

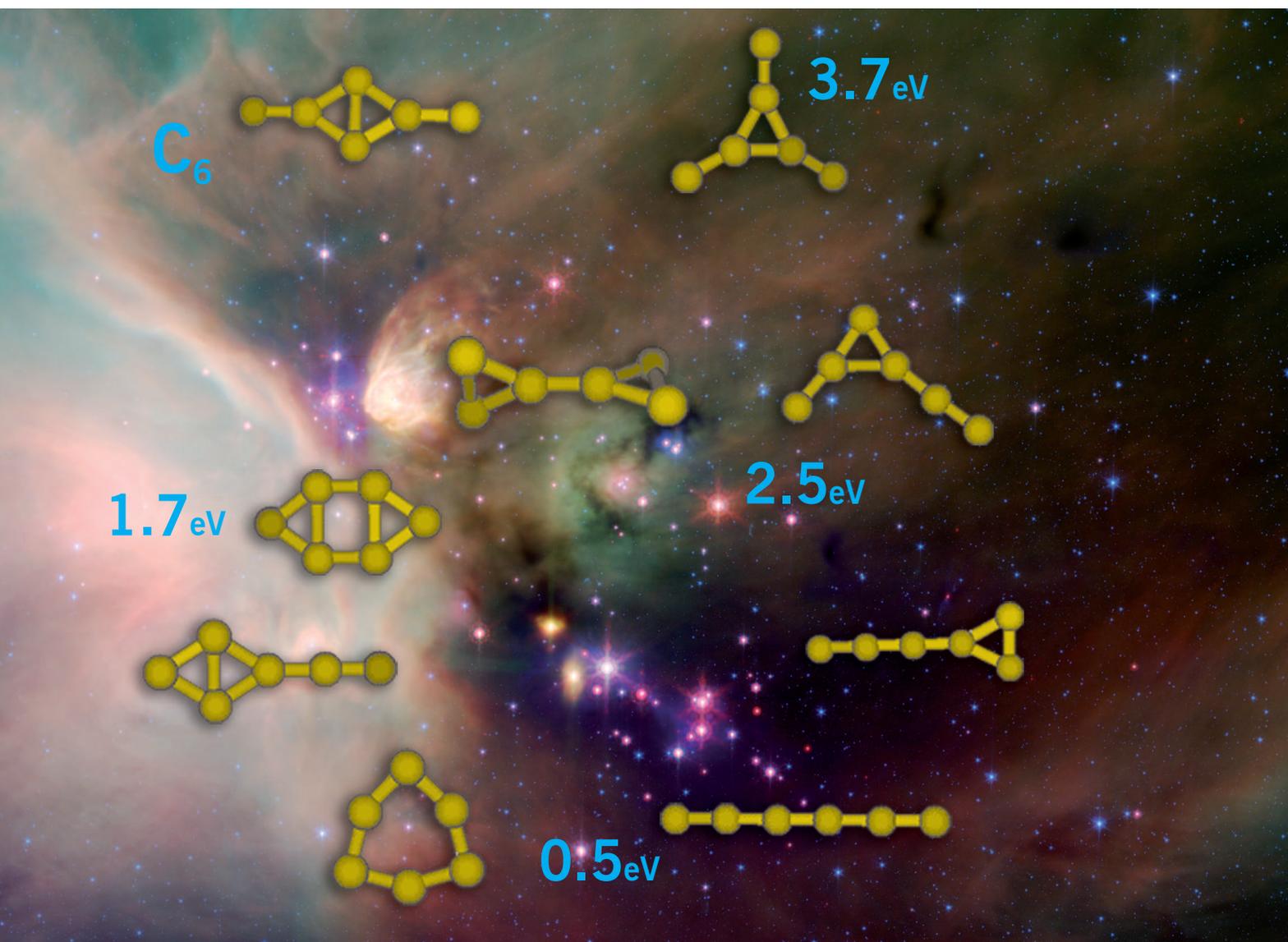
ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

www.rseq.org/anales

Volumen 105 | Número 4 | Octubre–Diciembre 2009 | Páginas 253–344



ISSN 1575–3417

ARTÍCULO DE PORTADA

M. L. Senent
El rol fundamental de los
métodos *ab initio* en
Astroquímica

INVESTIGACIÓN

B. M. Calisto e I. Fita
Venkatraman Ramakrishnan,
Thomas A. Steitz y Ada E. Yonath
Premios Nobel de Química 2009:
"por sus estudios sobre la
estructura y función del
Ribosoma"

AULA Y LABORATORIO

M. Nieves, G. Abellán
y J. Carnicer
Experiencias de Química en
un museo didáctico e
interactivo de Ciencias



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

Real Sociedad Española de Química • Junta de Gobierno

Presidente

Nazario Martín León

Vicepresidentes

Miquel A. Pericàs Brondo

Pilar Goya Laza

Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

Editor General

Manuel Yáñez Montero

Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Marta Bruix Bayés

Juan C. Carretero González

M^a Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

Presidentes de Secciones Territoriales

Alicante

Miguel Yus Astiz

Aragón

Concepción Gimeno Floría

Asturias

Marta Elena Díaz García

Cataluña

Juan Bertrán Rusca

Castilla – La Mancha

Félix Angel Jalón Sotes

Extremadura

Vacante

Galicia

Carlos Saa Rodríguez

Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

Islas Baleares

Vacante

Islas Canarias

Vacante

La Rioja

Pedro J. Campos García

Madrid

M^a del Carmen de la Torre Egido

Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

Navarra

Vacante

País Vasco

M^a Dolores Badía Urrestarazu

Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

Sevilla

Manuel Gómez Guillén

Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

Valladolid

Juan A. Casares González

Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia

Calorimetría M^a Victoria Roux Arrieta

Coloides e Interfases Roque Hidalgo Álvarez

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Santiago García Granda

Didáctica e Historia Manuela Martín Sánchez

Electroquímica Manuel Blázquez Ruiz

Física Atómica y Molecular Luis Bañares Morcillo

Física del Estado Sólido 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^a Luisa González San José

Química del Estado Sólido Teófilo Rojo Aparicio

Química Inorgánica Jaime Casabó Gispert

Química Orgánica Rafael Suau Suárez

Química Organometálica Javier Cabeza de Marco

Química Productos Naturales Isidro González Collado

Reología Antonio Santa María Ibarburu

Resonancia Magnética Nuclear Marta Bruix Bayés

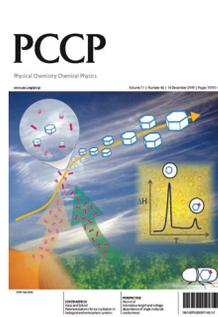
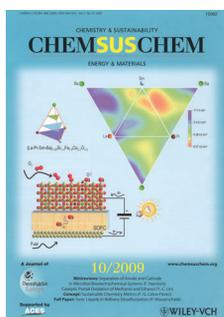
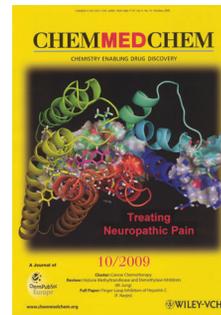
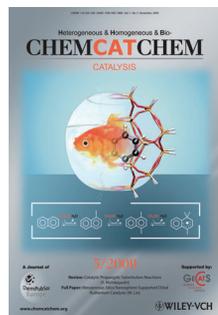
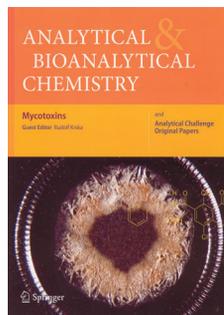
Termodinámica Jaime Amorós Arnau

Representantes

ANQUE Carlos Negro Álvarez

RSEF Enrique López Cabarcos

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Los cálculos *ab initio* son una herramienta fundamental para el estudio de las especies químicas que pueblan el universo

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Editor General
Manuel Yáñez

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

Editora Adjunta
M^a Ángeles Herranz

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

Comité Editorial
Luis Bañares

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

M^a Luisa Blázquez

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Pedro José Campos

Universidad de La Rioja, Logroño

José Antonio Casas

Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid

Inés Corral

Universidad Autónoma de Madrid,
Madrid

Sonsoles Martín-Santamaría

Universidad San Pablo CEU,
Madrid

Gabriel Pinto

Universidad Politécnica de Madrid,
Madrid

Pascual Román

Universidad del País Vasco, Bilbao

Paloma Yáñez-Sedeño

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Secretaría Administrativa

Patricia Yáñez-Sedeño

Real Sociedad Española de Química,
Madrid

Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense

Ciudad Universitaria

28040 Madrid

Tel (+34) 913 944 356

Fax (+34) 915 433 879

www.rseq.org

Diseño, Realización y Publicidad

Centauro Multimedia, S.L.

info@centauromultimedia.com

Luis Buñuel 2, bajo F-0

Ciudad de la Imagen

28223 Pozuelo • Madrid

Tel (+34) 902 93 30 93

Depósito Legal: M232-1958.

ISSN: 1575-3417

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Volumen 105 • Número 4 • Segunda época • Octubre–Diciembre 2009

SUMARIO

Editorial / Manuel Yáñez	256
Investigación Química	
El rol fundamental de los métodos <i>ab initio</i> en Astroquímica / María Luisa Senent	257–264
La nitrocelulosa en explosivos: propiedades y caracterización química / Rubén Rasines Ladero, Carmen García Ruiz, María López López, Mercedes Torre Roldán	265–270
Diseño estructural de compuestos de coordinación poliméricos mediante la formación de ligandos <i>in situ</i> por vía hidrotermal / Antonio Rodríguez Diéguez	271–278
Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables / Josefa Isasi Marín, Marta Pérez Estébanez	279–285
Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz y Ada E. Yonath. Premios Nobel de Química 2009: "por sus estudios sobre la estructura y función del Ribosoma" / Bárbara M. Calisto, Ignacio Fita	286–289
Fotoisomerización de azobencenos: movimientos moleculares a la carta / María Ribagorda, Estibaliz Merino	290–299
Aula y Laboratorio de Química	
Experiencias de química en un museo didáctico e interactivo de Ciencias / Gonzalo Abellán Sáez	300–304
A favor de la interacción en las clases universitarias / Paul B. Kelter	305–309
Historia de la Química	
Apuntes sobre la bioquímica en España / José Illana	310–318
Relaciones peligrosas o asociaciones inevitables: la química cuántica en la encrucijada de la química, la física y las matemáticas / Ana Simões	319–327
Noticias de la RSEQ y Científicas Relevantes e Índice de Autores	
Noticias de la RSEQ / Miguel Ángel Alario presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales • Tomás Torres investido Doctor Honoris Causa por la Universidad de Ivanovo (Rusia) • Medallas de Honor al Fomento de la Invención de la Fundación García Cabrerizo 2009 • Entrega de los VII Premios de Investigación Básica Lilly para alumnos de doctorado • XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Oviedo, 13–18/9/2009) • Sesión de homenaje al Prof. José Barluenga (Oviedo, 14/9/2009) • Acto <i>in Memoriam</i> del Prof. Lorenzo Pueyo (Oviedo, 14/9/2009) • III <i>Workshop</i> sobre Nanociencia y Nanotecnología Analíticas (Oviedo, 16–18/9/2009) • <i>Grupo de Electroquímica</i> –XXX Reunión del Grupo, XI Encuentro Ibérico de Electroquímica y Acto de Entrega de los Premios CIDETEC 2008 (Tenerife, 19–22/7/2009) • <i>Grupo de Adsorción</i> –Curso de Postgrado "Caracterización químico física de la superficie de sólidos" (Jaramilla de la Vera, Cáceres, 9–12/6/2009) • Tarjeta de identidad para los socios de la Real Sociedad Española de Química • Miquel Ferrer Prieto y los mecanismos de reacción inorgánicos.	328–337
Noticias Científicas Relevantes	338–340
Índice de Autores	341–342

