un ADN de doble cadena conteniendo la secuencia ds(CGCAAATTTGCG) indica que la molécula se inserta en el surco menor ocupando la zona central ds(AATT). La versatilidad de este tipo de estructuras basadas en polipirroles ha permitido por ejemplo la síntesis de híbridos con azúcares para estudiar de forma detallada la interacción de carbohidratos con el ADN demostrando el efecto de la naturaleza del azúcar en la unión selectiva al surco menor del ADN.<sup>[15]</sup>

En 1992 el grupo de Wemmer descubrió mediante estudios de RMN que en la secuencia ds(AATTT) es factible la formación de complejos en los que se insertan de forma antiparalela dos moléculas de Distamicina,<sup>[16]</sup> habiéndose obtenido

más recientemente una estructura de rayos X que confirma dicho modo de interacción.<sup>[17]</sup> La observación del modo de unión 2:1 fue un modelo para que el grupo de Dervan iniciara una investigación muy intensa en el área que le llevó a descubrir que uniendo de forma covalente dos moléculas derivadas de la Distamicina es posible obtener agentes, denominados poliamidas en horquilla, con una afinidad y especificidad mucho mayor que la Distamicina y sus análogos más simples.<sup>[18]</sup>

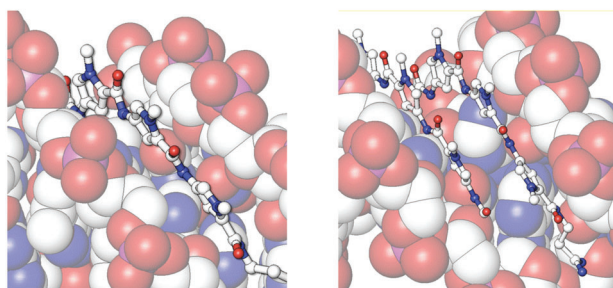
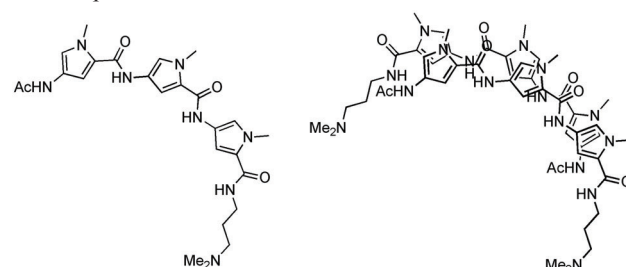


Figura 7. Izquierda: estructura de una poliamida derivada de la Distamicina, y su complejo de rayos-X con el ADN; derecha: la interacción de dos poliamidas da lugar a complejos 2:1 con el ADN. Este modo de unión constituyó la base para el diseño de las poliamidas en horquilla.

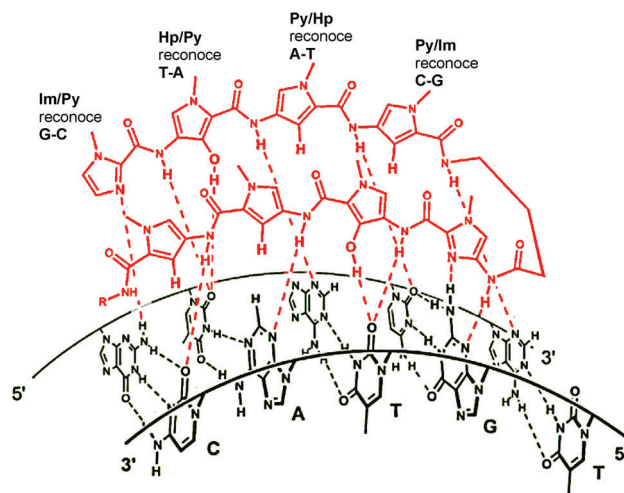


Figura 8. Arriba: Estructura tridimensional de las interacciones que se establecen en el reconocimiento del surco menor del ADN por parte de poliamidas en horquilla derivados de Distamicina (Figura modificada de la ref. 20). Abajo: representación esquemática las interacciones de puentes de hidrógeno responsables de la selectividad

Después de una gran cantidad de estudios en los últimos años, se ha llegado a identificar un código basado en la utilización de unidades de pirrol (Py), imidazol (Im) e hidroxipirrol (Hp) que permite el diseño racional de poliamidas que pueden ser dirigidas a cualquier tipo de secuencia de dsADN en el surco menor. Dicho código predice que los pares Im/Py reconocen pares de bases G-C, Py/Im reconoce C-G, Hp/Im

reconoce T-A e Im/Hp reconoce A-T; el par Py/Py es degenerado para A-T o T-A. Los compuestos así obtenidos son capaces de interactuar con secuencias seleccionadas con afinidades del orden de nanomolar e incluso subnanomolar. Estos trabajos de Dervan han abierto muchas expectativas incluso para su posible utilización en estudios *in vivo*.<sup>[19]</sup> La extraordinaria versatilidad de este tipo de poliamidas en horquilla hace que sean soportes ideales para el desarrollo de agentes fluorescentes que pueden permitir la identificación de secuencias selectivas del ADN.

### Híbridos poliamida-fluoróforos como sensores específicos de ADN de doble cadena (dsADN)

Las poliamidas en horquilla fueron utilizadas inicialmente para el marcaje *in vivo* de regiones repetitivas en los telómeros. Para el diseño de estos agentes de reconocimiento fluorescentes se utilizaron combinaciones adecuadas de heterociclos (pirrol / imidazol / hidroxipirrol) para dirigir selectivamente los agentes de reconocimiento a la secuencia repetitiva característica de los telómeros de ADN ds(TTAGG).<sup>[20]</sup> Como los sistemas poliheterocíclicos derivados de la Distamicina presentan una emisión de fluorescencia intrínseca muy débil, los investigadores modificaron las poliamidas en horquilla derivatizándolas con *Texas Red*, uno de los fluoróforos más comúnmente utilizados en microscopía de fluorescencia y citometría de flujo. El conjugado resultante de la poliamida en horquilla con el *Texas Red* es un agente con capacidad de reconocimiento selectivo de ADN a través de la poliamida y propiedades fluorescentes derivadas del *Texas Red*. Con este compuesto fue posible estudiar los telómeros en cromosomas de diferentes tipos de células por microscopía de fluorescencia.<sup>[21]</sup> Este tipo de moléculas, sin embargo, han de ser consideradas más como marcadores fluorescentes que como sensores, puesto que la señal fluorescente del *Texas Red* no se ve afectada por la unión al ADN. El primer ejemplo de un verdadero sensor basado en poliamidas en horquilla fue publicado por el grupo de Peter Dervan en el año 2003,<sup>[22]</sup> y consiste en una poliamida en horquilla a la cual se le une directamente un fluoróforo de *Tetrametil rodamina* (TMR), (Figura 9).

El diseño del conjugado horquilla-TMR es similar al de los marcadores de telómeros, con un módulo de reconocimiento

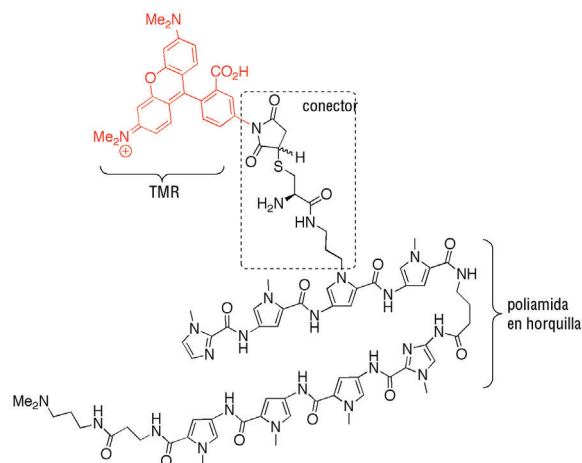


Figura 9. Estructura del conjugado de la poliamida en horquilla ImPyPy(TMR)Py- $\gamma$ -ImPyPyPy- $\beta$  mostrando el conector con la tetrametil rodamina (TMR).

consistente en una poliamida en horquilla (con combinaciones de heterociclos concretas para la unión a las secuencias deseadas) conjugado a un grupo fluorescente (TMR) a través de un conector muy corto.

El diseño del conector favorece que, en ausencia de ADN, se establezcan interacciones hidrofóbicas entre la TMR y la horquilla de poliamidas. Esas interacciones favorecen procesos de transferencia electrónica entre una unidad de N-metil pirrol y la TMR excitada, dando lugar a un proceso eficiente de desactivación no radiativa.<sup>[23]</sup> La unión específica de la horquilla a la secuencia objetivo en el surco menor del ADN provoca cambios conformacionales en el sensor, que dificultan esas interacciones y provocan la modulación de la emisión de fluorescencia, observándose un aumento de unas 10 veces en la intensidad de emisión de la TMR. Los autores comentan que al probar otros análogos con conectores más largos la fluorescencia de la TMR es más o menos independiente de la interacción con el ADN, debido probablemente a que la flexibilidad del conector dificulta la asociación de la TMR con la horquilla, aislándola electrónicamente.

Como un primer paso en la implementación de un sensor de este tipo para detectar variaciones específicas de secuencia en fragmentos de ADN genómico, los autores estudiaron sistemáticamente el aumento en la señal fluorescente provocado por la interacción del sensor con diferentes secuencias de ADN, encontrándose una buena selectividad de secuencia. El diseño modular de estos sensores híbridos TMR/poliamidas en horquilla permite predecir la selectividad de secuencia; esto unido a la facilidad de síntesis y la especificidad ha permitido su utilización para la validación de ensayos de *high-throughput* para la determinación exhaustiva de perfiles de reconocimiento de secuencias de dsADN.<sup>[24]</sup>

Posteriormente se desarrolló otro mecanismo para conseguir la modulación de la señal de emisión. Fetcher *et al.* han uti-

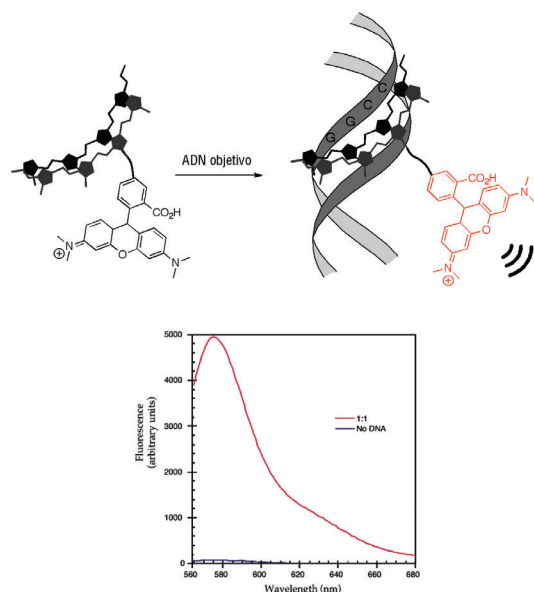


Figura 10. Arriba, Representación esquemática de la poliamida en horquilla modificada con Tetrametil rodamina (TMR) y el cambio de fluorescencia que se observa cuando se produce la unión al surco menor del ADN de doble cadena reconociendo la secuencia para la cual ha sido diseñada ds(GTACA). Abajo, espectro de fluorescencia en ausencia de ADN (línea azul), y en presencia de ADN (línea roja), mostrando el aumento en la señal fluorescente de la TMR (adaptado de la Ref. 22).



lizado conjugados entre horquillas y el agente intercalante *thiazole orange* (TO), que dan lugar a sistemas semejantes a los utilizados en los sensores de tipo "Light-up". En estos sensores el cambio fluorescente es debido a la inserción del TO entre pares de bases consecutivos del ADN. Esto sólo ocurre cuando el módulo de reconocimiento específico (la poliamida en horquilla) se encuentra unida a su secuencia diana.

Las estructura concreta del sensor consiste en una horquilla de tipo ImPyPyPy- $\gamma$ -ImPyPyPy- $\beta$ -PEG<sub>2</sub>-TO (ver Figura 11). El conector de polietilenglicol (PEG) le da al conjugado la suficiente flexibilidad para que la interacción selectiva en el surco menor de la poliamida con su secuencia objetivo permita la intercalación simultánea del TO entre dos pares de bases consecutivos situados adyacentes. Además de la horquilla indicada, los autores demostraron la generalidad de la estrategia diseñando otras dos horquillas de Py/Im dirigidas a secuencias de dsADN alternativas. A diferencia del modelo previo, en donde la fluorescencia se induce por un efecto de separación entre la poliamida y el fluoróforo que dificulta el proceso de desactivación, en este caso la fluorescencia aumenta como consecuencia de la interacción directa del fluoróforo con las bases del dsADN.[25]

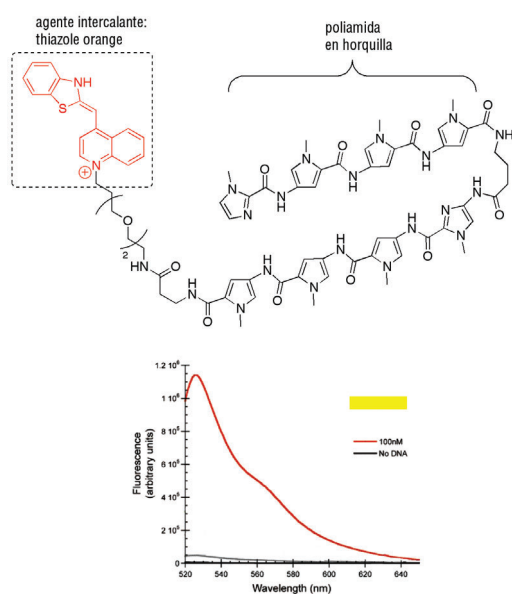


Figura 11. Arriba: Estructura del sensor ImPyPyPy- $\gamma$ -ImPyPyPy- $\beta$ -PEG<sub>2</sub>-TO mostrando el TO en rojo. El conector  $\beta$ -PEG<sub>2</sub> da flexibilidad al sistema y permite la interacción simultánea de ambos componentes del sensor, el de reconocimiento y el fluorescente; Abajo: Aumento de la fluorescencia como consecuencia de la intercalación del TO entre bases del ADN consecutivos (modificado de la ref. 25).

Este sensor es especialmente interesante puesto que las propiedades fluorescentes del TO pueden ser modificadas de forma relativamente sencilla para adaptar sus parámetros espectroscópicos a diferentes necesidades experimentales. Además, la fluorescencia de los conjugados en ausencia de ADN es despreciable, sin embargo, en presencia de 100 nM en ADN de doble cadena con la secuencia objetivo de la horquilla, se observa un aumento de más de 1000 veces en la emisión de fluorescencia del TO. Con el fin de comprobar la selectividad se incubaron diferentes horquillas diseñadas para interaccionar con secuencias alternativas de dsADN y con oligonucleótidos control con distintas mutaciones. Se observó en todos los casos una excelente selectividad, de manera que

sólo se producía un aumento significativo de la emisión de fluorescencia cuando cada horquilla se enfrentaba al oligonucleótido que contenía la secuencia para la cual había sido diseñado, sin dar ninguna respuesta ante otras secuencias alternativas. Los estudios de detección fluorescente se llevaron a cabo con concentraciones de dsADN de hasta 1 nM.[25]

## Compuestos con fluorescencia intrínseca

Recientemente el grupo de Dervan ha dado un paso más en el desarrollo de los agentes de reconocimiento basados en poliamidas. En un artículo publicado en 2007 dan cuenta de un nuevo tipo de poliamidas en horquilla modificadas que integran los elementos fluorescentes en su propia estructura de reconocimiento selectivo. Estas nuevas horquillas incorporan los fluoróforos de forma intrínseca, y no requieren de su conjugación a ningún fluoróforo para poder actuar como sensores fluorescentes.[26] Para el diseño de estas horquillas los autores recurrieron a varias combinaciones con bencimidazol, hidroximidazol e imidazopiridina, debido a su similitud estructural con las combinaciones de heterociclos presentes en las poliamidas en horquilla estándar, al tiempo que contienen sistemas aromáticos más extendidos que aportan las propiedades de emisión fluorescente.

Las horquillas así sintetizadas (de las cuales se muestra una en la Figura 12) mostraban un aumento significativo de la fluorescencia en presencia de diferentes secuencias de dsADN. Desafortunadamente, la modificación estructural en este tipo de horquillas con respecto a las estructuras estándar basadas en Py/Im/Hp es dramática y la cinética de la unión al dsADN se ve severamente comprometida, hasta el punto de que experimentalmente se ven obligados a alargar los tiempos de incubación con los ADN hasta 12 horas. De la misma forma, la modificación estructural perjudica la capacidad de reconocimiento. Estudios llevados a cabo con secuencias alternativas de dsADN muestran que la selectividad de secuencia no es tan elevada como en el caso de las horquillas clásicas y en algunos casos, estas horquillas modificadas no

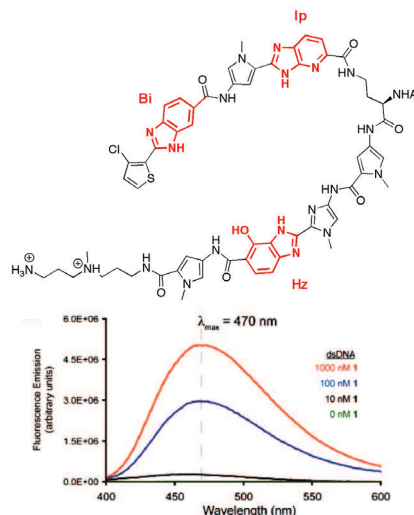


Figura 12. Arriba, estructura de una horquilla fluorescente con unidades de bencimidazol (Bi), imidazopiridina (Ip) e hidroximidazol (Hz). Abajo, espectros de emisión de fluorescencia de la horquilla con cantidades crecientes de ADN después de 12 h de incubación mostrando la dependencia de la fluorescencia de la concentración de ADN (modificada de la referencia 24).

son capaces de distinguir secuencias de ADN en donde hay una mutación. En conjunto la cinética lenta y la menor selectividad de secuencia constituyen una gran desventaja para la aplicación de estas horquillas modificadas como sensores, aunque suponen el primer ejemplo de aumento de fluorescencia debido a la interacción directa de un agente de reconocimiento específico con el ADN.

Además de los ejemplos indicados, existen una serie de compuestos conocidos por sus propiedades fluorogénicas; esto es, compuestos que aumentan su fluorescencia como resultado de la interacción con el dsADN. Compuestos como el DAPI (4',6-diamidino-2-fenilindol), furamidina, Hoechst 33342 o bromuro de etidio sirven como marcadores fluorescentes de dsADN, actuando tanto por mecanismos de inserción en el surco menor como intercalación. Desafortunadamente la selectividad de secuencia de este tipo de compuestos es normalmente baja o muy baja, por lo que su utilización práctica para la detección específica de secuencias no es posible.

### Otros Métodos

Tal y como se indicó en la introducción, el surco mayor del dsADN es más rico en grupos funcionales y permite una mejor discriminación entre secuencias que el surco menor. Sin embargo, a pesar de esa ventaja, hasta ahora no se han desarrollado muchos sensores fluorescentes que actúen reconociendo ese surco por la dificultad para la obtención de agentes sintéticos pequeños con ese modo de unión.

El método más habitual seguido para obtener sensores que actúen a través del dsADN consiste en la utilización de derivados peptídicos de factores de transcripción (proteínas que de forma natural reconocen secuencias específicas para el control de la expresión genética). Un ejemplo sencillo consiste en la modificación con un fluoróforo (7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-il, o NBD) del fragmento del factor de transcripción GCN4. Se obtiene así un péptido cuya fluorescencia se ve afectada por su interacción con el surco mayor del ADN.<sup>[27]</sup> El fluoróforo NBD es extraordinariamente sensible a los cambios de polaridad, hidratación y a la presencia de grupos funcionales próximos. La unión del péptido al surco mayor del ADN provoca un gran cambio conformacional y la modificación del entorno químico alrededor del NBD, lo cual resulta en un aumento de su señal fluorescente.

En un diseño similar a los híbridos de poliamidas en horquilla con TO, se describió la síntesis de un conjugado

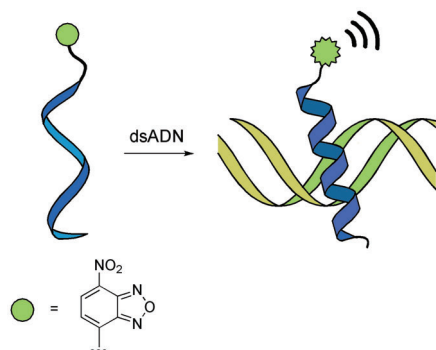


Figura 13. Sensor fluorescente que reconoce el surco mayor del dsADN. El grupo fluorescente NBD cambia su emisión de fluorescencia como consecuencia del cambio conformacional en la cadena peptídica que tiene lugar al unirse el péptido al dsADN.

entre el dominio de reconocimiento del factor de transcripción *Hin-recombinasa* con el agente intercalante *oxazole yellow*. En este caso los conjugados se sintetizaron por modificación de la estrategia normal de síntesis en fase sólida y acoplamiento del fluoróforo a una cadena lateral de Lys selectivamente desprotegida. Los estudios espectroscópicos demostraron que los conjugados presentan una capacidad de discriminación de secuencias similar a la del factor de transcripción natural y que eran útiles para la detección selectiva de las secuencias diana de la proteína (HIN<sup>1</sup>, HIN<sup>2</sup>, HIN<sup>3</sup> y HIN<sup>4</sup>), aún en presencia de ADN no específico.<sup>[28]</sup> Otro ejemplo similar se basa en la modificación del enzima de restricción *EcoRI* con nanopartículas fluorescentes. En este caso los investigadores estaban interesados en el marcaje selectivo de secuencias diana de la *EcoRI* en cadenas largas de dsADN.

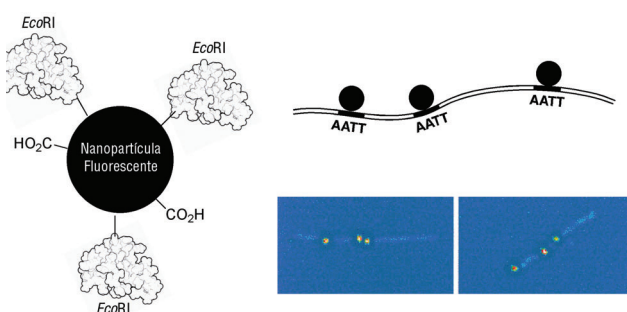


Figura 14. Izquierda: estructura de las nanopartículas modificadas con el enzima *EcoRI*. Derecha: esquema de una cadena de dsADN con nanopartículas modificadas unidas en los sitios reconocidos por el enzima y debajo, imagen de fluorescencia mostrando la unión específica de múltiples nanopartículas modificadas a cadenas de ADN en posiciones definidas por la secuencia de reconocimiento del enzima.

Probablemente la aproximación más exitosa basada en el uso de factores de transcripción consiste en la modificación de los dominios de reconocimiento de proteínas llamadas *dedos de zinc*. Los dominios de reconocimiento de estas proteínas se caracterizan por unidades de unos 30 amino ácidos cuya estructura con dos láminas  $\beta$  y una hélice  $\alpha$  ( $\beta\beta\alpha$ ) está estabilizada por la formación de complejos entre iones de  $Zn^{+2}$  con cadenas laterales de residuos de His y Cys. Cada una de estas unidades  $\beta\beta\alpha$  reconoce una secuencia de unas 3 ó 4 pares de bases, según la naturaleza de los amino ácidos en la hélice  $\alpha$  de reconocimiento.<sup>[29]</sup>

La aplicación de técnicas combinatorias ha permitido obtener mutantes de estos dominios de unión para reconocer una gran variedad de secuencias de dsADN cortas, que al encadenarse entre sí permiten dirigir los oligómeros resultantes a secuencias específicas más largas. La conjugación de un oligómero con GFP permite el marcaje altamente selectivo de la secuencia diana de un dedo de zinc, pero para conseguir un sensor es necesario modificar este sistema sencillo para que se produzca un cambio selectivo en la señal de fluorescente como consecuencia del reconocimiento específico de secuencias de dsADN.

Una de las aproximaciones más originales y efectivas para la obtención de sensores fluorescentes basados en el reconocimiento de dedos de zinc consiste en la aplicación del ensamblaje de fragmentos proteicos dependiente del reconocimiento del dsADN. En esta aproximación se utilizan dos péptidos, cada uno de los cuales contiene un oligómero de

dedos de zinc para dirigir el reconocimiento, y un fragmento de una proteína GFP. Cuando los dos péptidos se unen a secuencias de dsADN consecutivas (determinadas por los dedos de zinc), los fragmentos complementarios de la GFP se unen, formando una estructura nativa fluorescente. Esta técnica es altamente selectiva, puesto que la GFP fluorescente sólo se ensambla como consecuencia del reconocimiento selectivo del dsADN.<sup>[30]</sup>

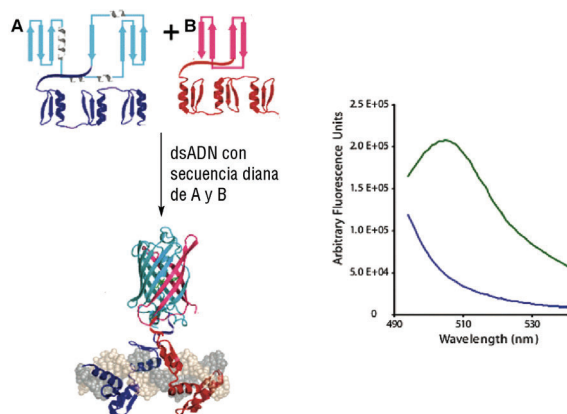


Figura 15. Izquierda: estrategia de ensamblaje de fragmentos de GFP como consecuencia del reconocimiento de secuencias vecinas de dsADN. Derecha: espectros de fluorescencia de la mezcla de los péptidos complementarios A y B en ausencia (azul) y en presencia (verde) de la secuencia diana compuesta por los sitios de unión de A y B.

Una estrategia alternativa para la detección de secuencias específicas de dsADN consiste en el uso de enzimas de restricción y nanoporos sintéticos. En esta estrategia el dsADN (polianiónico) se hace difundir por efecto del campo eléctrico aplicado en una disolución con un electrolito atravesando la membrana que contiene los poros. La permeabilidad de la membrana es diferente cuando el ADN está unido a un enzima de restricción *EcoRI*, debido a que el complejo es mucho más grande, y es muy difícil que atravesase el poro sintético, por lo que el voltaje necesario para que el ADN atraviese la membrana también es distinto en cada caso; en el caso de que el dsADN tenga alguna mutación en la secuencia diana del enzima de restricción (un SNP), el enzima no se une a ese ADN y no se produce esa variación en el voltaje.<sup>[31]</sup>

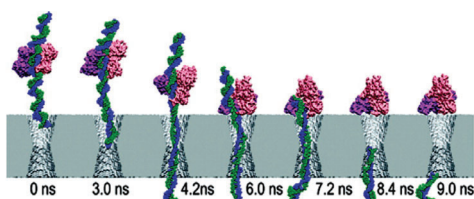


Figura 16. Simulación del complejo de una cadena de dsADN con el enzima de restricción *EcoRI* atravesando un nanoporo en una membrana, mostrando la disociación como consecuencia del campo eléctrico que arrastra la cadena de ADN a través del poro (figura tomada de la ref. 31)

## Conclusiones

El campo de la detección específica de secuencias de ADN está dominado por los métodos basados en la hibridación de cadenas sencillas de ADN con secuencias complementarias, pero se están dando los primeros pasos para el desarrollo de

técnicas que permitan estudiar directamente secuencias de ADN en forma de doble cadena. La mayor parte de las técnicas desarrolladas hasta el momento se basan en la utilización de agentes de tipo poliamida en horquillas modificados convenientemente, pero sin duda queda mucho camino por recorrer hasta que estos sistemas sintéticos pequeños puedan dar lugar a métodos generales, versátiles y prácticos con posible aplicación biomédica. Los sistemas basados en proteínas, aunque presentan normalmente mejores especificidades, no están exentos de problemas técnicos asociados al uso de proteínas; además, todavía es imposible seleccionar proteínas que permitan dirigir sensores a cualquier tipo de secuencia deseada. El impulso que está recibiendo este campo debería permitir en un futuro próximo ver el desarrollo comercial de sensores de dsADN.

## Bibliografía

- [1] a) S. K. Cohn, L. T. Weaver, *Q. J. Med.* **2006**, *99*, 497–503; b) J. Meccas, G. Franklin, W. A. Kuziel, R. R. Brubaker, S. Falkow, D.E. Mosier, *Nature* **2004**, *427*, 606.
- [2] a) J. G. Hacia, *Nature Genetics Suppl.* **1999**, *21*, 42–47; b) T. Ihara, Y. Chikaura, S. Tanaka, A. Jyo, *Chem. Commun.* **2002**, 2152–2153; c) A. G. Frutos, S. Pal, M. Quesada, J. Lahiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2396–2397.
- [3] a) J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*; 2nd ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999; b) Y. Yan, G. Marriott, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 635–640; c) D. M. Jameson, J. C. Croney, P. D. Moens, *Methods Enzymol.* **2003**, *360*, 1–43; d) F. Pinaud, X. Michalet, L. A. Bentolilla, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Iyer, S. Weiss, *Biomaterials* **2006**, *27*, 1679–1687; e) J. Lippincott-Schwartz, G. H. Patterson, *Science* **2003**, *300*, 87–91.
- [4] a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999 b) B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002; c) W. T. Mason, *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity – A practical guide to technology for quantitative real-time analysis*; Academic Press, San Diego, 1999.
- [5] a) P. E. Nielsen, *Curr. Med. Chem.* **2001**, *8*, 545–550; b) J. M. Levsky, R. H. Singer, *J. Cell Sci.* **2003**, *116*, 2833–2838; c) L. Bissonnette, M. G. Bergeron, *Expert. Rev. Mol. Diagn.* **2006**, *6*, 433–450; d) K. K. Jain, *Expert. Rev. Mol. Diagn.* **2003**, *3*, 153–161; e) R. Zhao, *Clin. Lab. Sci.* **2005**, *18*, 254–262.
- [6] a) S. Tyagi, D. P. Bratu, F. R. Kramer, *Nat. Biotechnol.* **1998**, *16*, 49–53; b) S. Tyagi, F. R. Kramer, *Nat. Biotechnol.* **1996**, *14*, 303–308.
- [7] N. Svanvik, G. Westman, D. Wang, M. Kubista, *Anal. Biochem.* **2000**, *281*, 26–35.
- [8] I. Ghosh, C. I. Stains, D. J. Segal, *Mol. Biosyst.* **2006**, *2*, 551–560.
- [9] V. A. Bloomfield, D. M. Crothers, I. Tinoco, *Nucleic Acids: structures, properties and functions*, University Science Books, Sausalito, 2000.
- [10] R. Lavery, C. Zardecki, J. Westbrook, *Oxford Handbook of Nucleic Acid Structure*. S. Neidle, Ed. Oxford Science Pub. Oxford, 1999.
- [11] a) Y. Choo, A. Klug, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1997**, *7*, 117–125; b) N. M. Luscombe, S. E. Austin, H. M. Bereman, J. M. Thornton, *Genome Biology* **2000**, *1*, 1–10.

- [12] D. Bosch, M. Campillo, L. Pardo, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 682–691; b) C. Crane-Robinson, A. I. Dragan, P. L. Privalov, *Trends Biochem. Sci.* **2006**, *31*, 548–552.
- [13] a) D. E. Wemmer, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2000**, *29*, 439–461; b) J. B. Chaires, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1998**, *8*, 314–320; c) A. Lorente, M. J. Fernández, *An. Quím.* **2008**, *104*, 280–289; d) S. Neidle, *Biopolymers* **1997**, *44*, 105–121; e) S. Neidle, *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 291–309.
- [14] a) B. S. P. Reddy, S. M. Sondhi, J. W. Lown, *Pharmacol. Ther.* **1999**, *84*, 1–111; b) P. B. Dervan, R. W. Bürl, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 688–693.
- [15] a) J. N. Martin, E. N. Muñoz, C. Schwergold, F. Souard, J. L. Asensio, J. Jiménez-Barbero, J. Cañada, C. Vicent, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9518–9533; b) F. Souard, E. Muñoz, P. Peñalver, C. Badía, R. del Villar-Guerra, J. L. Asensio, J. Jiménez-Barbero, C. Vicent, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2435–2442.
- [16] P. Fagan, D. E. Wemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1080–1081.
- [17] S. N. Mitra, M. C. Wahl, M. Sundaralingam, *Acta Cryst.* **1999**, *55*, 602–609.
- [18] M. Mrksich, M. E. Parks, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7983–7988.
- [19] L. A. Dickinson, R. J. Gulizia, J. W. Tranger, P. B. Dervan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 12890–12895.
- [20] P. B. Dervan, B. S. Edelson, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2003**, *13*, 284–299.
- [21] K. Maeshima, S. Janssen, U. K. Laemmli, *EMBO J.* **2001**, *20*, 3218–3228.
- [22] V. C. Rucker, S. Foister, C. Melander, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1195–1202.
- [23] V. C. Rucker, A. R. Dunn, S. Sharma, P. B. Dervan, H. B. Gray, *H. B. J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7490–7494.
- [24] C. L. Warren, N. C. S. Kratochvil, K. E. Hauschild, S. Foister, M. L. Brezinski, P. B. Dervan, G. N. Phillips, A. Z. Ansari, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 867–872.
- [25] E. J. Fechter, B. Olenyuk, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16685–16691.
- [26] D. M. Chenoweth, A. Viger, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2216–2217.
- [27] M. Zhang, B. Wu, H. Zhao, J. W. Taylor, *J. Pept. Sci.* **2002**, *8*, 125–136.
- [28] M. Thompson, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 507–513.
- [29] S. A. Wolfe, L. Nekludova, C. O. Pabo, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2009**, *29*, 183–212.
- [30] C. I. Stains, J. R. Porter, A. T. Ooi, D. J. Seal, I. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10782–10783.
- [31] Q. Zhao, G. Sigalov, V. Dimitrov, B. Dorvel, U. Mirsaidov, S. Sligar, A. Aksimentiev, G. Timp, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1680–1685.



**IONER**  
ION Explorer by Ramem

**Electrómetros de ultrabaja corriente (1-10,000fA)**



**EL-5010:** Electrómetro de uso general.



**EL-5020:** Electrómetro compacto, alimentado por batería y comunicado por protocolo inalámbrico Zig-Bee para medidas de corrientes ultra-bajas sobre altas tensiones. Bias interno  $\pm 24V$

**Fuente de Electrospray ES-3020**



Generación de nanopartículas e iones moleculares a partir de dispersiones y soluciones.

Depósitos de nanopartículas

Fuente de biomoléculas (proteínas, ADN) para espectrómetros de masas

Estudios fundamentales de electro-fluidodinámica

**Fuentes de alta tensión AC/DC**



**HV-7010**  
•Fuente DC de  $\pm 10KV$   
•Rizado: 0.001% pp  
•Programable  
•Salida USB/RS485/Zig-bee



**HV-7030**  
•Fuente AC  
•Salida senoidal pura  
•Rango de frecuencia: 10kHz-1MHz  
•Amplitud 300Vpp  
•Salida DC auxiliar DC hasta 50V

Ramem, SA C/ Sambara 33 28027 Madrid Tel: 91 404 45 75 Fax: 91 403 45 96 Email: ioner@ioner.eu Web: www.ioner.eu

## Nuevos horizontes en aminocatálisis asimétrica

José Alemán,<sup>a</sup> Silvia Cabrera<sup>b</sup>

**Resumen:** En este artículo se expone brevemente el desarrollo de la aminocatálisis asimétrica empleando aminas secundarias: desde las primeras reacciones aldólicas enantioselectivas, las brillantes activaciones tipo ión iminio, hasta las últimas reacciones tipo tandem y en cascada. Todos estos trabajos pioneros han establecido en esta nueva área un campo de investigación dentro de la catálisis, permitiendo el desarrollo de herramientas sintéticas potentes que ya están siendo aplicadas en la síntesis de distintos fármacos o productos bioactivos, como por ejemplo el Tamiflu®.

**Palabras clave:** Organocatálisis, prolina, aldehídos, cetonas, aminas secundarias.

**Abstract:** In this work, we exposed a brief report about the development of the asymmetric aminocatalysis by using secondary-amines such as the initial enantioselective aldol reactions, the iminium activation, or the last organocatalytic tandem and cascade reactions. These pioneer works have opened a new research area in asymmetric catalysis in which is possible to developed new synthetic tools. The asymmetric aminocatalysis is currently being applied to the synthesis of drugs or bioactive compounds (e.g. Tamiflu®).

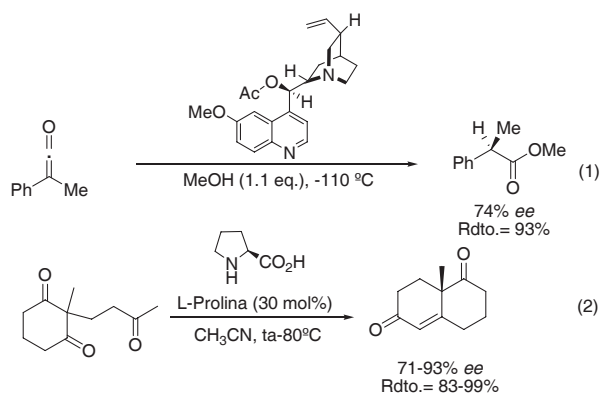
**Keywords:** organocatalysis, proline, aldehydes, ketones, secondary amines.

## Introducción

En el año 2000 David W. C. MacMillan definió la organocatálisis como la utilización de moléculas orgánicas de bajo peso molecular como catalizadores en reacciones orgánicas.<sup>[1]</sup> Sin embargo, a lo largo del siglo XX, sin aún conocer el recientemente término acuñado, fueron publicadas un gran número de reacciones organocatalíticas. Así en 1912, Bredig y Fiske describieron la adición de HCN a aldehídos en presencia de alcaloides que constituyó la primera reacción organocatalítica asimétrica, aunque con unos resultados en términos de enantioselectividad muy pobres.<sup>[2]</sup> El trabajo de Pracejus en 1960,<sup>[3]</sup> que utilizó alcaloides para la adición de metanol a cetonas con un 76% de exceso enantiomérico, marcó un hito dentro del campo de la catálisis asimétrica (Ec. 1, Esquema 1). Posteriormente en 1971, dos empresas farmacéuticas (Hoffmann-La Roche y Schering-AG) describieron independientemente una reacción aldólica intramolecular empleando cantidades catalíticas de prolina para obtener una importante cetona intermedia en la síntesis de esteroides, siendo la primera reacción de aminocatálisis asimétrica conocida como la reacción de Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert<sup>[4]</sup> (Ec. 2, Esquema 1).

En las dos siguientes décadas (1980–2000) se desarrollaron distintas reacciones organocatalíticas que han servido de semilla germinadora en el siglo actual para el desarrollo de la organocatálisis. Entre todas estas reacciones, los ejemplos más relevantes dentro de la organocatálisis se describen a continuación. En la década de los 80, se desarrollaron la adición de HCN a aldehídos mediada por péptidos,<sup>[5]</sup> así como la

epoxidación de enonas catalizadas por poliamino-ácidos por Colonna.<sup>[6]</sup> Posteriormente, O'Donnell,<sup>[7]</sup> Lygol<sup>[8]</sup> y Corey<sup>[9]</sup> contribuyeron notablemente al desarrollo en la utilización de sales de amonio cuaternarias quirales para llevar a cabo la alquilación enantioselectiva de gliciliminas y metilenos activados. Más tarde, Jacobsen<sup>[10]</sup> y Takemoto<sup>[11]</sup> describieron la utilización de tioureas quirales como grupos activadores por medio de enlaces de hidrógeno, para realizar la adición de cianuro a *N*-alquiliminas y de malonatos a nitroalquenos respectivamente. Todas estas reacciones tienen como común denominador la utilización de moléculas orgánicas como catalizadores para llevar a cabo distintas transformaciones sintéticas en ausencia de metal.



Esquema 1. Primeros ejemplos de reacciones organocatalíticas.

Hoy en día la organocatálisis asimétrica<sup>[12]</sup> está reconocida como un área independiente dentro de la catálisis asimétrica que complementa a la catálisis organometálica y a la catálisis enzimática en la síntesis de moléculas orgánicas quirales. La organocatálisis presenta una serie de ventajas frente a las otras dos aproximaciones que ha influido en el rápido crecimiento y aceptación de la misma. En general, los organocatalizadores no son tóxicos, un gran número de ellos son comerciales (Aldrich tiene más de 200 organocatalizadores comerciales),<sup>[13]</sup> y además, son baratos o fácilmente sintetizables. También son estables al aire y a la humedad por lo que las reacciones no requieren condiciones inertes ni disolventes secos. La manipulación de las reacciones es muy sencilla y no necesita equipamientos costosos ni sofisticados, ni la utilización de una cámara seca o línea de vacío. Normalmente,



J. Alemán



S. Cabrera

<sup>a</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>b</sup> Instituto de Química Médica, CSIC.

Juan de la Cierva, 3 - 28006 Madrid

C-e: [jose.aleman@uam.es](mailto:jose.aleman@uam.es); [silviacabrera@iqm.csic.es](mailto:silviacabrera@iqm.csic.es)

Recibido: 24/04/2009. Aceptado: 15/06/2009.

las reacciones se llevan a cabo en concentraciones elevadas o sin disolvente, minimizando el gasto de disolvente y la formación de residuos adicionales. Todos estos aspectos característicos de la organocatálisis hacen que este tipo de química sea muy atractivo, tanto desde el punto de vista investigador como a nivel formativo.

### Modos de Actuación

Los organocatalizadores tienen dos funciones. Por un lado, se encargan de activar bien el nucleófilo o el electrófilo de la reacción (o ambos, denominados organocatalizadores bifuncionales) y por otro lado son los responsables de inducir la enantioselectividad del proceso. En la Figura 1 se representa de forma general y simplificada el proceso de inducción de un organocatalizador. A partir de un centro proquiral (normalmente un centro con hibridación  $Csp^2$ ), el organocatalizador actúa de pantalla bloqueando una de las caras proquirales del sustrato, de tal forma que la reacción con el electrófilo o nucleófilo correspondiente sólo es posible por la cara más accesible, dando lugar al producto enantioméricamente enriquecido.

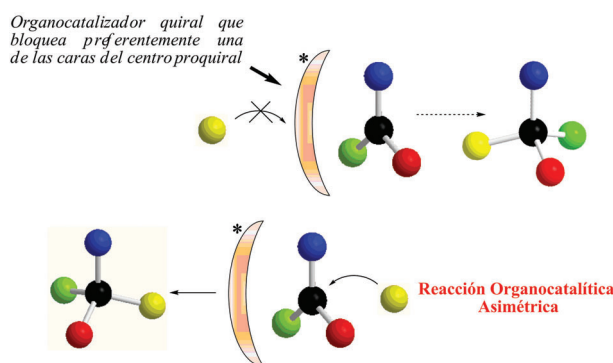


Figura 1. Representación general y simplificada de una reacción organocatalítica.

El organocatalizador puede activar el sustrato uniéndose de forma covalente a éste o bien mediante una unión no covalente. En la Figura 2 se recogen los tipos de organocatalizadores más empleados clasificados según su modo de activación.<sup>[12a]</sup> Dentro de la unión covalente hay dos grandes familias: las aminas primarias y secundarias, cuya catálisis también es conocida como aminocatálisis, y los carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs). Por otro lado, la activación de los sustratos por unión no covalente puede ser debida a la formación de enlaces de hidrógeno –empleando derivados de tioureas y de ácidos fosfóricos– o bien por interacciones iónicas como son las bases quirales (p. ej.: derivados de quinina) o los catalizadores de transferencia de fase (p. ej.: el catalizador de Corey).

Dado que anteriormente en esta revista ha sido publicado una revisión de organocatálisis sobre activaciones no covalentes a través de enlaces de hidrógeno,<sup>[14]</sup> en este artículo se abordará una revisión general de los principales tipos y ejemplos de la aminocatálisis. Dentro de este tipo de catálisis, el estudio de la funcionalización de cetonas empleando aminas primarias está mucho menos desarrollado.<sup>[12h-i]</sup> Por ello en este artículo nos centraremos en las reacciones organocatalíticas catalizadas por aminas secundarias.

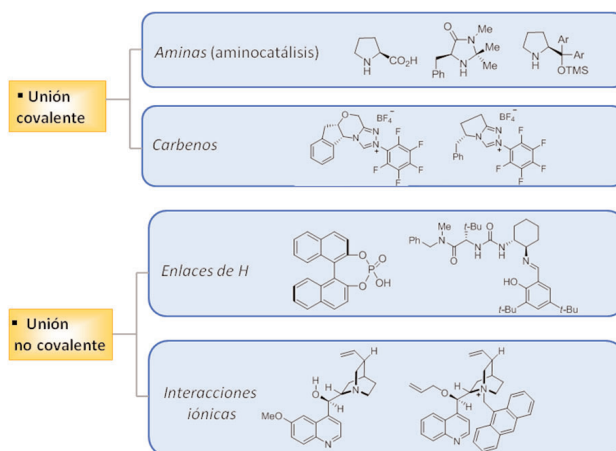
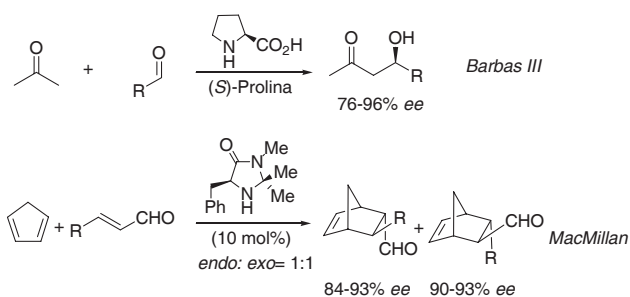


Figura 2. Principales tipos de organocatalizadores utilizados en la actualidad.

### Aminocatálisis

En el año 1997 Barbas III comenzó unos estudios comparativos entre la catálisis con prolina y anticuerpos de aldolasas, que le sirvieron de base y de inspiración para la utilización exclusiva de la prolina como catalizador en reacciones aldólicas<sup>[15]</sup> (Esquema 2). Independientemente y al mismo tiempo, MacMillan logró una reacción enantioselectiva de Diels-Alder empleando cantidades catalíticas de aminas secundarias, a través de un mecanismo de tipo iminio<sup>[1a]</sup> (Esquema 2). A partir de estos dos ejemplos, un gran número de grupos de investigación comenzaron a interesarse en la organocatálisis y empezó una carrera apoteósica para demostrar el potencial de esta área mediante la utilización de cantidades catalíticas de aminas (aminocatálisis).

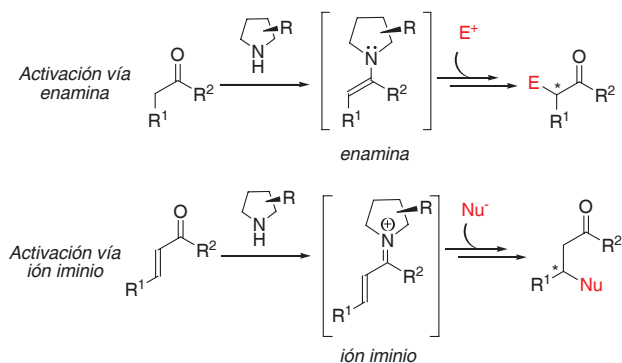


Esquema 2. Reacción aldólica y de Diels-Alder desarrolladas por Barbas III y MacMillan, respectivamente.