EDITORIAL



El año 2009 ha sido declarado por la UNESCO, y a iniciativa de la Unión Astronómica Internacional, el Año Internacional de la Astronomía, conmemorando el cuarto centenario de la primera exploración de nuestro universo llevada a cabo con un telescopio. Este hito histórico, de repercusión incommensurable, tuvo como protagonista a Galileo Galilei, que en el año 1609 escudriñó, por vez primera, el cielo de su Italia natal con un telescopio construido por él mismo. Esta aproximación al universo más inmediato abrió una infinidad de incógnitas, y aunque la evolución de los telescopios en estos cuatro siglos ha sido extraordinaria, muchas de ellas continúan sin respuesta, aunque curiosamente alguna terminología de la astronomía moderna, como los famosos "agujeros negros" formen parte del léxico común de la mayoría de los ciudadanos, aunque exista todavía un gran desconocimiento respecto a estos y a otros muchos fenómenos del universo que nos rodea. El cosmos ha ejercido siempre una fascinación casi mágica sobre el ser humano y por ello no es de extrañar el extraordinario eco que ha tenido el Año Internacional de la Astronomía a nivel social. Baste decir que, sólo en nuestro país, se han organizado más de 2000 actividades diversas enfocadas a la divulgación de la Astronomía. El Comité Editorial de *Anales*, quiso contribuir, aunque sea modestamente a este esfuerzo de divulgación sobre una parcela de la Astronomía moderna, que es probablemente mucho menos conocida por el ciudadano: la Astroquímica. A mi humilde juicio, el papel de la Química en el desarrollo de la Astronomía moderna ha sido una de sus características más definitorias, una de sus señas de identidad. Comprender el comportamiento y propiedades de extensas áreas del cosmos requiere ineludiblemente un conocimiento, lo más preciso posible, de su composición y de las propiedades de sus componentes, y esta es una tarea en la que la Química juega un papel simplemente ineludible. Era nuestra intención incluir, en este número, dos artículos que constituyesen un ejemplo paradigmático de lo que la química puede ofrecer en el campo de la Astronomía. Lamentablemente, los problemas surgidos con los instrumentos del telescopio espacial Herschel se han cruzado en nuestro camino, y han impedido que una de las colaboraciones haya llegado a tiempo para poder ser incluida en el último número de *Anales* de 2009. Encontrará el lector, no obstante, un artículo que creemos enmarca de un modo preciso el potencial de la química en el campo de la Astronomía. Es indudable, con nuestro conocimiento actual, que muchas de las especies químicas que pueblan el universo, se encuentran en condiciones extremas de temperatura y de presión, lo que propicia la existencia de especies que es imposible caracterizar e incluso a veces detectar a nivel de laboratorio, donde tales condiciones extremas son irreproducibles. Todo ello ha motivado que el campo de la Astroquímica haya sido el marco, casi ideal, para validar los métodos de la química teórica, ya que la precisión requerida para caracterizar termodinámicamente o espectroscópicamente una especie química, a veces desconocida, es un reto sin paliativos para los métodos de alto nivel de la Química Cuántica. Hoy en día, la actividad en este campo es intensísima y el artículo de María Luisa Senent ofrece un interesante análisis del potencial y las limitaciones de los métodos teóricos más sofisticados en el campo de la Astroquímica. No obstante, si el lector desea tener una visión más general de los campos en los que se mueve la Astroquímica más actual, le invito a que vea el número especial que acaba editar el *Journal of Physical Chemistry A*, dedicado monográficamente a la química de la atmósfera de Titan, que ha podido ser examinada con un detalle inusitado en la última misión Cassini/Huygens a Saturno. Allí podrá encontrar desde estudios puramente teóricos destinados a caracterizar especies como el N_2H^+ , o el mecanismo de la reacción entre C_2H y etileno, hasta estudios espectroscópicos, cinéticos, fotoquímicos, o bioquímicos relacionados con la fascinante atmósfera de este planeta del sistema solar. En este sentido es importante hacer notar que el telescopio espacial Herschel, que ya mencioné antes y que fue lanzado el 14 de mayo de este año, tiene entre sus objetivos, además del estudio de la formación y evolución de las galaxias, y de la formación de las estrellas y su interacción con el medio interestelar, una investigación específica sobre la química molecular en el universo.

El año que ahora termina también ha sido testigo de otra edición exitosa de la Bienal de la Real Sociedad Española de Química, que fue acogida en la bella ciudad de Oviedo. Les invito a que lean la reseña que sobre la misma ha preparado para *Anales* Enrique Aguilar. Vaya desde estas páginas, y en nombre del Comité Editorial de *Anales*, la más efusiva felicitación al Comité Organizador, en pleno, por un trabajo bien hecho. Me permito también invitarles a que lean el discurso que el Prof. Barluenga impartió en dicha Bienal, con motivo del homenaje que la comunidad de químicos de este país le dedicó. Independientemente del grado de acuerdo que cada uno pueda tener con las opiniones del Prof. Barluenga, creo que es un análisis, que como poco, invita a la reflexión.

Manuel Yáñez
Editor General

El rol fundamental de los métodos *ab initio* en Astroquímica

María Luisa Senent

Resumen: Los cálculos *ab initio* de alto nivel representan una herramienta fundamental y a veces insustituible de interpretación de las observaciones astrofísicas para detección de moléculas. En los últimos treinta años, se han detectado más de 150 especies moleculares de tamaños que van desde diatómicas a grandes fullerenos e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Estas especies, cuyo número se espera aumentar con los nuevos instrumentos de observación, son auténticas sondas de las condiciones físico-químicas de las fuentes. Se describen cuatro campos de aplicación de los cálculos *ab initio* a la astroquímica para sistemas en fase gas.

Palabras clave: *ab initio*, astroquímica, espectroscopia, colisiones, medio interestelar.

Abstract: High level *ab initio* calculations represent basic and unique tools for the interpretation of astrophysical observations concerning molecular detection. During the last thirty years, more than 150 different species have been detected. Their properties and size varies from diatomics to large fullerenes and polycycle hydrocarbons. The detected species, which number is expected to augment with the new observatories, let us predict the chemical-physics conditions of the sources. Four lines of application of gas phase *ab initio* calculations to astrochemical problems are described.

Keywords: *ab initio*, astrochemistry, spectroscopy, collision, interstellar medium.

Introducción

La escalada de los recursos computacionales ha encauzado a los cálculos mecano-cuánticos *ab initio*, desarrollados para el estudio teórico de las estructuras polielectrónicas, a convertirse en herramientas muy eficaces y en ocasiones insustituibles de la investigación de los sistemas físico-químicos que contienen especies moleculares. Los cálculos permiten predecir con razonable precisión estructuras estables y propiedades y procesos moleculares, evaluar e interpretar datos experimentales, e incluso direccionar la investigación experimental. En el caso de sistemas poco estables o procesos difícilmente reproducibles a nivel laboratorio, los datos teóricos son las únicas fuentes de información de las que se dispone.

Las nubes interestelares o circunestelares en sus sucesivos estados de evolución representan sistemas óptimos de aplicación de los métodos *ab initio* de alto nivel, ya que son fuentes inagotables de especies moleculares nuevas que se forman o existen a muy bajas presiones y temperaturas y se pueden tratar como moléculas aisladas. En estos ambientes, las moléculas en fase gas, que representan para los astrofísicos verdaderas sondas de las propiedades físico-químicas de las fuentes,^[1-2] coexisten e interaccionan con partículas de polvo. Su localización constituye una línea de investigación básica de la astrofísica. En los últimos treinta años, se han detectado más de 150 especies distintas cuya gama de dimensiones varía desde las diatómicas hasta los grandes Fullerenos e Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAH) de más de 50 carbonos. En los próximos años, se espera que los nuevos

observatorios Herschel y ALMA^[3] permitan engrosar ostensiblemente este catálogo.

En la actualidad, se están empleando exitosamente métodos teóricos *ab initio* o DFT (teoría del funcional de la densidad) para el estudio de sistemas condensados y para determinar efectos de interacción entre fases. Hay métodos y programas comerciales que permiten estudiar la estructura electrónica imponiendo condiciones de periodicidad o simular efectos del disolvente o del entorno.^[4] Sin embargo, son los experimentos en fase gaseosa los que se pueden reproducir con una mayor precisión con métodos *ab initio*, inicialmente desarrollados para el tratamiento de moléculas aisladas. En esto radica que la astroquímica sea tan atractiva para los químicos teóricos que trabajan en fase gas. Las fuentes astrofísicas plantean problemas nuevos que hay que abordar con cálculos de muy alto nivel para predecir con mucha precisión propiedades moleculares en distintos estados electrónicos, así como estudiar su reactividad y procesos de formación. En ocasiones, se plantean problemas cuya solución implica desarrollar nuevas metodologías y estrategias no estandarizadas. Hay muchos sistemas que no se pueden resolver utilizando los paquetes comerciales como "cajas negras".

Desde los años 90, y como consecuencia de la aprobación por parte de la Agencia Espacial Europea y la NASA de los proyectos de los nuevos observatorios Herschel y ALMA, se inician una serie de acciones para involucrar a los químico-físicos en la preparación científica de dichas misiones. Es de esperar que ambos proyectos para observación en el infrarrojo lejano y radioastronomía sean frontalmente eficaces para investigación, en astrofísica molecular. Precedentes de iniciativas interdisciplinares existían ya en otros países como Francia, donde la presencia de químicos teóricos y experimentales en los observatorios es una práctica común. Se pueden citar muchos ejemplos de acciones interdisciplinares y reuniones internacionales (ej: Marie Curie actions "Molecular Universe" and "Quassar"^[5]). Este año 2009, Año Internacional de la Astronomía^[6] ha sido proclive a este tipo de acciones. El Congreso de la IUPAC celebrado en Glasgow durante el mes de Agosto,^[7] ha dedicado una sesión especial a la astroquímica; nuestro grupo ha organizado una reunión en Granada, con un marcado acento teórico, a la que han asistido investigadores de muchos países.^[8]



M. L. Senent

Departamento de Astrofísica Molecular e Infrarrojo,
Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.
Serrano 121, Madrid 28006
C-e: Senent@iem.cfmac.csic.es
Recibido: 28/09/2009. Aceptado: 14/10/2009.

En este artículo, se comentan de forma somera varias líneas de aplicación de los métodos *ab initio* a sistemas en fase gas hábiles para aportar datos a los modelos astrofísicos concebidos para la interpretación de las observaciones. Los métodos que se pueden clasificar en mono o multiconfiguracionales, suelen estar estandarizados en programas comerciales (Gaussian, Molcas, Molpro, Acces, Dalton,...), algunos de ellos muy populares.^[9] Estos códigos para computación presentan muchas opciones comunes, pero están enfocados hacia distintas aplicaciones y usuarios. De forma muy general, se puede decir que los formalismos *ab initio* sirven básicamente para determinar las energías electrónicas y las superficies de energía potencial de distintos estados electrónicos, dentro de la aproximación adiabática. En contraposición de los llamados métodos semi-empíricos, se definen como *ab initio* ("desde el principio") a los que no recurren a datos experimentales parametrizados para simplificar el cálculo. Se diferencian y definen entre ellos por las correcciones de alto nivel del error de correlación electrónica implícito en la aproximación de Hartree-Fock. Para información concreta sobre metodología se pueden visitar las páginas de bibliografía de las web de los programas,^[9] en las que se citan muchos trabajos teóricos previos.

En astroquímica, los métodos teóricos tienen muchas aplicaciones como son por ejemplo: a) la caracterización de estructuras moleculares (estables o estados de transición) de especies nuevas; b) la caracterización de propiedades espectroscópicas observables; c) la determinación de coeficientes de excitación en colisiones no reactivas; d) la determinación de entalpías de formación y de propiedades termodinámicas; e) el estudio de los procesos de formación y determinación de constantes de reacción a una gama muy amplia de temperaturas comprendidas entre 10 y 3000K.

Para muchas de estas aplicaciones, la determinación de observables a partir de las energías electrónicas y de las superficies de potencial requiere un tratamiento posterior que puede no estar estandarizado. Se necesitan expertos en métodos matemáticos y programación. Un tema muy importante a discutir es el campo de validez de los resultados y la capacidad del cálculo para resolver ciertos problemas en relación a la experimentación.

Estructuras moleculares: cadenas carbonadas y moléculas prebióticas

Se consideran moléculas de relevancia astrofísica a las especies detectadas, y a muchas otras, que teniendo en cuenta las características químicas de las fuentes, se cree que pueden llegar a detectarse o a jugar un papel importante en la reactividad. Fundamentalmente, son compuestos de H, C, O, y N, que representan junto a los primeros gases nobles, los elementos cosmológicamente más abundantes, aunque también hay compuestos de S, Si, P, F, Cl, Al, Na y Mg. Las características químicas de las fuentes se definen a partir de las moléculas más abundantes y bien definidas.^[10-13]

Muchas de las especies no detectadas astrofísicamente, tampoco se han detectado a nivel laboratorio. Algunas observadas en experimentos, están deficientemente caracterizadas, ya que son inestables, de vida media muy corta o difícilmente observables. A veces, distintas técnicas experimentales producen resultados divergentes e inciertos. En todas estas situa-

ciones, los cálculos *ab initio* son herramientas insustituibles para la astroquímica y para la caracterización de las moléculas que se tiene que iniciar definiendo la estructura. Una vez obtenida, la determinación de las constantes rotacionales de equilibrio, la propiedad más importante para radioastronomía, es inmediata.

La búsqueda de geometrías mediante métodos *ab initio* y DFT es la aplicación más democratizada de los cálculos mecano-cuánticos moleculares, porque es muy precisa y competitiva respecto a las técnicas experimentales, y además, porque los "programas comerciales *ab initio*" contienen generalmente algoritmos estandarizados de fácil aplicación. La serie de programas *Gaussian*^[13b] ha contribuido decisivamente a esta difusión. Lo que hace tan precisos estos cálculos, es el hecho de que las geometrías optimizadas se obtengan directamente a partir del gradiente de la energía electrónica, es decir de la derivada primera respecto a las coordenadas internas moleculares. Aunque es cierto que, para muchas especies, la espectroscopia de microondas "tiene las de ganar" en la determinación de constantes rotacionales, los formalismos teóricos, se están refinando asombrosamente.^[14]

Para muchos métodos *ab initio*, no para todos, los cálculos analíticos de gradientes están estandarizados y son computacionalmente muy eficientes. Es el caso de los muy difundidos métodos Möller-Plesset o de algunos funcionales de la densidad.^[9] Sin embargo, para muchos métodos *ab initio* como son los más sofisticados, o sólo se dispone de gradientes numéricos muy poco eficientes, o no existen derivadas programadas. En estos casos, determinar la geometría no es una cosa tan obvia. Una vía aplicable a especies relativamente pequeñas, consiste en determinar una superficie de potencial local entorno a un mínimo aproximado, ajustarla y minimizarla. En estados electrónicos excitados, esta vía es muy eficaz.^[15]

Para muchas especies nuevas, cuya descripción cualitativa requiere métodos multiconfiguracionales de alto nivel (por ejemplo los muy populares MRCI o CASPT2^[9]), la búsqueda de geometrías no es inmediata. Su inestabilidad, que dificulta su detección y caracterización experimental, se manifiesta a la hora de "calcularlas". En algunas especies, como ocurre con el C₄^[16] que hemos estudiado exhaustivamente, se presentan muchos problemas de inconsistencia en las funciones de onda de difícil solución. En estos casos, los cálculos no convergen hacia soluciones numéricamente coherentes.

Durante estos últimos años hemos venido investigando sobre cadenas carbonadas pequeñas,^[15-18] neutras y aniónicas, hidrocarbonadas^[19] o combinadas con heteroátomos,^[20-21] y en moléculas no-rígidas prebióticas como el glicolaldehído,^[22] la glicina,^[23] el aminopropenitrilo,^[24] el etil-metil-eter,^[25] el formato de metilo,^[26] el ácido acético^[27] y el alcohol etílico.^[28] Esta última molécula es asombrosamente abundante en muchas fuentes astrofísicas. La flexibilidad del átomo de carbono para formar estructuras muy diversas da lugar a muchas especies distintas, algunas de gran tamaño como los grandes fullerenos o los grandes PAH. Por este motivo, la química del carbono es tan relevante para la astroquímica, para la nanociencia y nanotecnología^[29] (Figura 1). Las cadenas carbonadas más largas se han propuesto responsables de las bandas difusas interestelares (DIBs).^[30]

En las nubes circunestelares de estrellas evolucionadas ricas en carbono hay abundancia de cadenas carbonadas, mientras que en las ricas en oxígeno, es más fácil encontrar

agua, hidróxidos u óxidos metálicos.^[31] Son las cadenas carbonadas más pequeñas tipo C_n ($n < 10$) las más indocumentadas, lo que dificulta su detección.^[32] Sin embargo, y al igual que ocurre con otras especies astrofísicas tipo C_nH , C_nSi , o HC_nN son muy atrayentes desde el punto de vista del cálculo por su complejidad teórica y porque su tamaño permite emplear sofisticados niveles de cálculo *ab initio* mono- (por ejemplo, los métodos CC (coupled-cluster^[9]) o multiconfiguracionales (MRCI, CASPT2^[9],...), y abordar aspectos y propiedades intrincadas. Los recursos computacionales que para los grandes sistemas fuerzan métodos más "light", permiten mucha maniobrabilidad.



Figura 1. Fullerenos y PAHs.

Las cadenas cortas se han observado como especies aisladas relativamente estables en muchas fuentes, aunque también se las tiene en cuenta como posibles intermediarios químicos de reacciones en fase gas y como "building blocks" de PAHs y fulereos.^[33,34] La puesta en órbita del *Infrared Space Observatory* (1995–1998), ha permitido detectar cadenas lineales de momento dipolar nulo opacas a la radioastronomía, a través de los modos de flexión de gran amplitud. De esta manera, se han detectado recientemente en fuentes ricas en carbono, las especies neutras C_3 ,^[35] la cadena más abundante, o el C_5 ^[36] que coexisten junto a muchas especies también visibles a otras técnicas como los cianoacetilenos.^[37] Los observatorios del IRAM (Instituto de Radioastronomía Milimétrica) también han facilitado la localización de muchas especies. Recientemente, se ha despertado un interés muy grande por los aniones en la comunidad astrofísica como consecuencia de la detección del C_6H^- ^[38] y la localización posterior de C_3N^- ^[39] o C_4H^- .^[40] Los aniones lineales, cuya existencia en fuentes se ha discutido largamente,^[41] se estabilizan notablemente con la captación de un electrón.^[19] El cálculo de aniones es más complicado que el de las especies neutras por la difusión y deslocalización de la carga adicional en la molécula.

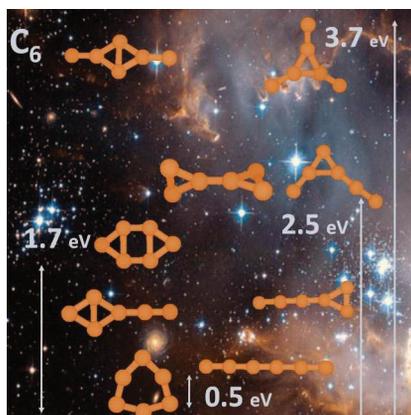


Figura 2. Los isómeros del C_6

Todas las cadenas presentan muchos isómeros.^[15,17,20] En la Fig.2 se representan las energías relativas de los diferentes isómeros del C_6 .^[15] La presencia de un heteroátomo acrecienta el número de posibilidades.^[20] Cuando las geometrías son relativamente estables, sus estados electrónicos están distanciados y no hay degeneración orbital, las estructuras de mínima energía y las constantes rotacionales de equilibrio se pueden calcular con precisión con los métodos monoconfiguracionales estandarizados. En estos casos, los métodos menos sofisticados pueden producir resultados aceptables tanto cualitativa como cuantitativamente. Sin embargo, para los isómeros menos estables o aquellos que presentan degeneración orbital o gran densidad de estados electrónicos junto al estado fundamental, lo cual es común en especies altamente insaturadas, se necesitan métodos multi-configuracionales e investigadores con paciencia.

En general, las cadenas carbonadas neutras son muy dependientes de la correlación electrónica estática y dinámica y se observan muchos problemas de degeneración orbital. En las cadenas impares como C_5 , la estructura prominentemente estable es un singlete lineal. En las cadenas pares, dos isómeros un triplete lineal y otro singlete cíclico compiten por ser el favorito, sin que experimentalmente sea posible decidirse por uno u otro. El efecto de la correlación es evidente. La energía relativa en el C_6 ^[15] es función de la correlación dinámica mientras que en el C_4 ^[16] depende de la estática.

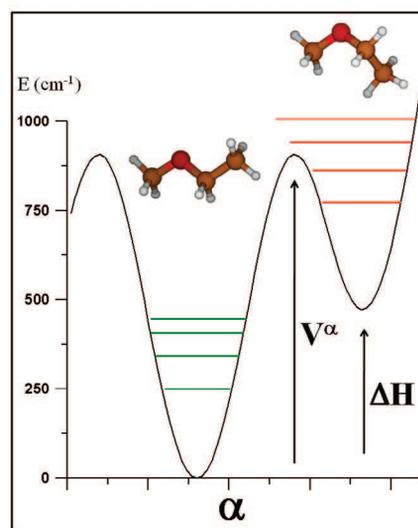


Figura 3. Los dos conformeros del etil-metil-eter sobre la superficie de energía potencial.