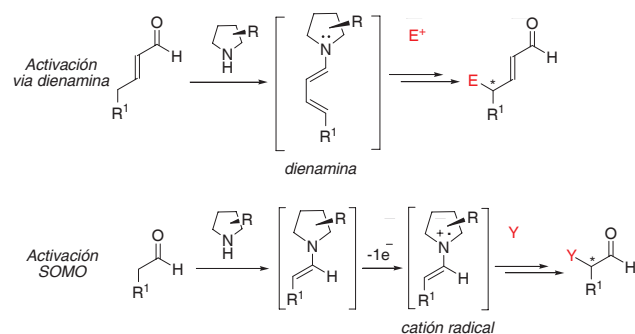
Dentro de la aminocatálisis existen cuatro tipos de activación. La primera consiste en la  $\alpha$ -funcionalización de un aldehído a través de una activación vía enamina,<sup>[16]</sup> donde esta última reacciona con un electrófilo de naturaleza variable (Esquema 3). De forma complementaria al anterior está la activación vía ión iminio, donde un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado reacciona con un nucleófilo, funcionalizando así la posición  $\beta$  del grupo carbonilo<sup>[17]</sup> (Esquema 3). En ambos casos, la aproximación del reactivo (electrófilo o nucleófilo, respectivamente) tiene lugar por la cara menos impedida del intermedio enamina o del intermedio ión iminio.

En el año 2006, Jørgensen y col. desarrollaron la funcionalización en posición  $\gamma$  a aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados con electrófilos mediante la utilización de una activación vía dienamina (Esquema 4).<sup>[18]</sup> Además, en estos dos últimos años, se

ha desarrollado un nuevo tipo de activación, basada en la utilización de radicales, denominada activación vía SOMO (orbital molecular ocupado con un único electrón) donde se forma un catión radical intermedio, pudiendo introducir grupos de distinta naturaleza en posición  $\alpha$  a un grupo carbonilo (Esquema 4).<sup>[19]</sup>



Esquema 3. Activación vía enamina e ión iminio.



Esquema 4. Activación vía dienamina y SOMO.

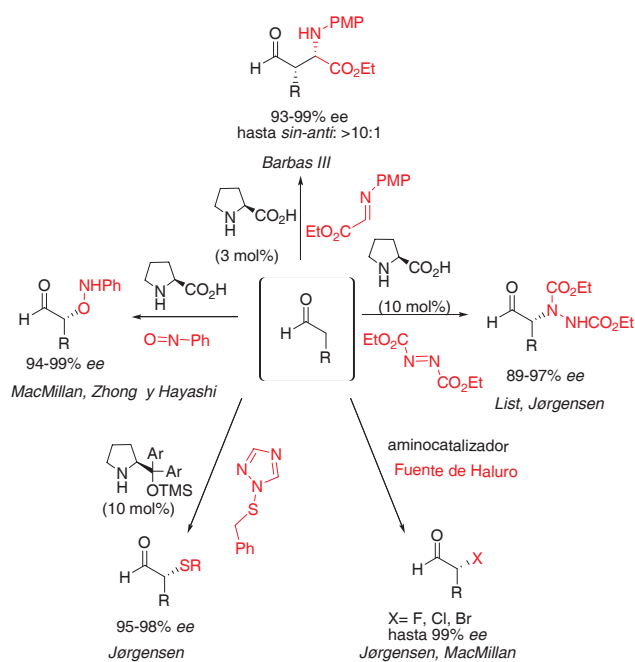
A continuación se van a destacar los principales trabajos en la activación de grupos carbonilos vía enamina, ión iminio, dienamina, SOMO y finalmente reacciones de una mayor complejidad donde se utilizan las distintas activaciones combinadas, dando lugar a productos de una complejidad estructural mucho mayor.

### Activación Vía Enamina

Como se comentó anteriormente, la primera activación de aldehídos vía enamina fue la reacción aldólica (Esquema 2).<sup>[15]</sup> Posteriormente, se desarrollaron las condensaciones análogas con iminas (reacción de Mannich) obteniéndose excelentes resultados, entre las que destaca la adición de aldehídos a iminas derivadas del glicoxalato de etilo (Esquema 5).<sup>[20]</sup>

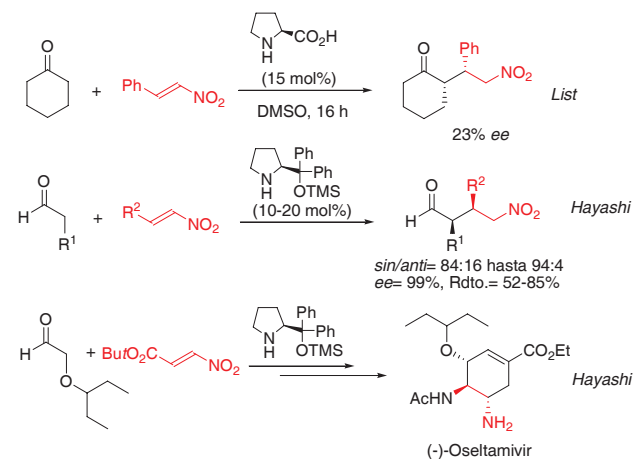
Una vez iniciada la formación catalítica enantioselectiva de los enlaces C-C, apareció la primera hetero-funcionalización asimétrica (C-N) en aminocatálisis. Ésta fue desarrollada independientemente por los grupos de Jørgensen y List,<sup>[21]</sup> mediante la reacción de aldehídos con azodicarboxilato de dietilo (DEAD), obteniéndose altas enantioselectividades (Esquema 5). A continuación, se llevaron a cabo distintos trabajos donde se mostraron variadas heterofuncionalizaciones de aldehídos como son las halogenaciones,<sup>[22]</sup> la sulfenilación,<sup>[23]</sup> y más recientemente, la hidroxilación con nitrosobenceno utilizando prolina como catalizador (Esquema 5).<sup>[24]</sup>

También se han desarrollado un gran número de ejemplos de adición de aldehídos/cetonas a distintos aceptores de Michael a través de una activación vía enamina.<sup>[17a]</sup> Destaca



Esquema 5. Ejemplos de  $\alpha$ -funcionalización de aldehídos.

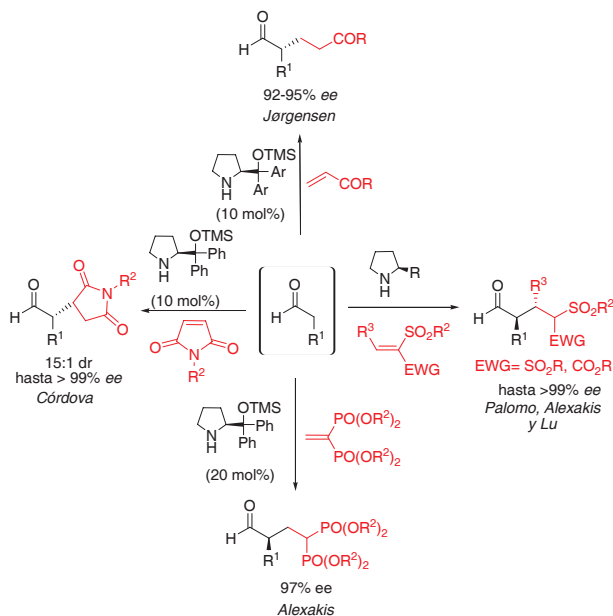
el trabajo pionero desarrollado por List de la adición de cetonas a nitroalquenos,<sup>[25]</sup> que aunque con bajos excesos enantioméricos (23% ee), iniciaron el camino para la exploración de este tipo de reacciones (Esquema 6). Además, la adición de aldehídos a nitroalquenos ha sido ampliamente explorada por muchos investigadores como reacción modelo en la búsqueda de nuevos catalizadores, ya que el nitroalqueno derivado es un aceptor de Michael muy reactivo. Así, Hayashi realizó una espectacular mejora en este tipo de reacciones, utilizando derivados de arilsililprolinol éteres como catalizadores y aldehídos como donadores (Esquema 6).<sup>[26]</sup> En el año 2009, el mismo autor utilizó esta reacción organocatalítica para la síntesis enantioselectiva del antiviral Tamiflu® a través de varias reacciones tipo "one pot" (Esquema 6).<sup>[27]</sup>



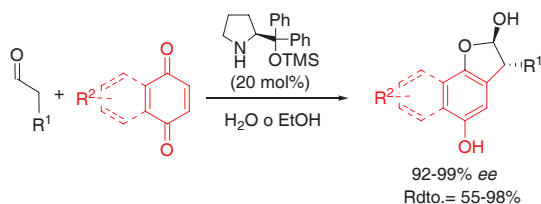
Esquema 6. Ejemplos de adición a nitroalquenos vía enamina.

A lo largo de los siguientes años se desarrollaron reacciones de adición 1,4 de aldehídos a compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados, como son la adición a vinilcetonas<sup>[28]</sup> maleimidias,<sup>[29]</sup> fosfonatos<sup>[30]</sup> y sulfonas<sup>[31]</sup> doblemente-activados (Esquema 7), todas ellas con buenos rendimientos químicos y excesos enantioméricos.

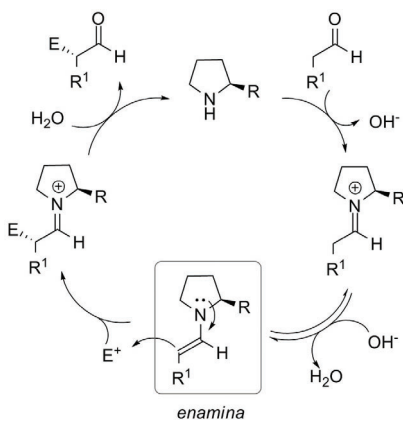
Una reacción que abriría camino a otros investigadores en el área de la amino-catálisis fue la formación enantioselectiva de enlaces Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>3</sup> en posición α a un aldehído, desarrollada por primera vez por el grupo de Jørgensen (Esquema 8).<sup>[32]</sup> En esta reacción tiene lugar una adición 1,4 de un aldehído a una quinona catalizada por un α,α-difenilprolinol derivado y posterior aromatización, logrando la α-arilación enantioselectiva de un aldehído (*ee* hasta el 99%).



Esquema 7. Distintas reacciones de adición 1,4 vía enamina.



Esquema 8. α-Arilación enantioselectiva de aldehídos.



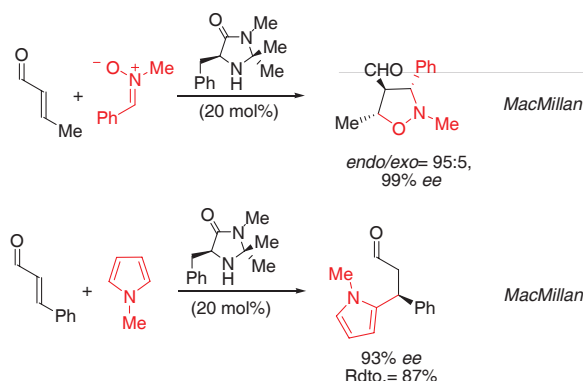
Esquema 9. Mecanismo para la activación vía enamina.

El mecanismo más aceptado para la α activación de compuestos carbonílicos se ilustra en el Esquema 9 con un aminocatalizador de tipo prolina y un aldehído.<sup>[16]</sup> Primeramente, la condensación del organocatalizador con el aldehído forma un ión iminio. Éste último se equilibra con la enamina que es el intermedio que reacciona con el electrófilo por la

cara menos impedida. Posteriormente se produce la hidrólisis del ión iminio intermedio y la recuperación del organocatalizador.

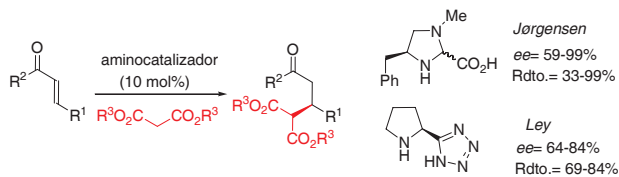
### Activación Vía Ión Iminio

MacMillan desarrolló en el año 2000 una nueva estrategia, inspirada en la activación con ácidos de Lewis, para la β-funcionalización de aldehídos α,β-insaturados, comúnmente conocida como activación vía ión iminio. La primera reacción descrita fue la reacción asimétrica de Diels-Alder<sup>[1a]</sup> (Esquema 2) con selectividad *endo/exo* en todos los casos cercana al 1:1 aunque los excesos enantioméricos de ambos aductos fueron elevados (hasta 93% *ee*). Posteriormente, el mismo autor desarrolló las reacciones 1,3-dipolar<sup>[33]</sup> y Friedel-Crafts<sup>[34]</sup> organocatalíticas (Esquema 10). Ambas reacciones transcurren con muy buenos resultados tanto en términos de enantioselectividad (93–99% *ee*) como en rendimiento, demostrando la alta eficacia de la activación ión iminio.



Esquema 10. Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar y Friedel-Crafts enantioselectivas.

Jørgensen y Ley llevaron a cabo la adición de Michael de malonatos a enonas acíclicas utilizando un catalizador derivado de la fenilalanina y un imidazol derivado de la prolina, respectivamente (Esquema 11).<sup>[35]</sup> Posteriormente, el grupo de Jørgensen también realizó la adición de malonatos a aldehídos α,β-insaturados empleando en este caso como catalizador un derivado de diarilsililprolinoléter, obteniendo rendimientos y enantioselectividades elevados.<sup>[36]</sup>

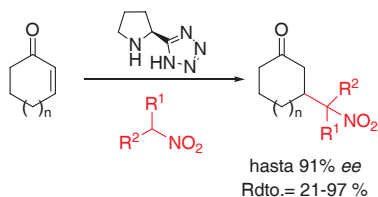


Esquema 11. Adición de malonatos a enonas acíclicas y cíclicas.

Una de las reacciones más exploradas por distintos investigadores es la adición de nitroalcanos tanto a enonas acíclicas como a cíclicas, así como a aldehídos α,β-insaturados. Como ejemplo en el Esquema 12 se muestra la metodología desarrollada por Ley y col.,<sup>[37]</sup> empleando el tetrazol derivado de la prolina como catalizador para la adición de nitroalcanos a ciclohexenonas.

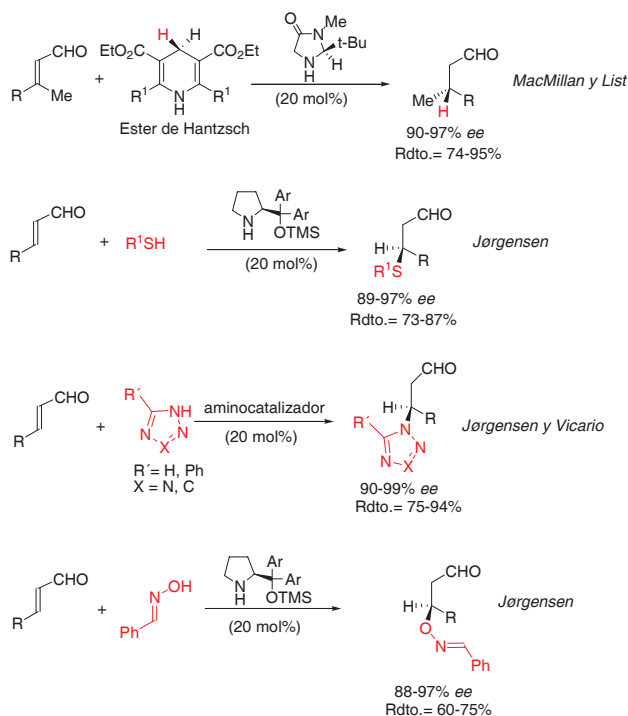
Una vez desarrollada la metodología de la formación enantioselectiva de enlaces C-C, distintos grupos de investigación





Esquema 12. Reacciones de adición de nitroalcanos a enonas cíclicas.

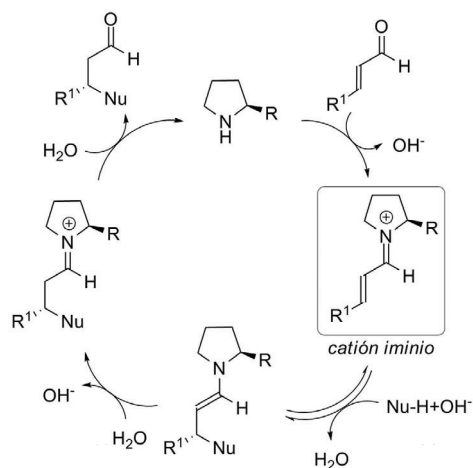
estudiaron la introducción de nucleófilos de H, S, N y O (Esquema 13). Así, la reducción enantioselectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados- $\beta,\beta$ -disustituidos fue desarrollada independientemente por MacMillan y List.<sup>[38]</sup> Para ello se emplearon los esteres de Hantzsch inspirados en el cofactor orgánico de reducción NADH. La introducción de nucleófilos de azufre fue llevada a cabo por Jørgensen dando lugar a  $\beta$ -tioaldehídos.<sup>[39]</sup> Por otro lado, la formación enantioselectiva de enlaces C-N fue llevada a cabo independientemente por los grupos de MacMillan y Córdova<sup>[40]</sup> mediante la utilización de trialquilsiloxicarbamatos (p. ej.: Boc-NH-OTBS), mientras que Jørgensen y Vicario utilizaron heterociclos nitrogenados para la formación de este tipo de enlace.<sup>[41]</sup> Sin embargo, la adición oxa-Michael a este tipo de sistemas ha sido más complicada y no fue hasta el año 2007 cuando Jørgensen llevó a cabo la versión enantioselectiva de esta adición empleando oximas como fuente de oxígeno.<sup>[42]</sup>



Esquema 13. Distintas heterofuncionalizaciones en posición  $\beta$  a un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

El mecanismo más aceptado para la activación vía ión iminio está ilustrado con un aminocatalizador de tipo prolina en el Esquema 14.<sup>[17]</sup> Consiste en la condensación del organocatalizador con un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado, dando lugar al catión iminio correspondiente. Éste es atacado únicamente por una de las caras del ión iminio, la cara menos impedida, formándose una enamina que captura una molécula de agua (u otro electrófilo, dando lugar a las reacciones tipo tándem, véase más adelante) dando lugar al compuesto final

enantioméricamente enriquecido tras la hidrólisis del iminio intermedio. En muchas ocasiones, en este tipo de catálisis se añaden aditivos en cantidad subestequiométrica, como son ácidos débiles, como el ácido benzoico o el acético, los cuales son utilizados para promover la condensación entre el aldehído y la amina secundaria, favoreciendo así el ciclo catalítico.

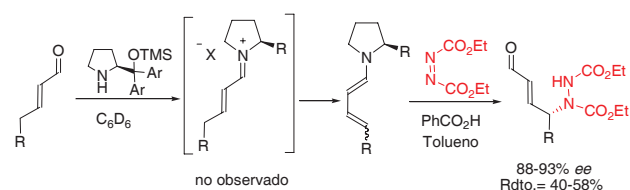


Esquema 14. Mecanismo para la activación vía ión iminio.

### Activación Via Dienamina

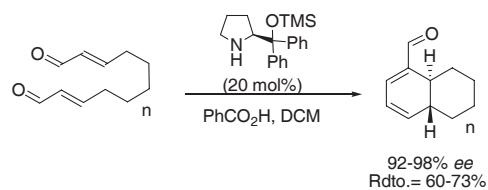
A diferencia de los tipos de activación anteriormente comentados, la  $\gamma$ -funcionalización de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados por activación vía dienamina ha sido poco explorada.

Este tipo de activación fue descrita por primera vez por el grupo de Jørgensen (Esquema 15).<sup>[18]</sup> Estudiando por RMN la formación del ión iminio entre el pentenal y el catalizador observaron la formación exclusiva de la dienamina correspondiente. Estas dienaminas ricas en electrones son reactivas en la posición  $\gamma$  y por tanto, la adición de electrófilos como el DEAD conducía a la  $\gamma$ -funcionalización de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Estudios de DFT del mecanismo de reacción, así como estudios experimentales, indicaron que la reacción tenía lugar a través de una cicloadición de hetero-Diels-Alder.



Esquema 15. Activación vía dienamina.

Recientemente, Christmann y col. han descrito la ciclación intramolecular de dieniales<sup>[43]</sup> que transcurre siguiendo una activación vía dienamina entre el organocatalizador y uno de los aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados y una posterior reacción intramolecular de Diels-Alder (Esquema 16).

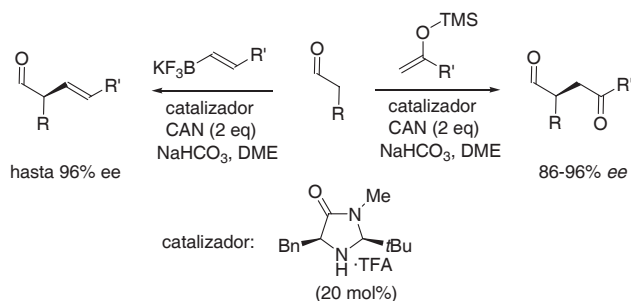


Esquema 16. Formación de un biciclo condensado mediante activación tipo dienamina.

## Via Activación SOMO

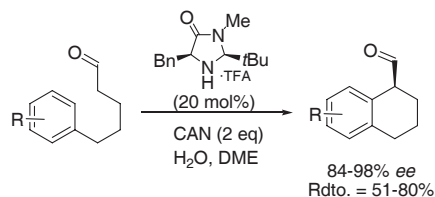
Recientemente, MacMillan ha introducido un nuevo modo de activación denominado SOMO (orbital molecular ocupado con un único electrón) basado en la formación de intermedios radicalicos. La enamina rica en electrones se oxida por una adición tipo SET (transferencia de un único electrón), generando un catión radical que reacciona con nucleófilos débiles (véase Esquema 4).

Los primeros ejemplos fueron descritos simultáneamente por MacMillan y Sibi en el año 2007,<sup>[19]</sup> si bien ha sido el grupo de MacMillan el que ha desarrollado en gran medida esta aproximación. Así, se han descrito la  $\alpha$ -alquilación o  $\alpha$ -alquenilación de aldehídos empleando nucleófilos carbonados y CAN (nitrato cérico amónico). En el esquema 17 se recogen a modo de ejemplo la  $\alpha$ -enolización y  $\alpha$ -vinilación de aldehídos desarrollada por el grupo de MacMillan.<sup>[44]</sup>



Esquema 17. Reacciones tipo SOMO.

El último ejemplo descrito de activación SOMO ha sido llevado a cabo por Nicolaou a principios de este año.<sup>[45]</sup> Este ejemplo consiste en la  $\alpha$ -arilación intramolecular de un aldehído alquílico, que contiene un anillo aromático rico en electrones, empleando el catalizador de MacMillan y CAN como activador radicalico siguiendo una reacción de tipo Friedel-Crafts intramolecular (Esquema 18).

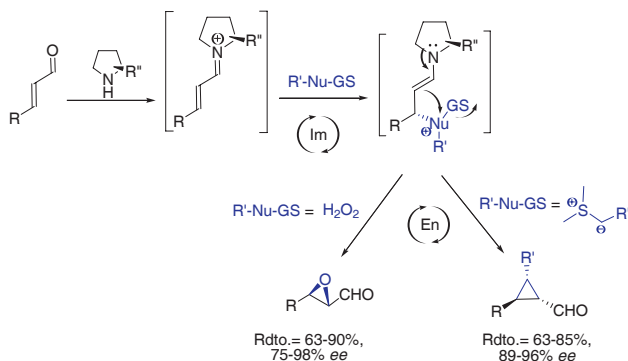


Esquema 18. Arilación enantioselectiva intramolecular.

## Reacciones Tándem, Multicomponente y en Cascada

La combinación de activaciones secuenciales vía enamina e ión iminio de aldehídos y cetonas ha dado lugar al desarrollo de reacciones tándem, en cascada y/o multicomponente.<sup>[46]</sup> Con esta aproximación se consigue sintetizar de manera enantio- y diastereoselectivamente moléculas de elevada complejidad estructural en una única etapa.

Las primeras reacciones que se describieron fueron la reacción de ciclopropanación y de epoxidación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados llevados a cabo por los grupos de MacMillan y de Jørgensen, respectivamente (Esquema 19).<sup>[47]</sup> En ambos casos tras la adición nucleófila del correspondiente reactivo (a través de una activación vía ión iminio), tiene lugar un ataque intramolecular (vía enamina) con expulsión del grupo saliente que conduce a la formación de un ciclopropano o epóxido.



Esquema 19. Reacciones de epoxidación y ciclopropanación.

La activación secuencial ión iminio/enamina de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados en combinación con la adición de un reactivo nucleófilo y un reactivo electrófilo fue estudiada simultáneamente por los mismos autores<sup>[39,48]</sup> y representan los primeros ejemplos de reacciones multicomponente organocatalíticas (Esquema 20).



Esquema 20. Activación secuencial de un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

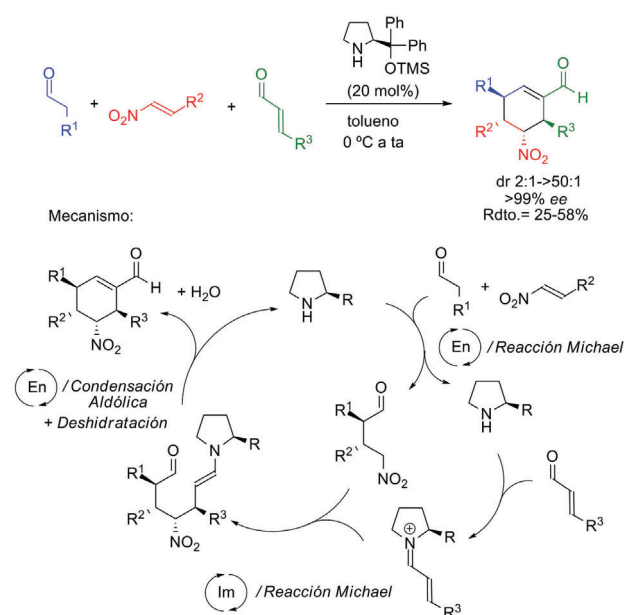
A partir de estos ejemplos ha habido una explosión en el desarrollo de nuevas reacciones organocatalíticas tándem, en cascada y multicomponente. En ellas, la creatividad del investigador en la funcionalización de aldehídos/cetonas empleando reactivos de naturaleza nucleófila o electrófila y reacciones intra- o intermoleculares ha contribuido a la obtención de estructuras quirales complejas en una única etapa mediante la formación consecutiva de múltiples enlaces. De todas las reacciones desarrolladas hasta el momento a continuación se detallarán las más novedosas desde el punto de vista mecanístico y/o estructural.

En el año 2006 Enders y col. describieron la síntesis de ciclohexenocarbaldehídos<sup>[49]</sup> en los cuales la formación de tres enlaces C-C y cuatro centros estereogénicos se obtenía mediante una reacción en triple cascada y multicomponente catalizada por un derivado de difenilprolinol éter (Esquema 21). En esta reacción en cascada tiene lugar una triple activación consecutiva del catalizador a los aldehídos de partida o intermedios (enamina/ión iminio/enamina). La elevada eficacia de este proceso está reflejada en la formación de solamente dos de los 16 diastereoisómeros posibles.

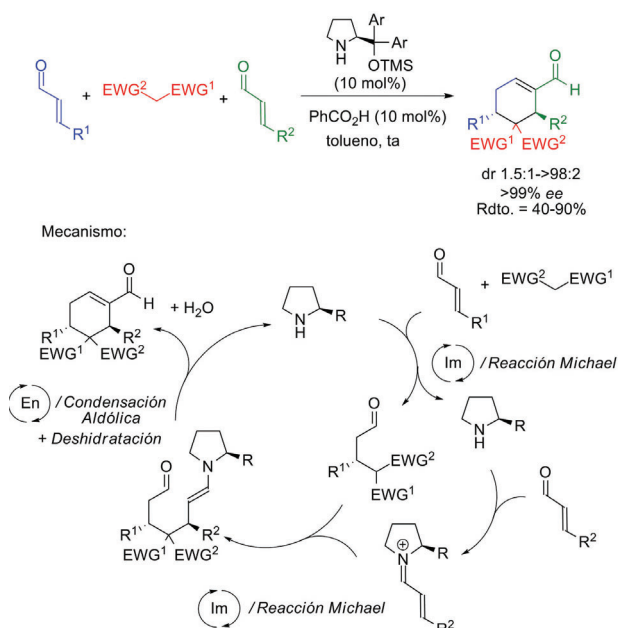
El grupo de Jørgensen sintetizó igualmente ciclohexenocarbaldehídos empleando una reacción organocatalítica en cascada y multicomponente pero a través de una aproximación diferente (Esquema 22).<sup>[50]</sup> Así, partiendo de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados y un derivado metilénico activado tenía lugar una triple activación de los aldehídos a través de una secuencia ión iminio/ión iminio/enamina. Además de estas tres reacciones en cascada, el proceso finaliza con la deshidratación del producto de condensación aldólica.

Además de nucleófilos carbonados, también se han empleado reactivos con heteroátomos de N, S y O en reacciones tándem de hetero-Michael/condensación aldólica desarrolladas por los grupos de Wang y Córdova<sup>[46d]</sup> (Esquema 23). En

todos estos ejemplos en el mismo medio de reacción tienen lugar dos reacciones organocatalizadas y una deshidratación.

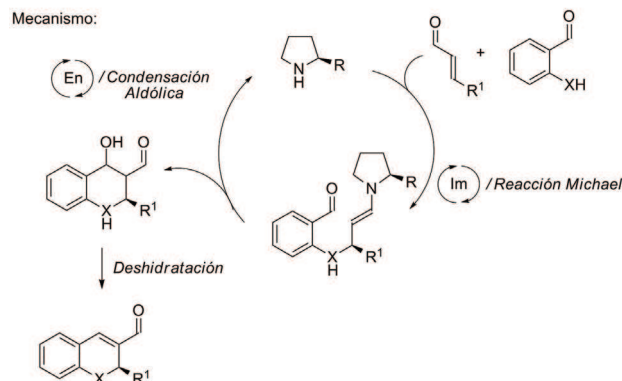
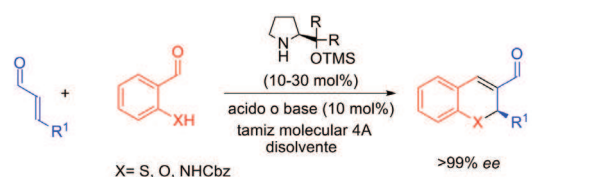


Esquema 21. Cascada triple Michael/Michael/condensación aldólica vía activación enamina/ión iminio/enamina.

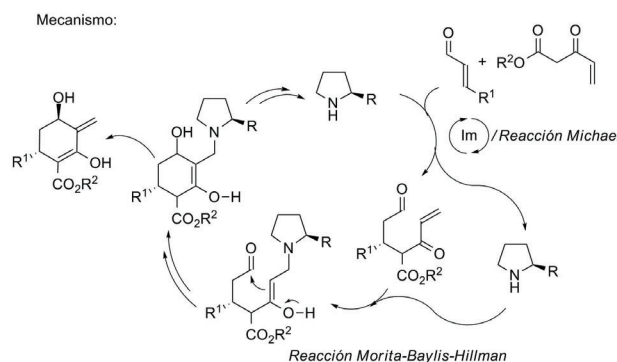
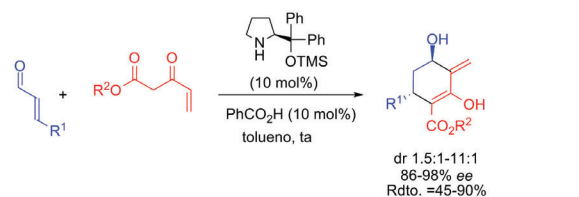


Esquema 22. Cascada triple Michael/Michael/condensación aldólica vía activación ión iminio/ión iminio/enamina.

Mucho más novedoso desde el punto de vista mecanístico fue el proceso tándem de adición de Michael seguido de la reacción de Morita-Baylis-Hillman descrito por Jørgensen y col. (Esquema 24).<sup>[51]</sup> A diferencia de los ejemplos anteriores en los que el catalizador participaba únicamente siguiendo activaciones vía enamina o ión iminio, en este proceso el catalizador (amina secundaria) también interviene en la reacción de Morita-Baylis-Hillman. Esta última reacción normalmente es catalizada por aminas terciarias (p. ej. DABCO), por lo que es muy interesante desde el punto de vista mecanístico que una amina secundaria promueva esta reacción en un proceso tándem.



Esquema 23. Reacción tándem hetero-Michael/condensación aldólica.



Esquema 24. Reacción tándem Michael/Morita-Baylis-Hillman.

## Conclusiones

En este artículo se describe el desarrollo de la aminocatálisis basada en aminas secundarias quirales y se describe desde las primeras reacciones aldólicas intermoleculares hasta los procesos más complejos tipo tándem, en cascada o multicomponente. Aunque el desarrollo de esta química ha sido alto, quedan muchos problemas por solucionar, como son la alta carga de catalizador utilizado, y la aplicación de toda esta metodología a la síntesis de productos naturales, fármacos y productos bioactivos.

## Agradecimientos

J. A. y S. C. agradecen sus contratos Juan de la Cierva del Ministerio de Ciencia e Innovación.

## Bibliografía

- [1] a) K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244; b) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308.
- [2] G. Bredig, W. S. Fiske, *Biochem. Z.* **1912**, *7*.
- [3] a) H. Pracejus, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1960**, *634*, 9–22; b) H. Pracejus, H. Mätje, *J. Prakt. Chem.* **1964**, *24*, 195–205.
- [4] a) U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 496–497; b) Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615–1621.
- [5] J. -I. Oku, N. Ito, S. Inoue, *Macromol. Chem.* **1982**, *183*, 579–589.
- [6] S. Juliá, J. Guixer, J. Masana, J. Rocas, S. Colonna, R. Annuziata, H. Molinari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 1317–1324.
- [7] M. J. O'Donnell, W. D. Bennett, S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2353–2355.
- [8] B. Lygo, P. G. Wainwright, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8595–8598.
- [9] E. J. Corey, F. Xu, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12414–12415.
- [10] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901–4902.
- [11] T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12672–12673.
- [12] Para libros, véase: a) A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*; VCH: Weinheim, Germany, **2004**; b) P. I. Dalko, *Enantioselective Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**. Para números especiales en organocatálisis, véase: c) *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (8); d) *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, (9–10); e) *Tetrahedron* **2006**, *62*, (2–3); f) *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12). Para una revisión reciente, véase: g) P. Melchiorre, M. Marigo, A. Carlone, G. Bartoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6138–6171. Para la utilización de aminas primarias en aminocatálisis, véase: h) F. Peng, Z. Shao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *285*, 1–13; i) L.-W. Xu, J. Luo, Y. Lu, *Chem. Commun.* **2009**, 1807–1821.
- [13] Organocatalysis, *ChemFiles*, vol. 7, núm. 9.
- [14] E. Marqués-López, R. P. Herrera, *An. Quím.* **2009**, *105*, 5–12.
- [15] a) B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396; b) K. Sakthivel, W. Notz, T. Bui, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5260–5267.
- [16] a) M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **2006**, 2001–2011; b) G. Guillena, D. J. Ramón, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1465–1492.
- [17] a) S. B. Tsogoeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1701–1716; b) D. Almaçi, D. A. Alonso, C. Nájera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 299–365. c) J. L. Vicario, D. Badía, L. Carrillo, *Synthesis*, **2007**, 2065.
- [18] S. Bertelsen, M. Marigo, S. Brandes, P. Dinér, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12973–12980.
- [19] a) T. D. Beeson, A. Mastracchio, J. Hong, K. Ashton, D. W. C. MacMillan, *Science* **2007**, *316*, 582–585; b) M. P. Sibi, M. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4124–4125; c) S. Bertelsen, M. Nielsen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *46*, 7356–7359.
- [20] A. Córdova, S. Watanabe, F. Tanaka, W. Notz, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1866–1867.
- [21] a) A. Bøgevig, K. Juhl, N. Kumaragurubaran, W. Zhuang, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1790–1793; b) B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5656–5657.
- [22] Véase p. ej., para la cloración: a) M. P. Brochu, S. P. Brown, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4108–4109; b) N. Halland, A. Braunton, S. Bechmann, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4790–4791.
- [23] M. Marigo, T. C. Wabnitz, D. Fielenbach, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 794–797.
- [24] Véase p. ej.: G. Zhong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4247–4250.
- [25] a) B. List, P. Pojarliev, J. Martin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2423–2426. b) Para un trabajo pionero en la adición de aldehídos a nitroalquenos, véase: J. M. Betancort, C. F. Barbas III, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3737–3740.
- [26] Y. Hayashi, H. Gotoh, T. Hayashi, M. Shoji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4212–4215.
- [27] H. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1304–1307.
- [28] J. Franzén, M. Marigo, D. Fielenbach, T. C. Wabnitz, A. Kjærsgaard, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18296–18304.
- [29] G. -L. Zhao, Y. Xu, H. Sunden, L. Eriksson, M. Sayah, A. Córdova, *Chem. Commun.* **2007**, 734–735.
- [30] S. Sulzer-Mossé, M. Tissot, A. Alexakis, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3749–3752.
- [31] Véase p. ej.: a) A. Landa, M. Maestro, C. Masdeu, A. Puente, S. Vera, M. Oiarbide, C. Palomo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1562–1565; b) S. Mossé, A. Alexakis, J. Marenda, G. Bollet, G. Bernardinelli, Y. Filinchuk, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3204–3220; c) Q. Zhu, Y. Lu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4803–4806.
- [32] J. Alemán, S. Cabrera, E. Maerten, J. Overgaard, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5520–5523.
- [33] W. S. Jen, J. J. M. Wiener, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9874–9875.
- [34] N. A. Paras, D. W. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370–4371.
- [35] a) N. Halland, P. S. Aburel, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 661–665; b) K. R. Knudsen, C. E. T. Mitchell, S. V. Ley, *Chem. Commun.* **2006**, 66–68.
- [36] S. Brandau, A. Landa, J. Franzén, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4305–4309.
- [37] C. E. T. Mitchell, S. E. Brenner, J. García-Fortanet, S. V. Ley, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2039–2049.
- [38] a) J. W. Yang, M. T. Hechavarría-Fonseca, N. Vignola, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 108–110; b) S. G. Ouellet, J. B. Tuttle, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 32–33.
- [39] M. Marigo, T. Schulte, J. Franzén, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15710–15711.
- [40] a) Y. K. Chen, M. Yoshida, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9328–9329; b) J. Vesley, I. Ibrahim, R. Ríos, G.-L. Zhao, Y. Xu, A. Córdova, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2193–2198.
- [41] a) P. Dinér, M. Nielsen, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1983–1987; b) U. Uriá, J. L. Vicario, D. Badía, L. Carrillo, *Chem. Commun.* **2007**, 2509–2511.
- [42] S. Bertelsen, P. Dinér, R. L. Johansen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1536–1537.

- [43] R. M. de Figueiredo, R. Fröhlich, M. Christmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1450-1453.
- [44] a) H. Jang, J. Hong, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7004-7005; b) H. Kim, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 398-399.
- [45] K. C. Nicolau, R. Reingruber, D. Sarlah, S. Bräse *J. Am. Chem.* **2009**, *131*, 2086-2087.
- [46] a) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2143; b) D. Enders, C. Grondal, M. R. M. Hüttl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1570-1581; c) G. Guillena, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron Asymmetry* **2007**, *18*, 693-700; d) X. Yu, W. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2037.
- [47] a) R. K. Kunz, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3240-3241; b) M. Marigo, J. Franzén, T. B. Poulsen, W. Zhuang, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6964-6965.
- [48] Y. Huang, A. M. Waiji, C. H. Larsen, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15051-15053.
- [49] D. Enders, M. R. M. Hüttl, C. Grondal, G. Raabe, *Nature*, **2006**, *441*, 861-863.
- [50] A. Carlone, S. Cabrera, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1101-1104.
- [51] S. Cabrera, J. Alemán, P. Bolze, S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 121-125.





**I CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUIMICA,  
BIOQUIMICA E INGENIERIA QUIMICA**

**VII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA  
E INGENIERIA QUIMICA**

**NUEVAS FRONTERAS DE LA QUIMICA**

**LA HABANA CUBA,  
OCTUBRE, 12-16, 2009  
PALACIO DE CONVENCIONES**

[www.chemistrycuba.com](http://www.chemistrycuba.com)

## Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes

Carlos Alonso Moreno

**Resumen:** El uso ilimitado de plásticos no biodegradables derivados del petróleo (poliolefinas) es un problema social con graves consecuencias para el equilibrio de nuestro ecosistema. En este trabajo se ofrece una visión global de la problemática y se invita al lector a considerar los polímeros biodegradables (poliésteres) como una alternativa al uso de poliolefinas. Se describen en detalle los tipos de poliésteres, su origen, clasificación, métodos de obtención y principales aplicaciones.

**Palabras clave:** Polímeros biodegradables, poliésteres, polimerización por apertura de anillo, iniciadores, ligandos escorpionato.

**Abstract:** Nonstop use of bioresistent polyolefins is beginning to be a serious problem to our society. The work showed here gives us a global vision for a better understanding of the problem, and proposes the polyesters as an interesting alternative to polyolefins. Herein we describe in detail the types of polyesters, origin, classification, synthetic methods, and current applications.

**Keywords:** Biodegradable polymers, polyesters, ring-opening polymerization, initiators, scorpionate ligands.

### Introducción

Somos muchos los que compartimos la idea de que nos encontramos en la denominada 'era de los plásticos'. Los plásticos nos rodean, se encuentran prácticamente en todos los ámbitos de la vida cotidiana, desde en un pequeño arreglo de nuestra dentadura hasta en cualquiera de los chips que componen un ordenador. Sin lugar a dudas los plásticos satisfacen, ampliamente, muchas de las necesidades del hombre en la vida diaria, convirtiéndose en un material de primera necesidad (figura 1).<sup>[1]</sup>



Figura 1. Plásticos para cualquier necesidad.



C. Alonso Moreno

Facultad de Ciencias Químicas de Ciudad Real  
Universidad de Castilla-La Mancha.  
Departamento de Inorgánica, Orgánica y Bioquímica.  
Campus Universitario de Ciudad Real, 13071-Ciudad Real.  
C-e: [Carlos.Amoreno@uclm.es](mailto:Carlos.Amoreno@uclm.es)  
Recibido: 20/04/2009. Aceptado: 01/07/2009.

El término plástico hace referencia a ciertos tipos de materiales sintéticos obtenidos mediante fenómenos de polimerización o multiplicación artificial de átomos de carbono en largas cadenas moleculares de compuestos orgánicos, derivados del petróleo y otras sustancias naturales. Por ello, los materiales plásticos pueden clasificarse como naturales, que son polímeros derivados de productos de origen natural, por ejemplo la celulosa y la caseína, y sintéticos que se originan en productos elaborados por el hombre, principalmente derivados del petróleo (olefinas). Las poliolefinas son, por tanto, materiales plásticos sintéticos formados por concatenación de olefinas que actúan como monómeros.<sup>[2]</sup> La producción de poliolefinas experimentó un extraordinario impulso tras los trabajos pioneros en los años 50 de Karl Ziegler<sup>[3]</sup> y Giulio Natta<sup>[4]</sup> sobre la preparación de polietileno y polipropileno con catalizadores metálicos. A partir de ese momento se produjo un notable desarrollo en su producción y en la investigación de nuevas tecnologías. En el año 1995 se llegaron a producir 53,6 millones de toneladas de polietileno, polipropileno y copolímeros, que correspondían a un 47% de todo el plástico fabricado en el mundo. A día de hoy, el volumen anual de producción mundial de poliolefinas está en torno a los 70 millones de toneladas, experimentando un crecimiento anual del 4%. Sin embargo, en las últimas décadas el interés por el uso de poliolefinas bio-resistentes esta comenzando a decaer debido, fundamentalmente, a tres factores: el aumento del precio del petróleo, la conciencia de que sus reservas se están agotando y el hecho de que no sean biodegradables. El uso indiscriminado de poliolefinas está actualmente provocando verdaderos estragos en nuestro equilibrio ecológico. Como ejemplo representativo, mencionaremos las denominadas 'sopas de plásticos' localizadas en nuestros océanos (figura 2).<sup>[5]</sup> Según las estimaciones de Naciones



Figura 2. Inmensas 'sopas de plásticos' flotan en nuestros océanos.

Unidas, la contaminación del océano debida a los plásticos provoca la muerte de más de un millón de pájaros marinos y de cien mil mamíferos acuáticos cada año.<sup>[6]</sup>

En este contexto, en la década de los 90 comienza una verdadera carrera por el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de materiales biodegradables,<sup>[7]</sup> en la que se encuentran involucradas tanto compañías químicas como compañías concernientes al campo de la bioingeniería. Uno de los grandes retos para la industria y la agricultura consistiría en disponer de materiales que proviniendo de fuentes naturales, pudieran biodegradarse después de usarse (los bio-plásticos tienen propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de las poliolefinas, pero una vez desechados se biodegradan). De aquí se derivarían las grandes ventajas de sustituir los plásticos actuales, las poliolefinas, por plásticos biodegradables.

### Origen, clasificación y aplicación de los polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en tres grandes grupos: los polímeros producidos por síntesis química que derivan del petróleo, como las policaprolactonas y poliesteramidas; los polímeros producidos por microorganismos de manera natural, y los extraídos directamente de la biomasa, como los polisacáridos, almidón y celulosa (figura 3).<sup>[8]</sup>

Existe un gran número de poliésteres biodegradables sintetizados a partir de derivados del petróleo, como son las policaprolactonas, las poliesteramidas y los copoliésteres alifáticos y aromáticos (ver figura 4 en la que se recogen formulas químicas, marcas de producción y compañías productoras).<sup>[9]</sup> De este tipo de poliésteres los más importantes, desde el punto de vista de aplicabilidad, son las policaprolactonas (PCLs). Éstas son obtenidas mediante un proceso de polimerización ('Polimerización por apertura de anillo, conocida por el acrónimo inglés ROP - Ring-Opening Polymerization) que se discutirá en detalle en la siguiente sección. Este tipo de polímero, que se degrada fácilmente de forma enzimática, presenta un punto de fusión muy bajo, una particularidad en la que radica su importancia de cara a posteriores aplicaciones. Es utilizado como aditivo en poliuretanos para el empaquetamiento de alimentos, aunque su principal aplicación se encuentra en el campo de la biomedicina como liberador de fármacos.

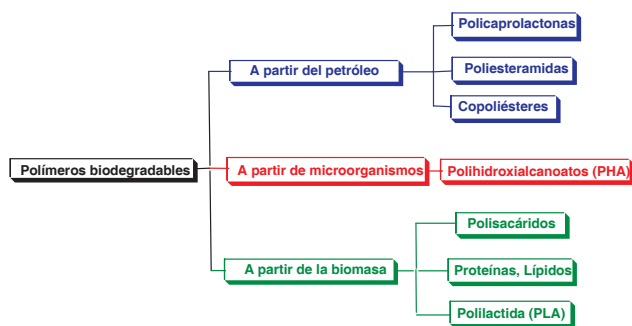


Figura 3. Clasificación de polímeros biodegradables.

Los polihidroxicanoatos (PHAs) son polímeros obtenidos mediante el uso de microorganismos en presencia de una fuente de carbono.<sup>[10]</sup> Existe una amplia variedad de microorganismos procariotas capaces de producir y acumular PHA en su interior,<sup>[11]</sup> de forma que se puede obtener una gran variedad de polímeros de este tipo dependiendo de la fuente de car-

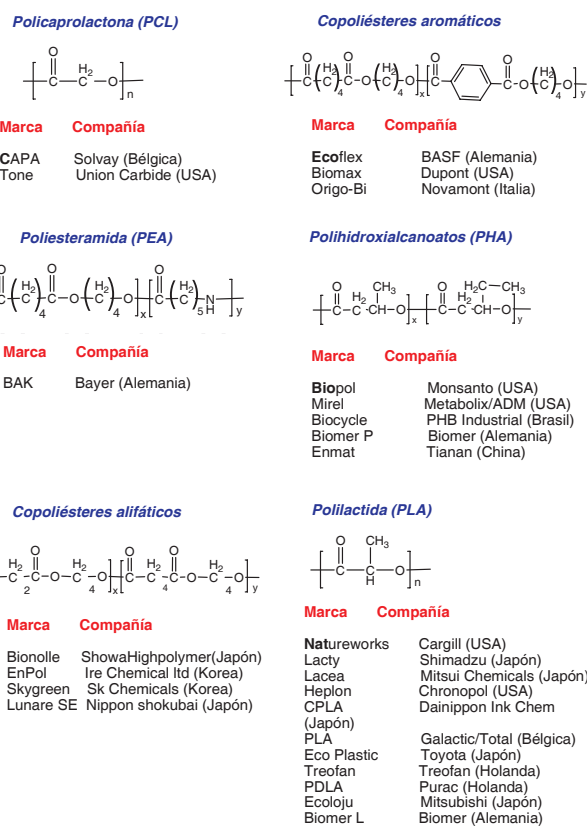


Figura 4. Tipos de poliésteres comerciales, marca de distribución y compañías productoras.

bono y del metabolismo del microorganismo utilizado (ver fórmula química, marcas y empresas productoras de PHAs en figura 4). Sin embargo, esta metodología necesita de procesos muy complejos de extracción y purificación del polímero que terminan encareciendo tremendamente el precio de estos materiales. Aún así, actualmente, pequeñas empresas continúan realizando importantes esfuerzos en este campo de la investigación para mantener la competitividad de estos polímeros en términos de costes. Como ejemplo representativo, señalaremos a la compañía *PHB Industrial* (Brasil) que planea producir 4000 toneladas por año de *Biocycle*® en el 2009.

Con respecto a los polímeros extraídos de la biomasa, podemos destacar el almidón. Este es un polímero natural, un hidrato de carbono que las plantas sintetizan en la fotosíntesis como reserva de energía. Los cereales, como el arroz, maíz y trigo contienen gran cantidad de almidón. Los bio-plásticos producidos directamente a partir de este polímero son fácilmente moldeables, lo que supone una importante ventaja de cara a futuras aplicaciones. Alternativamente, mediante un proceso biológico o químico<sup>[12]</sup> puede ser transformado en la molécula más pequeña de ácido láctico (2-hidroxipropiónico), que puede polimerizar formando el polímero poli-ácido láctico (polilactida) (PLA), con cadenas que presentan una estructura molecular similar a los polímeros de origen petroquímico. Es uno de los plásticos biodegradables actualmente más estudiados (ver fórmula química, marcas y empresas productoras en la figura 4). En el año 2002, *NatureWorks*, división de *Dow Cargill Polymer*, fue la primera compañía en fabricar masivamente PLA partiendo de la glucosa del maíz, soja y trigo. La glucosa es fermentada para originar ácido láctico, se elimina el agua, se cristaliza y allí se origina el polímero polilactida (PLA). La industria textil mezcla este

polímero con fibras como lana y algodón, fabricando prendas absolutamente naturales. El PLA también es utilizado en la fabricación de botellas transparentes para bebidas, bandejas de envasado para alimentos (figura 5),<sup>[13]</sup> vajillas, emulsiones y espumantes útiles en la industria química.

Preservar los escasos recursos petrolíferos y prevenir el calentamiento global de la tierra, son los argumentos que alegran compañías multinacionales de electrónica como *Nec*, *Fujitsu* o *Sanyo* para sus ensayos con plásticos obtenidos del trigo y otros vegetales. *Sanyo*, uno de los impulsores de este tipo de bio-plásticos, necesita 85 granos de maíz para hacer un CD. *Nec*, que ya usa este material en algunas placas madre, prevé que en el 2010 el 10% del material que lleven sus ordenadores provenga del maíz. Con el desarrollo tecnológico se ha ampliado la utilización de esta clase de bio-materiales, y se ha estimado que más del 10% de los plásticos tradicionales que actualmente se emplean en la industria electrónica, podrían ser perfectamente reemplazados por estos nuevos tipos de bio-plásticos. A nivel nacional hay que citar a la compañía *Sphere Group Spain, S.L.*, que actualmente produce distintos tipos de bolsas biodegradables (tipo camiseta, que se dispensan en los supermercados, ó bolsas tipo boutique) a partir de almidón de patata.



Figura 5. Envases de PLA (NatureWorks®).

Los bio-materiales poliméricos derivados del ácido láctico también encuentran numerosas aplicaciones médicas, relacionadas principalmente con la ingeniería de tejidos cardíacos, transporte de medicamentos y como dispositivos de fijación interna biodegradables y reabsorbibles, para reparar fracturas de huesos pequeños de pies y manos, y de articulaciones como muñecas y tobillos.<sup>[14]</sup> Estas fijaciones ortopédicas se asimilan de forma natural por el cuerpo humano, ya que los polímeros se metabolizan progresivamente transfiriendo su masa al hueso roto para facilitar su regeneración, al mismo tiempo que elimina la necesidad de una segunda intervención quirúrgica (ver la evolución de los bio-materiales en el campo de la biomedicina en la cronología de la Tabla 1).

Tabla 1. Breve cronología de la aplicación de polímeros en medicina.

1860	Cirugía aséptica
1900	Placas óseas
1940	Cirugía ocular
1950-1960	Corazón Artificial
1970-80	Lentes de contacto
1990-2000	Biomateriales
A partir del 2000	Piel artificial, diálisis de membrana

## Polimerización por apertura de anillo 'Ring-Opening Polymerization' (ROP)

El método anteriormente mencionado para la obtención de PLAs consiste en una reacción de policondensación entre hidroxilácidos o entre dioles y ácidos carboxílicos. Esta reacción libera grandes cantidades de agua, que son muy difíciles de separar, y que limitan gravemente el control en el peso molecular del polímero obtenido. Además, esta metodología necesita de altas temperaturas y tiempos de reacción demasiado largos, favoreciendo reacciones colaterales no deseadas. Alternativamente para la polimerización de lactida, así como para otros esteres cíclicos existe un método más efectivo y prometedor que es capaz de inducir un alto nivel de control en el crecimiento de la cadena polimérica, así como de controlar otras variables fundamentales en el proceso como la actividad, temperatura de trabajo, peso molecular y distribución de pesos moleculares del polímero obtenido. Este método es el proceso de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos ('Ring-Opening Polymerization', ROP), en el que la fuerza directriz del mismo es la liberación de la tensión del anillo, y en el que es necesario el uso de un catalizador metálico ácido de Lewis.<sup>[16]</sup> El mecanismo más aceptado para explicar este tipo de polimerización consiste en una serie de etapas, iniciación, propagación y terminación, y fue formulado en 1971 por Dittich and Schulz.<sup>[17]</sup> Posteriormente a finales de los 90, el mecanismo fue corroborado mediante datos experimentales y teóricos.<sup>[18]</sup> En la figura 6 se esquematiza el mecanismo de polimerización, en el que en una primera etapa se produce una coordinación del monómero al centro metálico ácido de Lewis. El monómero, en un segundo paso, es insertado consecutivamente en el enlace metal-alcóxido, vía adición nucleófila, seguida de una apertura del anillo. Por último, el proceso de polimerización es finalizado mediante la hidrólisis de la especie propagadora.

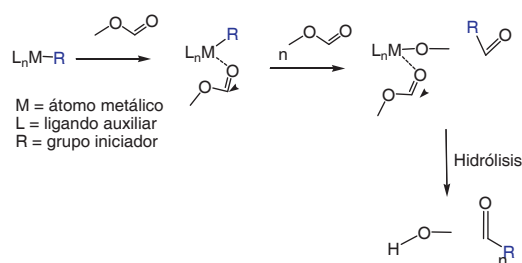


Figura 6. Propuesta de mecanismo para la reacción de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos

Destacar que actualmente se están realizando importantes avances hacia el uso de organocatalizadores como iniciadores en ROP. Esta catálisis se corresponde con una metodología muy prometedor hacia la obtención de polímeros libres de impurezas metálicas.<sup>[19]</sup>

Relativo al tipo de monómero, actualmente existe un gran interés en los procesos de polimerización de caprolactonas y lactidas vía ROP. De entre todos los monómeros hay que destacar por su interés el monómero lactida (LA). LA es el diéster cíclico del ácido láctico y puede existir en forma de sus tres estereoisómeros, D-LA, L-LA y meso-LA (figura 7). La polimerización de LA se presenta como un reto de suma importancia de cara a la obtención de polímeros biodegra-



dables con nuevas microestructuras y/o propiedades, debido a la presencia de un átomo de carbono asimétrico en la unidad que se repite a lo largo de la cadena polimérica.<sup>[20]</sup>

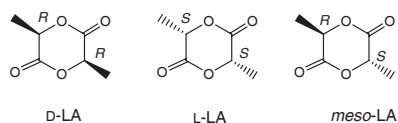


Figura 7. Isómeros de 'lactida'.

### Iniciadores en ROP

En la actualidad los iniciadores más utilizados en procesos de ROP son derivados alcóxido de aluminio y octanoato de estaño. Sin embargo, existe un campo de investigación muy activo en la búsqueda de iniciadores más selectivos y activos de metales de tierras raras y de los considerados 'friendly metals'.

#### Alcóxidos de aluminio

La importancia del uso de estos iniciadores para la producción de polímeros biodegradables deriva de su alta selectividad. Así, por reacción de trietilaluminio con un alcohol ROH (R = acrilato, norborneno, alquilo, alilo, etc) se obtiene una amplia diversidad de derivados alcóxido de aluminio capaces de promover ROP (figura 8). Estos derivados son capaces de polimerizar y copolimerizar un gran número de monómeros cíclicos.<sup>[21]</sup> En contra del uso de estos iniciadores está la complejidad que implica el proceso de purificación del polímero, previo a su uso, para la eliminación de cualquier residuo tóxico de aluminio presente en el mismo.



Figura 8. Síntesis de los iniciadores alcóxido de aluminio.

#### Octanoatos de estaño

Es el tipo de catalizador por excelencia para la obtención de polímeros de lactida y lactona. El iniciador más empleado es el derivado bis-(2-etilhexanoato) de estaño (II).<sup>[22]</sup> Este iniciador es aceptado como aditivo en comidas por la FDA (US Food and Drug Agency), y por lo tanto el material polimérico obtenido en el proceso no necesita de ningún tipo de purificación previa a su uso. Sin embargo, pierde todo su interés en la preparación de materiales con aplicaciones médicas, en los que la presencia de trazas de estaño está absolutamente pro-

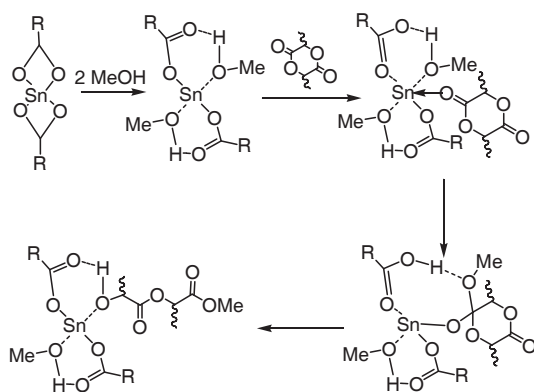


Figura 9. Mecanismo propuesto para ROP de lactida en presencia de metanol con los derivados octanoato de estaño como iniciadores.

hibida. Los octanoatos de estaño necesitan del uso de un alcohol como co-catalizador para dar lugar a derivados alcóxido, que son los verdaderos iniciadores en el proceso de polimerización. Asimismo, son capaces de controlar el peso molecular del polímero según la relación monómero/alcohol, y son eficaces en procesos de copolimerización de diversas lactonas. En la figura 9 se describe el mecanismo de polimerización más aceptado para este tipo de iniciadores.<sup>[23]</sup>

#### Organometálicos de tierras raras

La necesidad actual de desarrollar materiales poliméricos biodegradables con nuevas microestructuras, de cara a satisfacer distintas necesidades de la sociedad, ha llevado a la química organometálica a la preparación de nuevos tipos de iniciadores de ROP. En este campo, el diseño de entidades organometálicas, capaces de promover ROP de ésteres cíclicos está cobrando un gran interés en los últimos años. El primer paso en el diseño de la entidad consiste en una adecuada selección del ligando orgánico auxiliar, que actuará como andamiaje molecular para el centro metálico. Como eficientes iniciadores ROP de lactonas y lactida<sup>[16]</sup> se han descrito derivados alcóxido, haluro, amido y alquilo de tierras raras con ligandos O-dadores (bifenolatos y metilbifenolatos), N-dadores (triaminas, trispirazolil y trisindazolilhidroborato), y N- y O-dadores ('Salen', y triazaciclono-nanos). Estos iniciadores son extraordinariamente activos, polimerizan de una manera viva e inmortal (la polimerización continúa hasta que se consume todo el monómero, y se puede reiniciar por simple adición de más monómero), controlan el crecimiento de la cadena polimérica en el proceso de polimerización, y evitan el uso de un alcohol como co-catalizador.

En este campo, el grupo de investigación del Catedrático Antonio Otero ha contribuido significativamente al diseño de nuevos iniciadores de tierras raras.<sup>[24]</sup> Dada la dilatada experiencia que el grupo posee en el diseño de ligandos tipo heteroescorpionato,<sup>[25]</sup> estos han sido los empleados como ligandos auxiliares para la preparación de las entidades organometálicas que, posteriormente, han sido utilizadas como iniciadores en procesos ROP. Los ligandos escorpionato constituyen uno de los ligandos tridentados más versátiles en química de coordinación/organometálica.<sup>[26]</sup> Los ligandos escorpionatos son llamados así porque recuerdan a la picadura de un escorpión en su coordinación al átomo metálico (ver similar en figura 10).<sup>[27]</sup>

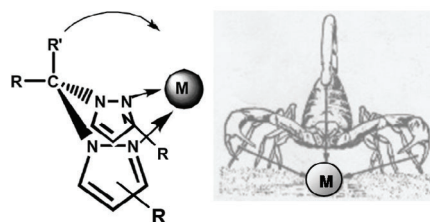


Figura 10. Simil de la picadura de un escorpión con la coordinación del ligando tipo escorpionato a un centro metálico.

Nuestro grupo de investigación ha trabajado activamente, en los últimos años, en la preparación de ligandos heteroescorpionato basados en la unidad bis(pirazol-1-il)metano a través de la inserción de diferentes heterocumulenos y otros tipos de moléculas insaturadas, como fulvenos, en el derivado litiado del bis(pirazol-1-il)metano (figura 11). Posteriormente,

mente estos ligandos se han utilizado, entre otros fines, para la síntesis de nuevos iniciadores eficaces en ROP, a través de la reacción con derivados alquilo o amido de tierras raras, o alternativamente mediante la desprotonación previa del ligando con una base fuerte y su posterior reacción con los derivados haluro de esos elementos.<sup>[24]</sup>

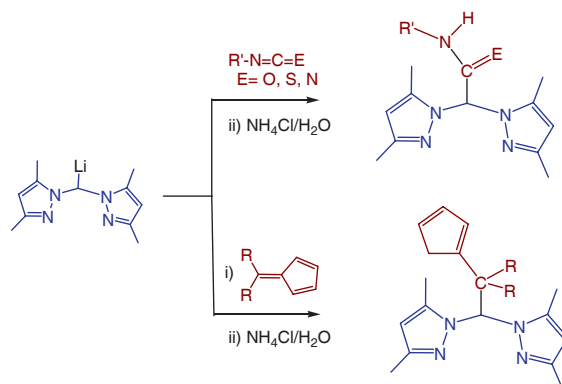


Figura 11. Rutas de síntesis para la obtención de ligandos tipo heteroscorpionato derivados del bis(pirazol-1-il)metano.

De los diferentes tipos de iniciadores de ROP obtenidos, destacaremos, como ejemplos ilustrativos, los compuestos que aparecen en la figura 12 como (1) y (2). El iniciador (1) es un derivado alquilo de itrio con un ligando híbrido escorpionato-ciclopentadienilo.<sup>[24]</sup> Este compuesto organometálico es capaz de convertir en 10 minutos, a temperatura ambiente, el 60% del monómero  $\epsilon$ -caprolactona en policaprolactona. Además, el proceso de polimerización es vivo e inmortal y el polímero crece de una manera controlada.

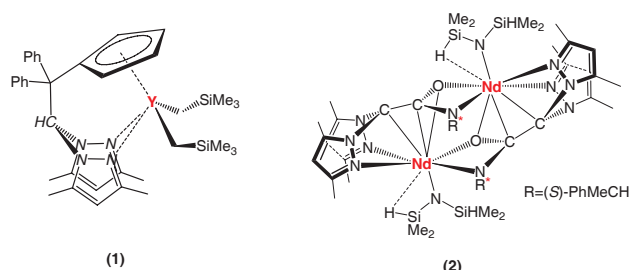


Figura 12. Ejemplos ilustrativos de iniciadores de tierras raras con ligandos heteroscorpionato.

El compuesto (2) es el primer iniciador enantioméricamente puro de este tipo de elementos, concretamente de neodimio.<sup>[24]</sup> Su comportamiento ha resultado ser interesante de cara a la producción de PLA, puesto que presenta un comportamiento 'homostérico', es decir, el iniciador es capaz de discriminar entre los dos enantiómeros de la rac-lactida y polimerizar aquel que posee su misma configuración (ver figura 13).

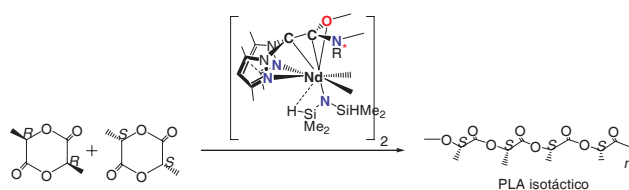


Figura 13. Polimerización selectiva de uno de los dos enantiómeros de la mezcla racémica de la lactida empleando un iniciador enantioméricamente puro heteroscorpionato de neodimio de configuración (S, S).

Podemos concluir este apartado comentando que, en general, los iniciadores basados en metales de las tierras raras son muy reactivos y no necesitan de un alcohol como co-catalizador (como en el caso de los alcóxidos de aluminio y octanoatos de estaño). Sin embargo, la tolerancia del organismo humano por ese tipo de metales es muy baja, por lo que no son muy útiles de cara a la aplicación de los polímeros obtenidos en el campo de la biomedicina.

### Organometálicos de 'friendly metals'

Recientemente se está prestando una especial atención a la investigación de iniciadores de metales considerados biocompatibles.<sup>[28]</sup> En los procesos de polimerización es usual que trazas del iniciador queden embebidas en la estructura del polímero, por lo que para cualquier polímero de interés en el campo de la biomedicina es de vital importancia que el metal sea biológicamente benigno, de forma que cualquier traza residual presente del metal no se presente como un inconveniente en las propiedades del material obtenido. En este contexto, Na, K, Mg, Ca, Zn, o Fe se presentan como metales muy atractivos para la preparación de iniciadores que han de reunir estas características. Así, se ha descrito una amplia y diversa variedad de iniciadores de 'friendly metals' con distintos tipos de ligandos auxiliares para procesos ROP. Un gran número de ellos son muy activos en este tipo de procesos, además de ser capaces de ejercer un elevado control sobre la estructura del polímero derivado.<sup>[16]</sup>

En esta área de investigación y en estrecha colaboración con el grupo de Química Organometálica Aplicada (QOMA) de la Universidad Rey Juan Carlos, se han obtenido iniciadores muy activos y selectivos en procesos ROP de lactonas y lactida. Concretamente, se ha obtenido una serie de compuestos de magnesio y de cinc con ligandos heteroscorpionato, como los recogidos en la figura 14, que pueden actuar como eficientes iniciadores en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona y lactida en un rango de temperaturas muy amplio.<sup>[29]</sup>  $\epsilon$ -Caprolactona es polimerizada en segundos con los derivados de magnesio, y en apenas en minutos con los de cinc, dando lugar a polímeros de alto peso molecular. En el caso de la polimerización de lactida se pueden obtener materiales poliméricos de peso molecular medio y con polidispersidades cercanas a la unidad. De entre las diferentes familias de iniciadores preparados, destacaremos los compuestos 3 y 4 de la figura 14.

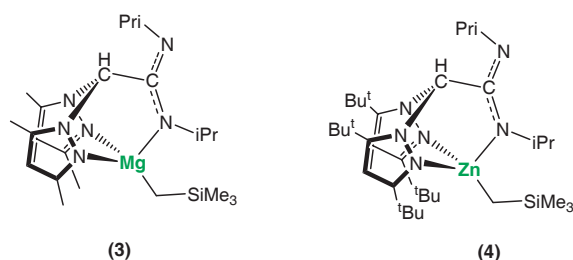


Figura 14. Ejemplos ilustrativos de iniciadores de 'friendly metals' con ligandos heteroscorpionato.

El compuesto 3 es capaz de polimerizar, a temperatura ambiente, el 97% de  $\epsilon$ -caprolactona en 10 minutos, lo que corresponde a una producción de 3320 kilogramos de polímero por mol de magnesio y hora. Por otro lado, el interés del compuesto 4 radica en el elevado control que ejerce en el

proceso de polimerización de lactida, consiguiendo que, de una manera alternada y ordenada, se inserten los dos enantiómeros de la mezcla racémica de la lactida (ver figura 15).

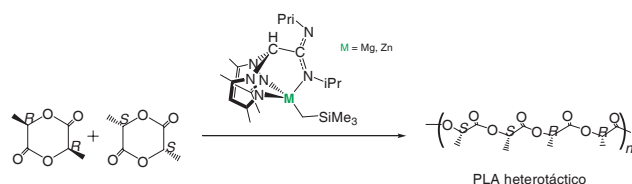


Figura 15. Síntesis de PLA con un elevado control en su crecimiento, a partir de la mezcla racémica de lactida empleando un iniciador de cinc con un ligando heteroscorpionato.

## Conclusión y perspectivas

El uso indiscriminado de plásticos no biodegradables, derivados del petróleo, ha provocado un importante impacto medioambiental en las últimas décadas. El reciclaje es una de las soluciones; sin lugar a dudas, hay que concienciar a la población de la importancia del mismo, a la vez que hay que dedicar todo nuestro esfuerzo a la investigación dentro del campo de la reutilización de materiales. Pero existen otras alternativas. Una, muy interesante, sería la presentada en este artículo: el uso de poliésteres biodegradables en sustitución de las poliolefinas bio-resistentes. Actualmente, se están realizando importantes esfuerzos en su preparación, de cara a igualar a las poliolefinas en costes de producción y en propiedades. Aún así, queda mucho camino por recorrer y la investigación en este campo debe orientarse hacia la preparación de nuevos y mejores materiales. En el futuro inmediato será preciso trabajar en varios apartados de este campo de investigación: en el desarrollo de la química sintética de poliésteres para la obtención de una amplia variedad de polímeros, con el mayor control posible sobre las variables que afectan a sus propiedades; en la optimización de las condiciones en las que transcurre el proceso de polimerización de cara a su posterior explotación tecnológica e industrial. Asimismo, factores como la economía, toxicología, y el desarrollo técnico del proceso serán de suma importancia. Por último, el estudio de las propiedades físicas y mecánicas de estos nuevos materiales, serán cruciales para la optimización del proceso en términos de coste.

## Agradecimientos

El autor desea expresar su más sincero agradecimiento a los miembros del grupo de investigación de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha. De modo particular, mi mayor gratitud al Prof. Dr. Antonio Otero Montero y al Prof. Dr. Antonio Antiñolo, y especialmente al Dr. Juan Fernández Baeza, Dr. Agustín Lara Sánchez, y Dr. Juan Tejeda. También agradecer al Dr. Luis Fernando Sánchez Barba, Dr. Andrés Garcés, y al Prof. Dr. Mariano Fajardo por elegirme como colaborador en la prometedora línea de investigación dirigida hacia la obtención de iniciadores biocompatibles. Agradecer por última instancia al grupo Consolider-Ingenio 2010 ORFEO CSD 00006-2007.

## Bibliografía

[1] [www.aprendergratis.com/los-plasticos.html](http://www.aprendergratis.com/los-plasticos.html)  
 [2] C. Vasile, R. B. Seymour, Handbook of polyolefins. Synthesis and properties. Eds. Marcel Dekker Inc. New York, 1993.

[3] K. Ziegler, E. Holzkump, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, 67, 541–554.  
 [4] G. Natta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1956**, 68, 393–403.  
 [5] <http://mtere-4.blogspot.com/2008/04/plastico-en-el-oceano.html>  
 [6] a) [http://www.soitu.es/soitu/2008/02/07/medioambiente/1202385061\\_221955.html](http://www.soitu.es/soitu/2008/02/07/medioambiente/1202385061_221955.html); b) [http://weblogs.madrimasd.org/ciencia\\_marina/archive/2008/02/14/84496.aspx](http://weblogs.madrimasd.org/ciencia_marina/archive/2008/02/14/84496.aspx).  
 [7] D. L. Kaplan, J. M. Mayer, D. Ball, J. McCassie, A. L. Allen, P. Stenhouse, *Fundamentals of biodegradable polymers* en: C. Ching, D. L. Kaplan, E. L. Thomas, editors. *Biodegradable polymers and packaging*. Lancaster: Technomic Pub. Co. **1993**, pag. 1–42.  
 [8] L. Averous, N. Boquillon, *Carbohydr. Poly.* **2004**, 56, 111–122.  
 [9] L. Averous, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **2004**, 231–274.  
 [10] Y. Doi, *Microbial polyesters*. New York: John Wiley & Sons, Ind.; **1990**.  
 [11] L. L. Madison, G. W. Huisman, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **1999**, 63, 21–53.  
 [12] L. Averous, *Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications*. En: N. Belgacem, A. Gandini, Monomers, oligomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford: Elsevier Limited Publication; **2008**, 433–450.  
 [13] <http://www.csmonitor.com/2007/1219/p15s01-sten.html>  
 [14] a) L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 762.C; (b) C. Jérôme, P. Lecomte, *Adv. Drug. Del. Rev.* **2008**, 60, 1056–1076.  
 [15] <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3093/4/34111-4.pdf>.  
 [16] a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 164, 6147–6176. b) J. Wu, T-L. Yu, C-T. Chen, C-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 602–626.  
 [17] W. Dittich. R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 15, 109.  
 [18] Ver como ejemplos: a) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, 123, 67–84; b) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, 198, 1973–1984; c) J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, F. P. Cossío, J. San Román, *Macromolecules* **1999**, 32, 8252–8258; d) H. von Schenk, M. Ryner, A.-C. Albertsson, M. Svensson, *Macromolecules* **2000**, 33, 702–709.  
 [19] a) F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2784–2787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2712–2715; b) C. Bonduelle, B. Martín-Vaca, F. P. Cossío, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5304–5312.  
 [20] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2215–2224.  
 [21] D. Mecerreyes, R. Jérôme, P. Dubois, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 147, 1–59.  
 [22] A. Stjern Dahl, A.F. Wistrand, A.C. Albertsson, *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 937–940.  
 [23] M. Ryner, K. Stridsber, A.-C. Albertsson, H. von Schenk, M. Svensson, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3877–3881.  
 [24] a) A. Otero, J. Fernandez-Baeza, A. Lara-Sanchez, E. Martínez-Caballero, J. Tejeda, L. F. Sanchez-Barba Merlo, A. Antiñolo, C. Alonso-Moreno, I. Lopez-Solera, *Organometallics*, **2008**, 27, 976–983; b) A. Otero, J. Fernandez-Baeza, A. Antiñolo, A. Lara-Sanchez, J. Tejeda, E. Martínez-Caballero, I. Marquez-Segovia, I. Lopez-Solera, L. F. Sanchez-Barba Merlo, C. Alonso-Moreno, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4996–5005; c) A. Otero, J. Fernandez-Baeza, A. Lara-Sanchez, C. Alonso-Moreno, M. I. Marquez-Sego-

- via, L.F. Sanchez-Barba Merlo, A. M. Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2176–2179.
- [25] a) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, J. Tejada, L. F. Sánchez-Barba, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5309–5326; b) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, *Dalton Trans.* **2004**, 1499–1510.
- [26] S. Trofimenko, *Scorpionates: Polypyrazolylborate Ligands and Their Coordination Chemistry*. World Scientific Publishing Company, **1999**.
- [27] a) H. Kopf, B. Holzberger, C. Pietraszuk, E. Hübner, N. Burzlaff, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5894–5905; b) H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.*, **2005**, 635–651; c) S. Milione, V. Bertolasi, T. Cuenca, A. Grassi, *Organometallics*, **2005**, *4*, 4915–4925.
- [28] a) E. Chellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, *4*, 305–313. b) J. O. Hollinger, *Biochemical Applications of Synthetic Degradable Polymers*, Boca Raton, FL, **1995**. c) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.*, **2009**, 4832–4846.
- [29] a) L. F. Sánchez-Barba, A. Garcés, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, *Organometallics*, **2007**, *26*, 6403–6411; b) C. Alonso-Moreno, A. Garcés Osado, L. F. Sanchez-Barba Merlo, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sanchez, A. Antiñolo, L. Broomfield, I. Lopez-Solera, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1310–1321; c) L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, A. Garcés, M. Fajardo, A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *Dalton Trans.* **2009**, DOI: 10.1039/b910048b.



## Modern Electroanalytical Methods 2009

December 9–13, 2009, Prague, The Czech Republic



*An international conference dedicated to the memory of professor Jaroslav Heyrovský on the occasion of 50th anniversary of Nobel prize for polarography*

*J. Heyrovský*

## Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento

Demetrio González, Patricia Almendros y José Manuel Álvarez

**Resumen:** En este trabajo se presenta una revisión de los métodos de análisis de elementos metálicos, principalmente de Cu y de Zn en suelos agrícolas, destacando los más utilizados. Algunos de los métodos descritos tienen un campo de aplicación mayor, empleándose también en análisis de sedimentos, lodos, residuos sólidos, suelos tratados con residuos, suelos contaminados, etc. Asimismo, se presentan algunas posibles líneas de desarrollo futuro de estos métodos.

**Palabras clave:** cobre, disponibilidad, extracción secuencial, extracción simple, cinc.

**Abstract:** This paper presents a review of methods for analysis of metallic elements, mainly for Cu and Zn, in agricultural soils, highlighting those most commonly used. Some of the methods described have a greater scope, and have been used in analysis of sediments, sludge, sewage sludge, sewage sludge amended soils, polluted soils, etc. It also outlines some possible lines of future development of these methods.

**Keywords:** Availability, copper, sequential extraction, single extraction, zinc.

### Introducción

La determinación de metales como el Cu y el Zn en suelos es interesante tanto desde un punto de vista medioambiental como agrícola. El contenido total de estos metales es básico para estudiar los cambios producidos en el suelo por contaminación, lixiviación, captación por las plantas, prácticas agrícolas, etc. Sin embargo, dicho contenido no informa sobre su disponibilidad y, por tanto, tampoco sobre si un suelo es deficiente en alguno de ellos para un determinado cultivo. Se han de plantear análisis que respondan a la necesidad de conocer la disponibilidad de los metales para los cultivos agrícolas y, como consecuencia, su potencial deficiencia o toxicidad para los mismos, por la importancia de la entrada de estos elementos en la cadena alimentaria.

Los metales en el suelo pueden encontrarse bajo distintas formas: como ion libre o en forma complejada en la disolución del suelo, adsorbidos o en forma intercambiable en la fracción coloidal del suelo (arcilla, compuestos húmicos, hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio) o bien formando parte de minerales secundarios, primarios y complejos insolubles en la fase sólida del suelo.<sup>[1, 2]</sup>

La cantidad o concentración de un metal en cada una de estas asociaciones o fracciones se encuentra influida por distintos factores entre los que están la cantidad total de metal y de otros iones en el suelo, el tipo y número de lugares de adsorción en la fase sólida del suelo, el tipo y la concentración de los ligandos capaces de formar complejos con los metales presentes en el suelo, el pH, el potencial redox, la temperatura, el régimen de humedad, etc. El cambio en uno o varios de esos factores va a provocar una modificación en el equilibrio

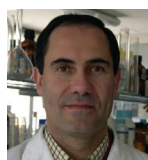
entre las distintas fracciones y, por tanto, una transferencia de metal de unas a otras. Esto produce una variación en la disponibilidad de un metal para los cultivos ya que esta depende principalmente de la cantidad de metal potencialmente móvil, esto es, soluble en agua o fácilmente solubilizable,<sup>[3]</sup> así como de factores asociados a un cultivo concreto y a la actividad microbiana (micorrizas).<sup>[4, 5]</sup> La biodisponibilidad de metales traza presenta una mayor correlación con la actividad iónica del metal libre que con su contenido total (o pseudo-total) en el suelo.<sup>[6]</sup> Numerosos estudios consideran que el nivel de metales en la planta no está influido por la concentración total de Cu y Zn en el suelo.<sup>[7]</sup>

Las cantidades de metales en formas disponibles pueden determinarse mediante la utilización de extracciones simples. Sin embargo un conocimiento de la distribución del contenido metálico en cada una de las fracciones proporciona una información que permite predecir la evolución de dicho metal con la variación de alguno de los factores que influyen en la distribución del metal. Para determinar el metal asociado a cada fracción se utilizan los procedimientos denominados de fraccionamiento secuencial, que consisten en someter a una muestra de suelo a extracciones sucesivas con reactivos cada vez más agresivos. Mediante este procedimiento se extraen fracciones particulares o distintas formas químicas de metales que posteriormente son cuantificadas. Las fracciones están definidas operacionalmente, lo cual significa que se corresponden con las cantidades extraídas con un reactivo concreto y bajo unas condiciones experimentales perfectamente definidas.<sup>[8]</sup>

Por otra parte, el grado de contaminación de un suelo respecto de un determinado metal puede ser estimado mediante la determinación de su concentración y comparación con los resultados de análisis previos (a la contaminación) o de análisis de suelos no contaminados. Sin embargo, suele ser más determinante estimar las fracciones de metal soluble, intercambiable, disponible para las plantas, etc., como indicador directo de los efectos tóxicos para el medioambiente.

### Técnicas analíticas

Las técnicas espectroscópicas atómicas son las más ampliamente utilizadas en el análisis de metales en los extractos de los suelos. En concreto son empleadas la Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama (FAAS), la Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica con Cámara de Grafito



D. González



P. Almendros



J. M. Álvarez

Departamento de Química y Análisis Agrícola,  
E.T.S.I. Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid,  
Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, España  
C-e: [josemanuel.alvarez@upm.es](mailto:josemanuel.alvarez@upm.es)  
Recibido: 03/04/2009. Aceptado: 29/06/2009.

(GFAAS) y el Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector Óptico (ICP-AES). Los límites de detección varían entre las partes por millón (mg/L) de FAAS y las partes por billón ( $\mu\text{g/L}$ ) de GFAAS. Las dos primeras técnicas son unielementales, siendo la FAAS más rápida y barata que la GFAAS, mientras que el ICP-AES permite el análisis multielemental pero presenta un coste superior a las dos anteriores. Existen otras técnicas como el Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS) que presenta el mejor límite de detección, pero es económicamente más costosa y la Fluorescencia de Rayos-X (XRFS) que permite el análisis de muestras sólidas sin necesidad de obtener un extracto del suelo.

## Muestreo

Obtener una muestra representativa es un problema común a todos los procedimientos analíticos. La mayor parte de los procedimientos de muestreo se basan en tomar un número elevado de pequeñas muestras, mezclarlas, homogeneizarlas y tomar de la mezcla la muestra para el laboratorio. En el análisis de metales a nivel de trazas, la toma y preparación de muestra es fundamental. Las muestras se han de colocar en bolsas de polietileno con objeto de minimizar su contaminación. Los materiales de todos los utensilios que se utilicen, tanto en la toma de muestra como en su preparación y tratamiento, han de ser seleccionados para evitar la contaminación de la muestra, al menos con aquellos elementos que se vayan a determinar. En las herramientas de muestreo ha de evitarse el acero inoxidable, por ejemplo, sustituyéndolo por acero al carbono, aluminio, polipropileno o PTFE. El secado de las muestras ha de llevarse a cabo, por ejemplo, extendiendo las mismas sobre láminas de polietileno colocadas en bandejas de Al a 25 °C o a temperatura ambiente. Para moler las muestras se utilizará un mortero de ágata ya que no aporta metales pesados, aunque pueda contaminarlas con Ca y Mg. También se ha de tener precaución con la tinta de los rotuladores empleados para marcar las muestras, puesto que muchas de ellas contienen metales. Los reactivos que se utilicen en el análisis han de ser de una pureza elevada, con unos bajos contenidos en metales. Para el control de calidad de los análisis, además de la realización de blancos con los propios reactivos empleados, se han de utilizar materiales de referencia cuyos contenidos han sido establecidos por una variedad de métodos analíticos y de laboratorios independientes.

## Determinación de elementos totales

La determinación de los contenidos totales de elementos metálicos de un suelo suele requerir (salvo en el caso de XRFS) la solubilización de dichos metales bien por disolución ácida o bien por fusión de la muestra. Sin embargo, algunos autores<sup>[9]</sup> han demostrado que pueden determinarse muchos elementos en suelos y sedimentos mediante la metodología GFAAS-suspensiones, sin necesidad de su puesta en disolución.

Teniendo en cuenta que la matriz del suelo es compleja y puede presentar un alto contenido en sílice y silicatos, la disolución total del suelo precisa del uso de HF y de material de laboratorio de PTFE, polipropileno, polietileno o Pt, que no son atacados por dicho ácido.<sup>[10-12]</sup> Los suelos suelen contener también materia orgánica y sulfuros, por ello junto con

el HF suelen utilizarse otros ácidos oxidantes como el  $\text{HNO}_3$  y/o  $\text{HClO}_4$ .<sup>[13]</sup>

El desarrollo de los sistemas de digestión por microondas está desplazando a las técnicas convencionales, e incluso el National Institute of Standards and Technology (NIST) recomienda el uso de dichos sistemas para el análisis de contaminantes en muestras medioambientales.<sup>[14]</sup> La diferencia principal con los sistemas convencionales es que el aporte de energía para llevar a cabo el proceso de digestión se realiza mediante radiación de microondas, resultando ser una forma más rápida y directa. La digestión por microondas en tubo cerrado presenta como ventajas su rapidez, la utilización de pequeñas cantidades de muestra y de reactivos, el evitar en gran medida la contaminación de la muestra y la pérdida de elementos volátiles, una mayor reproducibilidad de los procedimientos y, una mayor exactitud y precisión. Esto permite la estandarización del método.<sup>[15]</sup> Como principales inconvenientes se pueden indicar que el equipamiento es caro y que debido a las pequeñas cantidades de muestra utilizadas, a veces las concentraciones de determinados elementos en la disolución resultante pueden ser muy bajas.

En algunas ocasiones, para algunos minerales, los procedimientos anteriormente indicados no consiguen la total disolución de la muestra y se han de emplear métodos de fusión alcalina. La técnica más usada utiliza como fundente el metaborato de litio y como disolvente posterior  $\text{HNO}_3$ . Este método fue desarrollado por Ingamells<sup>[16]</sup> y presenta las ventajas de ser más rápido que los anteriores, disolver la mayor parte de los minerales, no requerir vasos de presión especiales, proporcionar disoluciones limpias para su análisis y minimizar los efectos interferentes. Su principal inconveniente es que la disolución resultante tiene un alto contenido en sales, lo que empeora los límites de detección de las técnicas atómicas debido al aumento de la emisión de fondo.

A veces, más que el contenido total de un metal en el suelo, se determina lo que se denomina "pseudo-total" mediante la utilización de ácidos fuertes o agua regia en el proceso de digestión. Al no utilizar HF, este contenido pseudo-total normalmente no incluye el metal fuertemente asociado a los silicatos y representa el contenido máximo de metal potencialmente soluble y móvil, por tanto, el máximo potencial contaminante de un metal en un suelo determinado.

El método más ampliamente adoptado para la determinación del contenido pseudo-total es el indicado por el Community Bureau of Reference (BCR, ahora el Standards, Measurements and Testing Programme) de la Comisión Europea.<sup>[17]</sup> El procedimiento consiste en utilizar 3 g de suelo secado al aire y tamizado a 150  $\mu\text{m}$ , añadir 2-3 mL de agua destilada, 22,5 mL de HCl 6 M y 7,5 mL de  $\text{HNO}_3$  conc. El recipiente se deja tapado una noche a temperatura ambiente. Posteriormente se somete a reflujo durante 2 h, se lava el refrigerante de 40 cm con 30 mL de agua destilada, se filtra a través de un filtro de celulosa resistente a los ácidos (sin cenizas, de 0,4–1,1  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro) previamente lavado con  $\text{HNO}_3$ , se lava el filtro con el residuo utilizando una pequeña cantidad de  $\text{HNO}_3$  y se enrasa el filtrado a 100 mL en un matraz aforado. Se considera que mediante este procedimiento se extrae entre el 70 y el 90% del contenido total de metales como Cu y Zn, entre otros.<sup>[18]</sup> Existe también una norma ISO sobre la extracción de elementos traza con agua regia.<sup>[19]</sup>

## Determinación de elementos disponibles

Las cantidades disponibles de microelementos como Cu y Zn en un suelo constituyen una parte de su contenido total. La fracción realmente soluble generalmente se considera biodisponible y diversos reactivos químicos se utilizan para su extracción. La elección de los reactivos a menudo se ha basado tanto en consideraciones empíricas como teóricas, y el valor de un método es juzgado en función del mayor o menor grado de correlación entre las cantidades extraídas de micronutriente y las concentraciones de las plantas o, en algunas ocasiones, también el rendimiento del cultivo o las cantidades tomadas por el mismo.<sup>[5]</sup> Además, los resultados de la extracción están influidos por numerosos factores entre los que podemos citar: ratio suelo/disolución, tiempo de extracción, velocidad y tipo de agitación, y propiedades del suelo. De ahí la necesidad de seguir escrupulosamente las condiciones experimentales indicadas en los métodos de extracción del Cu y Zn disponibles ya que, además, en algunos métodos la extracción se llevan a cabo sin que se alcance el equilibrio entre el extractante y el suelo.<sup>[17, 20]</sup>

Teniendo en cuenta estas consideraciones, y buscando que el método empleado sea rápido y reproducible, numerosas disoluciones extractantes han sido propuestas a lo largo de los años. Algunos de estos extractantes son: disoluciones de sales ( $\text{NaNO}_3$  0,1 M;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M y  $\text{CaCl}_2$  0,01 M), ácidos diluidos ( $\text{HCl}$  0,1 M y  $\text{HNO}_3$  0,5 M) y agentes quelantes con sales y/o ácidos diluidos [DTPA-trietanolamina (DTPA-TEA); DTPA-bicarbonato de amonio (DTPA-AB); Mehlich-3 y  $\text{NH}_4\text{OAc}$  0,5 M + EDTA 0,02 M pH 4,65], cada uno de los cuales presenta una capacidad de extracción diferente, como puede apreciarse en la Figura 1.

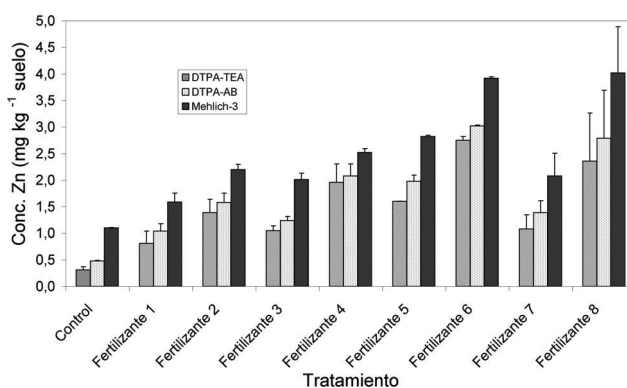


Figura 1. Concentración de Zn extraíble con DTPA-TEA, DTPA-AB y Mehlich-3 en un suelo calizo tratado con diferentes fertilizantes de Zn.<sup>[21]</sup>

La utilización de algunos de ellos está bastante generalizada en el mundo, siendo el DTPA-TEA el más universal.<sup>[22]</sup> Según diversos autores,<sup>[23]</sup> el test ideal para evaluar la captación de microelementos por las plantas es aquel que trata de reproducir las condiciones de la planta en la rizosfera; por ello, se ha propuesto la utilización de extractantes formados por mezclas de ácidos orgánicos débiles de baja masa molecular.<sup>[24]</sup>

A continuación se van a exponer algunos de los principales métodos de extracción.

### Método del cloruro de calcio

La extracción de metales pesados de un suelo con una disolución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M no tamponada es un método que se utiliza tanto para estimar la contaminación de un suelo como la

disponibilidad para las plantas de metales traza. Este método ha sido recomendado en algunos países europeos<sup>[25]</sup> y combina una capacidad de extracción adecuada con una baja concentración salina en el extracto, lo cual facilita la determinación de los metales debido a que la matriz en que se encuentran es menos compleja.<sup>[26]</sup>

La extracción se lleva a cabo mediante la agitación de 10 g de muestra de suelo con 100 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, en un agitador de vaivén durante 2 h a 30 rpm y temperatura ambiente. El extracto se separa por centrifugación durante 10 min. a  $3000 \times g$  seguido de decantación.

El uso de este extractante es relativamente reciente, aún son pocos los trabajos que lo han utilizado y, por tanto, es necesario un mayor número de ellos para confirmar los buenos resultados obtenidos hasta ahora. Lock y Jansen<sup>[27]</sup> obtuvieron una buena correlación entre la concentración de Cu extraída con este método y la concentración del mismo elemento presente en la solución del suelo. Además, la utilización de esta extracción ha proporcionado buenos resultados en algunos estudios en lo que respecta a la predicción de la captación de Cu por la planta<sup>[28–30]</sup> sin embargo, según Pedersen y col.,<sup>[31]</sup> estos resultados no pueden generalizarse a otros sistemas suelo-planta. Distintos autores<sup>[32–33]</sup> indicaron que este extractante puede ser adecuado también para otros microelementos como Zn, Cd y Ni.

### Método DTPA-TEA

El método más usado para la extracción de los micronutrientes Fe, Mn, Cu y Zn utiliza el ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) como agente quelante. Este agente presenta la combinación más favorable de constantes de estabilidad de los complejos metálicos con los cationes mencionados anteriormente. El método fue publicado por Lindsay y Norvell en 1978,<sup>[34]</sup> y se desarrolló para la extracción de micronutrientes en suelos calizos y/o cercanos a la neutralidad. La extracción se realiza a un pH tamponado con trietanolamina, porque el pH tiene una gran influencia sobre su capacidad de extracción. La adición de  $\text{CaCl}_2$  al extractante tiene por objeto minimizar la excesiva disolución de los carbonatos en los suelos calizos, lo cual liberaría el Cu y el Zn ocultos que son de escasa disponibilidad para las plantas.

La disolución extractante del método DTPA-TEA consta de: DTPA 0,005 M,  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, y TEA  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$  0,1 M a un pH de 7,30 ajustado con HCl. El procedimiento de extracción consiste en colocar en un matraz erlenmeyer de 125 mL, 10 g de suelo secado al aire y tamizado a 2 mm. Se añaden 20 mL de disolución extractante, se tapa el matraz y se agita en un agitador horizontal con brazo de 8 cm (2 horas a 120 rpm). Posteriormente se filtra la suspensión por gravedad a través de un filtro de papel Whatman n° 42. Si el filtrado es turbio, se ha de volver a filtrar. Una vez obtenido el filtrado, puede llevarse a cabo la medida de la concentración de micronutrientes, mediante cualquiera de los métodos indicados anteriormente (FAAS, GF-AAS, ICP-AES, etc.).