Algunas moléculas prebióticas despiertan mucho interés en la comunidad astrofísica ya que su detección tiene mucho que ver con el problema de la aparición de la vida.^[42] Por este motivo la búsqueda en fuentes astrofísicas de moléculas complejas como la glicina, el primer aminoácido, o el glicolaldehído, el primer monosacárido, es continua. Desde el punto de vista del cálculo de estructuras son especies muy simples, monoconfiguracionales, que presentan estados fundamentales singletes y varios conformeros intertransformables (Figura 3). Su localización así como la evaluación de las barreras de potencial que las separan, son importantes para interpretar sus espectros, labor que ya no es tan inmediata. Presentan niveles que descansan en la zona del infrarrojo lejano y pueden estar poblados a muy bajas temperaturas.^[22–28] El próximo gran

proyecto de radioastronomía ALMA va a tener mucho que decir sobre estas especies.

Propiedades espectroscópicas

Las moléculas astrofísicas se pueden detectar a través de sus espectros de emisión y absorción en zonas espectrales muy diversas, comprendidas desde el UV hasta la zona sub-milimétrica. Las primeras moléculas catalogadas, CH, CN y CH⁺, se observaron mediante astronomía óptica. Hoy en día, las técnicas más difundidas son la radioastronomía y la espectroscopia en el infrarrojo lejano, aunque continúan empleándose los espectros electrónicos y el IR medio y cercano. Con estos últimos, las especies se detectan a través de sus modos vibracionales de elongación, mientras que con infrarrojo lejano, a través de los modos de torsión y flexión. La primera detección mediante radioastronomía fue la del máser del OH en 1963.^[43] El descubrimiento de la línea a 115 GHz del CO, la especie más abundante con momento dipolar permanente, ha permitido trazar mapas del medio interestelar.

Los métodos *ab initio*, dentro de los límites de aplicación de las sucesivas aproximaciones que entrañan, permiten determinar propiedades espectroscópicas observables a lo largo de todo el espectro electromagnético con una fiabilidad variable. Donde más tienen que decir es en sistemas que involucran a estados electrónicos excitados, especialmente cuando nos encontramos con intersecciones cónicas, efectos Renner-Teller o espín-órbita, etc., ya que en estos casos plantean muchas incógnitas difícilmente abordables experimentalmente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que donde mejor *funcionan* es en los mínimos locales de las superficies de potencial del estado electrónico fundamental. Siempre y cuando, se cumpla la aproximación adiabática, es decir se puedan separar razonablemente los movimientos electrónicos y nucleares, es posible obtener posiciones de bandas de los espectros electrónicos y ro-vibracionales a partir de las superficies de energía de potencial de los distintos estados electrónicos de distintas multiplicidades de espín. También se pueden determinar propiedades ópticas y estructura fina.

Las transiciones electrónicas se obtienen directamente a partir de las energías de los mínimos de las superficies de potencial de los estados electrónicos^[15] (Figura 4). En pro-

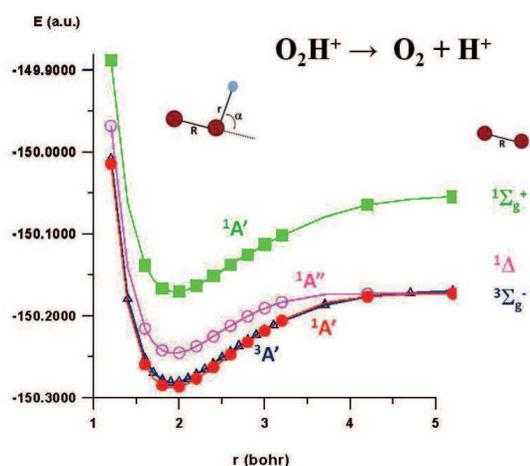


Figura 4. Disociación del O₂H⁺. Evolución de los primeros estados electrónicos.

blemas computacionalmente grandes, se simplifica determinando transiciones verticales empleando para los dos estados implicados la geometría del mínimo del estado fundamental. Para este último, las energías electrónicas y la consiguiente superficie se suelen poder calcular con una gran variabilidad de métodos *ab initio* cuya selección depende de los recursos computacionales disponibles. Para los sistemas que no presentan inestabilidad y degeneración orbital, los métodos "size consistent" coupled-cluster,^[9] se han vuelto muy populares por su precisión. Sin embargo, para sistemas con degeneración orbital o para estados electrónicos excitados hay que emplear métodos multiconfiguracionales.^[9]

En lo que se refiere a las propiedades ro-vibracionales, los cálculos de frecuencias armónicas están estandarizados en los paquetes comerciales para muchos métodos *ab initio*, no para todos.^[9] Estas frecuencias se calculan empleando el formalismo para coordenadas normales a partir de las derivadas segundas de las energías electrónicas respecto de las coordenadas moleculares. Por este motivo, son más sensibles a los errores que las geometrías que dependen del gradiente. Derivadas segundas analíticas están estandarizadas para pocos métodos. Desgraciadamente para otros, solo se dispone de derivadas numéricas en el mejor de los casos. Paulatinamente, se han venido añadiendo más opciones a los programas que ya permiten determinar anarmonicidades para algunas simetrías. Las propiedades espectroscópicas anarmónicas se determinan con teoría de perturbaciones de segundo orden adecuadas a moléculas semi-rígidas a partir de las derivadas terceras y cuartas de la energía. A pesar del nivel de éstas cuyo cálculo es muy delicado, la anarmonicidad es menos sensible al nivel de cálculo *ab initio* que la armonicidad.

Para muchas especies, los cálculos de espectros ro-vibracionales no están estandarizados y es necesario desarrollar códigos originales cuyos datos de entrada son las energías electrónicas y las superficies determinadas mediante cálculos *ab initio*. Los investigadores que nos interesamos por la espectroscopia teórica, solemos desarrollar nuestros propios códigos con vistas a afrontar cálculos de nuevas propiedades. Hay que destacar los trabajos en este sentido de Carter y Bowman,^[44] Per Jensen,^[45] Yurchenko,^[46] Lauvergnat,^[47] Carbonnière,^[48] McCoy,^[49] Cassam-Chenaï,^[50] Pérez-Bernal,^[51] Fernández, Felker y Makarewitz.^[52-53] Mis programas se llaman ENEDIM y FIT-ESPEC.^[54] ENEDIM es un programa "variacional" concebido para moléculas no-rígidas, con varios mínimos en la PES. Hemos empleado con éxito FIT-ESPEC, para estudiar las cadenas carbonadas lineales y demostrar la asignación de una banda observada a 102 cm⁻¹ con el ISO al C₅.^[17]

Hay muchas moléculas que no cumplen la aproximación adiabática en torno al estado electrónico fundamental,^[55] por lo que sus espectros rovibracionales presentan estructuras de bandas muy complejas. Es el caso, por ejemplo, de especies astrofísicas lineales C₂H, C₄H, C₆H en las que dos estados electrónicos dobles 2Σ y 2Π, están cuasi-degenerados (E(2Σ)-E(2Π) 8 cm⁻¹) y el estado 2Π se desdobra por efectos Renner-Teller y espín-órbita. Las frecuencias vibracionales se tienen que determinar considerando varias superficies de potencial que interaccionan. Actualmente, existen programas capaces de resolver problemas de esta índole en especies tri y tetratómicas,^[56,57] y se están desarrollando programas muy sofisticados para tratar especies más grandes como el I-C₄H.

La carencia de programas imposibilita abordar muchos problemas. Por este motivo, durante el pasado mes de Mayo reunimos en el congreso *Granada 09* a expertos jóvenes en programación de software para espectroscopia molecular. Todos ellos eran autores de programas variacionales (para especies no-rígidas o semi-rígidas),^[44-47,51-54] o basados en Teoría de Perturbaciones,^[54] métodos auto-consistentes^[44,48,50] o Monte-Carlo.^[49] Se discutió el estado actual del tema así como la posibilidad de acciones de cara al futuro.

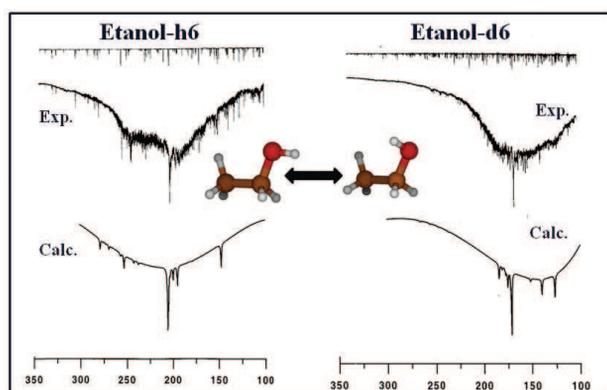


Figura 5. Espectro en el infrarrojo lejano del etanol.^[28]

Un tema muy discutido es la capacidad de los datos "*ab initio*" para competir con espectroscopia experimental. Es evidente, que las posiciones de las bandas espectrales suelen desviarse respecto a las observadas, a pesar de que los errores han disminuido sustancialmente al mejorar los recursos computacionales. Además, se podrían citar muchos ejemplos cuya precisión sorprende.^[55-57] Nuestra experiencia, amplia en el estudio de moléculas prebióticas acota el error alrededor de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ para los modos de gran amplitud.

Los cálculos son de especial utilidad cuando hay deficiencia de datos experimentales como ocurre en muchos problemas que involucran estados electrónicos excitados. Pero además, representan una ayuda inestimable para asignar los espectros. La investigación que llamamos experimental tiene una parte instrumental y otra de interpretación que se suele servir de modelos relativamente intuitivos. En sistemas en que estos funcionan bien son muy eficaces, pero no lo son tanto si se presentan problemas inesperados. En estos casos los métodos *ab initio* son capaces de explicar, predecir, corroborar o reprobear con dureza las asignaciones. Gravisimos casos de error en la interpretación de los espectros de especies interestelares como el formato de metilo^[25] o el etil-metil-eter^[24] (Figura 5), se podrían haber evitado con unos cálculos competitivos.

Colisiones no-reactivas

La asignación de las líneas observadas con los radiotelescopios precisa conocer los parámetros espectroscópicos moleculares y los procesos de excitación inducidos en colisiones. La intensidad de las líneas depende de los parámetros de excitación rotacional en colisiones con las especies más abundantes (orto y para H_2 , He, H o H^+) en las condiciones físicas del medio interestelar. Estos procesos son importantes para la explicación de los máseres.

En los medios interestelar y circunestelar, los efectos colisionales pueden ser muy diversos dependiendo de las condi-

ciones físicas de los distintos ambientes (nubes difusas o densas, zonas circunestelares...). A bajas temperaturas, las colisiones inducen excitaciones de los niveles rotacionales y de los primeros niveles vibracionales de los modos de gran amplitud (Figura 6). A medida que aumenta la temperatura, se pueden excitar colisionalmente modos vibracionales de amplitud media y baja, o inducir excitaciones electrónicas de átomos e iones, transiciones de estructura fina y procesos de intercambio de carga.