El método del DTPA es económicamente barato, reproducible y fácilmente adaptable a las operaciones de rutina. Este método extrae metales de las fracciones más lábiles del suelo, y ha sido ampliamente utilizado para determinar la biodisponibilidad de muchos metales, obteniendo en numerosos casos buenas correlaciones entre las concentraciones de

metales (Cu y Zn entre otros) extraídos con él y las cantidades tomadas por la planta.<sup>[21,34–38]</sup>

En cuanto a los niveles de Cu en suelos, Lindsay y Norvell<sup>[34]</sup> indicaron que el rango de deficiencia se encuentra entre 0,26 y 2,6 mg kg<sup>-1</sup>, dependiendo del pH del suelo. Jones<sup>[39]</sup> considera crítico el intervalo 0,1 – 0,25 mg kg<sup>-1</sup>, y Solberg y col.<sup>[40]</sup> considera que existe deficiencia para concentraciones de Cu inferiores a 0,4 mg kg<sup>-1</sup>, e indican que también ha de ser considerada la textura del suelo. Para el Zn, Lindsay and Norvell<sup>[34]</sup> indican que la zona de riesgo elevado de deficiencia está situada por debajo de la zona que va de 0,3 mg kg<sup>-1</sup> a pH 4 a 0,7 mg kg<sup>-1</sup> a pH 8, y la zona de contenidos satisfactorios se coloca por encima de un nivel que va de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> a pH 4 a 1,8 mg kg<sup>-1</sup> a pH 8. Solberg y col.<sup>[40]</sup> consideran que la zona de deficiencia estaría por debajo de 0,25 mg kg<sup>-1</sup> para cereales y semillas oleaginosas, y por debajo de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> para maíz y judías.

#### Método DTPA-AB

El método del ácido dietilentriaminopentaacético - bicarbonato de amonio (DTPA-AB) fue desarrollado por Soltanpour y Schab<sup>[41]</sup> para la extracción simultánea de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P, K, Zn, Fe, y Cu de suelos neutros y calizos. Soltanpour y Workman en 1979<sup>[42]</sup> lo modificaron eliminando la utilización del carbón activado ya que éste adsorbía complejos metal-DTPA. Posteriormente, este método se ha utilizado para la extracción de otros elementos potencialmente tóxicos del suelo, incluyendo Pb, Cd, Ni, Se, As, B, Mo y S.

El extractante DTPA-AB es una combinación de DTPA 0,005 M y NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 1,0 M (pH inicial de 7,60). En el proceso de extracción se colocan 10 g de suelo secado al aire y tamizado a 2 mm en un matraz erlenmeyer de 250 mL, se añaden 20 mL de disolución extractante y se agita durante 15 min. a 180 rpm en un agitador horizontal de vaivén (los matraces deben estar destapados). Posteriormente se filtra la suspensión a través de filtros de papel Whatman n° 42.

La excesiva disolución del CaCO<sub>3</sub> (que liberaría el Cu y el Zn ocluidos y no disponibles para ser absorbidos por las raíces de las plantas) es evitada por la inclusión del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> soluble como (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el extractante. Durante el proceso de agitación se produce un desprendimiento de CO<sub>2</sub> lo que aumenta el pH hasta aproximadamente 8,50. A este pH parte del ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se transforma en ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> precipitando el Ca y a veces el Mg, por tanto, estos dos elementos no pueden ser determinados por este método. El NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reemplaza a los cationes intercambiables Na, K, Ca y Mg así como a los microelementos del complejo de cambio del suelo y, por tanto, nos da una medida de ellos en las fracciones soluble e intercambiable. Las moléculas de DTPA forman complejos de Cu y Zn solubles en agua y, por lo tanto, disminuye la actividad de Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en la solución del suelo. Como respuesta, el Cu y el Zn se desorben de la superficie del suelo para reponer el Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en la solución del suelo. Por ello, nos informa de la disponibilidad o toxicidad de dichos elementos para las plantas.

Soltanpour y Workman<sup>[42]</sup> compararon las cantidades extraíbles, tanto de Cu como de Zn, mediante los métodos DTPA-TEA y DTPA-AB en 400 suelos agrícolas de Colorado, cercanos a la neutralidad y calizos. Concentraciones de Cu extraíble con DTPA-TEA de 0,2 mg kg<sup>-1</sup> se corres-

ponden con aproximadamente 0,6 mg kg<sup>-1</sup> extraíble con DTPA-AB, mientras que para el Zn las concentraciones son 0,8 mg kg<sup>-1</sup> y 1,2 mg kg<sup>-1</sup> para los mismos extractantes, respectivamente. Otros autores<sup>[21,43]</sup> han obtenido, en diversos estudios de invernadero, correlaciones altamente significativas entre las cantidades de Zn extraídas por los métodos DTPA-TEA y DTPA-AB, siendo siempre mayores las cantidades extraídas por este último método (ver Figura 1). Soltanpour<sup>[44]</sup> propuso guías para la interpretación de los niveles de Cu y Zn extraíbles con DTPA-AB para la producción de los cultivos considerando para el Cu los siguientes niveles: ≤ 0,2 mg kg<sup>-1</sup>, bajo; de 0,3 a 0,5 mg kg<sup>-1</sup>, medio y > 0,5 mg kg<sup>-1</sup>, alto. Valores similares han sido indicados por Jones en 2001.<sup>[39]</sup> Para el Zn los niveles indicados son: ≤ 0,9 mg kg<sup>-1</sup>, bajo; de 1,0 a 1,5 mg kg<sup>-1</sup>, medio; > 1,5 mg kg<sup>-1</sup>, alto.

En un cultivo de maíz, Rohman y Cox<sup>[45]</sup> encontraron una alta correlación entre los valores de Zn extraído mediante el método DTPA-AB y el Zn tomado por las plantas. Otros autores<sup>[46,38]</sup> también obtuvieron altos grados de correlación entre los mismos parámetros en un cultivo de judía.

#### Método Mehlich-3

El método denominado Mehlich-3 fue desarrollado para evaluar los niveles de macro- y micro-nutrientes (extracción multielemental) en suelos del sureste de USA.<sup>[47]</sup> La solución de extracción se compone de HOAc 0,2 M, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,25 M, NH<sub>4</sub>F 0,015 M, HNO<sub>3</sub> 0,013 M y EDTA 0,001 M. Básicamente, los micronutrientes Cu, Zn, Mn y Fe son extraídos por la acción del ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y del ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) que actúa como agente quelante. El fósforo es extraído por reacción con HOAc y el ion F<sup>-</sup>. Los cationes intercambiables como K, Ca, Mg y Na son extraídos por la acción del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y del HNO<sub>3</sub>. El EDTA es incluido en lugar del DTPA como complejante de metales debido a que este último produce interferencias en la determinación colorimétrica del P, que también se puede determinar por este método.

El procedimiento de extracción es el siguiente: se pesan 3 g del suelo (tamizado a < 2 mm) en un matraz erlenmeyer de 125 mL, se añaden 30 mL de la solución de extracción Mehlich-3, y agitan inmediatamente en un agitador rotativo con un brazo de 4 cm a 200 rpm. Después de un tiempo de agitación de 5 minutos, se filtran las suspensiones a través de papel de filtro Whatman n° 42, y se determina lo antes posible la cantidad de Cu y Zn extraíble en el filtrado (normalmente mediante FAAS o ICP-AES).

Numerosos autores han indicado que las cantidades de Cu y Zn (entre otros elementos metálicos) extraíbles mediante el método Mehlich-3 presentan una buena correlación con las cantidades extraídas por otros métodos como DTPA-TEA y DTPA-AB<sup>[21, 35, 43, 47, 48]</sup> (Figuras 1 y 2). Los niveles críticos propuestos por Lindsay y Norvell<sup>[34]</sup> para el Zn extraíble en suelos con DTPA-TEA que varían entre 0,6 y 1,0 mg kg<sup>-1</sup> se corresponden aproximadamente con 1,2 y 1,8 mg kg<sup>-1</sup> extraído con el método Mehlich-3. Para el Cu extraíble en suelos con DTPA-TEA el nivel de 0,4 mg kg<sup>-1</sup> se corresponde con 0,79 mg kg<sup>-1</sup> extraído con el método Mehlich-3.<sup>[49]</sup> Para el Zn, se considera que el rango de deficiencia está entre 1,0 y 1,8 mg Zn kg<sup>-1</sup>.<sup>[50]</sup>

Según diversos autores,<sup>[51–53]</sup> agentes quelantes como el



DTPA y el EDTA sólo proporcionan una buena correlación con la captación de metal por la planta cuando los estudios se refieren a uno o dos suelos y una mala correlación cuando en los estudios consideran un elevado número de suelos.

#### Métodos que emplean mezclas de ácidos orgánicos débiles

Son métodos novedosos para la determinación del Cu y Zn disponibles que simulan las condiciones de la rizosfera. Una de las disoluciones extractantes más empleadas consiste en una mezcla de los ácidos acético, láctico, cítrico, málico y fórmico en proporción 4:2:1:1:1, respectivamente, cuya concentración total es 10 mM. La extracción consiste en mezclar 2 g de suelo húmedo procedente de la rizosfera con 20 mL de disolución extractante, agitar durante 16 h en agitador de vaivén y centrifugar a  $3000 \times g$  durante 10 min. Una alícuota de 5 mL del sobrenadante se diluye a 10 mL con  $\text{HNO}_3$  al 2%, y se determina la concentración de metales. Feng y col.<sup>[24]</sup> indicaron que este método es mucho más robusto que otros como DTPA, EDTA,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  para la predicción de la bio-disponibilidad de metales en suelos para cultivos de cereales, ya que es adecuado para suelos ácidos, neutros y cercanos a la alcalinidad, mientras que los otros solamente son adecuados para determinados tipos de suelos. Este método es el que extrae menores cantidades de Cu en comparación con los métodos DTPA-TEA, DTPA-AB y Mehlich-3 (Figura 2).<sup>[54]</sup>

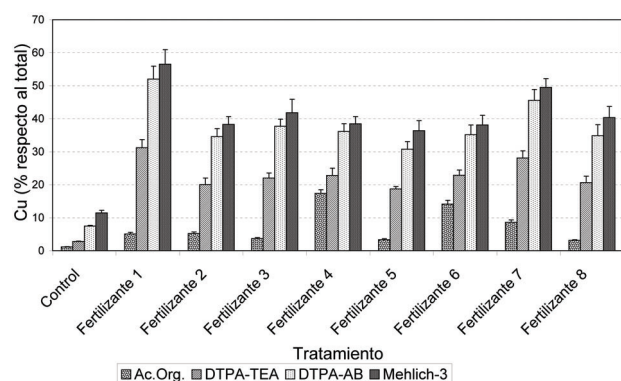


Figura 2. Porcentaje de Cu extraíble mediante los métodos: Ácidos Orgánicos, DTPA-TEA, DTPA-AB y Mehlich-3 en un suelo calizo tratado con diferentes fertilizantes de Cu.

#### Fraccionamiento de elementos en suelos

Numerosos procedimientos de extracción secuencial han sido desarrollados en los últimos 30 años para determinar fracciones de la fase sólida del suelo. Generalmente se han utilizado de forma sucesiva extractantes con un progresivo incremento de la capacidad de extracción.<sup>[55]</sup> La selectividad de la mayoría de los extractantes no es bien conocida y por ello ha sido criticada, razón por la cual las fracciones obtenidas se consideran operacionalmente definidas. Las técnicas de disolución parcial utilizan reactivos (extractantes simples) que son sensibles solamente a uno o varios componentes en la retención de metales traza. La principal ventaja de los procedimientos de extracción secuencial respecto del uso de extractantes simples es que se consigue una mejora en la selectividad por una unión específica,<sup>[56]</sup> selectividad que está influenciada por factores como: las propiedades químicas de los extractantes, los parámetros experimentales, la secuen-

cia de etapas individuales, el tipo de suelo o matriz que influye en los fenómenos de readsorción y la heterogeneidad de las muestras.

Habitualmente los procedimientos de extracción incluyen las siguientes fracciones:<sup>[8]</sup>

- Soluble en agua e intercambiable. Para la extracción de esta fracción se utilizan: agua o sales muy diluidas, disoluciones de sales neutras sin capacidad reguladora de pH ( $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ ), disoluciones de sales con capacidad reguladora de pH ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ , pH = 7), o agentes complejantes (DTPA, EDTA). La mayoría de los protocolos buscan la extracción de la porción intercambiable de metales utilizando disoluciones de  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (pH = 7).
- Asociada a carbonatos. La destrucción de los carbonatos se suele llevar a cabo con HOAc sin regular o regulado con NaOAc (pH = 5) aunque, en ocasiones, también se proponen agentes complejantes similares a la sal disódica del EDTA a pHs más bajos.
- Fácilmente reducible, habitualmente se trata de la fracción asociada a los óxidos de Mn. Generalmente los metales asociados a esta fracción se extraen utilizando agentes reductores como el clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) a pH = 2 o la hidroquinona [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ], puros o mezclados con  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , HOAc o  $\text{HNO}_3$  diluido.
- Asociada a óxidos de hierro y aluminio. La extracción se puede llevar a cabo en una sola etapa o en dos, diferenciando entre óxidos amorfos y cristalinos. Para separar los amorfos se utilizan ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,113-0,2 M / H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,087-0,2 M o  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,25 M + HCl 0,25 M. Y para los óxidos cristalinos o los óxidos totales, si se realiza una única extracción, se utilizan ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,175-0,2 M / H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1-0,2 M en ocasiones con ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 0,1 M.
- Asociada a la materia orgánica. El procedimiento más común para extraer los metales asociados a esta fracción consiste en oxidar la materia orgánica con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seguido de una extracción con  $\text{NH}_4\text{OAc}$ . Otros extractantes utilizados son: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $\text{HNO}_3$  + HCl, NaClO, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,1 M, pH 10).
- Residual. Para extraer el metal que queda en el suelo tras las etapas anteriores, suele utilizarse una mezcla de ácidos fuertes ( $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ).

Muchos procedimientos de extracción secuencial han surgido de modificaciones del método propuesto por Tessier y col.<sup>[57]</sup> Este método (Tabla 1) ha sido muy utilizado y diferencia cinco fracciones del metal en el suelo: intercambiable, asociada a carbonatos, asociada a óxidos de hierro y manganeso, asociada a materia orgánica y residual.

El método de Tessier ha sido aplicado principalmente a suelos,<sup>[58, 59]</sup> sedimentos<sup>[59, 60]</sup> y lodos de depuradora.<sup>[61]</sup> Sin embargo, varios autores consideran que no es muy apropiada para ser utilizada en algunos tipos de suelos agrícolas.<sup>[62, 63]</sup> Existen otros métodos muy empleados en suelos, como el de Shuman<sup>[64]</sup> y el de Krishnamurti and Naidu,<sup>[65]</sup> los cuales diferencian también entre el Zn y el Cu asociados a los óxidos amorfos y cristalinos de Fe que mejoran notablemente el método de Tessier.<sup>[66]</sup>

Tabla 1. Fracciones de metal determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial de Tessier [a]

Etapa	Fracción	Reactivo extractante	Condiciones experimentales
1	Intercambiable	8 mL MgCl <sub>2</sub> 1M (pH = 7)	1 h, 25 °C
2	Asociada a los carbonatos	8 mL NaOAc 1M (pH = 5 con HOAc)	5 h, 25 °C
3	Asociada a los óxidos de Fe y Mn	20 mL NH <sub>2</sub> OH·HCl 0,04 M en HOAc al 25 % p/v (pH = 2)	6 h, 96 °C
4	Asociada a la materia orgánica	3 mL HNO <sub>3</sub> 0,02 M / 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30 % p/v	2 h, 85 °C
		3 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30 % p/v	3 h, 85 °C
		5 mL NH <sub>4</sub> OAc 3,2 M	30 min., 25 °C
5	Residual	HF-HClO <sub>4</sub> (5:1)	

[a] Para 1 g de muestra

Debido a los numerosos métodos de extracción secuencial, los resultados procedentes de diferentes laboratorios no son fácilmente comparables. Esto dificulta el establecimiento de un nivel de contaminación a escala internacional. El European Community Bureau of Reference (BCR) de la Comunidad Europea ha llevado a cabo un programa de armonización de los métodos de extracción y análisis de suelos y sedimentos con un grupo de 35 laboratorios europeos.<sup>[67]</sup> El procedimiento de extracción está representado en la Tabla 2.

Tabla 2. Fracciones determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial BCR [b]

Etapa	Fracción	Fase nominal	Reactivo extractante, condiciones experimentales
1	Intercambiable, soluble en agua y en ácido	Solución del suelo, cationes intercambiables y carbonatos	40 mL HOAc 0,11 M, 16 h agitación constante
2	Reducible	Oxohidróxidos de hierro y manganeso	40 mL NH <sub>2</sub> OH·HCl 0,5 M (pH = 1,5; HNO <sub>3</sub> ), 16 h
3	Oxidable	Materia orgánica y sulfuros	10 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % p/v, + 85 °C, 1h agitación ocasional
			10 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % p/v, 1 h digestion + 85 °C, 1 h, reducción de volumen a pocos mL
			50 mL NH <sub>4</sub> OAc pH = 2, 16 h agitación constante
4	Residual	Minerales excepto silicatos	Agua regia-Método ISO 11466 (1995)

[b] Para 1 g de muestra, hacer un total y compararlo con la suma de todas las fracciones

Aunque la extracción secuencial BCR fue desarrollada para el análisis de metales pesados en sedimentos, ha sido estandarizada y se han elaborado materiales de referencia como sedimentos CRMs BCR 601 y 701, lodos residuales y suelos calizos como CRMs BCR 483, 484, 600 y 700. Estos materiales se han utilizado en análisis de suelos calizos,<sup>[68]</sup> suelos contaminados,<sup>[69]</sup> residuos mineros,<sup>[70]</sup> lodos de depu-

radoras<sup>[71]</sup> y suelos fertilizados con lodos de depuradoras.<sup>[72]</sup> Teniendo en cuenta diversos trabajos publicados en los últimos años,<sup>[68]</sup> esta extracción no es muy útil para determinar Cu y Zn en suelos. Las principales discrepancias suelen estar referidas a la fracción asociada a los óxidos de Mn y Fe.<sup>[20,73,74]</sup>

Considerando que las fracciones están operacionalmente definidas, se hace necesario un control estricto de las condiciones experimentales de extracción para obtener unos contenidos fiables y reproducibles de metales en los extractos de suelos, sedimentos, etc. En algunos estudios interlaboratorio, se ha observado que el mayor número de errores se debe a la calibración del método o de la técnica instrumental más que al proceso de extracción.<sup>[75]</sup>

Uno de los inconvenientes de los métodos de extracción secuencial es el tiempo necesario para llevar a cabo una extracción. Así por ejemplo, los métodos Tessier y BCR requieren en torno a 18 y 50 horas, respectivamente. Actualmente se están utilizando métodos para acelerar los procesos de extracción mediante la aplicación de sistemas de ultrasonidos<sup>[75]</sup> y de microondas.<sup>[77]</sup> Es necesario conseguir altos grados de correlación con los métodos convencionales de extracción. En los casos de utilización de sistemas de microondas hay que considerar que el calentamiento originado por la radiación de microondas puede producir variaciones significativas en las cantidades de metal extraídas fundamentalmente de las fracciones más lábiles.

## Perspectivas de futuro

La aplicación, tanto de los métodos de extracción simple como de los secuenciales, va a ir aumentando en el futuro debido a la notable información que proporcionan. Ésta es esencial para aumentar el rendimiento y la calidad de las producciones agrícolas, así como para el estudio de la contaminación de suelos y la búsqueda de soluciones a la misma. Hay que tener en cuenta que la población del planeta va en aumento, las áreas contaminadas también y la sensibilidad de la sociedad, en temas medioambientales, cada vez es mayor.

Algunas tendencias respecto de los métodos de extracción podrían ser: 1) la preparación de nuevos materiales de referencia y la armonización tanto de los métodos simples como de los secuenciales, esto permitiría una mejor comparación de los datos obtenidos en distintos estudios y laboratorios, 2) el aumento de la utilización de los métodos de extracción simple, por ser más económicos tanto en tiempo como en recursos, 3) el desarrollo de métodos de extracción a nivel de microescala, ello redundaría en un menor consumo de reactivos, 4) la aceleración de los procedimientos de extracción y 5) la mejora de las formas de interpretación de los resultados.

Así por ejemplo, algunos autores<sup>[65,78]</sup> proponen la interpretación de los resultados incluyendo coeficientes de distribución entre la concentración de un metal en determinadas fracciones y la concentración del mismo en la solución del suelo o la concentración total en el suelo.

## Bibliografía

- [1] L. Kiekens en *Heavy metals in soils*, 2nd edn. (Ed. B. J. Alloway), John Wiley & Sons, New York **1995**, pp. 284–305.
- [2] F. G. Viets. *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10*, 174–178.
- [3] M. Verloo, L. Kiekens, *A. Cottenie. Pedologie* **1980**, *30*, 163–175.

- [4] E. George, V. Römheld, H. Marschner en *Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere*, (Eds.: J. A. Manthey, D. E. Crowley, D. G. Luster), Boca Raton, FL: Lewis Publishers **1994**, pp. 93–110.
- [5] H. Marschner en Zinc in soils and plants. Developments in Plant and Soil Sciences (Ed. A. D. Robson), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands **1993**, pp. 59–77.
- [6] S. Sauve, M. Dumestre, M. B. McBride, W. H. Hendershot. *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17*, 1481–1489.
- [7] P. Murray, Y. Ge, W. H. Hendershot. *Environ. Pollut.* **2000**, *107*, 127–135.
- [8] J. Hlavay, T. Prohaska, M. Weisz, W. W. Wenzel, G. J. Stinger. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 415–442.
- [9] M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada. *Talanta* **2002**, *56*, 1–51.
- [10] R. Block en *Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, trans. Marr, I.L. Int. Textbook Co., London **1979**, pp. 57.
- [11] F. J. Langmyhr, P. E. Paus. *Anal. Chem.* **1968**, *43*, 397–408.
- [12] B. Bernas. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1682.
- [13] P. J. Lechler, W. R. Roy, R. K. Leininger. *Soil Sci.* **1980**, *130*, 238–241.
- [14] ASTM Spec. Tech. Publ. **1990**, 1062, 259.
- [15] D. D. Link, P. J. Walter, H. M. Kingston. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3628–3632.
- [16] C. O. Ingamells. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1228–1234.
- [17] A. M. Ure en *Heavy Metals in Soils*. (Ed.: B. J. Alloway), Blackie Academic Professional, Glasgow, Scotland, UK **1995**, pp 58–102.
- [18] M. L. Berrow, W. M. Stein. *Analyst* **1983**, *108*, 277–285.
- [19] ISO 11466 **1995**. International Organisation for Standardisation. Soil quality: Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO, Geneva.
- [20] W. F. Pickering. *Ore Geol. Rev.* **1986**, *1*, 83–146.
- [21] D. Gonzalez, A. Obrador, J. M. Alvarez. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 7084–7092.
- [22] B. J. Alloway en *Zinc in Soils and Crop Nutrition*, (Ed.: International Zinc Association), Brussels, Belgium **2008**; <http://www.iza.com>.
- [23] B. J. Alloway, A. P. Jackson. *Sci. Total Environ.* **1991**, *100*, 151–176.
- [24] M. H. Feng, X. Q. Shan, S. Zhang, B. Wen. *Environ. Pollut.* **2005**, *137*, 231–240.
- [25] V. J. G. Houba, Th. M. Lexmond, I. Novozamsky, J. J. Van der Lee. *Sci. Tot. Errv.* **1996**, *178*, 21–28.
- [26] M. Pueyo, J. F. López-Sánchez, G. Rauret. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *504*, 217–226.
- [27] K. Lock, C. R. Janssen. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 1162–1166.
- [28] L. A. Brun, J. Maillet, J. Richarte, P. Herrmann, J. C. Remy. *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 151–161.
- [29] M. B. McBride, L. J. Evans. *Can. J. Soil Sci.* **2002**, *82*, 323–333.
- [30] M. B. McBride, E. A. Nibarger, B. K. Richards, T. Steenhuis. *Soil Sci.* **2003**, *168*, 29–38.
- [31] M. B. Pedersen, C. Kjaer, N. Elmgaard. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *39*, 431–439.
- [32] D. R. Sauerbeck, P. Styperek en *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils*, (Ed.: Elsevier Science Publishing Co), New York **1985**, pp. 49–67.
- [33] N. W. Menzies, J. D. Michael, P. M. Kopittke. *Environ. Pollut.* **2007**, *145*, 121–130.
- [34] W. L. Lindsay, W. A. Norvell. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1978**, *42*, 421–428.
- [35] L. M. Lopez-Valdivia, M. D. Fernandez, A. Obrador, J. M. Álvarez **2002**. *J. Agric. Food Chem.*, *50*, 1455–1460.
- [36] A. Obrador, J. Novillo, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2003**, *67*, 564–572.
- [37] R. W. Simmons, P. Pongsakul. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2004**, *35*, 1815–1828.
- [38] D. Gonzalez, J. Novillo, M. I. Rico, J. M. Alvarez. *J. Agric. Food Chem.* **2008a**, *56*, 3214–3221.
- [39] J. B. Jr. Jones en *Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis*. CRC Press, Boca Raton, FL **2001**.
- [40] E. Solberg, I. Evans, D. Penney. Copper deficiency in cereals: diagnosis and correction. [http://www1.agric.gov.ab.ca/\\$department/deptdocs.nsf/all/agdex3476](http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/agdex3476). Acceso junio de 2009.
- [41] P. N. Soltanpour, A. P. Schab. *Soil Sci. Plant Anal.* **1977**, *8*, 195–207.
- [42] P. N. Soltanpour, S. M. Workman. *Soil Sci. Plant Anal.* **1979**, *10*, 1411–1420.
- [43] D. Gonzalez, A. Obrador, L. M. Lopez-Valdivia, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2008b**, *72*, 641–649.
- [44] P. N. Soltanpour. *Adv. Soil Sci.* **1991**, *16*, 165–190.
- [45] P. C. Rohman, F. R. Cox. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1988**, *119*, 1859–1870.
- [46] J. M. Alvarez, D. Gonzalez. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 9488–9495.
- [47] A. Mehlich. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1984**, *15*, 1409–1416.
- [48] A. K. Makarim, F. R. Cox. *Agron. J.* **1983**, *75*, 493–496.
- [49] T. S. Tran en *Méthodes d'analyse des sols, des fumiers, et des tissus végétaux*. Conseil des productions végétales de Québec. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. Agdex **1989**, pp. 533.
- [50] T. S. Tran, R. R. Simard en *Soil Sampling and Methods of Analysis*, (Ed.: M. R. Carter), Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton, FL **1993**, pp. 43–49.
- [51] K. R. Sistani, D. A. Mays, R. W. Taylor, C. Buford. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1995**, *26*, 2167–2180.
- [52] L. J. Cajuste, J. Cruz-Díaz, C. García-Osorio. *J. Environ. Sci. Health* **2000**, *35*, 1141–1152.
- [53] M. J. McLaughlin, B. A. Zarcinas, D. P. Stevens, N. Cook. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2000**, *31*, 1661–1700.
- [54] J. M. Álvarez, M. I. Rico, A. Obrador, L. M. López-Valdivia, D. González, J. Novillo. Biodisponibilidad, movilidad, lixiviación y efectividad relativa de fertilizantes con formas complejas de cobre en cultivos de invernaderos. Proyecto DGI (MEC) nº AGL2006-13082/AGR.
- [55] A. V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 823–857.
- [56] C. R. M. Rao, A. Sahuquillo, J. F. Lopez Sanchez. *Water Air Soil Pollut.*, **2008**, *189*, 291–333.
- [57] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844–851.
- [58] D. McGrath. *Sci. Total Environ.* **1996**, *178*, 37–44.
- [59] M. R. Cave, J. Wragg. *Analyst* **1997**, *122*, 1211–1221.
- [60] A. Obrador, J. M. Alvarez, M. D. Fernández, L. M. López-Valdivia. *Aust. J. Soil Res.* **2002**, *40*, 137–148.
- [61] A. Obrador, J. Novillo, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2003**, *67*, 564–572.

- [62] G. M. Accomasso, V. Zelano, P. G. Daniele, D. Gastaldi, M. Ginepro, G. Ostacoli. *Spectrochim. Acta, Part A* **1993**, 49A, 1205.
- [63] R. Zufiaurre, A. Olivar, P. Chamorro, C. Nerin, A. Callizo. *Analyst* **1998**, 123, 255–259.
- [64] L. Shuman. *Soil Sci.* **1985**, 140, 11–22.
- [65] G. S. R. Krishnamurti, R. Naidu. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 2645–2651.
- [66] D. Gonzalez, A. Obrador, L. M. Lopez-Valdivia, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2008**, 72, 641–649.
- [67] A. M. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepinck. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 135–151.
- [68] J. M. Alvarez, L. M. Lopez-Valdivia, J. Novillo, A. Obrador, M. I. Rico. *Geoderma* **2006**, 132, 450–463.
- [69] M. Pueyo, J. Sastre, E. Hernandez, M. Vidal, J. F. Lopez-Sanchez, G. Rauret. *J. Environ. Qual.* **2003**, 32, 2054–2066.
- [70] E. Margui, I. Queralt, M. L. Carvalho, M. Hidalgo. *Environ. Pollut.* **2006**, 145, 179–184.
- [71] N. Lihareva, O. Petrov, Y. Tzvetanova. *Bulgarian Chem. Commun.* **2006**, 38, 131–139.
- [72] G. Rauret, J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, E. Barahona, M. Lachica, A. M. Ure. *J. Environ. Monit.* **2000**, 2, 228–233.
- [73] C. Gleyzes, S. Tellier, M. Astruc. *Trends Anal. Chem.* **2002**, 21, 451–467.
- [74] J. J. D'Amore, S. R. Al-Abed, K. G. Scheckel, J. A. Ryan. *J. Environ. Qual.* **2005**, 34, 1707–1745.
- [75] J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, H. D. Fiedler, R. Rubio, G. Rauret, H. Muntau and Ph. Quevauviller. *Analyst* **1998**, 123, 1675–1677.
- [76] B. Perez-Cid, I. Lavilla, C. Bendicho. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 360, 35.
- [77] E. Campos, E. Barahona, M. Lachica, M. D. Mingorance. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 369, 235–243.
- [78] A. Obrador, J. M. Alvarez, L. M. Lopez-Valdivia, D. Gonzalez, J. Novillo, M. I. Rico. *Geoderma* **2007**, 432–443.



**2<sup>nd</sup> International Conference  
on Functional Nanocoatings**



**March 28<sup>th</sup> - 31<sup>th</sup> 2010 | Dresden, Germany**



**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DRESDEN**

## Química aplicada a la seguridad: agentes extintores de fuego

Fernando Ignacio de Prada Pérez de Azpeitia

**Resumen:** En la vida cotidiana se pueden plantear situaciones de riesgo relacionadas con el fuego que pueden tener graves consecuencias sin una información científica básica. No saber como reaccionar llegado el caso y desconocer el uso adecuado de cada agente extintor, puede hacer que un pequeño fuego acabe en un gran incendio. En consecuencia, la mejor prevención es el conocimiento de las propiedades de los diferentes agentes químicos extintores, para ello se muestran experiencias de sus características y actuación frente a diferentes tipos de fuego.

**Palabras clave:** Incendios, métodos de extinción, agentes extintores.

**Abstract:** Dangerous situations connected with fire can be created in daily life and they can have serious consequences without a basic scientific information. Not knowing what to do in these cases, and being unfamiliar with the adequate use of each fire extinguisher, may provoke that a small fire becomes a huge one. In consequence, the best safety measure is the knowledge of the different chemical agents' properties. With this purpose, experiences of their properties as well as their behaviours against different types of fires are shown.

**Keywords:** Fire, extinction ways, fire extinguisher agents.

### 1. Introducción

La educación y la prevención son procesos fundamentales para mejorar la actitud y la conducta de las personas ante el fuego. En la vida cotidiana se pueden plantear situaciones de riesgo, que pueden llegar a tener graves consecuencias, personales y materiales, si no se tienen conocimientos sobre el fuego y su formación. No hace falta ser un bombero profesional para actuar de forma segura y eficaz en situaciones de conatos de incendios, para ello es necesario conocer los agentes extintores más adecuados para cada tipo de fuego y la forma de aplicación. Este conocimiento unido a prácticas y experiencias que resultan imprescindibles para cualquier proceso de formación, reducirá el peligro de forma que haga innecesaria o facilite la posterior intervención de los servicios de extinción de incendios.

Para conseguir estos objetivos: –aumentar el conocimiento científico sobre los agentes extintores –conocer las principales formas de extinción de incendios y –saber cómo actuar de forma eficaz frente a pequeños conatos de incendios, el proceso de aprendizaje debe realizarse en los centros de enseñanza estableciéndose las bases de una educación científica que sea eficaz en diferentes entornos: hogar, laboratorios, espacios naturales, etc.

Precisamente la eficacia de algunas sustancias químicas como agentes extintores permite mostrar una aplicación muy útil de la química de cara a la seguridad y con gran interés didáctico para el alumnado, dado la espectacularidad, no exenta de utilidad, de las experiencias relacionadas con la formación y extinción de incendios.



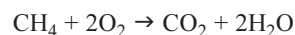
F. I. de Prada  
Pérez de Azpeitia

Dpto. Física y Química. IES Las Lagunas  
Avda. Gabriel García Márquez s/n. Rivas. Madrid  
C-e: [fernando.pradaperez@educa.madrid.org](mailto:fernando.pradaperez@educa.madrid.org)  
Recibido: 09/02/2009. Aceptado: 11/05/2009.

### 2. Fundamentos sobre combustión y extinción

El fuego es el resultado de una rápida reacción química de oxidación (combustión) entre un combustible y el oxígeno del aire, produciéndose una energía en forma de calor que se propaga debido a una reacción en cadena. Además de desprenderse calor, se producen diferentes gases junto a la emisión de luz, humo –formado por pequeñas partículas sólidas en suspensión parcialmente quemadas y vapor condensado– y llamas. El tipo de gas generado (dióxido de carbono, monóxido de carbono, amoníaco, ácido cianhídrico, dióxido de azufre, etc), depende de varios factores, entre ellos: la composición química del combustible, la cantidad de oxígeno y la temperatura. El monóxido de carbono es el principal responsable de las intoxicaciones y muertes producidas en los incendios, considerando como tales a los fuegos no controlados ni en el espacio ni en el tiempo. Su presencia se debe a una combustión incompleta por falta de oxígeno, y su toxicidad, a su afinidad por la hemoglobina de la sangre. En concentraciones de 0,4% resulta mortal al cabo de una hora.

La combustión es un proceso de intercambio de electrones (oxidación-reducción) en que interviene un material que puede ser oxidado (combustible - agente reductor, que se oxida cediendo electrones al agente oxidante), y un elemento oxidante, (comburente - que se reduce y oxida al combustible). Por ejemplo, en la combustión completa del principal hidrocarburo presente en el gas natural:



el metano es el agente reductor que es oxidado por el agente oxidante y comburente, el oxígeno, el cual se reduce al captar los electrones que le ha cedido el combustible. Para que el combustible ceda electrones y la reacción de oxidación comience, se necesita de una cierta cantidad de energía (energía de activación), habitualmente en forma de calor. Esta energía se puede aportar por cuatro fuentes principales: química, eléctrica, mecánica y nuclear. En principio, para que se inicie un fuego, sólo hace falta que se combinen estos tres elementos (*triángulo del fuego*) que están presentes en todos los hogares: combustible, aire (comburente) y foco de ignición. Si bien, en algunos casos (hierro o carbón en polvo,

fibras impregnadas en aceites, etc.), se puede producir la ignición de forma espontánea sin aporte de energía inicial.

Todas las sustancias combustibles presentan tres niveles de temperatura característicos, que según la norma española aprobada por la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) UNE-EN-ISO13943-2001<sup>[1]</sup> son: - punto de ignición (encendido) o temperatura mínima a la que el combustible emite suficientes vapores que, en presencia de aire (u otro comburente), se inflaman en contacto con una fuente de ignición, pero si se retira se apaga - punto de inflamación o temperatura mínima a la cual el combustible se inflama y sigue ardiendo, aunque se retire la fuente de ignición - punto de autoignición (ignición espontánea) o temperatura mínima a la cual un combustible comienza a arder sin necesidad de una fuente de ignición. Sin embargo, no todas las mezclas combustible-comburente son susceptibles de entrar en combustión, por ello se definen los límites de inflamabilidad como los límites extremos de concentración (% volumen) de un combustible dentro de un medio oxidante en cuyo seno puede producirse una combustión, es decir: - límite inferior de inflamabilidad o mínima concentración de vapores de combustible, en mezcla con un comburente, por debajo de la cual no se produce la combustión. - límite superior de inflamabilidad o máxima concentración de vapores de combustible, por encima de la cual no se produce combustión. Estos valores se miden con aparatos denominados explosímetros, que avisan del peligro cuando la concentración de vapores alcanza el límite inferior de inflamabilidad. A las concentraciones intermedias entre ambos límites se denomina rango o campo de inflamabilidad, y son mezclas capaces de entrar en combustión. Así por ejemplo, el monóxido de carbono es un producto de la combustión presente en todos los incendios y sus límites de inflamabilidad varían del 12,5% al 74% de contenido en una mezcla de aire. Esto significa que si la atmósfera del local contiene 12,5% o más de monóxido de carbono, pero menos de 74%, puede arder o incluso explotar. Si el porcentaje es inferior al 12,5% o superior al 74%, se considera que la mezcla es demasiado pobre o rica en combustible para arder.

Cuando el combustible –sólido o líquido– se calienta, desprende vapores y gases que se combinan con el oxígeno del aire, los cuales en presencia de una fuente de ignición (chispa o llama que proporciona la energía de activación) y al alcanzar la temperatura adecuada arden, liberando gran cantidad de energía en forma de calor. Si el calor desprendido no es suficiente para generar más vapores del material combustibles, el fuego se apaga. En caso contrario, el fuego se retroalimenta absorbiendo parte del calor que genera la reacción, de manera que el combustible sigue descomponiéndose por pirólisis formando productos intermedios muy reactivos (radicales libres) y desprendiendo más vapores que se combinan con el oxígeno y se inflaman, verificándose una reacción en cadena que mantiene el fuego (*tetraedro del fuego*: combustible, comburente, foco de ignición y reacción en cadena).

Aunque algunos combustibles, como el carbón o el azufre, no emiten gases inflamables al quemarse, porque originan una combustión en forma de brasas o incandescencia. Mediante una sencilla demostración se puede comprobar cómo lo que realmente arde son los gases inflamables desprendidos por el propio combustible al ser calentado, y no la fase sólida del combustible (madera, papel). Para ello, se introducen virutas de madera o serrín en el interior de un matraz de destilación y

se calienta bajo la llama de un mechero Bunsen (Figura 1). Al principio, se observa que se desprende vapor de agua que contiene la madera y al poner una llama a la salida del tubo de desprendimiento de gases no sucede nada. Después de varios minutos de calentar el matraz, al poner una cerilla encendida en la salida del tubo (o en una probeta donde se ha recogido los productos gaseosos), se observa como, en este caso, sí se produce la combustión de los gases formados, entre ellos, metanol.<sup>[2]</sup>



Figura 1. Destilación seca de la madera realizada por bomberos del Ayuntamiento de Madrid durante la IX Feria Madrid es Ciencia.

Conocidas las condiciones necesarias para iniciar y mantener un fuego, es lógico deducir que los mecanismos de extinción deben basarse en eliminar una o varias de estas condiciones. Según el factor que se pretenda eliminar o reducir, el método de extinción será distinto. En consecuencia, se emplean cuatro técnicas de extinción fundamentales:

### 2.1. Enfriamiento o refrigeración.

La mayor parte de la energía desprendida en la combustión, sobre el 90%, se disipa en el ambiente, sólo un pequeño porcentaje del calor generado permanece en el foco e inflama nuevas moléculas de combustible propagando el incendio. Si se disminuye o elimina esta energía calorífica, desciende la temperatura de los agentes combustibles por debajo de su temperatura de ignición, dejarán de emitir gases combustibles y se extinguirá el incendio. El calor se consigue disminuir añadiendo un agente que reaccione endotérmicamente absorbiendo calor, como por ejemplo: el agua al evaporarse, la nieve carbónica al sublimar o algunas sales al descomponerse endotérmicamente.

### 2.2 Dilución o desalimentación del combustible.

El fuego necesita continuamente de combustible para poder propagarse. Si se elimina o retira el combustible de la zona del incendio, el fuego se extingue, como por ejemplo, el cierre de una válvula de gas o el efecto de un cortafuegos en los incendios forestales. En fuegos originados por líquidos solubles en agua, como los alcoholes, el fuego se extingue cuando se alcanza un punto en el que la disolución no emite vapores suficientes para mantener la combustión.

Para comprobar cómo actúan el enfriamiento y la dilución sobre un fuego se prepara una mezcla a partes iguales de etanol de 96°C y agua. A continuación se introduce un papel (billete) en la mezcla y se empapa totalmente. En contacto

con una fuente de ignición se produce la inflamación de la mezcla hidroalcohólica con formación de llama (Figura 2), que a los pocos segundos, cuando ya no se generan suficientes vapores de alcohol, se apaga. El agua que impregna el papel absorbe el calor generado, impidiendo que alcance su punto de ignición ( $230^{\circ}\text{C}$ ) y se queme el billete.<sup>[3]</sup>



Figura 2. Efecto del enfriamiento y dilución sobre un fuego.

### 2.3. Sofocación

La combustión consume mucho oxígeno y precisa de la afluencia continua de oxígeno a la zona de fuego. Este método trata de reducir el oxígeno, ya que por debajo de una concentración del 14% en volumen de oxígeno la combustión no es posible, por eso se llama sofocación. Este mecanismo está basado en desplazar el oxígeno para eliminar o reducir la cantidad de moléculas de comburente en contacto con las moléculas de combustible. La asfixia del fuego se puede conseguir de diferentes formas:

- Ruptura del contacto entre combustible-aire, recubriendo la superficie del material en combustión con alguna sustancia no combustible como: arena, espuma, bicarbonatos de sales alcalinas y fosfatos amónicos, manta ignífuga, tapa de sartén, etc.
- Dificultando el acceso de oxígeno a la zona de fuego, cerrando puertas y ventanas.
- Proyectando un gas inerte en suficiente cantidad para disminuir la concentración de oxígeno por debajo de una concentración mínima.
- Proyectando agua sobre el fuego, que al evaporarse disminuye la concentración de oxígeno, sobre todo si se proyecta pulverizada.

En el caso particular de incendios de pozos petrolíferos se utilizan explosivos que en los pocos milisegundos que dura la detonación consumen casi todo el oxígeno de las inmediaciones sofocando el incendio.

### 2.4. Inhibición o rotura de la reacción en cadena

Las reacciones de combustión progresan a nivel molecular por un mecanismo en que intervienen radicales libres de alta reactividad. La reacción en cadena originada puede ser inhibida por la presencia de sustancias generadas en la descomposición térmica del polvo extintor, que actúa neutralizando a los radicales libres. La aplicación de agentes pulverizados, también impiden la transmisión de calor entre las partículas de la materia combustible, dificultando su propagación a modo de "cortafuegos". Puesto que la reacción en cadena solo se produce en fuegos con llamas, los fuegos de brasas no podrán extinguirse de esta forma.

## 3. Clasificación de los fuegos

Para clasificar a los fuegos son muchos los factores que se pueden tomar como referencia: tamaño, extensión, distribución del combustible, etc. Con miras a la aplicación práctica de determinados agentes extintores, los fuegos se clasifican por grupos en función del tipo de combustible. En España el criterio vigente es el recogido por la norma: UNE-EN 2:1994/A1:2005<sup>[5]</sup> que clasifica los fuegos en los siguientes grupos:

Clase A: fuegos que se desarrollan sobre combustibles sólidos como madera, carbón, papel, plástico, fibras, productos textiles (según las estadísticas, el combustible inicial de la mayoría de los incendios), etc. Su combustión requiere la volatilización de parte del combustible sólido y posterior pirólisis, para lo cual es necesario aplicar gran cantidad de energía en su superficie. Se trata de materiales carbonizables cuya combustión provoca un gran porcentaje de cenizas y elevadas temperaturas. Pueden arder sin formación de llama (en forma de brasa), reteniendo oxígeno en su interior. Para su extinción son efectivas las propiedades refrigerantes, humectantes y penetrantes del agua.

Clase B: fuegos originados por líquidos inflamables y combustibles líquidos como gasolinas, gasóleos, aceites, alcoholes, grasas, pinturas, etc. Solamente arden los gases o vapores desprendidos de la superficie que está en contacto con el oxígeno del aire, y dentro de un límite inferior y superior de inflamabilidad del combustible. Para que la cantidad de vapor producido en la superficie libre del líquido sea suficiente como para que dé lugar a una mezcla combustible con el oxígeno del aire, dentro del rango de inflamabilidad, debe existir una determinada temperatura en la que se evapore suficiente cantidad de líquido, a este valor se le denomina punto de inflamación. Si la temperatura alcanza dicho punto, no significa que se inicie la combustión, sino que la mezcla solo necesita de la energía de activación para que se alcance la temperatura de ignición y se produzca el fuego.

Los líquidos pueden clasificarse en función de su punto de inflamación como: inflamables, cuando se encuentra por debajo de los  $38^{\circ}\text{C}$ , son los más peligrosos, (gasolina,  $-43^{\circ}\text{C}$ ; etanol,  $18^{\circ}\text{C}$ ; aguarrás,  $33^{\circ}\text{C}$ ) y combustibles, cuando se encuentra por encima de los  $38^{\circ}\text{C}$  (gasóleo,  $65^{\circ}\text{C}$ )

En general, este tipo de fuegos pueden apagarse con espuma, polvo químico, dióxido de carbono (en ambientes cerrados únicamente) o agua (niebla o vapor). En este último caso, hay que tener en cuenta que cuando el incendio se origina por un líquido inmisible y menos denso que el agua, como el aceite, su aplicación en forma de chorro es particularmente peligrosa. Por esta razón se incluyen en una clase diferente, la clase F.

Clase C: fuegos producidos cuando se produce la combustión de sustancias gaseosas como el butano, el propano, el metano, el gas natural, etc. Si bien los gases no necesitan cambiar de estado para iniciar la combustión, sin embargo, no arden en cualquier concentración, existe un rango de inflamabilidad para la mezcla combustible-aire<sup>[4]</sup> del cual depende su peligrosidad. Por ejemplo, el hidrógeno tiene un rango muy amplio en el que la mezcla es combustible, (4%-75%), por eso es mucho más peligroso que otros gases de menor rango como el gas natural (5%-15%) o el propano (2%-10%)

Clase D: fuegos generados por metales combustibles, como el magnesio, titanio, potasio, sodio, aluminio en polvo, circo-

nio, uranio, etc. Para su extinción debe recurrirse a agentes específicos para cada caso, entre ellos la arena seca, el grafito, el talco, la ceniza y polvos químicos especiales, ya que por otros medios estos metales pueden reaccionar violentamente y no ser sofocados. Por ejemplo, los metales alcalinos se oxidan rápidamente en presencia de humedad y pueden producir explosiones al contacto con el agua. Sin embargo, en el caso del magnesio, si el foco es pequeño, se puede apagar con grandes cantidades de agua a chorro.

Clase E: incluye los fuegos producidos en presencia de corriente eléctrica. Oficialmente no existe tal categoría, han desaparecido de la normativa vigente porque, según los expertos, en el momento en que se corta la corriente, el fuego ya no sería de clase E sino de la clase que corresponde al combustible implicado.

Clase F: son los fuegos derivados de la utilización de ingredientes para cocinar (aceites y grasas vegetales o animales) en los aparatos de cocina. Esta clase fue introducida en 2005 por el hecho de que uno de los accidentes más frecuentes en los hogares es el producido por la inflamación del aceite en una sartén debido a su excesivo calentamiento. Este es el origen de muchos incendios y quemaduras producidas al intentar sofocar las llamas colocando la sartén bajo un chorro de agua. Las moléculas de aceite, menos densas que las de agua, sobrenadan y sigue ardiendo su vapor, expandiendo las llamas en vez de extinguirlas. Para comprobar con seguridad este efecto, añadimos heptano líquido simulando ser aceite (inmiscible en agua y también menos denso) a un pequeño cazo, seguidamente se prende fuego e intenta apagar mediante un pequeño extintor de agua (Figura 3), observándose como el fuego se aviva en lugar de apagarse. Para sofocar este tipo de fuegos es suficiente con apagar la fuente de calor y utilizar una tapadera o un paño húmedo colocándolo desde un lado, no desde arriba, en la zona en combustión para apagarlo por asfixia. Existen extintores específicos para este tipo de fuego que contienen una solución a base de acetato de potasio, el cual reacciona con el aceite produciendo un efecto de saponificación que sella la superficie aislándola del oxígeno. Curiosamente, los bomberos recomiendan apagar el incendio de aceite inflamado en una sartén, añadiendo más aceite, con la finalidad de disminuir la temperatura del mismo por debajo del punto de inflamación (250°C).



Figura 3. Expansión de las llamas al añadir agua a un fuego de heptano que simula al típico de aceite inflamado en una sartén.

La normativa vigente en Estados Unidos y numerosos países del continente americano, está regulada por la NFPA (National Fire Protection Association), presenta algunas diferencias respecto a las normas europeas, por ejemplo, los fuegos originados por gases se engloban en la clase B, incluyén-

dose en la clase C los fuegos producidos en instalaciones o equipos sometidos a la acción de la corriente eléctrica.

#### 4. Agentes extintores

Los agentes extintores son sustancias químicas que se utilizan para apagar los incendios debido a sus propiedades específicas que actúan según los mecanismos de extinción del fuego. Estas propiedades son susceptibles de ser analizadas y aplicadas en cualquier nivel de química, ya que existen diversas conexiones con los contenidos y competencias del currículo a nivel preuniversitario.

En la actualidad se utilizan fundamentalmente cuatro agentes extintores –agua, dióxido de carbono, polvo polivalente y espuma– cada uno de los cuales actúa de una forma principal –y otras secundarias– que lo hace más eficaz que los demás, según sea el tipo y condiciones del fuego.

##### 4.1 El agua

El agua es el agente extintor más conocido y empleado a lo largo de la historia para apagar fuegos comunes (combustibles sólidos, líquidos y gases), tanto por su bajo coste y fácil obtención como por sus propiedades de extinción. Cuando se le añade al fuego absorbe rápidamente el calor que éste desprende, la energía cinética de sus moléculas aumenta y se mueven cada vez más rápido distanciándose unas de otras, de manera que se transforman en vapor de agua cuando disponen de la energía suficiente para el cambio de estado. En este proceso absorbe gran cantidad de calor y, en consecuencia, disminuye la temperatura del fuego, lo enfría; evitando así la reacción entre el combustible y el oxígeno. Empleando un sifón, de los utilizados para elaborar bebidas, que se carga con dióxido de carbono (Figura 4) se pueden realizar sencillas demostraciones de extinción de pequeños incendios en el laboratorio, tanto si se llena de agua como si se utiliza solamente con el gas propulsor en su interior.



Figura 4. Estudiante de bachillerato transmitiendo el conocimiento adquirido sobre la extinción de fuegos a visitantes de la IX Feria Madrid es Ciencia.

El agua actúa principalmente por enfriamiento del combustible al disminuir la temperatura necesaria para mantener la combustión. La capacidad del agua de absorber calor se debe a la existencia de fuertes enlaces intermoleculares de hidrógeno, necesitándose una gran cantidad de energía para romper estos enlaces y separar las moléculas de agua. Para transformar un litro ( $m = 1\text{ kg}$ ) de agua a 0°C en vapor de agua a 100°C se necesitan 2.675 kJ (aproximadamente, ya que la capacidad calorífica del agua depende de la temperatura), de los que 418 kJ se invierten en elevar la temperatura del agua



de cero a cien grados centígrados ( $\Delta T = 100 \text{ K}$ ), según la ecuación<sup>[6]</sup> (calor específico del agua a 25°C:  $c_e = 4.180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ):

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1 \text{ kg} \cdot (4.180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot 100 \text{ K} = 418 \text{ kJ}$$

y el resto, se consumen en la formación de vapor de agua (calor latente de vaporización:  $L_v = 2.257 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

$$Q = m \cdot L_v = 1 \text{ kg} \cdot 2.257 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 2.257 \text{ kJ}$$

Por tanto, en la formación de vapor por contacto del agua con el fuego, se produce un efecto de enfriamiento más de cinco veces superior al conseguido por el calentamiento del agua. Cuanto mayor sea la superficie de contacto con el fuego, más fácilmente puede vaporizarse el agua y mayor será la absorción de calor que produzca, por esta razón se recomienda utilizarla lo más pulverizada posible (atomizada) para una extinción más rápida del fuego. Los bomberos utilizan unas bocas especiales en sus mangueras que lanzan el agua en forma de neblina, lo que facilita que el agua se convierta en vapor y el proceso de extinción se acelere. En el caso de refrigeración de materiales a larga distancia el agua lanzada a chorro tiene mucho más alcance y eficacia que en forma pulverizada.

La elevada capacidad del agua de absorber calor se puede comprobar poniendo directamente a la llama de un mechero de gas un globo lleno de agua (Figura 5). El punto de ignición del caucho (látex) constituyente del globo, es superior a 200°C, como el agua hierve a 100°C, el polímero no superará esta temperatura mientras esté en contacto con el agua. En cambio, cuando el globo se coloca directamente al fuego, rodeado de aire y sin la presencia de agua, la temperatura sube rápidamente hasta que la goma se reblandece y el globo arde.<sup>[7]</sup>

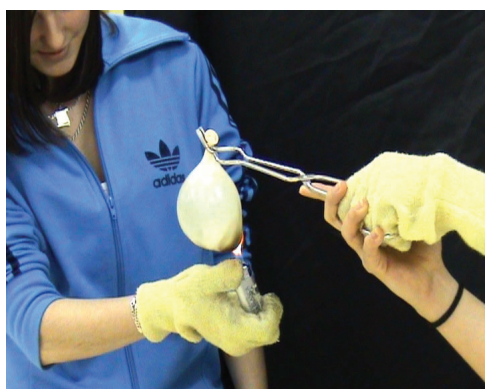


Figura 5. Absorción del calor generado en una combustión por el agua contenida en un globo.

El agua también actúa mediante otros mecanismos:

- Sofocación: si el fuego sucede en recintos cerrados el agua tiene una ventaja adicional, en su vaporización aumenta unas 1.700 veces su volumen a presión atmosférica, desplazando el oxígeno del aire.
- Dilución: disminuyendo la concentración de los materiales combustibles solubles en agua (metanol, alcohol) e impidiendo que se mantenga la reacción
- Emulsificación: cuando se aplica en forma pulverizada a líquidos viscosos enfría su superficie, generando espuma que evita la producción de vapores inflamables, extinguiéndose el fuego.

Con el fin de mejorar su capacidad extintora, se le añaden diferentes aditivos que mejoran sus propiedades; agentes tensioactivos o humectantes, como el ácido láurico, que disminuyen la tensión superficial mejorando su penetración en el combustible sólido; espesantes que mejoran la adherencia al material; anticongelantes para evitar su congelación que impediría su utilización, y aditivos que reducen el rozamiento del agua con la manguera para evitar la disminución de presión y, como consecuencia, su caudal.

El agua se aplica en extintores portátiles de presión permanente que contienen un gas impulsor (nitrógeno o dióxido de carbono) o mediante bocas de incendio equipadas (BIE), que son equipos de extinción totalmente equipados y conectados a un suministro de agua con caudal y presión suficiente para transportar y proyectar el agua hasta el fuego. En el interior de los grandes edificios e industrias la normativa exige, además, sistemas fijos, como las redes interiores de *sprinklers* automáticos, rociadores que llevan incorporado un detector de temperatura que a determinado valor provoca la descarga del agua. Los más eficaces utilizan agua nebulizada a alta presión con el fin de incrementar la superficie de vaporización. En el exterior, los puntos de captación de agua (red de hidrantes) están distribuidos en la vía pública como suministro de agua suficiente, en caudal y presión, para los vehículos de extinción de incendios.

#### 4.2. El dióxido de carbono

El dióxido de carbono es un gas incoloro, inodoro, inerte, más denso que el aire, y al no ser buen conductor de la corriente, el agente más eficaz para la extinción mediante barrido de fuegos de líquidos o gases inflamables y de aparatos eléctricos de baja tensión (Figura 6). Es menos eficaz frente a fuegos de combustibles sólidos, debido a su reducida capacidad de enfriamiento y penetración, por lo que debe acompañarse por una segunda extinción de agua.

La principal propiedad de este agente extintor radica en la capacidad de reducir el nivel de oxígeno.<sup>[8]</sup> El dióxido de carbono tiene una densidad 1,5 veces superior a la del aire a la misma temperatura, por lo que al ser aplicada sobre una superficie en ignición, desplaza al aire existente en la zona, ejerciendo un efecto sofocante y como consecuencia la combustión se dificulta hasta llegar a detenerse totalmente. Este efecto, unido a que al expansionarse el gas durante su descarga, una parte del mismo cambia a estado sólido a una temperatura próxima a -79°C, hace que, aplicado localmente, las partículas de nieve carbónica formadas contribuyan a enfriar el combustible, evitando las posibles reigniciones del combustible cuando cese la descarga del gas y el oxígeno de la atmósfera entre de nuevo en contacto con el combustible.

Además de ser una sustancia no inflamable y poco reactiva químicamente, no mancha ni deja residuos después aplicarse, lo que la hace recomendable en locales donde existen materiales de alto valor (equipos electrónicos, ordenadores, archivos, obras de arte, etc.).

Su efectividad queda bastante limitada en fuegos al aire libre, en estos casos si no se aplica muy cerca del foco de fuego el efecto de dilución no llega a ser eficaz a causa de la constante renovación del aire. Por otro lado, al reducir la concentración de oxígeno produce un efecto asfixiante, por lo que no es recomendable su uso en lugares cerrados y poco ventilados sin haber sido desalojados previamente.



Figura 6. Descarga de dióxido de carbono frente a fuego simulado de tipo eléctrico en el laboratorio.

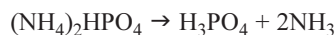
El dióxido de carbono se aplica desde extintores portátiles fabricados de acero estirado de una sola pieza, con el doble de espesor (4mm) que los extintores de polvo químico debido a la elevada presión que deben soportar: la presión de prueba es de 250 kg/cm<sup>2</sup> frente a 35kg/cm<sup>2</sup> de los extintores de polvo. Es el único agente de los utilizados habitualmente, que no necesita de gas impulsor para su aplicación. Para productos químicos y materiales que generan en la combustión su propio suministro de oxígeno (nitrocelulosa, bengalas, materiales pirotécnicos) el uso de dióxido de carbono no es efectivo.

#### 4.3 Polvos químicos secos

Los polvos químicos polivalentes (polvos ABC) son los contenidos generalmente en la mayoría de extintores portátiles porque son eficaces frente a fuegos de sólidos, líquidos y gases, además de ser efectivos en fuegos de baja tensión eléctrica (hasta 50 kV), debido a su baja conductividad. Básicamente, están formados por fosfatos (y sulfatos) amónicos, al que se añaden aditivos que favorecen su aplicación y conservación (resinas termoplásticas, antiapelmazantes y antihumectantes).

Uno de los efectos del polvo químico radica en que, a causa del pequeño tamaño de sus partículas (20µm), se interponen entre los radicales libres que se forman inhibiendo las reacciones en cadena necesarias para que se mantenga la combustión.<sup>[9]</sup> Aunque no tienen gran capacidad de absorción de calor, su descomposición es un proceso endotérmico, presentando un ligero efecto enfriador y otro, más importante, de sofocación, causado por depositarse un residuo sobre el material incendiado, que actúa desplazando al oxígeno.

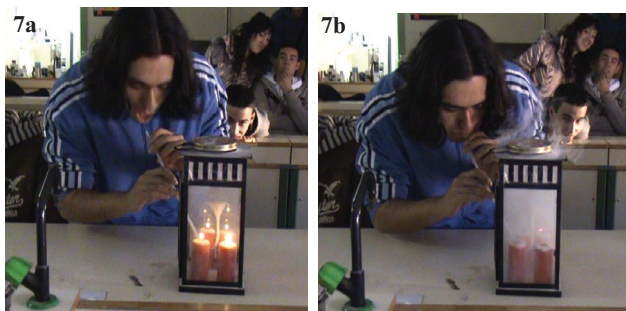
Por ejemplo, la descomposición por el calor del hidrógeno fosfato de amonio produce ácido fosfórico y gases de amoníaco:



Por encima de 300°C, progresa la deshidratación del ácido fosfórico con formación de ácidos polifosfóricos y, en último término, cadenas de longitud indefinida, de ácido metafosfórico.<sup>[10]</sup> La alta polimerización explica su elevada viscosidad y que llegue a formar una capa en estado vítreo que aísla las brasas del oxígeno atmosférico y dificulta la transferencia de calor por radiación.

El pequeño tamaño de las partículas y el que sean ligeramente corrosivas, hace que su aplicación deje residuos difícilmente eliminables, que dificultan la visión durante la extinción del fuego. No siendo recomendable contra fuegos donde sus residuos puedan afectar a equipos delicados como los electrónicos.

Es fácil comprobar el efecto extintor de este agente químico, bien mediante un simulacro de extinción en el exterior, o en el interior (Figuras 7a y 7b). En este último caso, se colocan unas velas encendidas en el interior de un recipiente hermético que contiene un pequeño embudo cargado de polvo químico, el cual se encuentra conectado a un tubo de goma por el que se puede insuflar el polvo (soplando o apretando una pera de goma) para que inunde el interior del recipiente y extinga las llamas de las velas.



Figuras 7a y 7b. Práctica de extinción de una llama en interior mediante polvos químicos ABC.

Los polvos químicos polivalentes se pueden encontrar tanto en extintores de presión incorporada (Figura 8) o permanente, con el agente impulsor (nitrógeno o dióxido de carbono) contenido en el interior del cuerpo del extintor, como en extintores con cartucho de presión adosada, en los que es necesario previamente abrir el botellín de gas perforando la válvula que lo cierra, mediante una palanca, para que el gas pase al interior del extintor y comunique la presión adecuada.

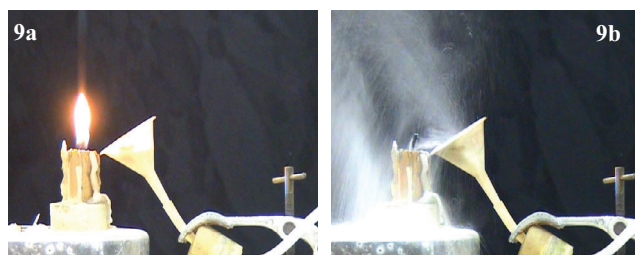
La eficacia de un extintor indica la capacidad de extinción frente a las distintas clases de fuego, viene reflejada en la etiqueta exterior con un número seguido de una letra. La letra corresponde al tipo de fuego y el número al grado de eficacia relativo a pruebas de laboratorio realizadas sobre listones de madera (Clase A) o litros de gasolina (Clase B), este número define las dimensiones del mayor fuego que ha sido capaz de extinguir durante los ensayos normalizados, según los hogares tipo definidos por la norma UNE 23-110 96.<sup>[11]</sup> Para los fuegos de clase C, únicamente se evalúa si son aptos o no aptos, por lo que el número solo precederá a las letras A y B. Por ejemplo, si en la etiqueta de un extintor de 6kg que contiene polvo ABC aparece el código 34A 183B, el número 34 corresponde a la longitud en decímetros del lado de un entramado de madera ardiendo de sección transversal constante y sobre un pedestal metálico que el extintor es capaz de apagar, y el número 183 corresponde a los litros de combustible normalizado (gasolina de aviación) ardiendo sobre bandejas circu-



Figura 8. Práctica de extinción de fuego simulado en exterior con extintor de polvo químico polivalente.

lares de diámetros especificados que el extintor puede sofocar.

Menos utilizados son los polvos químicos secos BC (Figuras 9a y 9b) por ser de eficacia más limitada. Se caracterizan por no ser corrosivos y poder utilizarse por debajo de una tensión de 1.000V. Están compuestos principalmente por hidrogenocarbonato de sodio o de potasio (95%-98%), siendo el resto aditivos para evitar el apelmazamiento, favorecer la fluidez y proteger contra la humedad, que se descompone absorbiendo calor y generando dióxido de carbono, según la reacción:

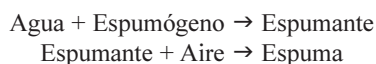


Figuras 9a y 9b. Extinción de la llama de una vela mediante hidrogenocarbonato de sodio en polvo.

#### 4.4 Espumas

La espuma es una emulsión inestable de burbujas de aire y agua que puede disolverse fácilmente por fuerzas mecánicas o físicas.

La espuma física se obtiene a partir de la mezcla formada por agua y un espumógeno. La disolución formada se denomina espumante que al mezclarse y agitarse con aire inyectado origina la espuma:<sup>[12]</sup>



Según el agente espumógeno utilizado se pueden formar espumas con diferente grado de expansión; entre 30 y 900 volúmenes. Por ejemplo, las de baja expansión se aplican a fuegos causados por derrames de líquidos inflamables en superficie horizontal, cuando se cubren con espuma, debido a su baja densidad, forma una capa continua y sella toda la superficie, aislando el líquido del oxígeno del aire y dejando de ser peligrosos.

Las espumas de alta expansión se emplean para llenar sótanos o bodegas, donde resulta difícil el acceso hasta el incendio. En estos casos, las espumas detienen la convección y el acceso de aire, su contenido en agua enfría la zona y el oxígeno disminuye por desplazamiento.

En consecuencia, las propiedades extintoras de las espumas son semejantes a las del agua, actúan por enfriamiento, sofocación, emulsificación y dilución. Por la misma razón, debido a su conductividad, no deben utilizarse las espumas sobre equipos con tensión eléctrica.

Las primeras espumas contenían polímeros proteínicos naturales de alto peso molecular, derivados de la transformación e hidrólisis de proteínas sólidas naturales, que dan a la espuma elasticidad, resistencia mecánica y capacidad de retención del agua. Actualmente, se dispone de espumas sintéticas, una de las más utilizadas es la espuma formadora de película acuosa AFFF (*Aqueous Film Forming Foam*) que contiene hidrocarburos fluorados de cadena larga con propiedades tensioactivas, a la que se añade diversos aditivos

y detergentes sintéticos para mejorar su eficacia. Este tipo de espumas se denominan físicas o mecánicas.

Otro tipo de espuma, la llamada espuma química, que se encuentra actualmente en desuso, se forma mezclando una solución ácida (ácido sulfúrico o sulfato de aluminio) con otra alcalina (hidrogenocarbonato de sodio) en el interior de un recipiente y en presencia de un agente espumante. La reacción entre ambas soluciones genera dióxido de carbono, que proporciona la presión necesaria para la salida de una espesa espuma, corrosiva y conductora de la corriente:



#### 4.5 Otros agentes extintores

Para fuegos específicos, como los originados por algunos metales muy activos, no se deben utilizar los agentes generales, siendo eficaces otro tipo de sustancias. Algunas de estas se indican acompañadas de sus principales características y aplicaciones:

- Polvo de cloruro de sodio: adecuado para incendios en los que están involucrados metales como el magnesio, el sodio, el potasio y las aleaciones de sodio y de potasio. Se le añade como aditivo un material termoplástico para aglutinar las partículas de cloruro de sodio en una masa sólida bajo las condiciones de incendio.
- Polvo de carbonato de sodio: indicado para combatir los incendios de sodio metálico. Tiene una base de carbonato sódico con varios aditivos que se incorporan para hacerlo higroscópico y fácilmente fluido para su empleo en extintores de precisión. También se le incorpora un aditivo que se ablanda y forma una costra por encima de la superficie expuesta de sodio metálico incendiado.
- Polvo de grafito: actúa como termoconductor y absorbe el calor del fuego reduciendo la temperatura del metal por debajo de su punto de ignición, lo que produce la extinción. El grafito muy compactado también actúa por sofocación. Es efectivo contra fuegos de magnesio, sodio, potasio, titanio, litio, calcio, zirconio, hafnio, ttorio, uranio y plutonio y también se recomienda para aplicaciones especiales sobre fuegos de aluminio, zinc y hierro pulverizados.
- Polvo de cloruro eutéctico ternario (TEC): es una mezcla de cloruro de potasio, cloruro sódico y cloruro bórico que es eficaz en la extinción de fuegos de ciertos metales combustibles. El polvo tiene que recubrir el metal impidiendo su contacto con el aire. En los fuegos de polvo de magnesio su acción consiste en la exclusión del aire por la formación de sales fundidas que recubren la superficie del metal. Con este polvo se han logrado extinguir pequeños fuegos de uranio y plutonio.
- Polvo de cobre: consigue apagar los fuegos de litio con mayor rapidez y eficacia que otros agentes existentes. En el proceso de la extinción se origina una aleación no reactiva de cobre y litio que se forma en la superficie del litio fundido. La aleación se convierte en una barrera de exclusión entre el aire y el metal fundido, lo que impide la reignición y favorece el enfriamiento del litio que queda sin reaccionar.
- Nitrógeno: presenta propiedades extintoras semejantes al dióxido de carbono, pudiendo reemplazarlo en incendios de metales como el magnesio. Aunque químicamente es inactivo, a elevadas temperaturas puede reaccionar formando nitruros metálicos, que generalmente son incombustibles.

#### 4.6 Halones o derivados halogenados

Los halones (del inglés *halogenated hydrocarbon*) son gases o líquidos que resultan de sustituir en un hidrocarburo, uno o varios átomos de hidrógeno por átomos de halógenos. Se evaporan muy rápidamente, comportándose frente al fuego de forma semejante a los polvos químicos secos, apagan el fuego por inhibición de la reacción en cadena. Han sido empleados eficazmente para apagar fuegos de sólidos, líquidos y gases. No son conductores de la corriente eléctrica ni dejan residuo alguno, pero al ser ligeramente tóxicos (por encima del 5% V) deben ventilarse los locales después de su uso. Generalmente se identifican con un número de tres o cuatro cifras para distinguirlos entre sí. La primera cifra significa el número de átomos de carbono, la segunda, el número de átomos de flúor, la tercera, los átomos de cloro, y la cuarta, los átomos de bromo en la molécula. Entre los más eficaces se encuentran el 1301 (bromotrifluorometano), el 1211 (bromoclorodifluorometano) y el 2402 (dibromotetrafluorometano).

La exposición a estas sustancias por corto tiempo durante la evacuación de un edificio incendiado no es nociva para las personas. Sin embargo, en la zona alta de la atmósfera, aproximadamente entre los 20-50km (estratosfera), destruyen más ozono que los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs). Debido a este deterioro de la capa de ozono, se impusieron una serie de medidas restrictivas respecto a su producción y utilización, en cumplimiento con el Protocolo de Montreal<sup>[13]</sup> (Plan para reducir, eliminar el consumo y producción de sustancias agotadoras del ozono), vigente desde 1989 y ratificado por 29 naciones más la Unión Europea. Actualmente, de manera general, los halones han sido retirados como agentes químicos de extinción en la mayoría de los países, si bien en el año 2003 la Comisión de las Comunidades Europeas<sup>[14]</sup> autoriza el uso del halón 1301 y del halón 1211, en determinados usos críticos, como la inertización de los depósitos de combustible de aviones, industria petroquímica y usos militares principalmente.

Los fabricantes de gases halogenados,<sup>[15]</sup> investigan y desarrollan nuevos productos alternativos que no presenten problemas medioambientales, con un potencial destructor de ozono (ODP) nulo. Entre ellos se encuentran los agentes hidrocarburos halogenados; HCFC-124 (clorotetrafluorometano:  $\text{CHClCF}_2$ ), HFC-23 (trifluorometano:  $\text{CHF}_3$ ), HCFC-22 (clorodifluorometano) y los gases inertes; IG-01 (Ar 100%), IG-100 ( $\text{N}_2$  100%), IG-55 ( $\text{N}_2$  50%, Ar 50%).

#### 5. Normas de seguridad

Todas las experiencias que se muestran han sido realizadas por estudiantes de diferentes niveles, ya sea en el aula, en el laboratorio o en ferias de divulgación científica, siempre bajo la supervisión directa del profesor. Así mismo, se han mostrado en jornadas de intercambio de experiencias didácticas para profesores. En ningún caso se ha producido incidente alguno, siguiendo unas normas básicas de seguridad, como utilizar pequeñas cantidades de reactivos junto a guantes, pinzas y gafas de seguridad. Es recomendable, como medida de precaución, tener siempre a mano un pequeño extintor.

#### 6. Conclusión

La química es una ciencia con numerosas e interesantes aplicaciones que son de gran utilidad en la seguridad de nuestra vida cotidiana, por ello, no es difícil cumplir los principales

objetivos didácticos propuestos en este trabajo: -mostrar la química como una ciencia eminentemente útil y aplicada -aumentar el interés del estudiante hacia la química -generar vocaciones científicas. Todas las experiencias que aparecen resumidas son susceptibles de ser aprovechadas tanto en el bachillerato como en el segundo ciclo de la ESO, sin más que ajustar los contenidos desarrollados a cada nivel.

En el aspecto divulgativo, la difusión de las actividades sobre prevención y extinción de incendios, llevada a cabo en ferias científicas - Feria Madrid es Ciencia y Ciencia en Acción - muestra el gran interés que tiene la ciencia aplicada en los ciudadanos de todo nivel y condición.

#### 7. Agradecimientos

A los estudiantes y profesores del IES Las Lagunas que han participado en la realización y en la divulgación de las actividades.

A la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, por la organización de la IX Feria Madrid es Ciencia, y por las actividades de formación dirigidas al profesorado que forma parte del equipo de intervención dentro del Plan de Autoprotección de centros de enseñanza.

#### Bibliografía

- [1] Dirección de Política Tecnológica. (BOE 232 de 27/9/2001), Ref. 2001/18.172, 35.978.
- [2] P. Atkins en *Las Moléculas de Atkins*. Ed. Akal Ciencia. **2007**, 48-49.
- [3] L. Ford. *Chemical Magic*. 2ª Ed. Dover Publications. New York. **1993**, 48.
- [4] Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (BOE 24 de 28/1/2006), Ref. 2006/01362, 3.615-3.621.
- [5] M. Martínez en *Manual de Química para Bomberos*. Escuela de Protección Civil y Bomberos del Ayto de Madrid. **2008**, 63-65.
- [6] P. Tipler, G. Mosca en *Física para la Ciencia y Tecnología. Vol.1 C-Termodinámica*. Ed.Reverté. Barcelona. **2005**, 521-523.
- [7] Royal Society of Chemistry. *Experimentos de Química Clásica*. Ed.Sintesis. Madrid. **2002**, 151-152.
- [8] D. Drysdale en *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. OIT. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. 3ªed. **2001**, 41.2-41.8.
- [9] V. Pons en *Dinámica del Fuego*. Ed. Bullens. Valencia. **2003**, 55-58.
- [10] E. Gutierrez en *Química Inorgánica*. Ed. Reverté. Barcelona. **1978**, 516.
- [11] Dirección General de Tecnología y Seguridad Industrial. (BOE 234 de 27/9/1996), Ref. 1996/21503, 3.8901.
- [12] C. Hernando en *Manual de Formación de Fuego*. Escuela Bomberos del Ayto de Madrid. **2008**, 99-102.
- [13] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono. **2000**. Art. 2B.
- [14] Diario Oficial de la Unión Europea. EU bookshop H. nº L065 de 08/03/2003, 0029-0030 .
- [15] R. Tapscott. *Halon Fire Extinguishing substitutes*. Fire and Safety World. **2001**, 6-11.

## La preparación de mermelada como recurso didáctico

José Antonio Martínez Pons

**Resumen:** En este artículo se propone como recurso didáctico la preparación de la mermelada, que sirve de motivo para el estudio de un conjunto de fenómenos físicos y químicos relacionados tanto con el proceso como con la propia mermelada. Aunque se propone un análisis cualitativo, las ideas expuestas pueden desarrollarse con un mayor rigor y de un modo más cuantitativo. Está destinado a estudiantes de enseñanza no universitaria.

**Palabras clave:** Recurso didáctico, Pectina, gel, propiedades fisicoquímicas de la mermelada.

**Abstract:** In this article the preparation of jam is proposed as a didactic resource, that serves as reason for the study of a set of physical and chemical phenomena related to the process and the own jam. Although a qualitative analysis is proposed, the exposed ideas can be developed more quantitatively.

**Keywords:** Didactic resource, Pectin, gel, chemical and physical properties of jam.

### Introducción

Una de las formas tradicionales de conservación y consumo de las frutas y otros vegetales es la mermelada. En rigor, además de mermelada, existen diferentes preparados con distintos nombres, regulados por las correspondientes legislaciones<sup>[1]</sup> como confitura, jalea, marmalade, compota, etc. Pero, en el fondo, todos ellos consisten en una mezcla gelificada, con la consistencia apropiada, de azúcares y de pulpa, bien de una sola especie de frutas, bien de dos o más especies, siendo detalles en la presentación (fruta entera, troceada o triturada) y las cantidades relativas de azúcar añadido y fruta lo que las diferencia. En este trabajo no se harán distinciones. Un estudio pormenorizado de estos productos y la legislación correspondiente puede verse en otras fuentes.<sup>[1, 2]</sup>

Las mermeladas se han fabricado desde tiempo inmemorial de modo casero y también de modo industrial. En ambos casos, la preparación básica es muy sencilla: cocción prolongada con una cantidad importante de azúcar, entre el 65 y el 100% de la masa de fruta fresca en su punto óptimo de maduración, generalmente triturada y tamizada, aunque los pormenores dependen de la receta y la fruta preparada. Pero la industria de las mermeladas ha alcanzado niveles técnicos importantes y se sigue investigando en orden a mejorar el producto final en todos los aspectos, tanto organolépticos como sanitarios, así como en técnicas de preparación de mejor rendimiento.

En síntesis, la fabricación (o preparación) de la mermelada implica dos procesos, por una parte la deshidratación parcial de la materia de partida y, por otra, la gelificación de las pectinas que constituyen parte integrante de las frutas, aunque se puede agregar pectinas externas, utilizando la sacarosa como agente gelificante. Con esta preparación se pretende, además

de conseguir ciertas características especiales de estructura y sabor, mejorar la conservación del producto. La cocción elimina de manera importante las formas vegetativas de microorganismos y la mayoría de esporuladas, y las condiciones finales (acidez, concentración de azúcares, etc.) dificultan en gran manera su proliferación; sin embargo, las mermeladas son susceptibles de ataque por levaduras y mohos.

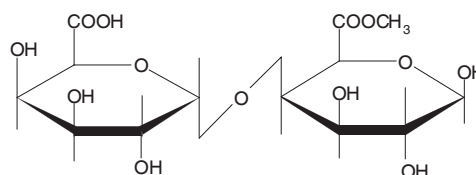


Figura 1. Unión de anillos de pectina. Obsérvese el enlace  $\alpha$ , 1-4.

En este trabajo no se va exponer de forma detallada la fisicoquímica de la mermelada sino que, partiendo de su preparación, se presenta un recurso didáctico en el que se experimenta con diversos procesos físicos o químicos relacionados con la preparación de tan sabroso alimento, en principio dirigido a alumnos de Bachillerato y, con las debidas reservas, de ESO.

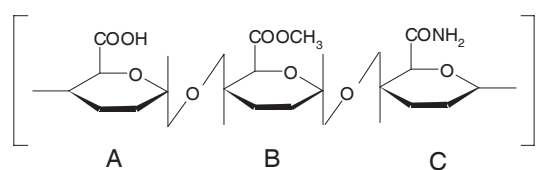


Figura 2. Esquema de una pectina; se observa cómo en el anillo B el grupo carboxilo está metilado y en el C está amidado. Por claridad, se omiten los detalles no necesarios, que pueden apreciarse en la Figura 1.

### Las Pectinas

Pese a lo dicho al principio, y a modo de recordatorio, se resumen brevemente aspectos fisicoquímicos de las mermeladas. La mermelada es un gel, que está constituido por una estructura tridimensional que retiene una cierta cantidad de agua. Esta estructura se basa en unos polímeros naturales, las pectinas, cuyas cadenas se entrecruzan por medio de un agente gelificante, normalmente la sacarosa y el ion calcio (o magnesio). Las pectinas son hidrocoloides que, en disolución acuosa, presentan propiedades espesantes, estabilizantes y



J. A. Martínez Pons

IES Las Lagunas (Rivas, Madrid)  
Gabriel García Marquez s/n, 28529 Rivas  
C-e: jamartinezpons@ono.com  
Recibido: 10/03/2009. Aceptado: 23/06/2009.

sobre todo gelificantes. Son insolubles en alcoholes y disolventes orgánicos corrientes y parcialmente solubles en jarabes ricos en azúcares. Químicamente, pues, las pectinas son biopolímeros.<sup>[2-7]</sup> Sus monómeros son unidades de ácido D-galactopirranurónico, unidas a través de enlaces  $\alpha$  1-4 ( Fig. 1) y se obtienen de frutas (ver Tabla1) especialmente cítricos y manzanas, de girasol y de remolacha, e incluso de hojas de nopal (chumbera mejicana).<sup>[8]</sup> Algunos de los grupos carboxílicos que presentan (Figuras 1 y 2), se encuentran esterificados por grupos metilo o amidados. La cadena principal de galactouronano puede estar interrumpida por unidades de L-ramnosa que pueden llevar a su vez, cadenas laterales de L-arabinosa y D-galactosa.

El nombre de pectina deriva la palabra griega "Pectos" ( $\pi\eta\chi\tau\omicron\sigma$ ) (denso, espeso, coagulado)<sup>1</sup>. Las pectinas son un tipo de sustancia mucilaginosas de las plantas superiores. Se asocian con la celulosa y le otorgan a la pared celular la capacidad de absorber grandes cantidades de agua.

El porcentaje de carboxilos metilados determina el grado de esterificación (GE) y el porcentaje de amidados determina el grado de amidación (GA). Cuando el grado de esterificación es superior al 50% se habla de pectinas de alto grado de metilación (HMP) y, si inferior, de bajo grado de metilación (LMP).

Tabla 1. Contenido de pectinas (en porcentaje en masa).<sup>[5]</sup>

Fuente	Pectina (%)	
	Frescas	Secas
Mondas de manzana	2	17
Mondas de limón	3	32
Mondas de naranja	4	35
Pulpa de remolacha	1	28

El proceso de gelificación se desarrolla en un medio que está formado por cuatro ingredientes fundamentales: pectina, agua, azúcar y ácido.<sup>[5]</sup> Los ácidos pueden ser los naturales de las propias frutas, como cítrico, málico, etc., o añadirse en alguna fase de la preparación; en este caso lo normal es la adición de ácido tartárico o cítrico, recomendándose normalmente el primero porque "produce menos sabor ácido".

Los grupos carboxílicos inicialmente están parcialmente ionizados y las cadenas contienen carga eléctrica negativa, lo que hace que entre ellas se produzca un cierto grado de repulsión y, por tanto, de separación. La adición de azúcar y de ácido modifica la situación. El azúcar desarrolla una acción deshidratante sobre la pectina y la lleva al límite de la solubilidad. El ácido, normalmente más fuerte que los ácidos de las pectinas, desplaza el equilibrio, disminuyendo drásticamente el número de restos carboxilo ionizados en las pectinas, lo que reduce al mínimo el aumento de la carga eléctrica y la disociación de la pectina, favoreciendo las uniones físicas de sus moléculas.

De la acción mutua entre el azúcar y del ácido sobre la pectina en disolución, a temperatura suficiente para facilitar la

solubilización y las uniones físicas de los componentes, nace una estructura reticular que, al enfriarse, solidifica en forma de gel. Existe una temperatura característica para la cual el gel adquiere la consistencia adecuada.

Este gel,<sup>[6,7]</sup> tiene una estructura tridimensional en la que participan iones calcio o magnesio, y enlaces de hidrógeno. La aproximación de las cadenas es posible debido a la acción deshidratante de los azúcares y a la pérdida de carga negativa de las cadenas de los ácidos pécticos al retrogradarse su disociación por la presencia de iones  $H^+$  extraños, como ya se ha apuntado antes.

La gelificación depende de varios factores, los más importantes son:

- El grado de esterificación de la pectina.
- La masa molecular de la pectina.
- El valor del pH del producto.
- La cantidad de sales de calcio presente en los componentes.
- La concentración de azúcares (grados BRIX)<sup>2</sup> del producto.
- La temperatura.

Entrar más en detalle de los mecanismos concretos escapa del objeto de este trabajo, dirigido a estudiantes no universitarios, pero puede verse por ejemplo en los trabajos de Calvo<sup>[7]</sup> y Goycoolea y Adriana.<sup>[8]</sup> En la Figura 3 se muestra un ejemplo de la temperatura de gelificación de pectinas en función del pH.

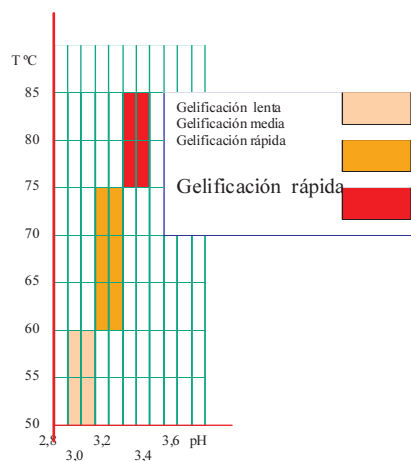


Figura 3. Temperaturas de gelificación de las pectinas de alto metoxilo en función del pH según Ferreira<sup>[6]</sup> y verificadas en parte por el autor.

### Aplicación didáctica

La aplicación didáctica que se propone consiste en la preparación de una mermelada analizando los diferentes factores que intervienen en esta preparación. Se busca con ello motivar a los estudiantes, haciéndoles ver que la física y la química están "en todas partes", además de promover el uso e improvisación de instrumentos. No se busca un análisis en profundidad de los procesos de gelificación, aún siendo muy interesantes, dado el alumnado al que va dirigido el trabajo.

<sup>1</sup>Algún autor cita "pécticos", pero según consultas con expertos en griego clásico, lo correcto es "pectos", la raíz más corta, como indica el Diccionario de la RAE.

<sup>2</sup>El grado Brix (°Bx) es un indicador de la concentración de sólidos. Un grado Brix equivale a una disolución que contiene un 1% de sacarosa.

Se precisa para la preparación de mermelada:

- Fruta en buen estado de maduración. La clase de fruta es indiferente, incluso puede utilizarse tomate. Previamente, se habrá lavado cuidadosamente y despepitado si es preciso. En general no se pelará porque la piel contiene mucha pectina.

- Azúcar común (sacarosa) en proporción de aproximadamente 75% de la masa de fruta lavada y despepitada. En la preparación industrial a veces se incluye glucosa.

- Un limón por cada medio kilogramo de fruta o ácido cítrico.

- Tarros de vidrio con cierre hermético que se lavarán y hervirán durante unos 20 minutos. Pueden ser reciclados.

### Maceración de la fruta

Se mezclan la fruta troceada y el azúcar y se deja reposar, a poder ser unas 24 horas, en lugar fresco y protegida de polvo y otras impurezas.

Se debe observar que la fruta empieza a "soltar agua". Es la llamada agua de vegetación, que se debe al fenómeno de *ósmosis* (paso del disolvente, en este caso agua, a través de una membrana semipermeable desde el medio más diluido al más concentrado).

Se puede medir:

a) La cantidad de agua perdida por la fruta, colando la fruta y pesándola. Es una medida estimativa. Hay que tener cuidado en descontar la masa de azúcar.

b) La concentración de sólidos contenidos en el jarabe. Para ello se utiliza un refractómetro, aparato que mide el índice de refracción de una sustancia. Existen en el mercado aparatos comerciales, hoy día a precios muy ajustados, que se pueden adquirir hasta por Internet, sin embargo, aquí se propone un casero que funciona razonablemente bien. Se construye con vidrios porta de microscopio y pegamento epóxico o silicona. Con tres de ellos se construye una estructura de tres caras laterales de un prisma cuadrangular y el cuarto se pega en diagonal (Figura 4), adhiriéndose con epoxi y cuidando de impermeabilizar bien las juntas. Para su uso se precisa un puntero láser, como se observa en la Figura 5. El dispositivo se calibra mediante unas cuantas disoluciones de concentración conocida proyectando sobre una pantalla y manteniendo fijos el puntero y el refractómetro.

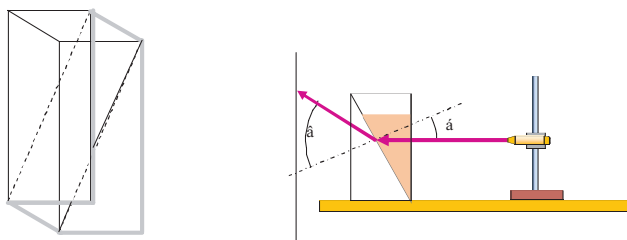


Figura 4. Esquema del refractómetro y de su utilización. Obsérvese que el calibrado debe hacerse en cada utilización, cuidando siempre de repositionar correctamente la celda.

Según la ley de Snell  $n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta$  de donde  $n_1 = n_2 \sin \beta / \sin \alpha \approx \sin \beta / \sin \alpha$ , si  $n_2 \approx 1$ . Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los ángulos de incidencia y refracción y  $n_1$  y  $n_2$  los índices de refracción respectivos. En este ejercicio no es precisa la medida del índice de refracción, que de un modo indirecto da la

concentración de sólidos, en este caso azúcares. El problema de este dispositivo es que se produzca reflexión total. Geométricamente se observa que el ángulo de incidencia sobre la cara oblicua es igual al ángulo agudo menor de la cuña; en el ejemplo, su seno es aproximadamente 2/6, con lo que, para que no haya reflexión total debe cumplirse que  $n \sin \alpha < 1$ , es decir  $n < 3$ .

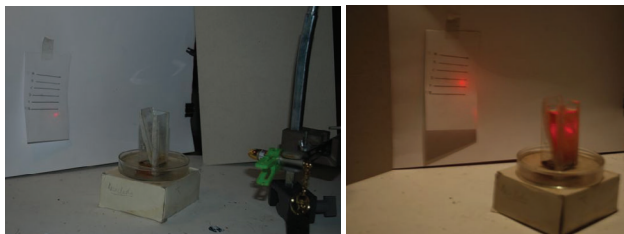


Figura 5. Funcionamiento del refractómetro. A la izquierda vacío, a la derecha con mermelada de fresa diluida cinco veces. Se ha reducido la distancia, que para una buena resolución debe ser de unos 2 m y la escala de calibrado no es la adecuada para la distancia de la fotografía, pero se observa el desplazamiento del punto del láser. Midiendo en condiciones adecuadas, se obtuvo un valor de 55°Bx.

Este experimento puede servir también para comprender el concepto físico del índice de refracción y la segunda ley de Snell<sup>3</sup>.

c) Densidad del jarabe. Se mide cuidadosamente un volumen del jarabe y su masa. También es un buen ejercicio de uso del picnómetro y puede medirse con un densímetro, cuidando de que el aparato esté calibrado para el rango de densidades que va a medirse. Construyendo una tabla de calibrado a partir de disoluciones de concentración conocida es posible determinar la concentración del jarabe, ya sea mediante el densímetro ya sea mediante cualquiera de los otros métodos (Fig. 6).

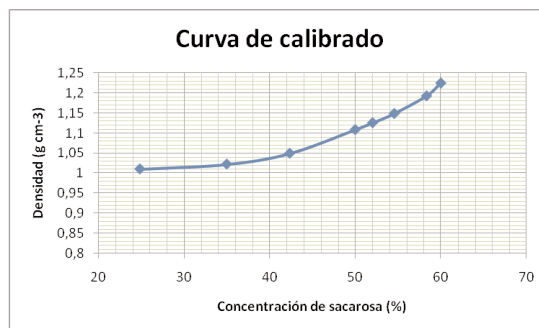


Figura 6. Curva de equilibrado.

d) pH del jarabe. Se puede medir mediante un papel indicador, en cuyo caso hay que tener la precaución de tomar una gotita de jarabe con una pipeta, humedecer el papel pH por una cara y efectuar la lectura por la otra, a fin de que el color del jarabe no interfiera la lectura, o mediante un pH-metro. Se tomará nota de todas las medidas para comparar con el resultado final. La sonda debe limpiarse cuidadosamente inmediatamente después de cada utilización para evitar que el azúcar se deposite sobre ella.

La propia mermelada, en general, es un indicador ácido-

<sup>3</sup>El autor lo utiliza en sus clases de física de 2º de Bachillerato.

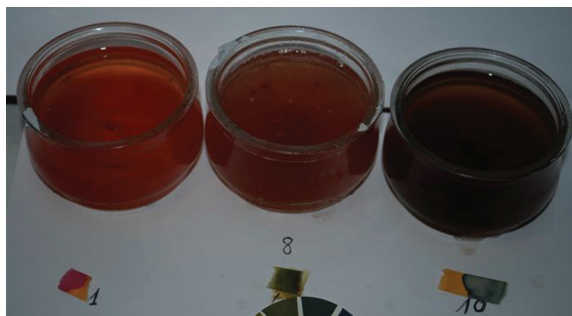


Figura 7. Color de una mermelada de fresa diluida (10% volumen) para distintos valores del pH. Es más espectacular, incluso, con otras mermeladas como la de mora de zarza. A pH aproximadamente 6 se observa cómo "se desmorona el gel".

base, como se puede comprobar alcalinizando una muestra, ya sea de jarabe ya sea de la propia mermelada, con una disolución de hidróxido de sodio. Por ejemplo la mermelada de moras de zarza en medio ácido es morada; sin embargo, en medio alcalino es verde, y algo semejante ocurre con el jarabe de membrillo. Un ejemplo de variación de color de mermelada de fresa con el pH se muestra en la Figura 7.

Determinar el *punto de viraje*<sup>4</sup> del jarabe puede ser también un interesante ejercicio de aplicación. Para ello se procederá del modo usual, preparando una disolución de ácido clorhídrico a la que se agregará unas gotas de jarabe o de mermelada. Utilizando como valorante una disolución de NaOH y con un pH-metro en la disolución problema agitado con un agitador magnético se detectará el valor de pH de cambio de color. Es instructivo construir las curvas de variación de pH con el volumen de la disolución añadida y de su derivada.

### Cocción de la mermelada

La mermelada se cocerá en una cazuela de acero inoxidable o de porcelana; no son recomendables ni el aluminio ni el barro, dado el carácter ácido de los jarabes. Es conveniente calentar con una placa eléctrica. No es interesante una calefacción demasiado intensa y debe removerse constantemente el preparado para evitar que se "agarre". Al iniciar la cocción se tomará nota aproximada del nivel del preparado.

En la fabricación industrial, normalmente con pectinas añadidas, se inicia el proceso cocinando la pulpa con un 10 % del azúcar total, que evita que la masa se pegue a la marmita y al final se añade el resto.

Se observa que el jarabe va espesando y cambiando de color a la par que el volumen se va reduciendo. Esta reducción de volumen se debe principalmente a la pérdida de agua.

En este proceso también se pueden realizar medidas.