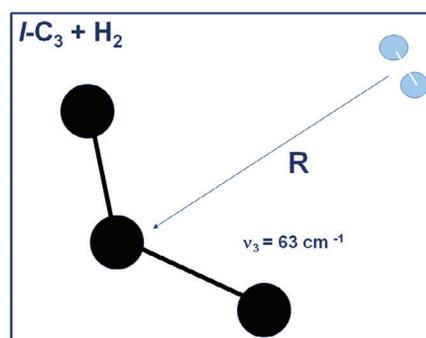


Figura 6. Colisión del hidrógeno molecular con C_3 cuyo modo de flexión de esta especie descansa a muy bajas frecuencias.

Las intensidades observadas de las líneas son consecuencia del balance de procesos radiativos y colisionales. La probabilidad de los primeros es función de los conocidos coeficientes de Einstein, mientras que la de los segundos de los coeficientes colisionales que se pueden determinar integrando secciones eficaces. Estas a su vez se determinan aplicando teoría cuántica para colisiones. Se trata de resolver el Hamiltoniano de interacción y las consecuentes ecuaciones Close-Coupling.^[61-62] Con este fin, se han desarrollado métodos numéricos adaptados que conllevan aproximaciones diversas (ej: *CS Coupled States*, *IOS Infinite Order Sudden approximations*^[63-64]). Son aplicables a sistemas a distintas temperaturas.

El cálculo *ab initio* de alto nivel es una herramienta insustituible para determinar las superficies de van-der-Walls del Hamiltoniano de interacción que depende de las coordenadas internas de las especies implicadas en la colisión y de las tres coordenadas que definen sus posiciones y orientaciones relativas.^[65] Determinar una superficie de estas características no es fácil, ya que el número de coordenadas independientes es grande. Hay que calcular la energía electrónica para muchas geometrías con métodos muy precisos capaces de describir la interacción intermolecular relativamente débil y luego ajustarlas a una función analítica. A bajas temperaturas, se pueden eliminar variables porque hay modos vibracionales que no se van a excitar. Como las energías de interacción son muy pequeñas, hay que asegurarse que los errores del ajuste de la superficie y de los cálculos *ab initio* sean racionalmente menores. Por este motivo, hay que añadir muchas correcciones de alto nivel (error de superposición de base, extrapolación de la base, correlación del core...), para corregir al máximo las superficies iniciales, que normalmente, se pueden determinar como métodos monoconfiguracionales *size-consistent* (ej; *RCCSDT*) cuando los sistemas son de capas cerradas. Se emplean bases extendidas añadiendo funciones de enlace para acelerar la convergencia. El ajuste de las energías a una función analítica es el *cuello de botella* del trabajo, la

parte más ardua. Una vez calculada la superficie, hay códigos disponibles (MOLSCAT, Hibridon, MOLCOL,...)[63] que resuelven las ecuaciones Close-Coupling.

Actualmente, existen datos fiables de secciones eficaces para muchas especies interestelares como el CO,[67] SiS,[68] SO,[69] H₂O,[70-71] SO₂,[60] H₂CO,[72] HC₃N,[73] CN.[74] Actualmente se han iniciado cálculos sobre cadenas carbonadas y moléculas complejas.[75]

Reacciones químicas en el medio interestelar

La química del medio interestelar se suscita por las condiciones ambientales y por la disponibilidad de moléculas. Por otra parte, las condiciones físicas y la presencia de especies vienen determinadas por los procesos químicos y por sus constantes de velocidad que dependen directamente de las energías de activación.

Hay muchos tipos diferentes de reacciones químicas que se pueden producir en fase gas.[1] A bajas temperaturas, las reacciones posibles requieren energías de activación muy bajas. A temperaturas más altas, se multiplica el número de procesos posibles. Se han propuesto muchos tipos de posibles procesos: asociaciones radiativas, fotodisociaciones, o disociaciones colisionales, reacciones de tres cuerpos, reacciones de intercambio, procesos ión-molécula y reacciones de transferencia de carga...etc. Estas últimas implican la producción de iones o colisiones de alta energía con los rayos cósmicos. En las zonas de formación estelar se pueden producir reacciones fotoquímicas, fotodisociaciones o fotoionizaciones. En el medio interestelar las moléculas en fase gas coexisten con granos de polvo con los que interactúan. Muchas especies se pueden formar en los hielos que cubren estos granos que a su vez se suponen catalizadores de reacciones de especies adsorbidas. Una de las reacciones más importante y discutida de la química interestelar que es la formación del H₂, se postula catalizada por los granos de polvo.[76]

Desarrollar modelos capaces de explicar la formación de las moléculas detectadas es una labor muy compleja que implica conocer las propiedades de las especies y las constantes de velocidad de reacción así como las energías de acti-

ción.[77] Con los datos conocidos se trazan los "chemical networks" que intentan correlacionar los procesos que se suponen posibles teniendo en cuenta las condiciones supuestas para la fuente.[1] Se intenta así explicar las abundancias de las especies que dependen de los procesos de formación y destrucción.

Los parámetros característicos de las reacciones químicas se suelen determinar experimentalmente, aunque en procesos que implican a un número relativamente reducido de átomos ha sido posible determinar observables teóricamente y predecir canales de reacción. El primer paso a seguir implica determinar las estructuras de reactivos, productos e intermedios, considerando los posibles estados electrónicos implicados, para predecir que canales de reacción son energéticamente probables y determinar las propiedades termodinámicas y funciones de partición.[78-79] En algunas moléculas estos estudios puede ser de gran complejidad dada la proximidad de los estados electrónicos y la presencia de intersecciones cónicas y procesos no-adiabáticos.[80] A partir de las energías de las especies implicadas, incluyendo por supuesto los estados de transición, y de las superficies de potencial correspondientes a los caminos de mínima energía existen muchos programas desarrollados para la determinación de constantes de reacción.[81]

En sistemas de muy pocos átomos, los métodos mecano-cuánticos de simulación de la dinámica molecular son fundamentales para comprender la mecánica de las reacciones, formación y ruptura de enlaces, partiendo del cálculo de observables como secciones eficaces. Se han desarrollado muchos métodos de dinámica molecular más o menos adecuados a los distintos sistemas dependiendo del tamaño y características (TIEQM *Time independent exact quantum method*, SQM *Statistical quantum method*, QCT *Quasiclassical trajectory method*, QWP *Quantum wave packet method*,...). Una descripción detallada de los métodos se puede encontrar en la Ref. 82. Como ejemplos de interés astrofísico se pueden citar las Ref 83-86 donde se comparan diversas aproximaciones y se discuten sus campos de validez para el estudio de reacciones que involucran al hidrógeno, al SiO y al CO. En todos estos trabajos el punto de partida son las superficies de potencial globales que se determinan con métodos *ab initio* más o menos sofisticados y se ajustan a funciones analíticas mediante métodos muy sofisticados.[87]

Un futuro pertinente para la investigación

En este artículo se ha pretendido hacer una reseña de la investigación mediante métodos *ab initio* en el campo de la Astroquímica que se ha estado llevando a cabo durante los últimos años.

Durante el pasado mes de Mayo, se puso en órbita el satélite Herschel. Es de esperar que a partir de Noviembre de 2009 se empiecen a obtener los primeros resultados punteros. Durante los próximos años, se terminará la instalación del ambicioso proyecto ALMA. Uno de los problemas que más preocupa actualmente a los astrofísicos moleculares es la disponibilidad de datos moleculares y el acceso fácil por parte de quienes tienen que ocuparse de interpretar las observaciones astrofísicas. Las grandes bases de datos que actualmente están recopilando información (ej. BASEMOL para datos espectroscópicos, BASECOL para colisiones no reactivas, UMIST para reactividad,[10-13] etc) tienen aún muchos

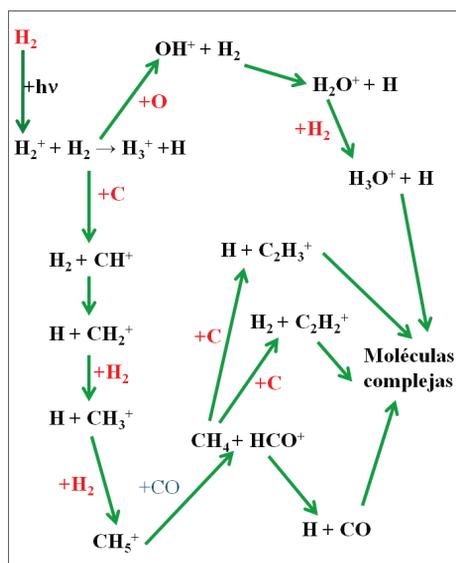


Figura 7. Reacciones químicas en nubes densas.

espacios vacíos que completar y que representan un desafío para los químicos-físicos experimentales y teóricos. Queda mucho por hacer.

Agradecimientos

Este trabajo está financiado por el proyecto AYA2008-00446 del MICINN. M.L. Senent quiere dar las gracias a sus colaboradores R. Domínguez-Gómez, A. Faure, N. Feautrier, M. Hochlaf, N. Inostroza, H. Massó, C. Muñoz-Caro, A. Niño, A. Spiefieldel y M. Villa.