Si se dispone de un termómetro de cocina o una sonda termométrica capaz de trabajar por encima de los 110 °C aproximadamente, se irá tomando la temperatura de la mermelada y

del agua a fin de construir las correspondientes curvas de calentamiento. Se observará que mientras que el agua hierve a unos 98°C (en Madrid, que se encuentra unos 600 m sobre el nivel de mar), la mermelada lo hace a una temperatura superior. Algunos pasteleros recomiendan detener la cocción cuando la temperatura alcanza una cierta temperatura (entre 105 y 115 °C). El autor piensa, desde su experiencia, que es preferible guiarse por la textura que va tomando el preparado. Se observará cómo, precisamente, éste se va espesando y cómo su nivel va disminuyendo. Se puede comprobar que las disoluciones hierven a mayor temperatura que los disolventes puros, sin embargo, no se dan las condiciones para que se cumpla rigurosamente la ley del ascenso ebulloscópico que suele aparecer en los textos elementales, ( $\Delta t = K \cdot m$ ), ya que no se trata de una disolución diluida. De vez en cuando se tomará una gota de la mezcla en ebullición y se depositará sobre un vidrio y se observará como al enfriar se hace más "espesa", es decir, empieza a gelificar. Ello se debe a que la gelificación óptima tiene lugar por debajo de los 70 °C, siempre<sup>[2]</sup> de modo aproximado (ver Fig. 3). Esta comprobación puede servir para determinar cuándo detener la cocción. En este momento se retirará una muestra y se medirá su pH, que debe estar en torno a 3-3,5. Si tal no ocurre se rectificará por adición de ácido cítrico o tartárico o simplemente, el zumo de un limón. Un pH demasiado bajo daría un gel demasiado duro que pierde la elasticidad necesaria para retener agua y la mermelada exuda a la vez que presenta una textura desagradable (*sinéresis*). Con pH demasiado alto el gel se formará con dificultad. En caliente se verterá en los tarros en que se desea conservar el preparado, que se cerrarán herméticamente, excepto unas muestras que se dejarán enfriar, comprobándose la textura. Para medir el grado de gelificación se utiliza en la industria regelímetros o rigidómetros y se compara con un gel de referencia, dándose el resultado en grados SAG<sup>5</sup>. No se ha encontrado una forma sencilla de realizar esta medida de modo cualitativo o semicuantitativo. También puede medirse la densidad del preparado, pero, salvo en mermeladas muy líquidas, no es conveniente el uso de densímetros (ver recuadro página siguiente).



Figura 8. Medida de la densidad de la mermelada, de modo sencillo, y usando el picnómetro

<sup>4</sup>Como es bien sabido, un indicador de pH es un ácido o base débil que presenta dos coloraciones diferentes para un determinado valor del pH, punto de viraje. Muchos de los pigmentos vegetales pertenecen a este tipo de sustancias, como el jugo de la col lombarda. Analizar en detalle este caso sería en sí objeto de una investigación muy interesante.

<sup>5</sup>Estos grados se definen como "el número de gramos de sacarosa que en una solución acuosa de 65 ° Brix y un valor de pH 3,2 aproximadamente, son gelificados por un gramo de pectina, obteniéndose un gel de una consistencia determinada".

<sup>6</sup>El autor ha observado en algunas ocasiones la formación de posibles células convectivas hexagonales (Células de Bénard), pero esta cuestión excede el propósito de este trabajo, además de no haberlo investigado con suficiente rigor.



Recuadro.

### Ejemplo de medida de la densidad (ver Figura 8)

#### Con la probeta:

Masas: Probeta vacía = 119,2 g; Con 100 mL de mermelada de cereza = 238,7 g; Densidad  

$$\rho = \frac{238,7 - 119,2}{100} = 1,195 \text{ g cm}^{-3}$$

Cálculo del error. Puesto que la probeta esta graduada en mL, en el enrase se puede aceptar un error absoluto de  $\pm 1$  mL, y puesto que la balanza digital tiene un error absoluto de 0,2 g en cada pesada, el error máximo en la diferencia será de 0,4 g en consecuencia, aplicando el criterio de la derivación logarítmica para el cálculo de la cota de error relativo  $\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{0,4}{119,5} + \frac{1}{100} = 0,013$  y el error absoluto  $\Delta\tilde{n} = 0,013 \times \tilde{n} = 0,013 \times 1,20 = 0,02 \text{ g cm}^{-3}$  (tomando las cifras significativas) Por lo cual  $\tilde{n} = 1,20 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$

#### Con el picnómetro:

Masas: Vacío =  $m_0 = 41,98$  g; Lleno de agua destilada =  $m_1 = 86,90$  g; Lleno de mermelada. =  $m_2 = 96,91$  g

Densidad relativa (respecto al agua) =  $\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} = 1,223$

Cálculo del error: Puesto que esta vez se ha operado con balanza con un error de 0,01 g, para la diferencia se aceptará un error de 0,02 g y el error absoluto de la medida será 0,001, con lo cual la medida de la densidad relativa es  $\tilde{n} = 1,223 \pm 0,001$ . Obsérvese que esta medida es adimensional aunque muy aproximadamente equivale a la medida expresada en  $\text{g cm}^{-3}$ . El valor teórico de la densidad del agua como es sabido es  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$  a  $4^\circ\text{C}$ ; en este experimento en concreto se midió la densidad del agua, encontrándose  $\tilde{n} = 0,985 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$ , con lo que la densidad absoluta de la mermelada  $\tilde{n} = 1,204 \pm 0,002 \text{ g cm}^{-3}$ ,

Repetiendo para una mermelada de fresa se obtuvo  $\tilde{n} = 1,150 \pm 0,001$

En este experimento se observa cómo, además de la medida de la densidad, absoluta y relativa, se aplica un técnica sencilla de estimación de errores y ajuste a cifras significativas perfectamente aplicable a estudiantes de 2º de bachillerato. Aunque, como puede verse, los dos resultados en los dos métodos están en el mismo intervalo de medida, no tiene mucho sentido compararlos si no se mide con precisión la densidad absoluta del agua.

Comparando el resultado con una curva de calibrado previamente construida (Fig. 6) puede estimarse el °Bx.

En el laboratorio escolar, si el ejercicio lo realizan varios equipos de alumnos distintos, se puede hacer un análisis estadístico, pero este particular sale de los objetivos previstos.

Se han utilizado balanzas digitales de bolsillo y poco precio, como las usadas habitualmente por los alumnos, pero el autor las ha calibrado y los resultados, tanto en precisión como en sensibilidad, para los rangos medidos, son correctos y dentro de los límites dados por el fabricante.

### Fin de la preparación: Embotado y esterilización

El embotado debe hacerse siempre en caliente ya que si se deja enfriar la mermelada por debajo del punto de gelificación puede romperse la malla, dando una mermelada de deficiente gelificación.

El embotado en caliente crea un cierto vacío en los envases, lo que, unido al pH de la mermelada, la parcial desecación y la alta concentración de azúcar, garantizan que los microorganismos no medrarán y el producto se conservará por bastante tiempo.

Otros aspectos que se pueden estudiar son:

a) Cambio de color del jarabe. En general, las mermeladas

se oscurecen con la cocción, ello se debe a reacciones de empardamiento sobre todo caramelizaciones. No son probables reacciones Maillard<sup>7</sup> ya que éstas requieren la presencia de compuestos nitrogenados, prácticamente ausentes en las frutas. Además, parte de la sacarosa se invierte dando glucosa, lo cual en principio, no es indeseable, dentro de unos límites.

b) Por la cocción prolongada se pueden perder algunos aromas aunque pueden adquirirse otros, y se destruyen nutrientes, como algunas vitaminas. Sin embargo, gracias a ella se produce una desecación parcial de la mezcla y la práctica destrucción de los microorganismos, como ya se ha dicho.

c) Efecto del ión calcio. Puede comprobarse, tratando fruta triturada con una disolución concentrada de cloruro de calcio o sumergiéndola en ésta un pedazo de fruta, que rápidamente

<sup>7</sup>La reacción de Maillard, estudiada por Louis-Camille Maillard (1878-1936), consisten en la glucosilación no enzimática de proteínas. Se trata de un conjunto complejo de reacciones que se producen al calentar mezclas de proteínas y azúcares reductores, por reacción entre grupos amino de las proteínas y un carbonilo de los azúcares. Los productos mayoritarios de estas reacciones son moléculas cíclicas y policíclicas.

endurece. El gelificado con ión calcio es una de las técnicas a la que se recurre en la cocina de última moda.

### Consideraciones finales

Y, si a pesar de todo, la mermelada "sale mal", también de ahí se puede sacar una lección científica. El principal problema es que el preparado no gelifique, y ello puede deberse a:

a) Si se ha añadido pectina: Solubilización incompleta de la pectina, que puede evitarse mezclando pectina con sacarosa cristalina que actúa como agente dispersante.

b) Control inexacto del pH del producto terminado. No habrá gelificación si el valor del pH no se ha llevado por debajo de 3,6 (ó 3,8 para pectina de rápida gelificación). En el rango de pH de 3,3 a 3,5 una pequeña diferencia de 0,2 unidades puede ser motivo de fracaso.

c) Cocción excesivamente prolongada, que provoca hidrólisis de la pectina y el producto resulta de consistencia pastosa no gelificada.

d) Excesivo enfriamiento antes del envasado que provoca pregelificación y consiguiente rotura del gel, que también puede romperse por una agitación excesiva del producto

e) Se produce sinéresis. Entre otras causas puede deberse a una alta acidez (pH demasiado bajo), o al envasado a temperatura inferior al punto de gelificación

f) El color final resulta alterado. La exposición prolongada al calor durante la concentración lleva a la caramelización, es decir al oscurecimiento del producto. Igual inconveniente se presenta cuando hay enfriamiento lento de los envases.

### Conclusión

Una tarea, en principio alejada de la química académica, permite la observación cualitativa y cuantitativa de algunas propiedades y fenómenos químicos, como ósmosis, refracción, pH, gelificación, etc., que puede, además, culminarse con la degustación del "producto del experimento"

### Bibliografía

- [1] Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), Tecnología de los alimentos. Cuadernos CDTI, 1, Madrid, **1993**.
- [2] J. A. Martínez Pons, A. Álvarez Rabanal, *Alimentación, Equipos y Tecnología* **2005**, Vol. 24 (205), 54–62.
- [3] I. L. Finar en *Química Orgánica*, Tomo 2, Alhambra, Madrid **1980**.
- [4] A. Horta Zubiaga en *Macromoléculas*, Publicaciones UNED, Madrid, **1982**.
- [5] A. Vian Ortuño en *Introducción a la Química Industrial*, Alhambra, Madrid, **1980**.
- [6] S. Ferreira Ardila en *Pectinas: aislamiento, caracterización y producción*, Universidad Nacional de Colombia, Septiembre de **2007**.
- [7] M. Calvo en *Bioquímica de los alimentos. Pectinas*: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/azucares/pectinas.html>
- [8] F. M. Goycoolea, M. C. Adriana Cárdenas, en *Propiedades Gelificantes de la Pectina del Nopal*. <http://www.ciad.mx/boletin/sep-oct-01/boletin5.pdf>.



## Historia de la galvanotecnia y técnicas afines

Enrique Julve

**Resumen:** Los recubrimientos metálicos electrodepositados y la técnica empleada para producirlos (galvanotecnia) ocupan un lugar muy destacado en el mundo tecnológico actual. En este trabajo se relata el advenimiento y desarrollo de esa técnica –ligada íntimamente a la electroquímica– y de las afines a ella, citando a los investigadores que a lo largo de su Historia han contribuido a su desarrollo.

**Palabras clave:** Galvanotecnia, recubrimientos metálicos, electrodeposición, historia, electroquímica.

**Abstract:** Metallic electroplates and the technique used to produce them (Electroplating) are very important in the actual technologic world. In this work, the advent and development of metal deposition and related techniques are described. Researchers who contribute to Electroplating development through its History are also mentioned.

**Keywords:** Electroplating, electrodeposits, metallic coatings, History, Electrochemistry.

### Introducción: Galvanotecnia y técnicas afines

Aunque en la bibliografía mundial hay bastantes referencias acerca de los comienzos y el transcurrir de la técnica de la electrodeposición de metales (galvanotecnia) –una de las ramas industriales más importantes de la electroquímica–, en España apenas existen. Por este motivo, en este artículo, se pretende dar a conocer sus orígenes y su desarrollo, así como las técnicas afines a ella.

La electrodeposición de metales y aleaciones, tanto en su ejecución como en la preparación de los objetos a ser recubiertos, conlleva el conocimiento de una serie de disciplinas complejas, como la electroquímica (principalmente), la mecánica, la metalurgia y la ingeniería. El *proceso de la electrodeposición de metales* consiste, a grandes rasgos, en la descarga de un metal sobre un electrodo llamado *cátodo* en contacto con un electrólito (conteniendo primordialmente iones de ese metal), por el paso de la corriente eléctrica continua, al tiempo que en otro electrodo llamado *ánodo* se produce la parcial disolución de ese metal.<sup>[1][2][3][4][5]</sup> En la figura 1 se ilustra esquemáticamente este proceso.

Una técnica afín a la galvanotecnia es la *deposición química "sin corriente"*. En este caso la deposición del metal sobre el sustrato se produce mediante un proceso de reducción y catalítico o como consecuencia de un desplazamiento galvánico en el que interviene la diferencia de potencial electroquímico entre el metal-base y el metal de recubrimiento.<sup>[4]</sup> La galvanotecnia posee una gran importancia tanto desde el punto de vista teórico como tecnológico e industrial, utilizándose para muy diversos fines, como la prevención de la corrosión de materiales metálicos, en joyería y bisutería, en la metalización de plásticos, en el electroconformado y en la macro y microelectrónica.<sup>[1][2][3]</sup>



E. Julve

Departamento de Química. Facultad de Ciencias.  
Universidad Autónoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

C-e: [secreaipet@hotmail.com](mailto:secreaipet@hotmail.com)

Recibido: 12/11/2008. Aceptado: 01/05/2009.

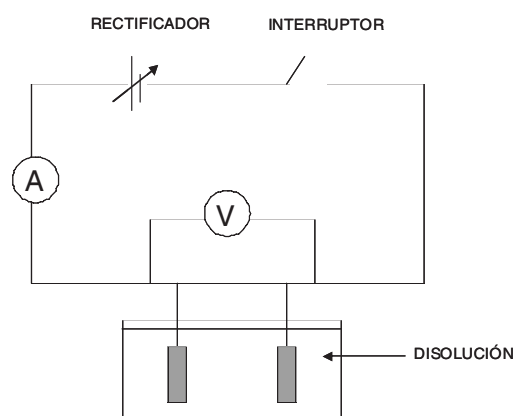


Figura 1. Esquema ilustrativo del montaje de instrumental para la electrodeposición de un metal. A: amperímetro, V: voltímetro.

### Antecedentes: los recubrimientos metálicos en la Antigüedad

La práctica de revestir un metal con otro metal o de un no-metal con un metal data de tiempos muy remotos, pudiéndose afirmar que la cerámica antigua fue el primer caso en que un revestimiento metálico se depositó sobre un material inerte, no metálico. Trofeos de la civilización protohistórica de Italia, de unos 3000 años de antigüedad, constituidos por enseres artísticos en los que el metal está unido a un material inerte (vasos y otras cerámicas decoradas con láminas metálicas) atestiguan esta práctica. Estos recubrimientos metálicos eran, al comienzo, de carácter utilitario, pero más adelante los hallamos en el área de las monedas de trueque, revestidas de un metal precioso. Se trataba de discos de cobre –raramente de hierro– recubiertos completamente (incluso en los bordes) por una fina película de plata aplicada por chapado. El historiador Herodoto cuenta como, hacia el año 530 a.C., Polícrates de Samos engañó a los espartanos pagándoles con estateras de plomo revestidas de oro. Este hecho no constituía un caso aislado pues parece ser que en aquella época la circulación de monedas griegas plateadas era relativamente común. Así, de los dos ejemplares de la moneda del ateniense Temístocles de Magnesia, una de ellas estaba recubierta. Se conocen monedas de Siracusa, Messana, Metaponto, Velia y Posidonia recubiertas de metal precioso, e incluso en la Roma republicana y en el Imperio romano circulaban monedas oficiales llevando recubrimiento de plata. Menos frecuentemente, circulaban también monedas con recubrimiento de

oro, procedentes probablemente, más que de cecas oficiales, de expertos falsificadores.<sup>[6]</sup> Se trataba, en todos estos casos, de recubrimientos metálicos preciosos aplicados por vía mecánico-térmica. En la figura 2 se muestran algunas de las monedas más antiguas que fueron objeto de falsificación.

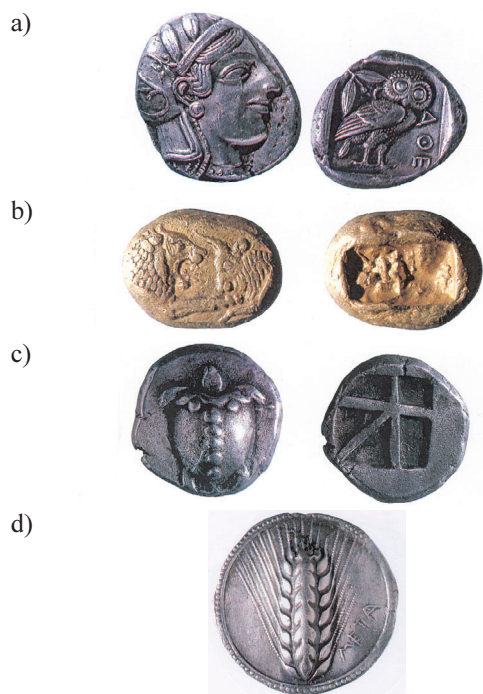


Figura 2. a) Media estátera de oro, de Sardes (Lidia), acuñada en el siglo VI a.C. b) Estátera de plata de la isla de Egeia, acuñada entre 550 y 480 a.C. c) Tetradracma de plata de Atenas, acuñada entre 550 y 480 a.C. d) Estátera de plata de Megaponto (Magna Grecia, sur de la península Itálica) de finales del siglo VI a.C.

Con respecto a la deposición de recubrimientos metálicos por vía electrolítica o por vía química por reducción, no existe constancia de que se aplicara por esas fechas, aunque se han hallado evidencias de que ya los antiguos egipcios podrían haber empleado algún electrólito ácido de cobre (semejante al utilizado muchos años después por Daniell, Jacobi y Spencer) para obtener, con ayuda de láminas de cinc en contacto con la superficie a recubrir, hojas de espadas y estatuillas, objetos hallados en las tumbas de faraones en las localidades de Memfis y Tebas. Pero al parecer, el *cobre* no fue el único metal cuya deposición por vía química de reducción galvánica conocían los egipcios, ya que investigaciones llevadas a cabo en los años 1960–1970 señalan la posible obtención por esta vía de finísimas láminas de oro de gran pureza (99,9% Au) halladas en las tumbas de algunos faraones. Por otra parte, piezas arqueológicas cobreadas, plateadas y doradas, catalogadas en la época de la dinastía de los Sasánidas (226 a 541 d.C.) y encontradas en excavaciones cercanas a la ciudad de Ctesifonte (Mesopotamia, actual Irak) podrían haber sido recubiertas, no por vía mecánico-térmica, sino quizá por desplazamiento químico.<sup>[4]</sup> Aunque, sin duda, ni los egipcios ni ningún otro pueblo antiguo conocía la electricidad, parece que algún grupo de personas –ligado seguramente a la clase sacerdotal– sabía de algún procedimiento empírico que provocaba la deposición del cobre, el oro y la plata, lo que podría considerarse como una primitiva galvanostegia. Puede ser también que los antiguos egipcios conocieran la metalización de material inerte no metálico (como tejido o made-

ra), lo que podría considerarse como una primitiva galvanoplastia. Un hecho muy curioso, que avalaría hasta cierto punto la posesión de ese conocimiento por parte de los pueblos antiguos, ocurrió en 1938, en el Museo Nacional de Arqueología de Irak, en Bagdad. El director de antigüedades de dicho museo, W. König, repasando los restos hallados en unas excavaciones arqueológicas cercanas, de 1936, descubrió un juego de cuatro vasijas de cerámica deslustrada (arcilla no vidriada) extraídas de una tumba de la época de la ocupación parta de Mesopotamia. Tres de esas vasijas (de 40 mm de altura y 33 mm  $\varnothing$ ) llevaban en su interior un cilindro de cobre puro hecho de una fina lámina de ese metal, con una placa redonda de cobre soldada al fondo del mismo. Una de las vasijas llevaba, además, un perno (varilla) de hierro en el interior del cilindro, con los restos de un tapón de asfalto que lo cerraba en su parte superior y al que el perno estaba unido, horadándolo. Aunque dicho perno estaba muy oxidado, dejaba entrever que en su tiempo debía ser redondo y de espesor uniforme. Por otra parte, junto a esas vasijas se hallaron restos de otras varillas de hierro y de cobre que, presumiblemente, debían servir de conductores o de piezas de recambio. Examinando la chocante disposición de las vasijas, König observó que se asemejaban a células galvánicas, que debían haber sido usadas en esos antiguos tiempos de un modo semejante a como en ese año 1938 las empleaban los joyeros de Irak para electrodepositar oro a partir de una disolución de cianuro de oro contenida en un vaso poroso, con una misma disposición que el cilindro de cobre de las antiguas vasijas.<sup>[4][6][7]</sup> Esta historia de la "Batería de Bagdad" dio lugar a una encendida controversia entre los investigadores galvanotécnicos, que todavía dura.<sup>[8][9]</sup> Si se confirmara, la teoría publicada por König situaría la electrodeposición de oro –y por tanto la galvanotecnia– más de un milenio antes de su primera práctica en Europa. Sin embargo, no hay evidencia suficiente para creer que los artesanos de la antigua Mesopotamia descubrieran o utilizaran tal proceso electrolítico,<sup>[10]</sup> a menos que nuevos análisis más cuidadosos de esas vasijas y sus contenidos demuestren lo contrario.

### Comienzos de la electroquímica y de la galvanotecnia

Con el descubrimiento de la pila de A. Volta, puede establecerse en el año 1800 el inicio de la era de la electrodeposición de metales, es decir, el nacimiento de la galvanotecnia y técnicas afines. Antes de esta fecha, A. Lavoisier (1743–1794) ya había formulado las leyes de conservación de la masa, y L. Galvani, en 1780, realizaba sus experiencias "eléctricas" con ancas de rana. Estas experiencias llamaron la atención de Volta, que ya había trabajado con el electróforo (máquina de fricción y fuente única de electricidad que sólo mantenía la corriente durante una fracción de segundo) y había inventado un electrómetro capaz de medir cantidades muy pequeñas de electricidad. Las experiencias de Galvani y las propias llevaron a Volta a establecer su pila, consistente en discos alternados de plata, papel secante empapado de agua-sal, y cinc. En la citada fecha de 1800, los experimentos de L. V. Brugnatelli (figura 3), colaborador de Volta, establecerían el inicio de la galvanotecnia. Este investigador depositó por primera vez por vía química de reducción los metales *plata* y *oro*, a partir de un baño de fulminato, al tiempo que, aprovechando el descubrimiento de la pila voltaica, depositaba por primera vez por vía electrolítica, los metales *plata*, *cinc* y *cobre*<sup>[11]</sup> y, pos-



Figura 3. Luigi Valentino Brugnatelli.

teriormente, oro.<sup>[12]</sup> En Londres, el mismo año y de forma independiente, W. Cruickshank, usando el electromotor voltaico, conseguía depositar *cobre* a partir de un electrólito conteniendo iones de ese metal.<sup>[13]</sup> Los trabajos de Brugnatelli, profesor de Química en la Universidad de Pavia, se publicaron con poca difusión internacional en los Anales de dicha universidad<sup>[4][14][15]</sup> y no se dieron a conocer al mundo científico de la época, a causa de un desaire sufrido en la Academia de Ciencias de Francia. La importancia del hallazgo de la pila de Volta impresionó sobremanera a los científicos franceses, y Napoleón Bonaparte, en nombre de la Academia Nacional de Ciencias, le invitó a París a dar cuenta de su descubrimiento. Volta aceptó la invitación y en esa visita le acompañó su amigo Brugnatelli. A lo largo de la demostración y del discurso, Volta fue presentado a Napoleón y aquél, a su vez, presentó a su amigo como "mi colega, el gran químico italiano". Según parece, Napoleón, dando muestras de su chauvinismo, volvió la espalda a Brugnatelli al tiempo que comentaba que "no había grandes químicos en Italia". Profundamente ofendido por este gesto y estas palabras, Brugnatelli regresó a Pavia y no quiso tener en el futuro ninguna relación con la Academia de Ciencias de Francia. Así, su primer trabajo, utilizando la electricidad voltaica en varias disoluciones de metales (oro y plata entre ellos) para depositarlos por esta vía, no fue enviado a Francia para su publicación y conocimiento, perdiéndose así las primicias de tan importante descubrimiento.<sup>[4][14][15]</sup> Entre 1816 y 1818, Brugnatelli publicó otros trabajos de galvanotecnia, entre ellos la metalización galvánica con *cobre* de materiales inertes hechos conductores mediante polvo de grafito.<sup>[6][16]</sup> Aunque no todas las investigaciones de este químico poseían en aquella época interés práctico, cabe, sin embargo, considerarlo como pionero e implantador de la galvanotecnia, al entre-ver su finalidad aplicativa y señalar su importancia. A Brugnatelli le sucedieron otros investigadores italianos. C. L. Nobili<sup>[17]</sup> descubrió y describió la metalcromía en 1834, F. Zantedeschi<sup>[18]</sup> practicó la electrotipia en 1841, S. Marianini<sup>[19]</sup> estudió el *cobreado* electrolítico en 1840–1844 y F. Selmi<sup>[20]</sup> aportó novedades con respecto a la electrodeposición de *plata* y *oro* en 1844. Treinta años después del descubrimiento de la electrodeposición de metales por Brugnatelli, un cirujano de Birmingham llamado John Wright redescubrió parcialmente ese hallazgo e indicó que un electrólito basado en cianuro potásico era el más idóneo para la electrodeposición de *oro* y de *plata*, aunque no consiguió demostrarlo. Un año más tarde, en 1839, en esta ciudad, los hermanos George Richard y Henry Elkington, combinando el electrólito citado con las técnicas experimentadas por O. W. Barrat, publicaron el primer



Figura 4. Moritz Hermann von Jacobi.

procedimiento electrolítico para la deposición de *plata* y *oro*, patentándolo al año siguiente.<sup>[21][4]</sup> En este descubrimiento influyeron las experiencias prácticamente simultáneas de M. H. Von Jacobi (Boris Simonovitch Jacobi) en San Petersburgo (Rusia) y de C. J. Jordan y T. Spencer en Inglaterra, quienes entre 1837 y 1839 depositaron por primera vez mediante corriente eléctrica continua, recubrimientos de *cobre* de gran espesor, que utilizaban para la elaboración de moldes de imprenta y en el electroconformado, dando lugar, por tanto, al nacimiento de la galvanoplastia. M. H. Von Jacobi (figura 4), considerado el padre de esa técnica, presentó, en la primavera de 1838, en la Academia de Ciencias de San Petersburgo, una comunicación referida a la reproducción en *cobre*, por vía galvanoplasta, de medallas y otros objetos, y en el año siguiente reprodujo en *cobre* el bajorrelieve del escultor F. P. Tolstoi representando "El banquete en la casa de Ulises".<sup>[6][22]</sup> Como se ha dicho, casi simultáneamente, Spencer y Jordan, en Inglaterra,<sup>[23]</sup> obtuvieron diversos objetos recubiertos con *cobre* de gran espesor y, en 1840, F. Murray electrofabricó reproducciones en *cobre* utilizando material no conductor (madera y yeso) previamente grafitizado.<sup>[24]</sup> Bastantes años después, en 1879, el estadounidense R. Barrie patentó el proceso de electroconformado, empleado para la fabricación de estatuas y objetos de formas intrincadas y difíciles. En la figura 5 se muestra una copia de esta patente norteamericana.<sup>[25]</sup> Utilizando el nuevo método de deposición electrolítica de oro patentado por él y su hermano, G. R. Elkington elaboró con bajo coste una serie de artículos de gran uniformidad y cali-

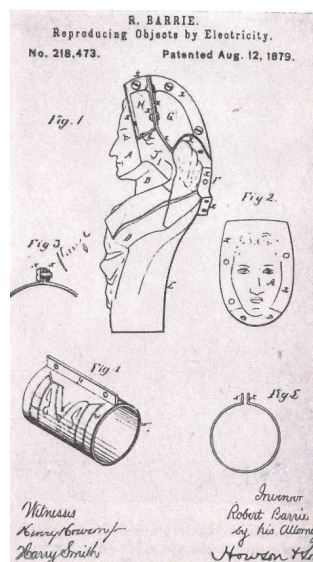


Figura 5. Patente norteamericana para el electroconformado (S. Barrie).

dad que pronto dominó el mercado del dorado, primero en Birmingham y después en toda Inglaterra. En 1841, L. Elsner<sup>[26]</sup> utilizó electrólitos basados en sulfito y ferrocianuro para electrodepositar oro, y un año más tarde Wiemens<sup>[4]</sup> empleó tiosulfato para el mismo fin. Poco después, en 1847, Roseleur y Lanau<sup>[27]</sup> utilizaron electrólitos basados en ácidos fosfórico y sulfuroso. En Francia, el procedimiento de deposición de plata y oro de los hermanos Elkington tuvo un gran éxito comercial, y C. Christofle, que compró las patentes, pronto adquirió gran fama en el campo de la joyería al aplicarlo a una gran variedad de artículos de lujo. Así, las más de 1.200 piezas de cubertería preparadas para el banquete de recepción oficial, en París, de Napoleón III, fueron suministradas por el taller de Christofle (figura 6). En esa época se llevó a cabo en Rusia la electrodeposición de oro de mayor envergadura, a raíz de la compra, en 1839, de la patente de M. H. Jacobi para la electrodeposición de *cobre* por parte del zar Nicolás I. Allí, el "Taller mecánico y de fundición para el electroconformado", propiedad de M. C. Napoleón, duque de Leuchtenberg y yerno de Nicolás I, recubrió con oro las cúpulas e interiores de gran parte de las catedrales rusas, así como parte de los iconos y estatuas, sustituyendo esta nueva técnica de cubrición a la anterior, peligrosa, que empleaba mercurio. Un ejemplo de aplicación masiva de la deposición electrolítica de oro es el dorado de los interiores de la catedral de San Isaac, en San Petersburgo. La cúpula exterior de esta catedral había sido dorada en años anteriores mediante la técnica del mercurio, lo que ocasionó la muerte por envenenamiento de más de 50 trabajadores. Cuando se decidió dorar la parte interior de la misma, se adoptó el procedimiento electrolítico, utilizando grandes cubas conteniendo hasta 5.000 litros de baño de oro para el dorado de las bases y capiteles de las columnas interiores, y requiriendo el proyecto total el empleo de unos 280 Kg. de ese metal.<sup>[4][14][15]</sup>

A partir de 1860, la electrodeposición de oro creció considerablemente desde el punto de vista industrial, pero no desde el punto de vista tecnológico, usándose los mismos electrólitos empleados en los comienzos de esta técnica. En Inglaterra, con el paso de la influencia victoriana y la pobre demanda de objetos de arte, este procedimiento quedó relegado a los talleres de joyería, utilizándose casi exclusivamente para bisutería y artículos de baratija, y olvidándose prácticamente su empleo en el electroconformado y en la producción masiva. Hay que esperar a 1929 para ver resurgir este recubrimiento precioso y, especialmente, al período 1940–1942, con la aparición de la electrónica. En lo que respecta a los recubrimientos de *plata*,

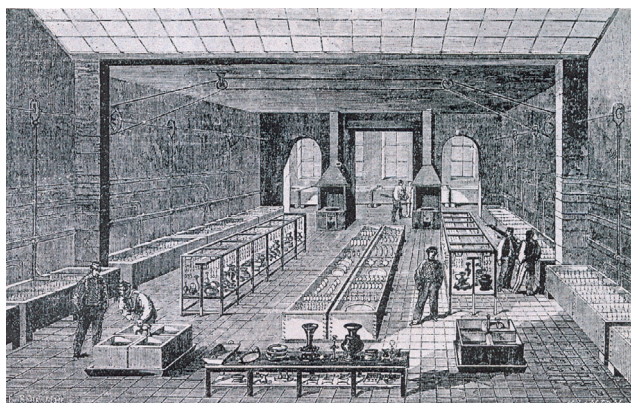


Figura 6. Taller de Christofle para la electrodeposición de oro y plata, en París, en el año 1845. (Grabado de la época).

desde su introducción industrial en 1840 por los hermanos Elkington, su empleo corrió parejo al del oro, siendo al principio meramente decorativos (joyería, bisutería y cubertería), y extendiéndose después a campos como la fabricación de espejos y de recipientes para la industria química naciente. En 1850, en Milán, los hermanos Broggi aplicaron a gran escala la electrodeposición de *plata* utilizando el método de la factoría de Christofle aunque introduciendo un aspecto revolucionario en aquella época, ya que la corriente eléctrica se producía con una rudimentaria dinamo parecida a la máquina magneto-eléctrica de Nollet. A partir de esa fecha, los recubrimientos de *plata* adquirieron gran auge, coronado en los años 50 al aplicarse a las industrias eléctrica y electrónica.

En cuanto a los recubrimientos industriales para la prevención de la corrosión, especialmente del hierro y aleaciones férreas, la galvanotecnia prestó, ya desde la época de su aparición, inestimables servicios. Así lo manifiestan los éxitos logrados por los recubrimientos industriales de *cinc*, *cadmio*, *estaño*, *níquel* y *romo*, junto a los de *cobre*, empleados para ese cometido, así como los de las aleaciones *latón* y *bronce*. Los primeros recubrimientos de cinc se obtuvieron en el año 1741 por el químico francés Moulin, sumergiendo los objetos a recubrir en un baño de cinc fundido. Posteriormente, otros investigadores, como el obispo Watson y H. W. Crawford en Inglaterra, Bauschaendorf en Leipzig (Alemania) y Sorel en Francia,<sup>[28]</sup> siguieron éste o parecidos procedimientos. En 1846, Morewood y Rogers<sup>[28]</sup> realizaron el primer recubrimiento de cinc por vía mecánica. La obtención de recubrimientos de cinc por vía electrolítica para proteger al hierro y al acero, tuvo lugar en 1840, registrándose en 1862 la primera patente y habiendo quedado plenamente establecida su práctica desde 1916.<sup>[28]</sup> Los recubrimientos de *cadmio* sólo se han aplicado a escala comercial por vía electrolítica. Aunque hubo mucho interés en depositar este metal por inmersión –como en el caso del cinc– y por rociado, estas tentativas tuvieron muy poco éxito. La primera patente acerca de la electrodeposición de cadmio fue registrada en Inglaterra en 1849 por Rossell y Woolrich,<sup>[29]</sup> pero hasta 1886 (o 1915, según autores) no fue utilizado este recubrimiento comercialmente como capa protectora de hierros y aceros. En 1919, este depósito estaba ya completamente consolidado en el mundo comercial,<sup>[30]</sup> aunque 50 años después su uso quedó muy restringido por su toxicidad manifiesta.

La práctica de recubrir vasijas de cobre con estaño era también conocida en la época romana, hacia el año 23 d.C., así como el estañado de utensilios de cocina de hierro colado, como relata el historiador Plinio.<sup>[31]</sup> Aunque este recubrimiento se aplicaría por inmersión de los objetos en un baño de estaño fundido, puede suponerse también el estañado de los objetos previamente calentados.<sup>[28]</sup> El recubrimiento de láminas de hierro con estaño es bastante más reciente. Según una leyenda, un minero procedente de Cornualles descubrió estaño en las Montañas Erzgebirge de Bohemia en el año 1240 de nuestra era, estableciéndose entre ese año y 1575 la industria del estañado en esa región alemana. La manufactura del estañado de cinc se extendió a Sajonia en 1600 (según cuentan, debido a que un monje que había visitado Bohemia disfrazado, lo vendió al duque de Sajonia) y, posteriormente a Dresde en 1665.<sup>[28]</sup> Unos años más tarde, el inglés A. Yarranton, quien visitó la ciudad para familiarizarse con esa práctica, intentó llevarla a Pontypool, en el sudoeste de Inglaterra, pero no logró patentarla en el país, y no fue hasta

bastantes años más tarde, en 1720, que Hanbury, recogiendo el proyecto de Yarranton, estableció la primera industria de estañado de láminas de cinc. Esta industria quedó totalmente consolidada en 1728, a raíz de la sustitución del viejo método del martilleado por el nuevo de laminación, extendiéndose años más tarde al sur de Gales, donde ya era floreciente en 1870. Unos veinte años después, el estañado por vía mecánica se consolidaba plenamente en Estados Unidos.<sup>[28]</sup> En lo que respecta a la deposición de estaño por vía electrolítica, se menciona una práctica en el año 1850, pero no fue hasta 1930 cuando alcanzó interés comercial, y particularmente en 1937, debido a la introducción del estañado en continuo.<sup>[28]</sup>

Desde que E. Weston, en 1875, construyó la primera dinamo para la galvanotecnia, en sustitución de las antiguas pilas (de Smee y Bunsen), esta técnica alcanzó un gran auge, especialmente para la electrodeposición de níquel. En 1837 G. Bird<sup>[31]</sup> había descrito un baño para este propósito, así como también lo hicieron J. Shore<sup>[32]</sup> (1840) y A. Smee (1841) en Inglaterra, Ruolz (1843) en Francia, Böttger (1843) en Alemania, G. Gore (1855) y Bequerel (1862). Sin embargo, fue I. Adams, siguiendo los pasos de Roseleur en 1849, quien patentó en 1869 en Boston el primer baño comercial de niquelado,<sup>[33][34]</sup> dando a su Compañía el virtual monopolio del niquelado electrolítico durante los siguientes 17 años, primero en Estados Unidos (Boston y Nueva York) y luego en Inglaterra (Liverpool y Birmingham) y Francia (París). En esos años, W. H. Remington publicó otra patente para la electrodeposición de níquel, comercializando también el proceso.<sup>[35]</sup> Posteriormente, en 1873, Adams<sup>[36]</sup> patentó otro procedimiento basado en el sulfato; en 1878 E. Weston<sup>[37]</sup> patentó la introducción de ácido bórico en el baño, y en 1879 Powell<sup>[34]</sup> la de ácido cítrico y benzoico como aditivos. En 1880, Pfanhauser en Viena y E. R. Canning en Birmingham fabricaron sales de níquel para baños de niquelar,<sup>[34]</sup> fundando sus respectivas compañías: Langbein Pfanhauser Werke (LPW) y Canning Ltd. Desde estos años hasta 1916, en que O. P. Watts dio a conocer el famoso baño de níquel que lleva su nombre,<sup>[38]</sup> fueron propuestos varios electrólitos por diversos investigadores: Canning, Langbein y Pfanhauser, Bancroft y Foerster, pero ninguno alcanzó el éxito del baño de Watts.

En lo que respecta a los recubrimientos de *romo*, cabe indicar que los primeros intentos para depositar este metal por vía electrolítica comenzaron en el período de 1847 a 1854 por parte de los americanos Junot y Bunsen.<sup>[6]</sup> En años posteriores, A. Geuther empleó un baño de ácido crómico,<sup>[28]</sup> si bien los intentos para repetir este experimento no dieron resultado positivo y, hasta 1905, en que H. R. Carveth y B. E. Curry explicaron los fallos debidos a una inadecuada densidad de corriente, no se comenzó a electrodepositar *romo* de alguna calidad.<sup>[39][30]</sup> La comercialización del proceso se inició en 1923–1927 a partir de los trabajos de C. G. Fink y C. H. Eldridge<sup>[40]</sup> en Inglaterra y de E. Liebreich<sup>[41][30]</sup> en Alemania, comenzando entonces un notable auge de ese proceso, especialmente asociado al níquel en el par níquel-romo para la prevención de la corrosión de hierros y aceros.

Como se ha dicho, tanto el *cobre* como su aplicación como recubrimiento por vía mecánica se conocían desde tiempos muy antiguos, aunque su deposición por vía electrolítica se remonta a las experiencias de Daniell y otros. Al contrario de los citados anteriormente, los recubrimientos de *cobre* electrodepositados no se utilizaban como protectores directos del hierro y aleaciones en el siglo XIX y principios del XX, sino

especialmente como capa intermedia para garantizar una buena adherencia a los recubrimientos de níquel y de níquel-romo, uso que aún perdura. Por otro lado, los recubrimientos metálicos del *grupo del platino* merecen consideración especial, por proceder todos ellos de un platino nativo aleado denominado "*platina*" (diminutivo castellano de plata, por su aspecto semejante) hallado en las posesiones españolas de América del Sur y México, y haber sido aislados de él. Los metales de este grupo se aislaron en los siglos XVIII y XIX, aunque la "*platina*" ya se conocía en 1557, fecha citada por el escritor y erudito italiano César Della Scala. La electrodeposición de cada uno de estos metales preciosos tuvo lugar bastantes años más tarde. Así, el *platino* no se empleó como metal de recubrimiento hasta 1840, en que el alemán Böttger depositó una delgada película del mismo sobre cobre. Después, en 1855, Roselleur y Lanaux citan unos baños electrolíticos que contenían sales solubles de platino, y en 1930–1931 Keitel y Zschiegnier patentan uno de los primeros baños comerciales.<sup>[4]</sup> El *rodio* se depositó por primera vez electrolíticamente en 1891, pero no se obtuvieron recubrimientos industriales hasta 1930, en que sus superiores propiedades de metal noble fueron reconocidas y aprovechadas en joyería y, posteriormente en la industria eléctrica y electrónica.<sup>[42][4]</sup> El *paladio* se depositó por vía electrolítica, por vez primera, en 1844 y a escala industrial a partir de los años 1930 y 1933.<sup>[4][30]</sup> El *iridio* fue electrodepositado por primera vez en 1931 por el investigador Rossman, si bien a escala semi-industrial e industrial no se usó este método hasta mucho después (1947–1965), debido a la dificultad de preparación de electrólitos acuosos.<sup>[4]</sup> Zimmerman y Zschiegnier electrodepositaron *rutenio* por primera vez en 1936 a partir de un electrólito ácido,<sup>[43][44]</sup> aunque no se empleó industrialmente, y en pequeña cuantía, hasta 1950–1960.<sup>[4]</sup> El *osmio*, el más raro de los metales preciosos, se depositó por primera vez por vía electrolítica en 1940–1950, y a escala industrial, para ciertas aplicaciones tecnológicas, a partir de los años 60, debido entre otros inconvenientes, a la toxicidad de su peróxido.<sup>[4]</sup>

La deposición del *latón*, aleación de cobre y cinc, por vía electrolítica, se descubrió en 1841,<sup>[45]</sup> pero fue en 1880–1885 cuando recibió un gran impulso en París, especialmente en la reproducción de obras de arte. Poco después del año 1890, la práctica de recubrir el hierro con latón estaba ya plenamente establecida tanto en Inglaterra como en Estados Unidos, utilizándose al principio baños de sulfato de cobre y sulfato de cinc, que se sustituyeron, a partir de 1910, por los clásicos baños alcalino-cianurados,<sup>[46]</sup> todavía en uso. El *bronce*, aleación de cobre y estaño, se conocía ya, como se ha dicho, desde la más remota antigüedad, pero su deposición por vía electrolítica es muy reciente (1912–1913) y más aún la aplicación industrial de sus baños (1933, 1934 y 1936).<sup>[46][47][48]</sup>

### Mayoría de edad de la galvanotecnia y técnicas afines: advenimiento de los rectificadores de corriente, de los baños brillantes y de la electrónica

La construcción de la primera *dinamo* para galvanotecnia de E. Weston en 1875, implantó definitivamente la industria de los acabados metálicos electrodepositados, tanto en Estados Unidos como en Europa, donde pronto se generalizó la construcción de esas máquinas de producción de corriente continua.<sup>[49]</sup> Aunque ya se conocía la *dinamo* desde el año 1867, se tenía que recurrir a accesorios ingeniosos para lograr su ópti-

mo funcionamiento. Por ejemplo, la *dinamo Wilde* de 1870, se caracterizaba por poseer dos armaduras, la menor en la parte superior, usada para la excitación. Mas tarde se introdujeron los *motores-generadores* (figura 7). Durante muchos años la electrodeposición de metales se llevaba a cabo en modestos talleres manuales, pero con el desarrollo posterior de grandes industrias de automóviles, grifería, artículos sanitarios, y aplicaciones eléctricas, comenzó una gran actividad, apareciendo modernas factorías que convirtieron a la galvanotecnia en una pujante industria emergente. El advenimiento posterior de los *rectificadores de corriente*, primero los basados en el "*par cobre-óxido de cobre*" (1930) y después en el "*par hierro-selenio*" (1945), supuso otro gran avance (figura 8). Posteriormente, a finales de 1950 y comienzo de 1960, el gran progreso en el campo de los semiconductores llevó a la producción de diodos sellados herméticamente, de gran eficacia y pequeño tamaño. Ello permitió el advenimiento de los *rectificadores de germanio* en estas fechas, y de los *rectificadores de silicio* entre 1964 y 1968, lo que dio todavía más auge a la industria de los recubrimientos galvánicos (figura 9). Estos rectificadores perduran en la actualidad.

Mientras tanto, en 1833, M. Faraday (discípulo de H. Davy) había descubierto las leyes que llevan su nombre; en 1869–1880 F. Kohlrausch ya hablaba de electrólitos fuertes y débiles y de la conductividad; en 1887 S. Arrhenius había emitido la teoría de los electrólitos; en 1923 J. N. Brønsted y T. M. Lowry exponían su teoría de ácidos y bases; en esa misma fecha P. Debye y E. Hückel proponían la teoría de la ionización; ese mismo año G. N. Lewis emitía su teoría del enlace y su teoría de ácidos y bases y, pocos años después, L. Onsager había dado su teoría moderna de la conductividad. Al propio tiempo, W. Nernst había propuesto su ecuación, una de las más importantes de la Termodinámica electroquímica. Luego, a partir de la década iniciada en 1950 aparecería la "nueva Electroquímica" con el tratamiento a nivel molecular de la transferencia de carga a partir de interfases y la ecuación de la electroquímica básica formulada por Butler y Volmer. Todo este conocimiento fue esencial para que los investigadores galvanotécnicos pudieran dar tan notable avance a la electrodeposición de metales, formulando nuevos baños y mejorando los ya propuestos, al tiempo que sabían la teoría involucrada en el proceso. Gracias a ello, las firmas comerciales dedicadas a suministrar electrólitos y utillaje a los talleres galvánicos, pudieron ofrecer, a partir de los años 30, los denominados *baños brillantes*, que contenían aditivos "abrillantadores", que obviaban la farragosa operación del pulido anterior a la deposición y el abrillantage final. El primer electrólito utilizado para la electrodeposición de recubrimientos brillantes fue el propuesto por M. Schlötter<sup>[50]</sup> (figura 10) en 1930, que consistía en un baño de níquel *Watts* con aditivos orgánicos. Más tarde, investigadores como V. S. Puri y G. G. Junjca (1940) propusieron nuevos abrillantadores, y Hinrichsen (1937) y L. Weisberg (1938),<sup>[51]</sup> baños de *níquel-cobalto* para este fin. A partir de 1940, la inclusión de nuevos aditivos: abrillantadores propiamente dichos, estabilizantes, nivelantes y tensoactivos "*anti-pitting*" en los baños de níquel, aumentó a ritmo acelerado, obteniéndose gran cantidad de patentes, sobre todo de firmas norteamericanas como Harshaw, Udylyte, Mc Gean, Du Pont de Nemours o Sandoz y, más recientemente, de otras europeas: Canning, Efcó, Geigy, Chimiplex, Pernix Grauer & Weil, Glayman, Parker, Langwein Pfanhauser Werke (LPW), Riedel & Co y Max

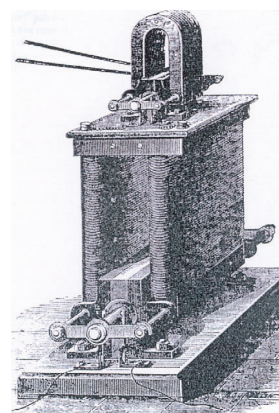


Figura 7. Motor-generador inglés utilizado en galvanotecnia.

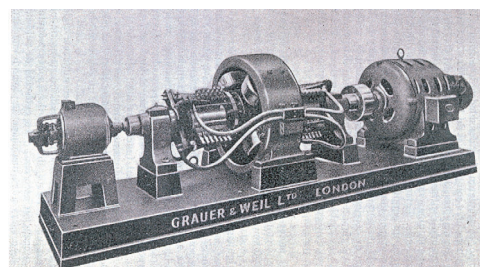


Figura 8. Antiguo rectificador de selenio refrigerado por aceite.

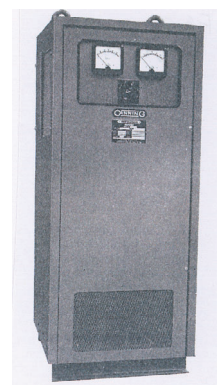


Figura 9. Rectificador de silicio (año 1968).



Figura 10. Max Schlötter.

Schlötter.<sup>[52]</sup> Desde entonces, el denominador común de todas ellas, y de gran parte de los institutos de investigación americanos y europeos ha sido el afán para conseguir baños que dieran recubrimientos cada vez de mejor calidad, surgiendo nuevas firmas como Sel-Rex, Silvercrown, PMD, Jonson Matthey & Co., Schering A. G., Degussa, Blasberg, Carl Dittmann & Co y Kampschulte & Cie., que propusieron nuevos abrillantadores para cada baño de deposición. Esto dio un gran auge a la industria galvanotécnica, especialmente cuando buena parte de la misma, sobre todo la de recubrimientos de metales preciosos, se convirtió en proveedora de



las modernas factorías de componentes electrónicos, circuitos impresos, chips y otros dispositivos esenciales en las industrias de comunicaciones y satélites. Algunas de esas firmas se asociaron o fueron absorbidas por otras a partir de los años 80, estableciéndose algunas de ellas en España: Ammann-LPW, Blasberg, Chemplate, Atotech, Sidasa-Jorge Pascual, Enthone-Omi (ex Instituto Electroquímico S.A.), Coquinesa, Luis Corra, Parker y Mac Dermid, y ayudando con su investigación y práctica al resurgir de la galvanotecnia, cuyo punto álgido fue la aparición de las *aleaciones modernas*, especialmente las de cinc, níquel y metales preciosos.

Finalmente, en lo que respecta a la deposición por vía química "*sin corriente*" (por desplazamiento galvánico o por reducción autocatalítica), cabe señalar a A. Brenner y G. Ridell,<sup>[52]</sup> quienes por primera vez, en 1946, depositaron níquel por vía química autocatalítica. Este proceso se introdujo industrialmente a finales de 1947 y, de forma masiva, en los años 50 y 60, al hacerse necesario en la moderna industria de los componentes electrónicos.<sup>[4][53]</sup> La deposición de *cobre* por esta vía comenzó a desarrollarse en los años 50, implantándose industrialmente en los 70 y 80, sobre todo para la fabricación de tableros para circuitos impresos y la metalización de plásticos.<sup>[4]</sup> La deposición por vía química autocatalítica de *plata*, *oro* y *paladio*, se ensayó en los años 60, y comenzó a industrializarse entre 1969 y 1970. Por otro lado, la deposición por esta vía de los demás metales del *grupo del platino* se inició unos años después, aunque en muy poca extensión.<sup>[4]</sup>

## Bibliografía

- [1] E. Julve, *Electrodeposición de metales (Galvanotecnia)*, Curso para postgraduados, Escuela de Graduados Químicos, Colegio Oficial de Químicos de Cataluña, Barcelona, **1999**.
- [2] E. Julve, *Electrodeposición de metales (Galvanotecnia)*, Curso para químicos e Ingenieros, Asociación Española por la Calidad (AEC), Madrid, **2000**.
- [3] E. Julve, *Electrodeposición de metales: fundamentos, operaciones e instalaciones*, Editorial E.J.S., Barcelona, **2000**.
- [4] E. Julve, *Electrodeposición y deposición química de metales preciosos*. Vol. I, Editorial E.J.S., Barcelona, **2003**.
- [5] E. Julve, *An. Quim.*, **2008**, 104(1), 64–68.
- [6] E. Bertorelle, *Trattato di Galvanotecnica*. Vol. I, Editore U. Hoepli, Milano, **1974**.
- [7] W. König, *Forshugnen und Fortschritte*, **1938**, 14 (1), 8.
- [8] G. Eggert, *Skeptical Inquirer*, **1996**, 20, Marzo, 31.
- [9] N. Kanani, *Oberflächen Werkstoffe*, **1996**, n° 1 y 2, 6.
- [10] D. E. Von Handorf, *Plating & Surf. Fin.*, **2002**, 89, n° 5 (Mayo), 84.
- [11] L. V. Brugnatelli, *Annali di Chimica*, Pavia, **1800**, VXIII, 152.
- [12] L. V. Brugnatelli, *Annali di Chimica*, Pavia, **1802**, XXI, 148.
- [13] W. Cruikshank, *Gilberts Anni. Phys.*, **1800**, 6, 360.
- [14] E. Julve, *Quím. e Ind.*, **2003**, 50 (4), 241–259.
- [15] K. H. Reid y W. Goldie, *Gold Plating Technology*, Electrochemical Publ. Ltd., Ayr, Scotland, **1974**.
- [16] L. V. Brugnatelli, *Giornale di Fisica, Chimica, eccetera*, Pavia, **1816**, IX, 145 ; ib. id. **1818**, 130.
- [17] C. L. Nobili, *Memorie*, Firenze, I., **1834**.
- [18] F. Zantedeschi, *Della elettroptia*, Venecia, **1841**.
- [19] S. Marianini, *Giornale Letterario Sc. Modenese*, **1840**, 2, 387; ib. id. **1844**, 7, 90.
- [20] F. Selmi, *Manuale dell'arte d'indorare e d'inargentare coi metodi eletro-chimici*, Tipogr. e C., Reggio Emilia, 1844.
- [21] Hnos. Elkington, Pat. Brit. 8.447 (**1840**).
- [22] O. I. Pavlova, *Electrodeposition of metals. A historical survey*, Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR, Moscú, **1963**.
- [23] P. Spiro, *Electroforming*, Robert Draper Ltd., Teddington, **1971**.
- [24] O. P. Kramer, R. Weimer y M. Fett, *Die Geschichte der Galvanotechnik*, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau / Wttbg., **1959**.
- [25] S. G. Bart, "Historical Reflections on Electroforming", Symposium on Electroforming, *ASTM Special Technical Publication*, **1962**, n° 318, 172.
- [26] L. Elsner, *J. Prakt. Chemie*, **1841**, 23, 149; ib. id. **1845**, 35, 361.
- [27] Roseleur y Lanaux, *Diglers. Polytech. J.*, **1847**, 105, 29.
- [28] R. M. Burns y W. W. Bradley, *Protective coatings for Metals*, Reinhold Pub. Co., New York, **1967**.
- [29] Russell y Woolrich, Patente británica 12,526 (**1949**).
- [30] Frederic A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1963**.
- [31] G. Bird, *Phil. Trans.*, **1837**, 127, 37.
- [32] J. Shore, Patente británica 8.407 (**1840**).
- [33] I. Adams, Patente norteamericana 93.157 (**1859**).
- [34] J. K. Denno y T. E. Duch, *Nikel and Chromium Plating*, Newnes-Butterworths, London, **1972**.
- [35] W. H. Remington, Patente norteamericana 82.877 (**1868**).
- [36] I. Adams, Patente norteamericana 136.634 (**1874**).
- [37] E. Weston, Patente norteamericana 211.071 (**1878**).
- [38] O. P. Watts, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **1916**, 29, 395.
- [39] H. R. Carveth y B. E. Curry, *J. Phys. Chem.*, **1905**, 9, 353.
- [40] C. G. Fink, Patente norteamericana 1.581.188 (**1926**).
- [41] E. Liebreich, Patente alemana 448.526 (**1927**).
- [42] E. Julve, *Recubrimientos electrolíticos de rodio*, Edic. Cedel, Barcelona, **1960**.
- [43] F. Zimmerman y H. E. Zschiegner, Patente norteamericana 2.057.638 (**1936**).
- [44] Patente alemana 647.334 (**1937**).
- [45] J. L. R. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1900**, 22, 93.
- [46] C. W. Bennett, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **1913**, 23, 251.
- [47] H. M. Batten y C. J. Welcome, Pat. norteamericanas 1.970.548 y 1.970.549 (**1934**).
- [48] S. Baier y D. J. Macnaughtan, *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, **1936**, 11, 1.
- [49] R. M. Burns, *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 301.
- [50] M. Schlöter, Patente norteamericana 1.972.693 (**1934**); *Z. Metallk.*, **1935**, 8, A 161.
- [51] E. Julve, *Recubrimientos electrolíticos brillantes*, Edic. Cedel, Barcelona, **1963**.
- [52] A. Brenner y G. Ridell, *Proc. Amer. Electroplat. Soc.*, **1946**, 33, 23.
- [53] E. Julve, *Rev. Iberoameric. Corros. y Protecc.*, **1988**, 19, 167–172.

## Bibliografía complementaria:

- M. Paunovic y M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley, New York, **1998**.
- M. Schlesinger y M. Paunovic, *Modern Electroplating*, Wiley, New York, **2000**.
- J. Dufour, *An introduction to Metallurgy*, 5th edition, Cameron, **2006**.
- J. B. Mohler, *Electroplating and Related Processes*, Chemical Publishing Co., **1969**.

## Cómo ganar el Premio Nobel de Química (PNQ)

José Elguero

**Resumen:** Se presenta una tabla donde se clasifican los 154 Premios Nobel de Química en 19 disciplinas. Sobre esa partición se intenta motivar a los jóvenes para que compitan por el Premio Nobel eligiendo el campo con más probabilidades.

**Palabras clave:** Premio Nobel, ciencia normal, ciencia revolucionaria, Kuhn, Watson.

**Abstract:** Based in a partition of the Nobel Prizes in Chemistry (154) into 19 fields, young chemists are encouraged to work in a field that could lead to the first Spanish Nobel Prize in Chemistry.

**Keywords:** Nobel Prize, ordinary science, revolutionary science, Kuhn, Watson.

No se trata de una broma. Cuentan que Napoleón decía (pero es apócrifo) "*Tout soldat français porte dans sa giberne le bâton de maréchal de France*" (Todo soldado francés lleva en su mochila el bastón de Mariscal de Francia). De la misma manera, todo químico, sea cual sea su género, que empieza a hacer investigación, sea en un centro público o en una empresa, lleva en el bolsillo de su bata el Premio Nobel de Química.<sup>[1]</sup> ¡Ay de aquel que nunca haya soñado con ello!

No es imprescindible ser un genio (los genios no necesitan consejos), como el contacto con la mayoría de los PNQ revela,<sup>[2]</sup> aunque sí es útil ser inteligente, trabajador y saber distinguir, como lo hacía James D. Watson, entre trabajar mucho y pensar mucho.<sup>[3]</sup> Tampoco los viejos necesitan consejos pues si aún no son PNQ ya han tenido que haber hecho el trabajo merecedor de ello. Sólo, pues, un joven químico puede plantearse lo que es necesario hacer para ganarlo.

Hay que saber que el jurado del PN primero elige el tema que desea premiar un determinado año y después elige a las personas más relevantes en ese tema. Si considera que en 2008 uno de los dos temas más significativos en Medicina y Fisiología es el SIDA, lo elige y a continuación, designa a Françoise Barré-Sinoussi y a Luc Montagnier para compartir medio PNM (el otro medio fue para los virus del papiloma humano y Harald zur Hausen).

Los PNQ se dan en dos grandes categorías: a los que hacen ciencia ordinaria (ciencia normal) y a los que hacen ciencia extraordinaria (ciencia revolucionaria), según la clasificación de Kuhn.<sup>[4]</sup> "*A estas alturas de la película*" es muy difícil hacer ciencia revolucionaria en química. No siempre ha sido así.<sup>[5]</sup> En su tiempo fueron revolucionarios los descubrimientos de Svante A. Arrhenius (PNQ por su contribución al desarrollo de la química con sus experimentos en el campo de la disociación electrolítica) y los de Gilbert N. Lewis, que nunca obtuvo el PNQ (sobre el enlace covalente y los ácidos y las bases) pero no así los de Walther H. Nernst (Tercera ley de la

termodinámica). Aconsejar a un joven químico hacer ciencia revolucionaria no tiene sentido. Es aconsejarle trabajar en algo altamente improbable, algo así como aconsejarle ser un héroe (el único que sobrevive en una batalla). Es jugar contra la estadística. Queda la suerte, pero aunque Napoleón seleccionaba sus generales entre aquellos que la tenían,<sup>[6]</sup> la suerte no se puede planificar. Lo único que se puede hacer es ser consciente de la importancia de un descubrimiento casual.

Todo el mundo puede hacer ciencia normal. ¿Porqué unas investigaciones conducen al PN y otras no? Se suele decir que una vez un tema ha sido premiado por la Real Academia de las Ciencias de Suecia, ya no dan otro PN a ese tema. Pero aquí nos encontramos con un problema de partición, tan querido por los químicos teóricos. La química es un todo que desborda ampliamente hacia la física y la biología, incluida la medicina. Si se la mira con mucho detalle, todos los temas son diferentes, si se la mira de lejos, es todo una. En medio aparecen los diferentes temas, que se juntan o se separan según la distancia. Situándonos a una distancia media (pero subjetiva) y "bajando" de la física a la biología, podemos repartir los PNQ así:

### 154 Premios Nobel de Química 1901-2008 (153 premiados, Frederick Sanger dos veces)

Nº	Disciplina principal	Año	Persona	Disciplina secundaria
----	----------------------	-----	---------	-----------------------

#### Química Teórica

35	Momento dipolar, electrones	1936	P. Debye	Espectroscopía
57	Enlace químico y estructuras	1954	L. C. Pauling	Cristalografía
72	Orbitales moleculares	1966	R. S. Mulliken	-----
97	Teoría reacciones químicas	1981	K. Fukui	Mecanismos de reacción
98	Teoría reacciones químicas	1981	R. Hoffmann	Mecanismos de reacción
104	Dinámica procesos químicos elementales	1986	D. R. Herschbach	Mecanismos de reacción
105	Dinámica procesos químicos elementales	1986	Y. T. Lee	Mecanismos de reacción
106	Dinámica procesos químicos elementales	1986	J. C. Polanyi	Mecanismos de reacción



J. Elguero

Instituto de Química Médica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Juan de la Cierva, 3 - E-28006 Madrid, España  
C-e: [iqmbel17@iqm.csic.es](mailto:iqmbel17@iqm.csic.es)  
Recibido: 16/03/2009. Aceptado: 07/05/2009.

**Continuación... Química Teórica**

117	Teoría reacciones transferencia electrónica	1992	R. A. Marcus	Mecanismos de reacción
130	Métodos cuánticos	1998	W. Kohn	-----
131	Métodos cuánticos	1998	J. A. Pople	-----

**Espectroscopía y espectrometría**

80	Espectroscopía atómica y molecular	1971	G. Herzberg	Química teórica
116	FT-NMR	1991	R. R. Ernst	-----
132	Espectroscopía de femtosegundos	1999	A. H. Zewail	[Física]
139	Métodos estructurales biomoléculas	2002	J. B. Fenn	Bioquímica y biología
140	Métodos estructurales biomoléculas	2002	K. Tanaka	Bioquímica y biología
141	Métodos estructurales biomoléculas	2002	K. Wütrich	Bioquímica y biología

**Cristalografía**

44	Cristalización de enzimas	1946	J. B. Sumner	Bioquímica y biología
62	Estructura de proteínas (insulina)	1958	F. Sanger	Bioquímica y biología
66	Estructura de proteínas (globulinas)	1962	M. F. Perutz	Bioquímica y biología
67	Estructura de proteínas (globulinas)	1962	J. C. Kendrew	Bioquímica y biología
70	Estructuras biológicas por rayos X	1964	D. C. Hodgkin	Bioquímica y biología
99	Cristalografía proteína/ácidos nucleicos	1982	A. Klug	Bioquímica y biología
102	Métodos directos resolución estructuras	1985	H. A. Hauptman	-----
103	Métodos directos resolución estructuras	1985	J. Karle	-----

**Química Física y Termodinámica**

1	Dinámica química, presión osmótica	1901	J. H. van't Hoff	-----
3	Disociación de electrolitos	1903	S. A. Arrhenius	-----
9	Equilibrio, catálisis y disoluciones	1909	W. Ostwald	Catálisis
18	Termodinámica y electroquímica	1920	W. H. Nernst	[Física]
49	Termodinámica a muy bajas temperaturas	1949	W. F. Giauque	[Física]
76	Termodinámica irreversible	1968	L. Onsager	[Física]
90	Termodinámica: estructuras disipativas	1977	I. Prigogine	[Física]

**Análisis conformacional y estereoquímica**

77	Análisis conformacional	1969	D. H. R. Barton	Química orgánica
78	Análisis conformacional	1969	O. Hassel	Química orgánica
88	Estereoquímica reacciones orgánicas	1975	V. Prelog	Química orgánica

**Elementos**

4	Componentes del aire	1904	W. Ramsay	-----
6	Flúor y horno de Moissan	1906	H. Moissan	Química inorgánica
15	Masa atómica exacta	1914	T. W. Richards	Química inorgánica
42	Fisión nuclear de átomos	1944	O. Hahn	[Física]
52	Transuránidos	1951	E. M. McMillan	Química inorgánica
53	Transuránidos	1951	G. T. Seaborg	Química inorgánica

**Isótopos**

20	Isótopos no radiactivos	1922	F. W. Aston	Química inorgánica
32	Deuterio y óxido de deuterio	1934	H. C. Urey	Química inorgánica
64	Método de carbono 14	1960	W. F. Libby	Mecanismos de reacción

**Isótopos radioactivos**

8	Desintegración, materiales radioactivos	1908	E. Rutherford	[Física]
11	Elementos radio y polonio	1911	M. Sklodowska-Curie	[Física]
19	Química radioactiva, isótopos	1921	F. Soddy	[Física]
33	Elementos radioactivos	1935	F. Joliot	[Física]
34	Elementos radioactivos	1935	I. Joliot-Curie	[Física]

**Coloides, sistemas dispersos, superficies**

22	Coloides	1925	R. A. Zsigmondy	Química Física
23	Ultracentrifugación, coloides	1926	T. Svedberg	Análisis
31	Superficies	1932	I. Langmuir	Química Física
151	Procesos químicos sobre sólidos	2007	G. Ertl	[Física]

**Mecanismos de reacción, fotoquímica y fotofísica**

41	Isótopos en mecanismos	1943	G. de Hevesy	Isótopos
59	Mecanismos de reacción	1926	T. Svedberg	Análisis

**Mecanismos de reacción, fotoquímica y fotofísica**

60	Mecanismos de reacción	1956	N. N. Semionow	-----
73	Reacciones químicas muy rápidas	1967	M. Eigen	Química Física
74	Reacciones químicas muy rápidas	1967	R. G. W. Norrish	Química Física
75	Reacciones químicas muy rápidas	1967	G. Porter	Química Física
110	Rayos X de proteínas fotosintéticas	1988	J. Deisenhofer	Bioquímica y biología
111	Rayos X de proteínas fotosintéticas	1988	R. Huber	Bioquímica y biología
112	Rayos X de proteínas fotosintéticas	1988	H. Michel	Bioquímica y biología
121	Química de la atmósfera, capa de ozono	1995	M. J. Molina	-----
122	Química de la atmósfera, capa de ozono	1995	F. S. Rowland	-----
123	Química de la atmósfera, capa de ozono	1995	P. J. Crutzen	-----

**Análisis**

21	Microanálisis orgánico	1923	F. Pregl	-----
48	Electroforesis, plasma sanguíneo	1948	A. W. K. Tiselius	Bioquímica y biología
54	Cromatografía sobre papel	1952	A. J. P. Martin	-----
55	Cromatografía sobre papel	1952	R. L. M. Synge	-----
63	Polarografía	1959	J. Heyrovsky	-----

**Catálisis**

13	Hidrogenación sobre metales divididos	1912	P. Sabatier	Química Inorgánica
136	Hidrogenación catalizadores quirales	2001	W. S. Knowles	Química orgánica
137	Hidrogenación catalizadores quirales	2001	R. Noyori	Química orgánica
138	Oxigenación catalizadores quirales	2001	K. B. Sharpless	Química orgánica

**Química Inorgánica**

14	Inorgánica, complejos de transición	1913	A. Werner	-----
17	Síntesis del amoníaco	1918	F. Haber	Catálisis
29	Química a altas presiones	1931	C. Bosch	Catálisis
30	Química a altas presiones	1931	F. Bergius	Catálisis
84	Metalorgánicos (sandwich)	1973	E. O. Fischer	-----

85	Metalorgánicos (sandwich)	1973	G. Wilkinson	-----
89	Estructura del borano	1976	W. Lipscomb	Química teórica
100	Transferencia electrones complejos	1983	H. Taube	Mecanismos de reacción
147	Reacción de metátesis	2005	Y. Chauvin	Química orgánica
148	Reacción de metátesis	2005	R. H. Grubbs	Química orgánica
149	Reacción de metátesis	2005	R. R. Schrock	Química orgánica

**Química Orgánica**

5	Colorantes y enlaces	1956	N. N. Semionow	-----
10	Compuestos alicíclicos	1967	M. Eigen	Química Física
12	Reacción de Grignard	1967	R. G. W. Norrish	Química Física
50	Reacción de Diels-Alder	1967	G. Porter	Química Física
51	Reacción de Diels-Alder	1988	J. Deisenhofer	Bioquímica y biología
92	Síntesis orgánica: compuestos con B o P	1988	R. Huber	Bioquímica y biología
93	Síntesis orgánica: compuestos con B o P	1988	H. Michel	Bioquímica y biología
115	Retrosíntesis	1995	M. J. Molina	-----
120	Carbocationes	1995	F. S. Rowland	-----

**Productos naturales**

40	Polimetileno y terpenos	1939	L. Ruzicka	Química orgánica
43	Química agrícola	1945	A. I. Virtanen	Química orgánica
47	Alcaloides	1947	R. Robinson	Química orgánica
71	Síntesis de productos naturales	1965	R. W. Woodward	Química orgánica

**Polímeros**

56	Química macromolecular	1953	H. Staudinger	-----
68	Polímeros de alta masa molecular	1963	K. Ziegler	-----
69	Polímeros de alta masa molecular	1963	G. Natta	-----
86	Fisicoquímica de macromoléculas	1974	P. J. Flory	Química orgánica
133	Polímeros conductores	2000	A. J. Heeger	Química Física
134	Polímeros conductores	2000	A. G. MacDonald	Química Física
135	Polímeros conductores	2000	H. Shirakawa	Química Física

**Química supramolecular y fulerenos**

107	Química supramolecular	1987	D. J. Cram	Química orgánica
108	Química supramolecular	1987	J.-M. Lehn	Química orgánica
109	Química supramolecular	1987	C. J. Pedersen	Química orgánica
124	Fulerenos	1996	R. F. Curl	Química orgánica
125	Fulerenos	1996	H. Kroto	Química orgánica
126	Fulerenos	1996	R. E. Smalley	Química orgánica

**Química Biológica**

2	Síntesis de purinas	1902	H. Emil Fischer	Química orgánica
16	Colorantes vegetales, clorofila	1915	R. M. Willstätter	Química orgánica
24	Ácidos biliares	1927	H. O. Wieland	Química orgánica
25	Estearina y vitaminas	1928	A. O. R. Windaus	Química orgánica
28	Colorantes vegetales y sangre, bilirubina	1930	H. Fischer	Química orgánica
36	Carbohidratos, vitamina C	1937	W. N. Haworth	Química orgánica
37	Carotenoides, flavinas, vitaminas A y B2	1937	P. Karrer	Química orgánica
38	Vitaminas	1938	R. Kuhn	Química orgánica
39	Hormonas sexuales	1939	A. Butenandt	Química orgánica
58	Hormona polipeptídica y enlace de azufre	1955	V. du Vigneaud	Química orgánica
79	Nucleótidos y carbohidratos	1970	L. F. Leloir	Química orgánica
101	Síntesis de péptidos y proteínas	1984	R. B. Merrifield	Química orgánica
127	Síntesis del ATP	1997	P. D. Boyer	Química orgánica
128	Síntesis del ATP	1997	J. E. Walker	Química orgánica

**Bioquímica y biología**

7	Fermentación	1907	E. Buchner	-----
26	Fermentación azúcares con enzimas	1929	A. Harden	-----
27	Fermentación azúcares con enzimas	1929	H. von Euler-Chelpin	-----
45	Enzimas, proteínas, virus	1946	J. H. Northrop	-----
46	Enzimas, proteínas, virus	1946	W. M. Stanley	-----
61	Nucleótidos y coenzimas	1957	A. R. Todd	Química biológica
65	Asimilación CO <sub>2</sub> por las plantas	1961	M. Calvin	-----

81	Ribonucleasa y plegamiento de proteínas	1972	C. B. Anfinsen	-----
82	Ribonucleasa: actividad catalítica	1972	S. Moore	Catálisis
83	Ribonucleasa: actividad catalítica	1972	W. H. Stein	Catálisis
87	Estereoquímica catálisis enzimas	1975	J. W. Cornforth	Estereoquímica
91	Intercambio de energía biológica	1978	P. D. Mitchell	Termodinámica
94	Bioquímica ácidos nucleicos (DNA híbrido)	1980	P. Berg	-----
95	Bioquímica ácidos nucleicos (DNA híbrido)	1980	W. Gilbert	-----
96	Secuencias en ácidos nucleicos	1980	F. Sanger	-----
113	Ácido ribonucleico como catalizador	1989	S. Altman	Catálisis
114	Ácido ribonucleico como catalizador	1989	T. R. Cech	Catálisis
118	Reacción en cadena de la polimerasa	1993	K. B. Mullis	-----
119	Reacción en cadena de la polimerasa	1993	M. Smith	-----
129	Enzima transportadora de Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> -ATPasa	1997	J. C. Skou	-----
142	Aquaporinas	2003	P. Agre	-----
143	Aquaporinas	2003	R. MacKinnon	-----
144	Ubiquitina	2004	A. Ciechanover	-----
145	Ubiquitina	2004	A. Hershko	-----
146	Ubiquitina	2004	I. Rose	-----
150	Base molecular transcripción genética	2006	R. D. Kornberg	-----
152	Proteína verde fluorescente	2008	O. Shimomura	Fotofísica <sup>[7]</sup>
153	Proteína verde fluorescente	2008	M. Chalfie	Fotofísica
154	Proteína verde fluorescente	2008	R. Y. Tsien	Fotofísica

Se nota una evolución temporal, ciertos temas han quedado obsoletos (pero incluso la exploración del sistema periódico puede dar alguna sorpresa) y otros están de rabiosa actualidad. Podrían ser premiadas (¡no importa si luego te lo dan en Física o en Medicina-Fisiología!): en química teórica, las contribuciones de Bader y de Weinhold para entender la naturaleza del enlace químico; en espectroscopía, puede que Zewail obtenga un segundo premio Nobel por haber logrado estudiar moléculas individuales; en cristalografía, la estructura de los virus; en química física y termodinámica, lograr que todas las colisiones entre moléculas resulten reactivas; en análisis conformacional y estereoquímica, las relaciones entre

crystalización y quiralidad; en isótopos (fríos o radioactivos), el enriquecimiento físico de estructuras complejas evitando las etapas de síntesis; en química de superficies o química en dos dimensiones, las nanociencias; en fotoquímica, la fotosíntesis artificial usando luz solar; en química de la atmósfera, la reducción catalizada del CO<sub>2</sub> usando como fuente de energía la luz solar; en análisis, un micro-RMN transportable en satélites o la supresión de los efectos cuadrupolares de los núcleos de I > 1/2 sobre sus constantes de acoplamiento; en catálisis, proceso que mejoren ampliamente a los de Haber-Bosch o de Solvay; en química inorgánica, un material supraconductor a temperatura ambiente; en química orgánica, procedimientos generales para convertir sustancias naturales abundantes en la naturaleza en pequeñas moléculas útiles; en polímeros, desarrollar una teoría de la estructura y dinámica de sistemas macromoleculares que permita diseñar materiales con propiedades exactas; en química supramolecular y fullerenos, la comprensión íntima de las interacciones fármaco-receptor y el posible efecto de las vibraciones moleculares sobre ella; en química biológica, los sistemas mixtos "materiales abióticos-órganos vivos"; en bioquímica y biología, las bases moleculares de la conciencia y el origen de la vida.

Ahora, cada uno puede jugar a predecir los temas que conducirán a un PNQ y, si es bastante joven, elegir el campo adecuado para intentar obtenerlo, pero siempre recordando:

**1. "Lo importante en los Juegos Olímpicos no es ganar sino participar." y "Lo esencial en la vida no es vencer sino luchar bien."**

**Barón Pierre de Coubertin**

**2. Live a long time. It may take 50 years for the Nobel recognition of a discovery!<sup>[8]</sup>**

## Bibliografía y Notas

- [1] Debe pronunciarse a la sueca: Nobel (agudo) no Nóbél como suele oírse.
- [2] Los de las demás disciplinas tampoco, pero de ese tema tendrán que hablar otros.
- [3] Ha dicho Max Perutz hablando de James Watson: "*He never made the mistake of confusing hard work with hard thinking; he always refused to substitute the one for the other*".
- [4] Thomas S. Kuhn, "*The Structure of Scientific Revolutions*", University of Chicago Press, Chicago, 1962. Hay traducción al castellano: "*La estructura de las Revoluciones Científicas*", México: Fondo de cultura Económica, 1971.
- [5] P. Coffey, Cathedrals of Science, "*The Personalities and Rivalries That Made Modern Chemistry*", Oxford University Press, Oxford, 2008.
- [6] Cuando, durante una batalla, el Mariscal Ney le mostró una lista de posibles reemplazantes para un general que había caído, Napoleón replicó "*No quiero ninguno de esos. Vuelva y búsqume un general con suerte*". Hay una frase similar de Tito Livio en su Historia de Roma: "*bono imperatori fortuna necesse est*".
- [7] Ulises Acuña "*El premio Nobel de Química 2008: de fuegos marinos y sondas fluorescentes*", *An. Quím.*, **2008**, *104*, 335–336.
- [8] Peter C. Doherty (PNMF 1996), "*The Beginner's Guide to Winning the Nobel Prize: Advice for Young Scientists*", Columbia University Press, 2005.



**e-WISPOC**  
**European Winter School on**  
**Physical Organic Chemistry**  
**Bressanone 31 January - 5 February 2010**

## Noticias de la RSEQ

### Jesús Jiménez-Barbero galardonado con el Premio Internacional en Química de Carbohidratos Roy L. Whistler 2010

La Organización Internacional de Carbohidratos (International Carbohydrate Organization, ICO) ha distinguido con el Premio Internacional en Química de Carbohidratos Roy L. Whistler 2010 al Prof. Jesús Jiménez-Barbero, del Centro de Investigaciones Biológicas, CIB-CSIC, y Secretario General de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ).

Este premio fue fundado por la ICO en 1984 en honor del Prof. Roy L. Whistler, con la finalidad de reconocer a los científicos que hayan realizado, y estén realizando en la actualidad, contribuciones de excelencia a la química y la bioquímica de carbohidratos. El premio se concederá en el transcurso del 25 International Carbohydrate Symposium (ICS), que tendrá lugar en Tokio del 1 al 6 de agosto de 2010, en el que el Prof. Jiménez-Barbero impartirá la conferencia de apertura.

Jesús Jiménez-Barbero (licenciado en Ciencias Químicas, UAM, 1982) se doctoró en 1987 en el campo de la química de carbohidratos bajo la supervisión de los Profs. Bernabé y Martín-Lomas. Ha realizado varias estancias postdoctorales en diversos centros de investigación europeos y de Estados Unidos. En 1988 obtuvo la plaza de Científico Titular en el IQO-CSIC y desde 2002 es Profesor de Investigación en el CIB-CSIC. También ha sido Profesor Invitado de varias universidades europeas: École Normale Supérieure de París, Université Pierre et Marie Curie de París y Università Milano-Bicocca. Es miembro del equipo editorial de varias revistas internacionales (*Chem. Eur. J.*, *Org. Biomol. Chem.*, *Glycoconj. J.*, *Carbohydr. Res.*, *J. Carbohydr. Chem.*, *Eur. J. Org. Chem.*) y, desde 2004, es el Secretario General de la RSEQ. Actualmente es el Gestor del Programa de Química Básica (BQU) del Plan Nacional de Investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación. Ha publicado más de 300 artículos en revistas internacionales, impartido más de 130 conferencias en congresos e instituciones nacionales e internacionales, y dirigido 14 Tesis Doctorales. Sus aportaciones han sido reconocidas mediante el Premio Janssen-Cilag en Química Orgánica de la RSEQ en 2003 y el Premio del Grupo de RMN de la RSEQ en 2008.

Dentro del campo de la ciencia de carbohidratos, las investigaciones de Jesús Jiménez-Barbero han contribuido a desen-

marañar las bases moleculares del reconocimiento de oligosacáridos por receptores en solución, a través de un enfoque multidisciplinar, por el que siempre ha apostado, mediante el empleo de síntesis de carbohidratos, bioquímica de proteínas y biología molecular, modelado molecular y espectroscopía de RMN.

Merece la pena destacar sus estudios sobre las interacciones de oligosacáridos con lectinas de ricina, heveína y, más recientemente, galectinas, contribuyendo de forma significativa al entendimiento de las interacciones mediadas por carbohidratos en procesos biológicos.

Desde el principio de su carrera como investigador el Prof. Jiménez-Barbero se interesó por el gran potencial de la espectroscopía de RMN aplicada a la investigación en carbohidratos. Es considerado como uno de los pocos expertos que no sólo aplican técnicas de RMN, sino que también desarrollan métodos avanzados de RMN para el estudio de propiedades conformacionales de carbohidratos y de sus interacciones con proteínas o con otros carbohidratos. Su visión inter y multidisciplinar de la investigación, unida a su amplia experiencia en RMN, se ha traducido en numerosas colaboraciones con científicos de otras áreas en todo el mundo.

Por todo ello, la RSEQ y, en particular, el Comité Editorial de *Anales* y el Grupo Especializado de Hidratos de Carbono, quiere transmitir desde esta página la felicitación a Jesús Jiménez-Barbero por este reconocimiento internacional a su labor investigadora.



Remitido por:

**Ramón Estévez Cabanas**  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Santiago de Compostela  
Presidente del Grupo Especializado  
de Hidratos de Carbono  
**Sonsoles Martín Santamaría**  
Departamento de Química  
Universidad San Pablo CEU  
Comité Editorial *Anales* de Química

### Sección Territorial de Madrid – Acto de entrega del Premio a la mejor Tesis Doctoral en Química (2007–2008) de la Comunidad de Madrid

El pasado día 30 de junio de 2009, en el Salón de Actos de la Facultad de Farmacia de la Universidad San Pablo CEU (Campus de Montepríncipe), tuvo lugar el acto de entrega del Premio a la mejor Tesis Doctoral en Química de la Comunidad de Madrid. En la presente edición, correspondiente al curso 2007-2008, se concedió el premio al Dr. Jorge Esquivias por el trabajo titulado "N-sulfoniliminas coordinantes en reacciones de adición y cicloadición catalizadas por metales de transición", co-dirigido por los Drs. Juan Carlos Carretero González y Ramón Gómez Arrayás, de la Universidad Autónoma de Madrid.

El acto fue presidido por Dña. Beatriz de Pascual-Teresa,

Decana de la Facultad de Farmacia, y Dña. M<sup>a</sup> del Carmen de la Torre Egido, Presidenta en funciones de la Sección Territorial de Madrid de la Real Sociedad Española de Química. En el mismo acto, el Dr. Bernardo Herradón García, Director del Instituto de Química Orgánica General del C.S.I.C., impartió la conferencia titulada: "La Química en peligro ¿podremos salvarla? Los científicos y la divulgación". En su exposición, el Dr. Herradón analizó la situación actual de la Química, aludiendo principalmente a su "mala imagen social", por la que el apelativo químico se utiliza como sinónimo de tóxico o contaminante. En este sentido, recaló la importancia de la divulgación de la Química por parte de los



## Sección Territorial de Málaga – Acto de entrega de los premios del 2º Concurso de Química "La Química es Divertida"

El pasado día 2 de junio en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga tuvo lugar la entrega de los Premios del 2º Concurso de Química que con el título "La Química es Divertida" ha organizado la Sección Territorial de Málaga de la Real Sociedad Española de Química con la colaboración de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

El concurso estaba dividido en dos categorías dirigidas a Profesores y Alumnos de la provincia de Málaga de Educación Secundaria Obligatoria, por un lado, y de Bachillerato, por otro. En cada una de estas categorías se han repartido tres premios por valor de 600, 400 y 200 €, respectivamente.

El jurado, integrado por los profesores Juan Teodomiro López Navarrete, en su calidad de Presidente de la Sección Territorial de Málaga de la RSEQ, José Joaquín Quirante Sánchez, Decano de la Facultad de Ciencias, Teresa Lupión Cobos, Asesora de Formación del CEP Málaga, Rafael Suau Suárez, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Málaga, y Ezequiel Pérez-Inestrosa Villatoro, Secretario y Tesorero de la ST-Málaga de la RSEQ, decidieron por unanimidad otorgar los siguientes premios según categorías:

### Enseñanza Secundaria Obligatoria:

3<sup>er</sup> PREMIO: Al equipo del Colegio Salliver coordinado por el Profesor Fernando Nogales Pérez e integrado por alumnos de 3º de secundaria, por el trabajo titulado: "Quimijuegos Reunidos".

2º PREMIO: Al equipo del I.E.S. Bezmiliana coordinado por las Profesoras Inmaculada Durán Torres y Ana M<sup>a</sup> Martínez Martín e integrado por alumnos de 4º de ESO, por el trabajo titulado: "Pasamos un rato divertido con la Química".

1<sup>er</sup> PREMIO: Al equipo del Colegio Salliver coordinado por el Profesor Fernando Nogales Pérez e integrado por alumnos de Primer ciclo de ESO por el trabajo titulado: "Atrévete con la teoría cinético-molecular". Este premio ha sido donado por los alumnos a la Fundación Cudeca (Cuidados del Cáncer).

### Bachillerato

3<sup>er</sup> PREMIO: Al equipo del Colegio Salliver coordinado por el Profesor Fernando Nogales Pérez e integrado por alumnos de 1º de Bachillerato por el trabajo titulado: "Qué cosas tiene la Química".

profesionales dedicados a ella y, muy especialmente, la necesidad de impartir la Química entre los estudiantes de Bachillerato y Educación Secundaria de una forma atractiva y moderna.

La RSEQ quiere transmitir desde esta página la felicitación al Dr. Esquivias y a sus directores de Tesis por esta distinción.

Remitido por: **Sonsoles Martín Santamaría**  
Departamento de Química  
Universidad San Pablo CEU  
Comité Editorial *Anales* de Química

2º PREMIO: Al equipo del I.E.S. Bezmiliana coordinado por las Profesoras Inmaculada Durán Torres y Ana M<sup>a</sup> Martínez Martín e integrado por alumnos de 1º de Bachillerato por el trabajo titulado: "Cómo hacer jabón en una clase y no fracasar en el intento".

1<sup>er</sup> PREMIO: Al equipo del Colegio Cerrado de Calderón coordinado por las Profesoras Ana Carmen López Sánchez y M<sup>a</sup> Ángeles Marín Carmona e integrado por alumnos de 1º de Bachillerato por el trabajo titulado: "Química divertida".



Los integrantes del jurado del 2º Concurso de Química "La Química es Divertida" junto con algunos de los estudiantes galardonados.

La Sección Territorial de la RSEQ en Málaga ha pretendido con este concurso, por un lado, promover, desarrollar y divulgar la disciplina de la Química, tanto en su aspecto de ciencia pura como en el de sus aplicaciones; y por otro, estimular la creatividad de los alumnos de Secundaria Obligatoria y Bachillerato hacia el conocimiento de la Ciencia como una parte fundamental de nuestra vida.

La organización felicita a todos los galardonados y al conjunto de alumnos que han participado en este concurso, y les anima a seguir participando en ediciones posteriores, y se complace en patrocinar este tipo de actividades que acercan la ciencia en general y la química en particular al gran público.

Remitido por: **Juan T. López Navarrete**  
Presidente de la Sección Territorial  
de la RSEQ en Málaga



## Grupo de Jóvenes Investigadores Químicos - Fallo de los I Premios SUSCHEM de Jóvenes Investigadores Químicos

El jurado de la primera edición de los Premios SUSCHEM ESPAÑA, con los que se pretende otorgar un reconocimiento público a la labor de los jóvenes investigadores en el ámbito de la Química en nuestro país, falló el pasado 15 de julio dichos galardones en sus seis categorías.

Para el jurado, en esta primera convocatoria ha sido destacable tanto el elevado grado de participación –con 90 candidaturas admitidas– como la alta calidad de los trabajos presentados, datos que vienen a corroborar el importante potencial de las actuales generaciones de investigadores en España. La instauración de estos galardones ha sido promovida por el Grupo Especializado de Jóvenes Investigadores Químicos (JIQ) de la RSEQ, la Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE), el Consejo General de Colegios de Químicos de España y la Federación Empresarial de la Industria Química Española (FEIQUE).



Los Premios SUSCHEM, dirigidos a jóvenes menores de 36 años, incorporan seis categorías diferentes: **Innova**, **Divulga** y **Futura**, y las categorías **Predoc**, **Postdoc** y **Tesis**, el Jurado, ha decidido otorgar por unanimidad estos galardones a:

**Innova:** Premio al mejor currículum investigador desarrollado en una o varias de las siguientes áreas: biotecnología industrial, nuevos materiales, nanotecnología o diseño de reacciones y procesos. **Silvia Cabrera Herranz**, Doctora en CC Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid por su sobresaliente currículum investigador desarrollado en el área de Diseño de Reacciones y Procesos.

**Divulga:** Premio al autor de la mejor contribución de divulgación científica en cualquier área de la química en medios no especializados. **Alberto Fernández Tejada**, Licenciado en Química por la Universidad de La Rioja, por su destacado trabajo de divulgación "Diseño y Síntesis de coadyuvantes basados en glicoconjugados para la preparación de vacunas contra el cáncer" publicado en diversos medios de comunicación no especializados.

### Grupo de Didáctica e Historia – Jornadas sobre la Química como materia básica de los Grados de Ingeniería

En la última década, y debido principalmente al conocido como proceso de Bolonia, ha tenido lugar una reestructuración profunda de la enseñanza universitaria. El Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales en España, indica que cada plan de estudios de Grado deberá contener un mínimo de 60 créditos europeos (ECTS) de formación básica, de los que, al menos 36, estarán vinculados a algunas materias determinadas para cada rama de conocimiento. Estas materias deberán concretarse en asignaturas con un mínimo de seis créditos cada una y serán ofer-

**Predoc:** Premio al autor de la mejor publicación científica, con número de página de 2008, en cualquier área de la química, y que no estuviera en posesión del título de doctor a 31 de diciembre de 2008. **Daniel García Velázquez**, Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de La Laguna, por su excelente publicación científica "*Instantaneous Low Temperature Gelation by a Multicomponent Organogelator Liquid System Based on Ammonium Salts*".

**Postdoc:** Premio al autor de la mejor publicación científica, con número de página de 2008, en cualquier área de la química, y que estuviera en posesión del título de doctor a 1 de enero de 2008. **Emilio Pérez Álvarez**, Doctor en Químicas por la Universidad de Edimburgo, por su excelente publicación científica "*Self-Organization of Electroactive Materials: A Head-to-Tail Donor-Acceptor Supramolecular Polymer*".

**Tesis:** Premio al autor de la mejor tesis doctoral en cualquier área de la química que haya sido defendida durante el año 2008. **Manuel Moliner Marín**, Doctor en Químicas por la Universidad Politécnica de Valencia, por la gran calidad científica de su tesis doctoral "Síntesis de Nuevos Materiales Microporosos Mediante Técnicas De Alta Capacidad ("*High-Throughput*")" así como el elevado número de publicaciones científicas de alto impacto derivadas de la misma.

**Futura:** Premio al mejor expediente académico de la licenciatura de química, o cualquier otra titulación relacionada con la ciencia y la tecnología química y cuyo título se hubiera obtenido en 2008. **Rodrigo Casanovas Perera**, Licenciado en Química por la Universitat de Illes Balears, por el brillante expediente académico acreditado en la Licenciatura de Químicas.

Para más información se puede visitar la web: <http://qiserver.ugr.es/JIQ/>

Remitido por: **Grupo Especializado de Jóvenes Investigadores Químicos**

nocimientos básicos de la Química General, Química Orgánica e Inorgánica y sus aplicaciones en la Ingeniería".

En este contexto de cambio, con objeto de facilitar la información y la toma de decisiones, así como de contrastar opiniones y compartir experiencias, se organizó una Jornada específica, que intentó cubrir tanto aspectos metodológicos (aprendizaje basado en competencias, elaboración de guías docentes, aplicación del crédito ECTS, aprendizaje activo, uso de las TIC, nuevas formas de evaluación, etc.), como epistemológicos (¿qué contenidos deberían plantearse?) y de otro tipo (estructura de las enseñanzas de Química en uno o dos semestres, papel de la Química en las Ingenierías, etc.).

La Jornada fue auspiciada por el Grupo de Didáctica e Historia de la Física y de la Química de la Real Sociedad Española de Química y el Grupo de Innovación Educativa de "Didáctica de la Química", de la Universidad Politécnica de Madrid, y se celebró en la E.T.S. de Ingenieros Navales de la Universidad Politécnica de Madrid, el 2 de julio de 2009.

Participaron una centena de profesores de universidades de casi toda la geografía española. En la inauguración, el Director del Centro donde se celebró, D. Jesús Panadero, resaltó la importancia de la Química en la Ingeniería Naval (aceros, materiales compuestos, corrosión, pinturas, deterioro de materiales en medio salino, transporte de mercancías,

tratamiento de aguas, etc.). Por parte de la RSEQ, intervinieron D<sup>a</sup>. Pilar Goya y D<sup>a</sup>. Pilar Escudero, quienes indicaron cómo la Química es una Ciencia con fuertes implicaciones en amplios campos del saber. D<sup>a</sup>. Rosa M. González Tirados y D. Santiago Miguel, como profesores de la Universidad Politécnica de Madrid, enfocaron sus intervenciones en la necesidad de renovación de las metodologías educativas. Posteriormente, en tres sesiones, se trataron los siguientes temas: Objetivos y contenidos, metodología educativa, y evaluación del proceso formativo y otros aspectos. Se finalizó con un debate sobre la temática general tratada. Los textos de los trabajos presentados en dicho evento se recogieron en un libro con el título de "La Química como materia básica de los grados de Ingeniería" (ISBN 978-84-7484-216-6 y accesible en la dirección Web: <http://www.etsii.upm.es/diquima/vidacotidiana/Libro.htm>) elaborado por un total de 45 autores. En un futuro número de esta revista se incluirá el análisis de las conclusiones principales de la Jornada.

Remitido por:

**Gabriel Pinto**

Comité Editorial *Anales* de Química  
Vicepresidente del Grupo de Didáctica e Historia  
De las RR. SS. EE. De Química y de Física



Fotografías de algunos de los participantes en la Jornada.

## El impulso de la cultura científica española en *Cell*

*Cell*, la revista con el índice de impacto más alto en ciencias biomédicas, ha brindado la oportunidad a los científicos españoles de explicar las principales estrategias llevadas a cabo por la Confederación de Sociedades Científicas de España (COSCE) para fomentar la investigación, la cultura y la educación científica entre el público general y los representantes políticos. La COSCE es una plataforma única creada en 2005, que asocia a más de 30.000 científicos, agrupados en 60 sociedades científicas.

La revista incluye en el número 5 del volumen 137 del 29 de mayo de 2009, el artículo de comentario titulado "*Mind the Gap: Bringing Scientists and Society Together*" (Cuidado con la brecha: acercando a científicos y sociedad). El artículo aparece en la sección *Leading Edge* cuyo objetivo es acentuar los aspectos sociales, económicos y éticos de la investigación biomédica alrededor del mundo. Sin duda, la inquietud de los científicos españoles por fortalecer la ciencia como factor cultural y motor económico del país se ha internacionalizado gracias al impacto de *Cell*. A lo largo del artículo, se ponen de relieve las deficiencias organizativas y estructurales que padece la ciencia española y las mejoras a las que se podría llegar, recalcando que la transformación social a través

de la investigación, el desarrollo y la innovación depende de la suma de esfuerzos de sus científicos con todos los sectores de la sociedad hasta alcanzar la meta de una economía basada en el conocimiento.