Bibliografía

- [1] E. Herbsts, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 168–176
- [2] E. F. van Dishoeck, B. Jonkheid y M. C. van Hemert, *Faraday Discuss.*, **2006**, *133*, 231–243.
- [3] <http://sci.esa.int>; <http://www.alma.nrao.edu>
- [4] <http://www.icmab.es/siesta>; <http://www.crystal.unito.it>
- [5] "The Molecular Universe: an interdisciplinary program on the physics and chemistry of molecules in space" and "Quantitative Spectroscopy for Atmospheric and Astrophysical Research". Marie Curie Research Training Networks.
- [6] <http://www.astronomia2009.es/>
- [7] www.iupac2009.org
- [8] <http://tct1.iem.csic.es/GRANADA09.htm>
- [9] <http://www.cseo.net/quantum-chemistry.html>
- [10] <http://basemol.obspm.fr>
- [11] <http://www.astro.unikoeln.de/site/vorhersagen>
- [12] <http://basecol.obspm.fr>
- [13] <http://www.udfa.net> [13b] www.gaussian.com
- [14] G. Cazzoli, C. Puzzarini, S. Stopkowicz, J. Gauss, **2008**, *Mol. Phys.* *106*, 1181.
- [15] H. Massó y M. L. Senent, *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 12404–12410.
- [16] M. L. Senent H. Massó y M. Hochlaf, *Astrophys. J.*, **2007**, *670*, 1510–1517.
- [17] H. Massó, V. Veryazov, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos y M. L. Senent, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127* (15), 154318.
- [18] J. R. Letelier y M. L. Senent, *Spectrochimica Acta A*, **2006**, *65*, 1030–1034.
- [19] M. L. Senent y M. Hochlaf (en preparación).
- [20] N. Inostroza, M. Hochlaf, M. L. Senent y R. Letelier, *Astronomy & Astrophysics*, **2008**, *486*, 1047–1052.
- [21] N. Inostroza, J. R. Letelier, P. Fuentealba y M. L. Senent, *Spectrochim. Acta A*, **2008**, *71*, 798–802.
- [22] M. L. Senent, *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, *108*, 6286–6293.
- [23] M. L. Senent, M. Villa, A. Fernández-Clavero y R. Domínguez-Gómez, *Int. J. Quant. Chem.*, **2005**, *104*, 551–561.
- [24] O. Mó, M. Yáñez, and J. C. Guillemin, *Arkivoc* **2005**, *IX*, 239–252.
- [25] M. L. Senent, R. Ruiz, R. Domínguez-Gómez, y M. Villa, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 064101.
- [26] M. L. Senent, M. Villa, F. J. Meléndez y R. Domínguez-Gómez, *Astrophys. J.*, **2005**, *627*, 567–576.
- [27] M. L. Senent, *Mol. Phys.*, **2001**, *99* (15), 1311–1321.
- [28] M. L. Senent, Y. G. Smeyers, R. Domínguez-Gómez y M. Villa, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 5809–5819.
- [29] J. L. Delgado, M. A. Herranz y N. Martín, *An. Quím.*, **2007**, *103*, 5–13
- [30] A. E. Douglas, *Astrophys. J.*, **1951**, *114*, 466–467.
- [31] J. Cernicharo, *Astrophys. J. Lett*, **2004**, *608*, L41–L44.
- [32] A. Van Orden y J. Saykally, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2313–2357.
- [33] K. H. Hinkle, J. J. Keady y P. F. Bernath, *Science*, **1998**, *241*, 1319–1320.
- [34] P. F. Bernath, K. H. Hinkle y J. J. Keady, *Science*, **1989**, *244*, 562–563.
- [35] J. Cernicharo, J. R. Goicoechea y E. Caux, *ApJ. Lett*, **2000**, *534*, 199–L202.
- [36] J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, H. Massó y M. L. Senent, *Astrophys. J.*, **2004**, *609*, 225–230.
- [37] D. Fossé, J. Cernicharo, M. Gerin, P. Cox, *Astrophys. J.*, **2001**, *552*, 168–174.
- [38] M. C. Mc Carthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, y P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, **2006**, *652*, L141–L144.
- [39] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, H. Gupta, S. Brünken, M. C. Mc Carthy, M. Agúndez, M. Guélin y J. Cernicharo, *Astrophys. J.*, **2008**, *677*, 1132–1139.
- [40] M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin, M. Gerin, M. C. Mc Carthy y P. Thaddeus, *A&A*, **2008**, *478*, L19–L22.
- [41] E. Herbst, *Nature*, **1981**, *289*, 656–657.
- [42] A. M. Shaw, "Astrochemistry from astronomy to astrobology", **2006**, Ed. John Wiley and Sons, Ltd.
- [43] S. Weinreb, A. H. Barrett, M. L. Meeks, y J. C. Henry, *Nature*, **1963**, *200*, 829–831.
- [44] <http://www.chemistry.emory.edu/faculty/bowman/group/stuart/index.html>
- [45] P. Jensen, *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 1253–1285.
- [46] R. I. Ovsyannikov, V. V. Melnikov, W. Thiel, Per Jensen, O. Baum, T. F. Giesen y S. N. Yurchenko, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 154314.
- [47] D. Lauvergnat y A. Nauts, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 8560–8570.
- [48] P. Carbonniere y H. Hagemann, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 9927–9933.
- [49] A. B. McCoy, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, *25*, 77–108.
- [50] D. Bégué, C. Pouchan, N. Gohaud, P. Cassam-Chenaï, J. Liévin, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 164115–164124.
- [51] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, *J. Mol. Spectrosc.*, **2009**, *253*, 1–15.
- [52] J. L. Cagide Fajín, B. Fernández, P. M. Felker, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11602–11608.
- [53] B. Fernández, H. Koch y J. Makarewitz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 5922–5928.
- [54] <http://tct1.iem.csic.es/PROGRAMAS.htm>
- [55] S. Carter, N. C. Handy y R. Tarroni. *Mol. Phys.*, **2005**, *103*, 1131–1137.
- [56] R. Tarroni y S. Carter. *Mol. Phys.*, **2006**, *104*, 2821–2828.
- [57] L. Jutier, C. Léonard y F. Gatti, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 134301.
- [58] C. Puzzarini, R. Tarroni, P. Palmieri, J. Demaison y M. L. Senent, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 3132–3141.
- [59] J. Koput, S. Carter y N. C. Handy, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 6325–6330.
- [60] A. Spielfiedel, M. L. Senent, F. Dayou, C. Balanca, L. Cressiot-Vincent, A. Faure, L. Wiesenfeld y N. Feautrier, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *103*, 014305.
- [61] D. Flower, "Molecular collisions in the interstellar medium", Cambridge University Press, **1990**.
- [62] A. M. Andrews y A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc. London*, **1960**, A256–540–551
- [63] P. Mc Guire y D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 2488–2499.

- [64] T. P. Tsien y R. T. Pack, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, *6*, 54–56
- [65] "Molecules as a diagnostic tool in astrophysics", N. Feautrier, J. Cernicharo, F. Daniel, M. L. Dubernet, F. Lique, M. L. Senent y A. Spielfiedel, *Hunt for Molecules*, F. Combes, F. Casoli, L. Falgarone y L. Pagani, Eds. (2006)
- [66] <http://www.giss.nasa.gov/tools/molscat/>;
<http://www.chem.umd.edu/groups/alexander/hibridon/hib43;ccp7.dur.ac.uk/molcol.html>
- [67] M. Wernli, P. Valiron, A. Faure, L. Wiesenfeld, P. Jankowski y K. Szalewicz, *A&A*, **2006**, *446*, 367–372.
- [68] F. Lique, R. Tobola J. Klos, N. Feautrier, A. Spielfiedel, L. Vincent, G. Chalasinski y M. H. Alexander, *A&A*, **2008**, *478*, 567–574.
- [69] F. Lique, M. L. Senent, A. Spielfiedel and N. Feautrier, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 164312.
- [70] P. Valiron, M. Wernli, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Rist, S. Kedzuch y J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 134306.
- [71] M. L. Dubernet, F. Daniel, A. Grosjean y C. Y. Lin, *A&A*, **2009**, *497*, 911–925.
- [72] N. Troscompt, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Ceccarelli y P. Valiron, *A&A*, **2009**, *493*, 687–696.
- [73] M. Wernli, Ph. D. thesis, Université Joseph Fourier, **2006**.
- [74] H. -J. Werner, B. Follmeg, M. H. Alexander, and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 5425–5439.
- [75] D. Ben Abdallah, K. Hammami, F. Najar, N. Jaidane, Z. Ben Lakhdar, M. L. Senent, C. Chambaud y M. Hochlaf, *Astrophys. J.*, **2008**, *686*, 379–383.
- [76] W. W. Duley y D. A. Williams, "Interstellar Chemistry", **1984**, Academic Press.
- [77] G. D. Billing y K. V. Mikkelsen, "Introduction to molecular dynamics and chemical kinetics", **1996**, John Wiley, New York.
- [78] L. Largo, V. M. Rayón, C. Barrientos, A. Largo y P. Redondo, *J. Chem. Theory. Comput.*, **2008**, *4*, 2085–2094.
- [79] A. I. González y M. Yáñez, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 102–108.
- [80] O. Yazidi, A. Ben Houria and Z. Ben Lakhdar, M. L. Senent y M. Hochlaf, *Chem. Phys.*, **2008**, *348*, 215–226.
- [81] <http://www.cseo.net/kinetics.html>
- [82] G. D. Billing y K. V. Mikkelsen, "Advance molecular dynamics and chemical kinetics", **1997**, John Wiley, New York
- [83] T. González-Lezana, O. Roncero, P. Honvault, J. M. Launay, N. Bulut, F. J. Aoiz, y L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 094314.
- [84] F. Dayou, P. Larrégaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, P. Nilo Arenas, T. González-Lezana, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174307.
- [85] M. I. Hernández y D. C. Clary, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 2779–2784.
- [86] M. P. de Lara Castells, M. I. Hernández, G. Delgado Barrio, P. Villareal y M. López-Puertas, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 164302.
- [87] F. Dayou and J. Spielfiedel, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 4237–4250.



Scientific Instruments

Espectrómetro de Movilidad Iónica Sniffer X-10



- Detección y análisis de COVs
- Ionización UV, corona, electro spray, radiactiva
- Sensibilidad < 50ppb_v
- Resolución < 3%
- Aplicaciones: Química analítica, agroalimentación, salud, seguridad, medio ambiente

Fuentes de alta tensión HV-7010



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

Fuente de Electro spray 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



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 $\pm 24\text{V}$

Nitrocelulosa en explosivos: propiedades y caracterización química

Rubén Rasines Ladero, María López López, Mercedes Torre Roldán, Carmen García Ruiz

Resumen: La nitrocelulosa, descubierta por Schönbein en 1846, tiene diferentes aplicaciones dependiendo principalmente de su proceso de fabricación y de su grado de nitración. Es la nitrocelulosa con un elevado grado de nitración (> 12 %) la que se utiliza en pólvoras sin humo y dinamitas. Hasta la fecha, son pocos los estudios de caracterización y determinación analítica de nitrocelulosa en explosivos. En estos trabajos se han empleado técnicas espectrométricas, de separación y análisis térmico, principalmente. Sin embargo, la enorme heterogeneidad química y estructural de la nitrocelulosa hace que su análisis suponga en la actualidad un reto a alcanzar.

Palabras clave: Nitrocelulosa, explosivos, caracterización, determinación analítica.

Abstract: Nitrocellulose, discovered by Schönbein in 1846, has different applications depending mainly on its manufacturing process and its degree of nitration. The nitrocellulose with a high degree of nitration (> 12 %) is used in smokeless powder and dynamites. To date, few studies on characterization and analytical determination of nitrocellulose in explosives have been performed. With this objective, spectrometric and separation techniques, as well as thermal analysis, are very often employed. Nevertheless, the enormous chemical and structural heterogeneity of the nitrocellulose makes its analysis a current challenging task.

Keywords: Nitrocellulose, explosives, characterization, analytical determination.

Introducción

Antecedentes históricos

La primera síntesis de la nitrocelulosa la realizó Henri Braconnot en 1832 y consistió en tratar la celulosa con ácido nítrico concentrado, dando lugar a un producto inestable y altamente inflamable, conocido como xiloidina, que fue el precursor de la nitrocelulosa.^[1] Sin embargo, el descubrimiento de la nitrocelulosa se atribuye a Christian Friedrich Schönbein quien, en 1846, sintetizó una nitrocelulosa más estable añadiendo a la celulosa una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. De hecho, en la actualidad la nitrocelulosa se fabrica utilizando variaciones de éste método.^[2,3,4]

Otros hitos, históricamente hablando, con respecto a la nitrocelulosa son los que a continuación se presentan:

- 1838: T.-J. Pelouze, mentor de A. Nobel, preparó nitrocelulosa saturando un papel con ácido nítrico.^[5]
- 1855: G. Audemars obtuvo un filamento de nitrocelulosa a partir de una disolución de éter/alcohol.^[6]
- 1868: J.W. Hyatt produjo el primer plástico artificial, combinando nitrocelulosa con alcanfor a elevada presión y temperatura.^[6]
- 1875: A. Nobel, diseñó y desarrolló las dinamitas y los primeros propulsores sólidos de doble base.^[7]
- 1883: J. Swan patentó un proceso para obtener filamentos de nitrocelulosa.^[6]
- 1884: P. Vieille fabricó la primera pólvora sin humo, disolviendo nitrocelulosa en una mezcla de alcohol y éter.^[8]



R. Rasines M. López-López M. Torre C. García-Ruiz

Laboratorio Químico del Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales (IUICP). Universidad de Alcalá. Ctra. Madrid-Barcelona, Km. 33.600. 28871 Alcalá de Henares (Madrid).