Algunos de los motivos que han llevado a *Cell* a difundir las propuestas de los científicos españoles son las acciones que, en materia de política científica, este colectivo impulsa en España. En el primer apartado del artículo dedicado a "*Science at the forefront of Spanish Elections*" (La ciencia al frente de las elecciones españolas), se refleja cómo a partir de los comicios de 2004, los problemas de la ciencia han entrado en las agendas de los partidos políticos. Se detallan acciones como la propuesta de un "Pacto de Estado por la Ciencia", lanzada por la revista SEBBM (Sociedad Española de Bioquímica y Biología Molecular) y que la COSCE presiona desde entonces para que se implemente. La propuesta de "Pacto de Estado por la Ciencia" fue el resultado de un intenso debate en el que se analizaron en clave de futuro las necesidades del sistema de ciencia y tecnología español. Su objetivo es lograr el consenso entre todos los partidos políticos del Parlamento en materia de inversiones para la ciencia y asegurar su compromiso para avanzar en investigación y

educación científica en España. En este sentido, se recuerda en el artículo que la ministra de Ciencia e Innovación, Cristina Garmendia, en su primera aparición pública en el Parlamento tras las elecciones de 2008, anunció su intención de promover el Pacto Nacional para la Ciencia en España, aunque parece que ha caído de nuevo en el olvido.

En el artículo, también se menciona la organización de debates públicos durante la campaña electoral de 2008, durante los cuales representantes de los cinco principales partidos políticos del país fueron invitados a presentar las medidas contenidas en sus programas electorales para mejorar la I+D. Esta acción permitió que partidos que representan todo el espectro político expresaran su compromiso frente a la I+D y mostraran su convencimiento de que el futuro de España pasa por convertirse en una sociedad basada en el conocimiento.



Ponentes y audiencia del debate organizado por COSCE el 7 de febrero de 2008.

Las acciones de la COSCE como vigía de la política científica también quedan expuestas en el texto. En febrero de este año, la ministra Garmendia presentó el borrador de la Ley de la Ciencia y la COSCE presentó un detallado estudio con propuestas de modificaciones al texto legal que obtuvo una amplia cobertura en los medios españoles. Los científicos reclamaron a través de la organización, un compromiso firme para que la Ley impulse la sociedad del conocimiento y la investigación española al máximo nivel mundial. Otras acciones relevantes son los informes periódicos sobre los análisis de los recursos destinados a la I+D+i en los Presupuestos Generales del Estado.

El artículo avanza con "*Uniting with a common goal*" (Unidos por un objetivo común). En este apartado se describe

extensamente la acción *CRECE* realizada en 2005 por la COSCE, la primera acción de envergadura y el primer gran éxito de la organización. La elaboración de dicho informe contó con la implicación de científicos, entidades filantrópicas, empresarios y periodistas, organizados para ofrecer soluciones prácticas al problema de la modernización de nuestro sistema de ciencia y tecnología. Tal empresa culminó con la publicación del *Informe CRECE*, que engloba los análisis de los cinco aspectos clave de la ciencia en España. Una delegación de científicos y participantes presentaron el informe a la vicepresidenta del gobierno, María Teresa Fernández de la Vega, y la propuesta de los científicos tuvo un gran impacto mediático nacional. Es oportuno mencionar que la propuesta de la nueva Ley de la Ciencia se ha servido de muchas de las recomendaciones aportadas por dicho informe.

Las acciones de la organización de los científicos españoles no sólo se circunscriben al ámbito de la política científica sino que la voluntad de acción implica a los ciudadanos en su conjunto. En el texto se explican otros programas diseñados para promover el diálogo y el conocimiento mutuo entre los distintos actores sociales. En primer lugar, el programa "*Enciende*" cuyo objetivo es promover el interés por la ciencia entre estudiantes de todas las etapas de la enseñanza, muy especialmente, la infantil. Y otro de los programas es "*Conoceros*", cuya misión es favorecer encuentros entre los científicos y los miembros del Parlamento español.

En el apartado final del artículo titulado "*Looking long-term*" (Mirando a largo plazo), se alerta del gran error que se podría cometer si en un escenario de crisis mundial, el gobierno recortara los presupuestos y las inversiones realizadas en ciencia. Por contra se señala la necesidad de presionar desde COSCE y otras instituciones para que la inversión sea sostenida y crezca en el tiempo. Como medida más allá de las fronteras españolas, se propone la creación, a semejanza de COSCE, de una gran confederación de científicos a nivel europeo, una plataforma desde donde continuar con el impulso que llevó a la creación del *European Research Council*, un gran hito para la investigación europea.

Las publicaciones y acciones de la COSCE pueden consultarse en el web: <http://www.cosce.org>.

Remitido por:

**Joan J. Guinovart**

Presidente de la COSCE

Director del Instituto de Investigación Biomédica

(IRB Barcelona)

Catedrático de la Universidad de Barcelona

### **9<sup>th</sup> International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9) (Oviedo, 30/6/09–4/7/09)**

La 9<sup>th</sup> International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9) se celebró en el Auditorio Príncipe Felipe de Oviedo, durante los días 30 de junio al 4 de julio de 2009. Ésta ha sido la última, hasta ahora, de una serie de conferencias que se han establecido como foro internacional para la presentación y discusión de resultados de investigación en los diversos campos de la Química de Heteroátomos. A la primera edición, celebrada en Kobe (Japón) en 1987, siguieron otras con periodicidad –generalmente– trienal y con carácter rotatorio en países de Norteamérica, Europa y Asia:

1989 (Albany, Nueva York, EE UU), 1992 (Riccione, Italia), 1995 (Seúl, Corea), 1998 (London, Ontario, Canadá), 2001 (Lodz, Polonia), 2004 (Shanghai, China), 2007 (Riverside, California, EE UU). En ésta, su novena edición, el ICHAC ha retornado a Europa siendo acogido por primera vez en España, y además ha pasado a ser un evento bienal.

Siguiendo la tradición de estas conferencias, el ICHAC-9 ha conseguido convertirse en un evento científico primordial, aunando a químicos orgánicos e inorgánicos de todo el mundo para compartir sus intereses en las diferentes áreas de la qui-

mica de heteroátomos, tales como las aplicaciones en síntesis, catálisis, polímeros y materiales.

La organización de esta edición recayó en el grupo de Química Orgánica y Organometálica de la Universidad de Oviedo, y se llevó a cabo mediante la formación de un comité organizador integrado por nueve personas y dirigido por el profesor José Barluenga, quién actuó como *Chairman* del ICHAC-9. Se contó con el apoyo de patrocinadores públicos: Ministerio de Ciencia e Innovación, Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias (a través del Plan de Ciencia Tecnología e Innovación-PCTI Asturias), Ayuntamiento de Oviedo, Universidad de Oviedo, Fundación Universidad de Oviedo; de empresas relacionadas con la química: Lilly, Bruker y Scharlab; y del Grupo Especializado en Química Orgánica de la RSEQ. Desde estas páginas, se reitera nuestro agradecimiento a todos ellos. En la conferencia han participado más de 210 investigadores de más de 30 países de todo el mundo, siendo mayoritaria la presencia de asistentes procedentes de España y Japón.

En el ICHAC-9 se han impartido 9 conferencias plenarias a cargo de los profesores Takeshi Akasaka (Tsukuba Univ., Japón), Guy Bertrand (Univ. of California, Riverside, EE UU), Matthias Beller (Leibniz Inst. for Catalysis, Alemania), Nobuaki Kambe (Osaka Univ., Japón), Jean Marie Lehn (Strasbourg Univ., Francia), Tien-Yau Luh (National Taiwan Univ., Taiwan), Shengming Ma (Shanghai Inst. of Org. Chem., China), Nazario Martín (Univ. Complutense de Madrid, España) y Robert E. Mulvey (Univ. of Strathclyde, Reino Unido).

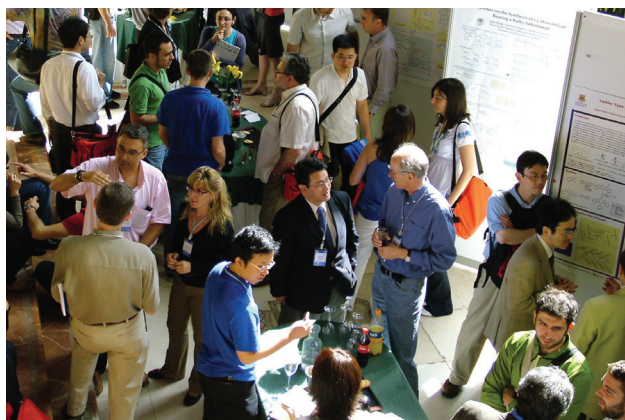
El profesor Bertrand fue el encargado de abrir el congreso con la conferencia inaugural titulada "*Carbenes and Bent-Allenes in Phosphorus Chemistry*" en tanto que la conferencia de clausura fue presentada por el profesor Lehn y llevó por título: "*Perspectives in Chemistry: From Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry*".



El Prof. Jean Marie Lehn (segundo por la derecha) ponente de la conferencia de clausura junto a (de izqda. a dcha.) Enrique Aguilar, Carlos Valdés (miembros del comité organizador del ICHAC-9) y el Prof. José Barluenga (*Chairman* del ICHAC-9) (Foto Miguel A. Maestro).

También se presentaron 21 conferencias invitadas y 48 comunicaciones orales cortas en sesiones paralelas en dos salas del auditorio. Algunas comunicaciones orales cortas fueron impartidas por representantes de grupos de investigación españoles o por españoles que desarrollan su investigación en el extranjero. Además, otras 68 comunicaciones fueron discutidas y debatidas en tres sesiones de presentaciones en póster, todas ellas muy animadas; una de ellas se celebró en horario de 9 a 10:30 de la noche mientras se degustaba cerveza, mientras que las otras dos se llevaron a cabo después de las comidas y se acompañaron de café. Se

otorgó un premio al mejor póster presentado, que consistió en un diploma y una suscripción de un año al *Synfacts*, por cortesía de Georg-ThiemeVerlag KG; a juicio del comité científico del ICHAC-9, se hizo merecedor del premio el póster titulado "*A novel aziridination-aza Diels-Alder cascade process that converts furans into N-substituted 1,2-dihydropyridines*", presentado por Manuel Romero Fructos (Univ. de Huelva).



Animados debates durante las pausas de café y sesiones de posters del ICHAC-9 (Foto Miguel A. Maestro).



Algunos de los estudiantes y post-docs del grupo de Química Orgánica y Organometálica de la Universidad de Oviedo que colaboraron en la organización del ICHAC-9 (Foto C. Valdés).

En su conjunto, los temas de las conferencias y comunicaciones dieron una visión de las tendencias actuales de la química de heteroátomos y analizaron este tipo de química desde diversas perspectivas como: ligandos en catálisis, catalizadores orgánicos, componentes de polímeros y materiales, síntesis de compuestos con heteroátomos, enlaces entre heteroátomos, etc. El libro de resúmenes del ICHAC-9 se puede descargar gratuitamente desde: <http://www.uniovi.es/ichac9/>, en formato pdf.

Para el grupo de Química Orgánica y Organometálica de la Universidad de Oviedo, organizador del ICHAC-9, ha sido una satisfacción acoger a los químicos, principalmente orgánicos e inorgánicos, que de todas partes del mundo se desplazaron a nuestra ciudad para participar en la conferencia.

Finalmente, en la sesión del comité científico se acordó que el ICHAC retorne al país de sus orígenes con ocasión de su décima edición. Por tanto, el ICHAC-10 tendrá lugar en Kyoto (Japón) durante el verano de 2011, siendo el profesor Tokitoh el responsable de la organización del mismo.

Remitido por: **Enrique Aguilar**  
Secretario del Comité Organizador del ICHAC-9

## ***Theoretical Chemistry: Modeling Reactivity from Gas Phase to Biomolecules and Solids.*** **Un Congreso Internacional en honor de Santiago Olivella (Barcelona, 29/06/09–03/07/09)**

Del 29 de junio al 3 de julio de 2009 se ha celebrado en Barcelona un Congreso que bajo el título: *Theoretical Chemistry: Modeling Reactivity from Gas Phase to Biomolecules and Solids* tenía como objetivo conmemorar dos importantes efemérides, el 65 cumpleaños de uno de los investigadores más relevantes de la Química Teórica en España, Santiago Olivella y el 25 aniversario de la creación de la *Xarxa de Química Teórica i Computational de Catalunya*. Ambos hechos, sin duda merecedores de este homenaje internacional, están por otro lado relacionados, ya que la Xarxa fue creada por iniciativa del propio Santiago y de otros dos preeminentes investigadores catalanes, Joan Betrán y Ramón Carbó. De hecho la conferencia inaugural del Congreso corrió precisamente a cargo del Prof. Joan Bertrán. La Xarxa es hoy una red de excelencia de una gran relevancia e impacto tanto a nivel nacional como internacional, que aglutina a más de 200 investigadores, agrupados en un total de 19 grupos de investigación reconocidos, y que ha hecho de Cataluña un polo absolutamente privilegiado en el campo de la Química Teórica y Computacional, cuya influencia beneficiosa ha alcanzado, a través de diversas colaboraciones científicas y de docencia a nivel del post-grado, a las demás regiones españolas.

La talla humana y científica de Santiago se ha visto reflejada en el éxito de participación en este evento, que ha contado entre sus ponentes con figuras de talla mundial. Baste decir que entre los conferenciantes figuraban cuatro científicos, Walter Thiel, Peter Pulay, Sason Shaik y Gernot Frenking, galardonados con la *Schrödinger Medal*, que es la máxima distinción que otorga anualmente la *World Association of Theoretical and Computational Chemists* (WATOC), el

Presidente de la *American Chemical Society*, Joe S. Francisco, el Editor de *Theoretical Chemistry Accounts*, Chris Cramer, y otro amplio elenco de relevantes investigadores de España y de otros diez países más. Santiago fue, junto con Joan Bertran, uno de los pioneros de la Química Cuántica en nuestro país y son muchos los que estamos en deuda con ambos por todo lo que han aportado a este campo, por su trabajo serio y concienzudo, pero sobre todo por su gran generosidad. Este homenaje a Santiago se suma a la edición de un número especial de la revista *Theoretical Chemistry Accounts* en su honor.

El Congreso fue un ejemplo de perfecta organización, con muy animadas discusiones y sesiones de gran nivel científico, en un marco amigable propiciado por la hospitalidad de la Universidad de Barcelona, de la *Societat Catalana de Química*, y por el buen hacer de todos los miembros del Comité Organizador, encabezado por Josep María Anglada. Particularmente brillante y emotiva fue la conferencia final impartida por la Profesora Rosa Caballol, en la que nos deleitó con una glosa de las "andanzas" de Santiago entremezcladas con el propio devenir de la Xarxa desde su creación hasta hoy, a lo largo de sus 25 años de existencia.

Esta obligatoria reseña, dada la relevancia científica del evento, sirva también para ser un homenaje adicional a la figura de Santiago Olivella y a la *Xarxa de Química Teórica i Computational de Catalunya*.

Remitido por:

**Manuel Yáñez**  
Departamento de Química  
Universidad Autónoma de Madrid



Foto oficial del congreso en honor de Santiago Olivella.

## 59<sup>th</sup> Meeting of Nobel Laureates (Lindau, 28/06/09–03/07/09)

En 1951 dos médicos de Lindau (Bavaria, Alemania), Gustav Parade y Franz Karl Hein, con el apoyo y mecenazgo del Conde Lennart Bernadotte af Wisborg, decidieron que una forma de ayudar a la reconstrucción de la Alemania de posguerra sería poner en contacto a científicos ganadores del premio Nobel con los jóvenes alemanes. Así nacieron los *Lindau Meetings of Nobel Laureates* ([www.lindau-nobel.de](http://www.lindau-nobel.de)), con la intención de que esta reunión sirviera de inspiración a los jóvenes a través reuniones y discusiones en un ambiente informal y de cercanía entre todos los participantes.

Desde entonces, todos los años a las orillas del lago Constanza, se organiza este congreso que se ha internacionalizado y a través de los años se ha convertido en una de las reuniones científicas de mayor prestigio. Cada congreso se dedica de forma rotativa a las especialidades de Medicina o Fisiología, Física, Química y Economía. Este año, del 28 de junio al 3 de julio, ha tenido lugar el mitin dedicado a la Química, que se ha organizado en torno a la temática del cambio climático y el desarrollo fuentes renovables de energía.

El mitin fue inaugurado por la Condesa Bettina Bernadotte y el presidente de la Comisión Europea, Manuel Durão Barroso. La reunión contó con la participación de 580 estudiantes jóvenes investigadores de 67 países y de 23 premios Nobel, entre los que estaban los tres ganadores del premio Nobel de Química en 2008, por el descubrimiento y utilización de la proteína verde fluorescente (GFP) como marcador molecular: O. Shimomura, M. Chalfie y R. Y. Tsien. Dada la temática central del mitin, participaron de manera especialmente activa los tres ganadores del premio Nobel de 1995 por el descubrimiento de la relación entre los clorofluorocarbonos (CFCs) y el agujero de la capa de ozono: M. Molina, P. J. Crutzen y F. S. Rowland. Fue especialmente destacable la participación del mejicano Mario Molina, quien ofreció una visión optimista del problema del cambio climático, e hizo hincapié en la capacidad humana para resolver los problemas con los que se encuentra, una vez conocido su origen, y puso como ejemplo la reducción del agujero en la capa de ozono como consecuencia de la aprobación del protocolo

de Montreal en 1987. Otras charlas que atrajeron una gran atención fueron las de Richard Ernst (RMN de alta definición) y Sir Harold Kroto (descubrimiento de los fullerenos). También participó en los foros de discusión R. K. Pachauri, presidente del *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), institución que compartió el premio Nobel de la paz con Al Gore en 2007. Todas las conferencias se pueden ver de forma gratuita en [www.lindau-nobel.de](http://www.lindau-nobel.de) siguiendo el enlace "livestream".

Por lo que respecta a la participación española, a falta de un premio Nobel propio, asistimos en representación de la COSCE, Ana Carmen Albéniz (Universidad de Valladolid), Eugenio Vázquez y Diego Peña (Universidad de Santiago), Cristina Nevado (ETH, Zürich), Laia Pedro (Universidad de Alicante), Beatriz Herguedas (Universidad de Zaragoza), Asier González (Universidad Autónoma de Barcelona), Elena Herrero (ICIQ, Tarragona), Nuria Rodríguez (Universidad de Kaiserslautern), José Manuel García (CSIC, Sevilla) y Emilio Pérez (IMDEA nanociencia, Madrid). Para todos nosotros este congreso ha representado una ocasión única de conocer a los premios Nobel de manera muy cercana, gracias al formato de charlas por la mañana y coloquios por la tarde y a la buena disposición de alguno de algunos de los premiados, que sufrieron pacientemente la persecución de los jóvenes a la caza del autógrafa o la fotografía correspondiente, quién sabe si con aquello de "todo se pega menos la hermosura" en mente.

En 2010 se celebrará la sexagésima edición del *Lindau Meeting of Nobel Laureates*, dedicado en esa ocasión especial de forma conjunta a Física, Medicina o Fisiología y Química, sin duda una oportunidad que los más jóvenes no deberían dejar pasar.

Remitido por:

**Emilio M. Pérez**  
IMDEA Nanociencia  
Universidad Complutense de Madrid  
**Eugenio Vázquez**  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Santiago de Compostela



Izquierda. Algunos de los participantes españoles con la Condesa Bettina Bernadotte. Derecha. Empezando por arriba y de izquierda a derecha: Erwin Neher, Peter Agre, Martin Chalfie, Aaron Ciechanover, Hartmut Michel, Mario Molina. Abajo, también de izquierda a derecha: Walter Kohn, Rudolf Marcus, Werner Arber, Robert Grubbs, Ryoji Noyori, F. Sherwood Rowland, la Condesa Bettina Bernadotte, Gerhard Ertl, Robert Huber y Richard Ernst.

## Noticias científicas relevantes

## Papiroflexia con ADN

Además de codificar la información genética, la molécula de ADN posee propiedades de auto-ensamblaje únicas que la convierten en el *ladrillo* perfecto para la construcción de nanoestructuras de formas específicas.

Hasta el momento, el plegado controlado de cadenas simples o dobles hélices de ADN, método también conocido con el nombre de *origami* de ADN, había permitido el diseño de estructuras de ADN bidimensionales triangulares, cuadradas o con forma de estrella de cinco puntas (*Nature* **2006**, *440*, 297–302).

Recientemente, un grupo de científicos estadounidenses (*Nature* **2009**, *459*, 414–418) y daneses (*Nature* **2009**, *459*, 73–76) han extendido este método hasta la tercera dimensión consiguiendo la síntesis de poliedros tridimensionales con formas diversas como por ejemplo cruces, icosaedros o cubos (Figura 1).

El procedimiento para la fabricación de estas nanoestructuras se basa en el diseño por ordenador de modelos atómicos para los distintos componentes del poliedro, permitiendo organizar las cadenas de ADN en torno a la estructura poliédrica deseada y determinando así el número y tipo de oligonucleótidos necesarios.

El transporte de materiales figura entre las aplicaciones directas de estos cuerpos geométricos de ADN, al tener estos nanocubos cavidades de tamaño suficiente como para poder albergar ribosomas o polivirus y al haber sido posible equiparlos con mecanismos de control de apertura de una de sus caras.

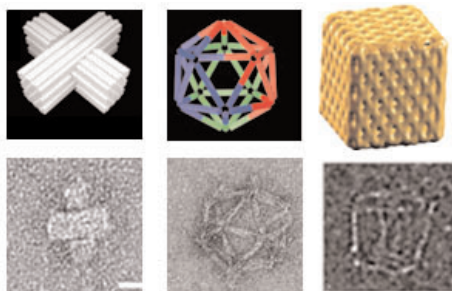


Figura 1. Modelos moleculares tridimensionales de nanoestructuras de ADN sintetizadas recientemente.

## El nitruro de boro entre los más finos

Científicos alemanes de la Universidad de Ulm han conseguido preparar por primera vez membranas estables de espesor monoatómico de nitruro de boro hexagonal (Figura 2), incluso una vez separadas del sustrato utilizado para su crecimiento (*Nano Lett.* **2009**, *9*, 2683–2689).

Al igual que el carbono, el nitruro de boro se presenta en distintas formas alotrópicas, siendo el nitruro de boro cúbico, análogo al diamante, y el nitruro de boro hexagonal, análogo al grafito, las estructuras moleculares más comunes, aunque también es posible encontrar este compuesto en forma de nanotubos y fullerenos. El procedimiento seguido para la preparación de las monocapas de nitruro de boro consiste en el rebajado, mediante haces electrónicos de alta energía, de escamas de menos de diez capas atómicas preparadas mediante escisión metálica.

Según el equipo alemán, son muchas las aplicaciones pre-

vistas para este tipo de membranas. El nitruro de boro hexagonal es un material de banda ancha con excelentes propiedades mecánicas y ópticas en un amplio rango de temperaturas. Además, al tener un parámetro de red prácticamente idéntico al del grafeno, una interesante aplicación potencial sería su utilización en la fabricación de dispositivos mixtos o como plantilla para aumentar el ancho de banda en el grafeno.



Figura 2. Imagen de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) de monocapas de nitruro de boro (señaladas en rojo).

## Sulfonio boranos como excelentes detectores de cianuro en agua

El anión cianuro es uno de los aniones inorgánicos más tóxicos y letales que existen para el ser humano. Su gran afinidad por el  $\text{Fe}^{3+}$  explica la rápida formación de un complejo estable entre el anión y el hierro trivalente del enzima citocromo oxidasa, lo que inhibe la utilización del  $\text{O}_2$  por parte de la célula, paralizando la cadena respiratoria celular.

Debido a la gran toxicidad de esta sustancia, la agencia de protección medioambiental de Estados Unidos (EPA) estableció en 0,2 ppm la concentración máxima permitida de cianuro en aguas potables, (50 ppb en la Unión Europea).

Un equipo de la Universidad de Tejas en Austin (EE UU) ha sintetizado recientemente un sulfonio borano catiónico (Figura 3), compuesto por fragmentos mesitil-borilo y sulfonio conectados a través de un *o*-fenileno, capaz de detectar concentraciones inferiores a 50 ppb de iones cianuro (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4957–4960).

El mecanismo de detección se basa en la desactivación de la fluorescencia del complejo catiónico, que alcanza hasta el 33% después de una hora, tras añadir 50 ppb de  $\text{CN}^-$  a la muestra, debido a la formación de un enlace entre el anión  $\text{CN}^-$  y el átomo de boro. En el enlace de este catión con el grupo  $\text{CN}^-$  también participa el sulfonio. El análisis NBO (Natural Bonding Orbital) de la estructura formada revela la presencia de una interacción dador-aceptor  $\pi(\text{C}\equiv\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{S}-\text{C})$  además de una retrodonación  $\text{lp}(\text{S}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{N})$ .

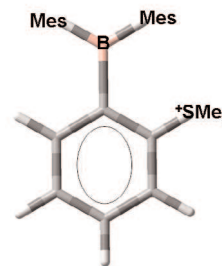


Figura 3. Estructura del sulfonio borano catiónico capaz de detectar concentraciones de  $\text{CN}^-$  inferiores a 50 ppb.

## Interacciones *octapi* en la síntesis de [2]catenanos

Un grupo de investigadores australianos ha presentado recientemente el primer complejo supramolecular *octapi* (Figura 4). Se trata de un [2]catenano formado por la interconexión de dos macrociclos de Pd que adicionalmente dan lugar a 8 interacciones de tipo  $\pi$  (*octapi*) entre anillos aromáticos, obteniéndose una estructura muy estabilizada que alcanza una longitud de 2,5 nm (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10372–10373).

Tradicionalmente, la síntesis de catenanos se ha llevado a cabo a través del uso de precursores *plantilla* pre-ensamblados, como complejos de metales de transición, complejos aromáticos dador-aceptor o sistemas que contienen enlaces de hidrógeno, que generan la especie deseada tras sufrir reacciones de ciclación. En el presente estudio, sin embargo, los autores aprovechan el efecto cooperativo derivado del apilamiento de varias interacciones de tipo  $\pi$  entre anillos aromáticos como fuerza motriz para la preparación de esta máquina a escala nanométrica.

Para la síntesis de este [2]catenano los autores utilizaron iones de Pd coordinados a fosfinas fenil-sustituídas y ligandos piridina-pirazol sustituidos.

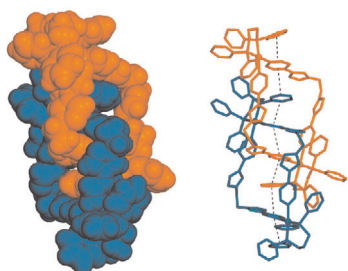


Figura 4. El empleo de interacciones *octapi*, 8 interacciones de tipo  $\pi$  entre anillos aromáticos, junto con la coordinación de átomos de fósforo y nitrógenos piridínicos a centros metálicos de Pd han permitido la síntesis de un nuevo [2]catenano.

## Una jaula de hierro para el fósforo blanco

La naturaleza pirofórica del  $P_4$  tetraédrico o fósforo blanco, consecuencia de la baja energía de sus enlaces P-P (200 kJ/mol) y de la pequeña barrera asociada a la oxidación de los mismos (de tan sólo 330 kJ/mol), es, y ha sido explotada con fines militares, siendo este alótropo de fósforo un violento agente incendiario.

Un equipo internacional de investigadores del Reino Unido y Finlandia ha ideado una original manera de controlar la estabilidad de las moléculas de  $P_4$ , en presencia de oxígeno y moléculas de agua, a través de su encapsulación (Figura 5) en el interior de una *jaula* a base de iones  $Fe^{2+}$  (*Science* **2009**, *324*, 1697–1699).

Al parecer, no es el tamaño del poro del tetraedro, de radio 1 Å, el responsable de evitar el contacto del  $P_4$  con las moléculas de  $O_2$ , ya que pequeñas deformaciones del poro inducidas por fluctuaciones térmicas permitirían el paso del oxidante al interior. Más bien, se trata del tamaño del producto de combustión resultante, demasiado voluminoso en comparación con la cavidad del tetraedro.

La síntesis de esta *jaula* supone un importante avance para la seguridad en el manipulado, transporte y limpieza de derrames de  $P_4$ . Actualmente, el esfuerzo de estos investigadores se centra en el diseño de *jaulas* análogas, de mayor tamaño que la preparada, para encapsular moléculas de  $P_4$ , que permitirían el aislamiento y la estabilización de moléculas huésped más complejas.

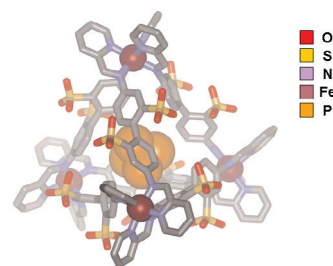


Figura 5. La encapsulación de moléculas de  $P_4$  en el interior de un compuesto *jaula* formado por iones  $Fe^{2+}$  permite controlar su estabilidad en presencia de  $O_2$  y  $H_2O$ .

## Disulfonimidias quirales: catalizadores asimétricos muy prometedores

Un grupo de científicos del Instituto Max-Planck para la investigación del carbón de Müllheim (Alemania), entre los que destacan las españolas Pilar García-García y Patricia García-García, han sintetizado un nuevo catalizador asimétrico altamente eficiente en la adición nucleófila de silil-enol éteres a un aldehído, conocida como reacción aldólica de Mukaiyama (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363–4366).

Este nuevo tipo de catalizadores, basados en derivados binaftílicos de disulfonimidias quirales, pueden ser empleados hasta en 8800 ciclos catalíticos, valor inusual en organocatálisis y sin precedentes en reacciones de Mukaiyama enantioselectivas. Estos organocatalizadores, además, suponen una excelente alternativa frente a catalizadores como la triflimida o el ácido trifílico, para llevar a cabo reacciones aldólicas en su versión asimétrica. Por otro lado, la base correspondiente, la disulfonimida aniónica, podría utilizarse, junto a cationes de metales de transición u otros cationes orgánicos, en procesos de catálisis asimétrica dirigida por contraiones (ACDC).

El mecanismo propuesto por los autores para explicar la reactividad de estos catalizadores se basa en la sililación inicial del catalizador (Figura 6), que conduce a la formación de una *N*-silil disulfonimida quiral, que activaría el aldehído a través de una *O*-sililación.

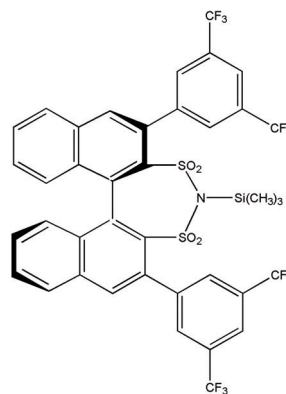


Figura 6. Científicos del instituto Max-Planck para la investigación del carbón han descrito un nuevo catalizador asimétrico basado en una disulfonimida quiral para la reacción aldólica de Mukaiyama.

## Seda de araña más resistente

Propiedades mecánicas como la dureza y la rigidez de biomateriales presentes por ejemplo en la cutícula de insectos, aguijones o garras parecen estar correlacionadas con la presencia de impurezas metálicas de cinc, magnesio, calcio y/o cobre en su composición. Inspirados en este fenómeno natural, un



grupo de científicos alemanes ha conseguido incorporar pequeñas cantidades de cinc, titanio, aluminio y agua en la estructura proteica de la seda de araña a través de infiltraciones de fase vapor de múltiples pulsos (MPI) utilizando un equipo convencional de deposición de capa atómica (ALD) (*Science* **2009**, 324, 488–492). Estas infiltraciones metálicas tienen como consecuencia el incremento de la resistencia mecánica de las fibras. El agente desencadenante del proceso de endurecimiento de las fibras son las moléculas de agua con las que, junto a los metales, se bombardea la seda de araña. Éstas atacarían los enlaces de hidrógeno que interconectan las proteínas entre sí debilitándolos. La reactividad de estos enlaces junto a la capacidad de penetración de los metales en la fibra, que se alcanza mediante la técnica MPI, favorecerían la formación de los complejos metal-proteína (Figura 7).

Las conclusiones de estos resultados, junto a la versatilidad del MPI, hacen pensar en el uso potencial de esta técnica para el incremento de la dureza y la resistencia de otros biomateriales.

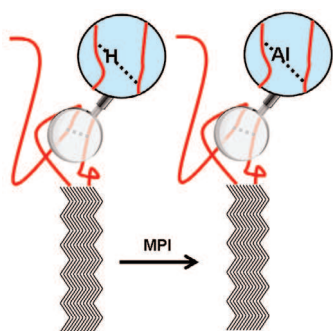


Figura 7. La incorporación de pequeñas cantidades de Zn, Ti, Al y agua favorece la formación de complejos metal proteína que endurecen la seda de araña.

### Iones alcalinos que se decantan por entornos aromáticos. Compuestos *bivalvos* de Rb(I) y Cs(I)

Investigadores de la Universidad de Melbourne (Australia) han sintetizado por primera vez en medio acuoso clatratos de Rb(I) y Cs(I) en los que el catión metálico se encuentra exclusivamente rodeado de anillos aromáticos (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3129–3132).

Se trata de los aniones  $[\text{Rb}(\text{ctc.H}_5)(\text{ctc.H}_4)]^{2-}$  y  $[\text{Cs}(\text{ctc.H}_5)(\text{ctc.H}_4)]^{2-}$ , donde *ctc.* simboliza la molécula de ciclotriscatequileno, sintetizados a partir de la reacción del compuesto hexafenólico ciclotriscatequileno con cloruros de rubidio, cesio, y guanidinio en presencia de un exceso de amoníaco.

Ambos complejos aniónicos presentan estructura *bivalvo* cerrada (Figura 8) debido a los enlaces de hidrógeno que se establecen entre los aniones *ctc.*, que harían las veces de concha. El catión alcalino ocupa el centro de la estructura en contacto con los seis anillos aromáticos.

Hasta el momento, la síntesis de complejos de cationes K(I) análogos a los anteriores no ha sido posible, probablemente debido a que este catión es demasiado pequeño para interactuar al mismo tiempo con toda la estructura aromática. En su lugar, se forma un complejo de composición  $\text{K}(\text{ctc.H}_5)\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , donde el catión se sitúa en el centro de la semiesfera creada por un anión  $\text{ctc.H}_5^-$  y al mismo tiempo está enlazado a otras dos unidades de  $\text{ctc.H}_5^-$ . En el caso de cationes de mayor tamaño, como el  $\text{NH}_4^+$ , las dos *valvas* ya no se encuentran cerradas sino parcialmente abiertas para acomodarlo.

Estudios de espectrometría de masas revelan que estos clatratos no sólo persisten en disolución sino que también presentan tendencia a autoensamblarse.

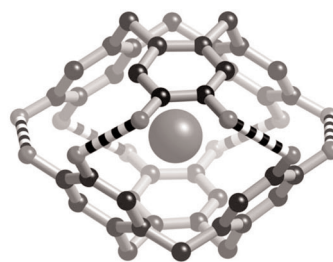


Figura 8. Estructura del complejo *bivalvo*  $[\text{Rb}(\text{ctc.H}_5)(\text{ctc.H}_4)]^{2-}$ .

### Un enlace excepcionalmente corto

Por primera vez, científicos alemanes y estadounidenses presentan en un estudio conjunto teórico-experimental datos geométricos fiables de la estructura sólida para el clorotrinotrometano (*Nat. Chem.* **2009**, 1, 229–235).

Este  $\alpha$ -halógeno derivado del trinitrotrometano, que a su vez se comporta como un pseudohalógeno, presenta múltiples características estructurales interesantes fruto de interacciones intra- e intermoleculares, además de la distancia C-Cl más corta (1.694 Å) encontrada hasta el momento para carbonos tetraédricos.

Efectos intermoleculares como la formación de *enlaces de halógeno*, resultado de la localización de regiones electrodeficientes (huecos  $\sigma$  positivos) sobre los átomos de cloro, fueron barajados inicialmente como posibles causas del inusual acortamiento de la distancia C-Cl.

Sin embargo, cálculos estructurales basados en la teoría del funcional de la densidad revelan la atracción electrostática entre los átomos de oxígeno de los grupos nitro y la carga positiva soportada por los átomos de cloro (Figura 9) como la responsable del refuerzo de la distancia de enlace C-Cl. Prueba de ello es que esta distancia disminuye 0,013 Å cuando se fuerza a 3 de los 6 oxígenos de la molécula a ser coplanares con el enlace C-Cl.

De acuerdo con los autores, el estudio de compuestos como el cloronitrometano cuyas geometrías se desvían de los rangos normales permite evaluar la validez de los modelos de enlace químico manejados por la comunidad científica.

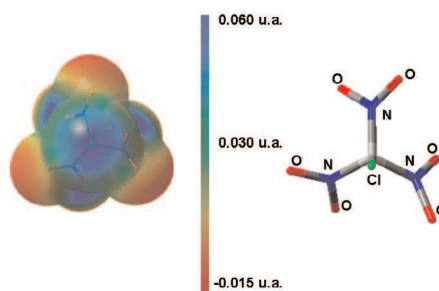


Figura 9. El mapa de potencial electrostático de la molécula de cloronitrometano permite entender el inusual acortamiento de la distancia C-Cl.

### Poliuretanos que se reparan solos

Investigadores de la Universidad Southern Mississippi han desarrollado fibras de poliuretano heterogéneas capaces de auto-repararse al ser expuestas a luz ultravioleta (*Science* **2009**, 323, 1458–1460).

Estas redes de poliuretano se obtienen de la reacción del quitosán oxetano con diisocianato de hexametileno y poli-etilenglicol. Cada uno de estos reactivos cumple una función específica dentro del material polimérico. Por ejemplo, el

quitosán (Figura 10, azul), procedente de la deacetilación de la quitina y elemento estructural del exoesqueleto de los crustáceos, proporciona sensibilidad UV a las fibras, y el anillo tensionado de oxetano (Figura 10, rojo) genera fácilmente biradicales, tras sufrir el material daño mecánico.

El mecanismo de reparación de las fibras se basa en la reacción radicalaria iniciada por luz UV que provocaría la pérdida de urea (Figura 10, verde) y la rotura de enlaces tipo éter de la red polimérica. La posterior reacción de los fragmentos de la cadena de quitosán con los radicales procedentes de la fragmentación del anillo de oxetano daría lugar a la formación de enlaces cruzados entre las cadenas del polímero, reparándolo.

Según los autores, la incorporación de estas fibras de poliuretano a la pintura de nuestros coches permitiría la reparación de arañazos en cuestión de horas en un día soleado.

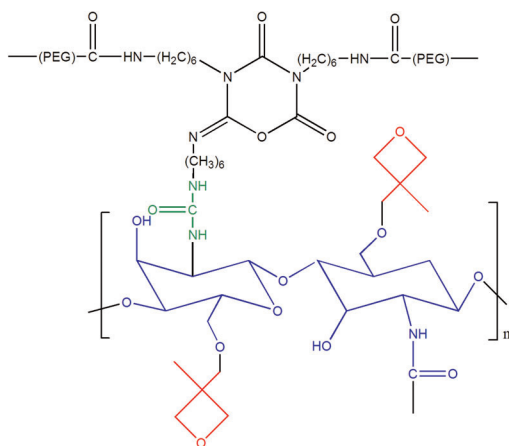


Figura 10. Estas fibras de poliuretano heterogéneas son capaces de auto-repararse tras ser expuestas a la luz solar.

### ITQ-37: la primera zeolita quirral de poro extragrande

El control de la forma, el tamaño y la distribución de los poros en la síntesis de tamices moleculares cristalinos ha permitido ampliar el campo de aplicación de estos materiales porosos, tradicionalmente utilizados como catalizadores, intercambiadores de iones y adsorbentes, a disciplinas como la microelectrónica o el diagnóstico médico.

Los poros en este tipo de materiales se clasifican, según su tamaño, en microporos, si el tamaño es igual o inferior a 2 nm, mesoporos, si el diámetro oscila entre 20 y 50 nm y macroporos, si su tamaño es mayor.

Uno de los principales desafíos de la química en este área, constituye la obtención de materiales con poros cada vez mayores, que permitiría su uso como nanoreactores. Un mayor tamaño del poro añade flexibilidad al material, aumentando así la diversidad de reactivos que pueden reaccionar en su interior.

En este sentido, científicos de la Universidad de Estocolmo (Suecia) y del Instituto de Tecnología Química de Valencia, dirigidos por el profesor Avelino Corma, han presentado la primera zeolita mesoporosa de estructura quirral (*Nature* **2009**, *458*, 1154-1158). Se trata de la zeolita ITQ-37, de fórmula  $(C_{22}N_2H_{40})_{10.5}(H_2O)_x [Ge_{80}Si_{112}O_{400}H_{32}F_{20}]$ , caracterizada por un tamaño de poro de aproximadamente 20 Å y por una de las densidades (*Framework Density*), 10,3 átomos de Si o Ge por 1 Å<sup>3</sup>, más bajas registradas para óxidos cristalinos tetracoordinados. Estudios de microscopía electrónica de alta resolución y difracción de rayos X han determinado que la ITQ-37 sigue la estructura de una red de SrSi<sub>2</sub> y posee dos cavidades únicas, cada una de ellas conectadas a otras tres

formando un canal giroidal. Son precisamente estas cavidades las responsables de conferir quiralidad al material.

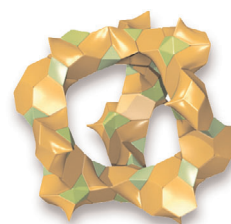


Figura 11. Un equipo de científicos españoles y suecos sintetizan por primera vez una zeolita quirral, con un único canal giroidal, caracterizada por poros de 20 Å de diámetro.

### Complejos bimetalicos de Pd(III): intermedios en la formación de enlaces C-heteroátomo

Los estados de oxidación más comunes adoptados por el metal de transición paladio en reacciones de catálisis son 0, +1, +2 ó +4. Debido a la ausencia de referencias en la literatura a reacciones en las que el paladio actúa con estado de oxidación +3, el papel que las especies de Pd(III) pueden jugar en reacciones de catálisis no ha sido hasta el momento investigado. Por primera vez, científicos de la Universidad de Harvard demuestran que determinadas reacciones de formación de enlaces C-Cl, C-Br y C-O transcurren a través de complejos bimetalicos de Pd(III), (*Nat. Chem.* **2009**, DOI:10.1038/nchem.246), cuestionando así el mecanismo, hasta la fecha aceptado, que determina que la funcionalización de enlaces C-H catalizada por Pd tiene lugar a través de ciclos redox que involucran Pd(II)-Pd(IV).

El ciclo catalítico propuesto para la formación de la 10-X-benzo[h]quinolina (X=bromo, cloro) comienza con la reacción del complejo cíclico de Paladio (II) **1** (Figura 12) con un oxidante como el PhCl<sub>2</sub> o la N-clorosuccinimida (NCS) dando lugar al complejo bimetalico de Pd (III) **2**. La posterior eliminación reductora del complejo **2** seguida de una ciclometalación genera el compuesto orgánico deseado **3**, así como la recuperación del catalizador **1**.

Según los autores, los dos átomos de Pd del complejo bimetalico participarían sinérgicamente en las reacciones de oxidación y eliminación reductiva, utilizando cada núcleo metálico un electrón.

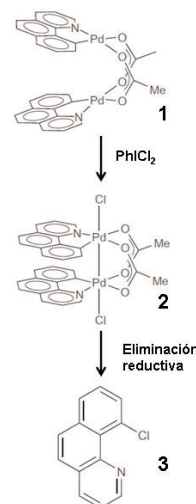
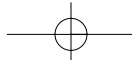


Figura 12. Científicos de la Universidad de Harvard aíslan un complejo bimetalico de Pd(III), **2**, como intermedio en la reacción de formación de enlaces C-heteroátomo.



EL MUNDO / AÑO XXI / Nº 89 / DOMINGO 7 DE JUNIO DE 2009

MERCADOS 3  
»» A FONDO

# La banca dispara las comisiones

Las entidades financieras intentan hacer frente a la caída de la actividad y de sus ingresos con subidas de más de 10% en lo que cobran al cliente por sus servicios. Por **J.E. Maíllo**

ente  
: pue-  
neral-  
s a un  
desde

rá llevando por

# NOSOTROS NO

# 0 EUROS EN COMISIONES DE SERVICIO\*

INDEFINIDAMENTE

Queremos  
ser tu banco

 **Santander**

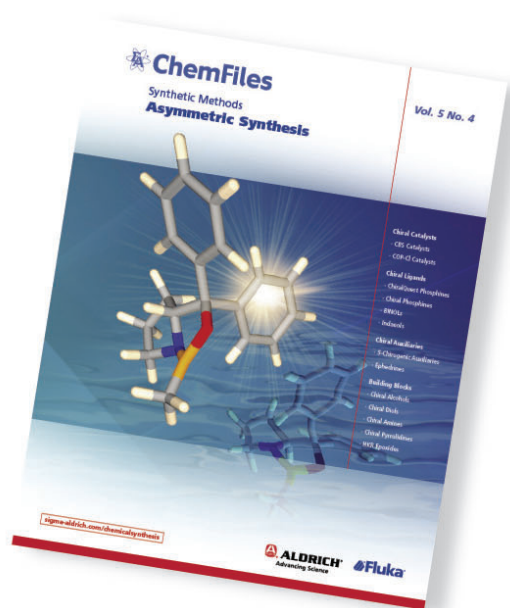
EL VALOR DE LAS IDEAS

bancosantander.es



# Are You Ready for ChemSuccess?

Stay informed of the latest innovative products for chemical synthesis with *ChemFiles* and *ChemNews* from Sigma-Aldrich, the world leader in Chemistry products.



## ChemFiles

The definitive monthly application guide on novel reagents for:

- Asymmetric Synthesis
- Catalysis
- C–C/C–X Bond Formation
- Oxidation and Reduction

Along with new selections of:

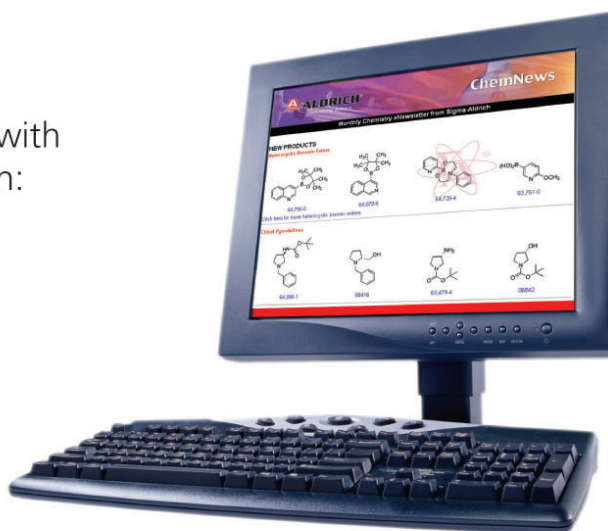
- Building Blocks
- General Synthetic Reagents

To learn more about *ChemFiles*, please visit [sigma-aldrich.com/chemfiles](http://sigma-aldrich.com/chemfiles).

## ChemNews

The premier monthly e-newsletter with the most up-to-date information on:

- New Products
- Enabling Synthesis Technologies
- Product Promotions
- New Literature
- Upcoming Events



To learn more about *ChemNews*, please visit [sigma-aldrich.com/chemnews](http://sigma-aldrich.com/chemnews).

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

LEADERSHIP IN LIFE SCIENCE, HIGH TECHNOLOGY AND SERVICE  
ALDRICH • BOX 355 • MILWAUKEE • WISCONSIN • USA

 **ALDRICH**  
Advancing Science