C-e: carmen.gruiz@uah.es

Recibido: 27/04/2009. Aceptado: 05/08/2009.

Propiedades químico-físicas de la nitrocelulosa

Químicamente hablando, la nitrocelulosa o "algodón pólvora" es un ester nitrado de la celulosa, que se une formando un polímero a través de enlaces β -1,4 de las unidades de anhidroglucosa.^[2,3] Su estructura química se muestra en la Figura 1 y se representa químicamente a través de la fórmula $[C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}]_n$. Una molécula de celulosa se estima que contiene entre 100 y 200 unidades de anhidroglucosa.^[6] La nitrocelulosa (Figura 2) es un sólido parecido al algodón o un líquido gelatinoso ligeramente amarillo o incoloro.

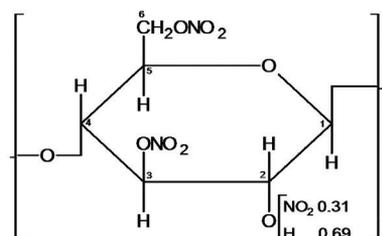


Figura 1. Estructura química de una nitrocelulosa con un grado de sustitución de 2,3 y un contenido en nitrógeno del 12% (adaptada de la referencia [3]).



Figura 2. Aspecto físico de la nitrocelulosa.

La mayor parte de la nitrocelulosa de interés comercial posee una masa molar comprendida entre 20 y 250 kDa.^[9-11] El número de grupos nitro por anillo (grado de sustitución, D.S.) varía entre 1 y 3 y se corresponde con el contenido de nitrógeno, expresado en porcentaje, mostrado en la Tabla 1. De los carbonos reactivos que posee la macromolécula de nitrocelulosa, que son aquellos a los que se pueden unir gru-

pos nitro (véase la Figura 1 para identificarlos), es el C6 el de mayor reactividad.^[11,12]

Tabla 1. Relación entre el grado de sustitución y el contenido de nitrógeno, en porcentaje, de diferentes tipos de nitrocelulosa.^[a]

Tipo de nitrocelulosa	Grado de sustitución (D.S.)	Contenido de nitrógeno (%)
Nitrocelulosa mononitrada	1	6,76
Nitrocelulosa dinitrada	2	11,11
Nitrocelulosa trinitrada	3	14,15

^[a] Adaptada de la referencia [6].

El grado de sustitución de la nitrocelulosa define algunas propiedades de esta molécula como, por ejemplo, su solubilidad. Así, la nitrocelulosa con un grado de sustitución bajo es soluble en alcoholes, mientras que la nitrocelulosa con mayor contenido en nitrógeno es prácticamente insoluble en este tipo de disolventes. Por otra parte, es también relevante indicar cómo el grado de nitración afecta a las aplicaciones de esta macromolécula. Así, el nitrato de celulosa con un porcentaje de nitrógeno del 11 % se emplea habitualmente como termoplástico para la fabricación de cristales de seguridad, barnices, pieles, etc. Sin embargo, es necesario un contenido elevado en nitrógeno, superior al 12 %, para que pueda utilizarse como explosivo.^[9,13-15]

Otra importante característica de la nitrocelulosa es su inestabilidad. Esta macromolécula puede descomponerse térmicamente, por su exposición a la luz (descomposición fotoquímica), por medio de ciertos reactivos químicos (degradación química), o por acción del agua (descomposición hidrolítica).^[3]

La Tabla 2 muestra de forma resumida las principales propiedades químico-físicas de la nitrocelulosa.

Métodos de preparación de la nitrocelulosa

Existen diferentes métodos de preparación de la nitrocelulosa o de nitración de la celulosa. El primero de ellos consiste en añadir a la celulosa ácido nítrico concentrado al 85 %, logrando alcanzar grados de nitración de hasta el 8 %. Sin embargo, con este método no se obtiene un producto homogéneo. Con el empleo de ácido nítrico al 98 %, se pueden alcanzar grados de nitración de hasta el 13,8 %. Con ácido nítrico en estado de vapor, se mejora sensiblemente la posibilidad de estabilizar la molécula y se evita su gelatinización, consiguiéndose un producto más homogéneo.^[2,11]

La utilización de mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico en proporciones comprendidas entre 1:1 y 1:3 permite obtener una molécula de nitrocelulosa mucho más estable. El principal inconveniente de este método es que, además de formarse ésteres nitrados, se forman ésteres sulfúricos de celulosa.^[2]

La nitración de la celulosa con ácido nítrico y ácido fosfórico hace posible alcanzar nitraciones de hasta el 13,7 %, siendo la proporción óptima de estos ácidos de 3:1 a 1:1. El problema de utilizar ácido fosfórico es que puede reaccionar con hierro o acero, corroyéndolo.^[2]

Con el fin de alcanzar nitraciones por encima del 14 % es aconsejable utilizar mezclas de ácido nítrico y ácido acético. Sin embargo, esta mezcla nitrante posibilita la formación de nitrato de acetilo, que tiene carácter explosivo a elevadas temperaturas.^[2,11]

Tabla 2. Resumen de las propiedades químico-físicas más relevantes de la nitrocelulosa^[a].

Propiedades generales	
Color	blanco-acuoso
Índice de refracción	1,51
Transmisión de luz, límite inferior en nm	313
Permeabilidad al vapor de agua a 21°C, g/cm ² /cm/h x 10 ⁻⁶	2,8
Efecto de la luz solar en la decoloración	Moderado
Efecto del envejecimiento	Ligero
Propiedades eléctricas	
Constante dieléctrica a 25-30°C, 60 ciclos	7-7,5
Propiedades mecánicas	
Resistencia a la tensión a 23°C, 50% rh, lb/in ²	9 000-16 000
Elongación a 23°C y 50% rh, %	13-14
Dureza Sward, % de vidrio	90
Temperatura de reblandecimiento (Parr), °C	155-220
Características de solubilidad y compatibilidad	
Principales tipos de disolventes	ésteres, cetonas, mezclas ester-alcohol
Tipos compatibles de resinas	casi todas
Tipos compatibles de plastificantes	casi todos, incluyendo muchos aceites vegetales
Tipos compatibles de ceras y alquitranes	ninguno
Derivados de celulosa compatibles	etilcelulosa, acetato de celulosa, etilhidroxietilcelulosa
Resistencia a diversas sustancias	
Agua fría	excelente
Agua caliente	excelente
Ácidos débiles	suficiente
Ácidos fuertes	escasa
Bases débiles	escasa
Bases fuertes	escasa
Alcoholes	parcialmente soluble
Cetonas	soluble
Ésteres	soluble
Hidrocarburos aromáticos	buenos
Hidrocarburos alifáticos	excelente
Aceites minerales	excelente
Aceites animales	buenos
Aceites vegetales	de suficiente a buenos

^[a] Adaptada de la referencia [6].

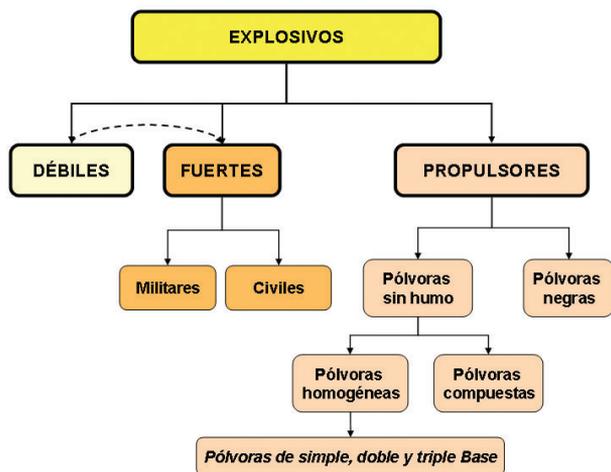
También se ha llevado a cabo la nitración de la celulosa con una mezcla de ácido nítrico y disolventes orgánicos. Este método, que se utilizó por primera vez en 1930, permitió

obtener un alto grado de nitración utilizando como disolventes orgánicos tetracloruro de carbono, nitrometano o cloroformo. Al aumentar la proporción de nítrico en presencia de cloruro de metileno puede obtenerse una nitrocelulosa con un contenido en nitrógeno del 13,4 %.^[2,16]

Una vez nitrada la celulosa, es necesaria la estabilización de dicho producto. Para ello, se eliminan los restos de ácido utilizados en su síntesis mediante lavados que se realizan con grandes cantidades de agua, a un pH neutro.^[3] Una vez limpia, la nitrocelulosa se parte para obtener fibras más cortas y se lleva a ebullición con carbonato de sodio, que elimina completamente los restos ácidos y baja la viscosidad. Así, se obtiene un producto homogéneo suspendido en agua (20–30% de agua para su transporte y/o conservación). Para utilizar la nitrocelulosa se elimina el agua por decantación.^[4]

La nitrocelulosa como componente de explosivos

Un explosivo puede definirse como un material que, bajo la influencia de una presión mecánica o térmica, se descompone rápida y espontáneamente, formando grandes cantidades de gas y desprendiendo calor. En el Esquema 1, se muestra una clasificación de los explosivos adaptada de los libros de M.E. Johll,^[17] A.R.W. Jackson y col.^[18] y S. Bell.^[19] De acuerdo con estas fuentes bibliográficas, los explosivos se pueden clasificar en tres tipos: débiles, fuertes y propulsores.



Esquema 1. Clasificación de los explosivos (adaptado de las referencias [17–19]).

Los explosivos débiles son compuestos que deben confinarse dentro de un contenedor para producir una explosión, que puede desencadenarse por una llama que enciende el compuesto explosivo. La reacción de combustión se produce en milisegundos y, como consecuencia de la misma, se origina un gran volumen de productos gaseosos. La velocidad de descomposición se denomina "velocidad de deflagración".^[17,19]

Los explosivos fuertes, por el contrario, son compuestos que producen un efecto violento, devastador, sin que tengan que estar confinados como los explosivos débiles. La detonación se inicia por calor o por ondas de choque, a menudo provocadas por explosivos débiles. La explosión ocurre en microsegundos y produce un enorme cambio en la presión, que rompe cualquier material cercano al explosivo. La velocidad de descomposición se denomina "velocidad de detonación". Estos explosivos deben ser relativamente estables para asegurar su manipulación. Sin embargo, si el material explo-

sivo es demasiado estable el inicio de la reacción será difícil. Por ello, es habitual usar varios tipos de explosivos con diferentes grados de estabilidad. Este tipo de explosivos tiene principalmente usos civiles y militares, aunque lamentablemente también se utilicen en atentados terroristas.^[17,19] Un ejemplo son las dinamitas (Figura 3a), un tipo de explosivos comerciales de cuya composición forma parte la nitrocelulosa.

Por otro lado, los propulsores se emplean principalmente para acelerar proyectiles a elevada velocidad, siendo el volumen de gas producido la variable clave. Éstos, pueden clasificarse en dos tipos: pólvoras negras y pólvoras sin humo.^[19]

Las pólvoras negras están constituidas por mezclas de sustancias de carácter inorgánico, como azufre, carbón y nitrato de potasio, en proporciones variables.

Las pólvoras sin humo se pueden clasificar, a su vez, en pólvoras homogéneas (Figura 3b) y pólvoras compuestas.

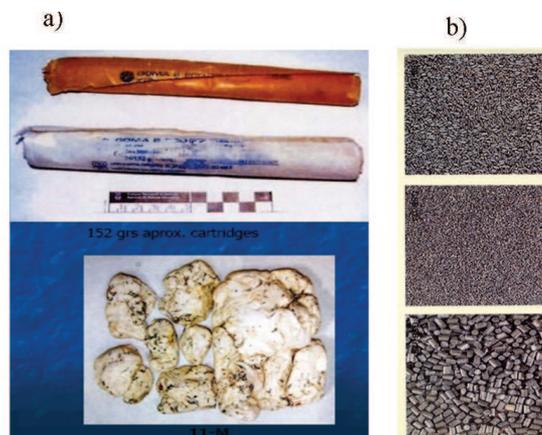


Figura 3. a) Dinamitas comerciales (Goma 2 ECO); b) Pólvoras homogéneas, coloidales o de base nitrocelulósica (de simple base).

Las pólvoras homogéneas, coloidales o de base nitrocelulósica, se diferencian en pólvoras de simple base, de doble base y de triple base. Las pólvoras de simple base son pólvoras cuyo componente explosivo principal es la nitrocelulosa. Las pólvoras de doble base son pólvoras compuestas por dos sustancias explosivas, una de ellas es la nitrocelulosa, y la otra puede ser nitroglicerina o nitrotolueno. Las pólvoras de triple base son pólvoras compuestas por tres sustancias explosivas: nitrocelulosa, nitroglicerina y nitroguanidina. Finalmente, las pólvoras compuestas o compositas son pólvoras sin humo, constituidas por una matriz de tipo plástico y un oxidante inorgánico, pero que no contienen nitrocelulosa en su composición.

Por lo tanto, de los diferentes explosivos mencionados, la nitrocelulosa forma parte de algunos de ellos, como es el caso de las dinamitas y las pólvoras homogéneas, coloidales o de base nitrocelulósica. Así pues, su detección permitiría acotar el tipo de explosivo utilizado, lo cual tiene un gran interés en química forense.

Caracterización y determinación de nitrocelulosa

Es importante destacar que, mientras que se pueden encontrar en la bibliografía numerosas publicaciones sobre el análisis de otros componentes de los explosivos (nitroglicerina, trinitrotolueno, pentrita, etc.), son escasos los trabajos científicos realizados sobre la caracterización y determinación de nitro-

celulosa en explosivos. Esto puede deberse a varios factores: (i) la gran complejidad química y estructural de esta macromolécula, (ii) su elevada masa molar, (iii) la falta de estándares comerciales de nitrocelulosa de grado de nitración comparable y (iv) la complejidad inherente del explosivo, que además de nitrocelulosa puede contener aditivos y otros componentes explosivos de naturaleza muy diferente.

Desde un punto de vista forense, la determinación de nitrocelulosa en explosivos presenta un gran interés. Por una parte, permitiría tener información sobre qué tipo de explosivo se utiliza, ya que la nitrocelulosa forma parte de las dinamitas y pólvoras homogéneas. Además, facilitaría la labor de identificación única de los explosivos, en cumplimiento con el "sistema de identificación y trazabilidad de explosivos con fines civiles" que ha propuesto en 2008 la Unión Europea.^[20] Sin embargo, esta normativa no se ha aplicado a explosivos antiguos.

El estudio de determinación y caracterización química de la nitrocelulosa también interesa desde un punto de vista medioambiental porque se ha comprobado que la fabricación de explosivos con base nitrocelulósica, su uso y eliminación, lleva asociado un serio problema de contaminación, especialmente, de suelos y aguas.^[21,22]

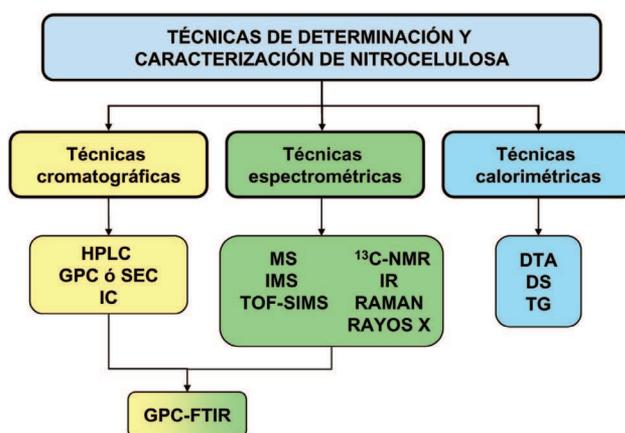
Por los motivos expuestos, en este trabajo se remarcan los principales estudios que aparecen en la bibliografía sobre caracterización y determinación de nitrocelulosa como componente de explosivos. Estos trabajos se han agrupado según los distintos tipos de técnicas analíticas empleadas (Esquema 2) y que son: técnicas cromatográficas, espectrométricas y calorimétricas.

Técnicas cromatográficas

Dentro de las técnicas cromatográficas aparecen varias técnicas muy útiles para los estudios de caracterización y determinación de la nitrocelulosa, destacando la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC). Esta técnica se ha utilizado en el análisis de propulsores, con distintos fines: determinar distintos componentes de los mismos (la nitrocelulosa, la nitroglicerina y la difenilamina) en restos de explosión-disparo,^[23] realizar el control de calidad del proceso de fabricación de propulsores de triple base, determinando las proporciones de nitrocelulosa y de nitroglicerina en éstos^[24] y evaluar la pérdida de estabilidad de la nitrocelulosa en propulsores sólidos, determinando la variación en la concentración de los aditivos estabilizantes.^[25]

La Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC), también conocida como Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), es una técnica muy utilizada para la estimación de masas molares de polímeros que se ha utilizado recientemente, para proponer un método de trabajo estandarizado que permita el control de calidad de los materiales que contienen nitrocelulosa, de manera que se garantice la reproducibilidad de los mismos y sea posible conocer su distribución en masa molar.^[26,27]

Finalmente, la Cromatografía Iónica (IC) se ha empleado para determinar el contenido de nitrocelulosa en suelos en las proximidades de las zonas de disparo de armamento militar. En este caso, el contenido de nitrocelulosa se calculó como la suma total de nitritos y nitratos obtenidos a partir de la hidrólisis básica de la nitrocelulosa.^[28]



Esquema 2. Principales técnicas analíticas utilizadas para la caracterización y determinación de nitrocelulosa.

Técnicas espectrométricas

Existe un amplio abanico de técnicas espectrométricas utilizadas a lo largo del tiempo en el estudio de nitrocelulosa y sustancias explosivas.

La Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³NMR), habitualmente utilizada para la elucidación de estructuras moleculares, se ha empleado para determinar el grado de sustitución de la nitrocelulosa (valores comprendidos entre 0,4 y 3,0),^[6] examinar la reactividad de los grupos hidroxilo en los que se produce la nitración,^[29,30] conocer el orden de reactividad de los carbonos C2, C3 y C6,^[12] determinar las posiciones de los grupos nitro en nitrocelulosas de distintos grados de nitración^[31] y evaluar la estabilidad térmica de los grupos nitro en los carbonos C2, C3 y C6 de la unidad de anhidroglucosa.^[32]

La espectroscopia Infrarroja (IR) sin y con transformada de Fourier se ha aplicado ampliamente al estudio de la nitrocelulosa. La espectroscopia IR se ha aplicado en el campo forense para estudiar los componentes utilizados en explosivos y propulsores como control de calidad de la fabricación de los mismos.^[33] La espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se ha utilizado para registrar el proceso de eliminación de los grupos nitro de nitrocelulosa residual sometida a tratamiento biológico para convertirla en un producto no explosivo^[34] y para desarrollar procedimientos cuantitativos, a escala macro y semi-micro, que permitieran determinar el porcentaje de nitrógeno en la nitrocelulosa contenida en propulsores.^[35]

Las técnicas espectroscópicas de FTIR y Raman se han aplicado a polímeros energéticos como una nitrocelulosa con un elevado grado de nitración. Los espectros IR y Raman de la nitrocelulosa se han comparado (Figura 4), destacando la dificultad en su interpretación.^[36]

La espectroscopia Raman también se ha empleado para discriminar diferentes tipos de explosivos, como la nitrocelulosa, el ciclotrimetilentrinitramina o hexógeno (RDX), el ciclotetrametilentrinitramina u octógeno (HMX) y el pentaeritrol tetranitrato o pentrita (PETN).^[37]

La espectroscopia de Rayos X se ha utilizado para estudiar la distribución de los grupos nitro a lo largo de la cadena de celulosas, permitiendo observar que los materiales desnitrificados tienen una configuración más regular y que las interacciones intermoleculares que se establecen están dominadas por los residuos sustituidos.^[38]

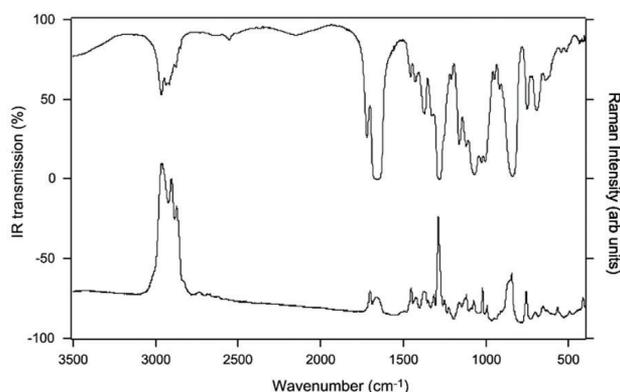


Figura 4. Comparación de los espectros IR y Raman de la nitrocelulosa con un contenido de nitrógeno del 13,4 %.^[47]

Entre las técnicas espectrométricas más utilizadas para el análisis de explosivos, cabe destacar la Espectrometría de Masas (MS) y la Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS). La Espectrometría de Masas de Iones Secundarios con analizador de Tiempo de Vuelo (TOF-SIMS) se ha aplicado a la diferenciación entre pólvoras sin humo y pólvoras negras^[39] mediante el estudio e identificación de los principales aditivos de las mismas. La IMS presenta una gran aplicación en los dispositivos de seguridad utilizados en aeropuertos y otros edificios públicos, por ello, la IMS se ha utilizado en estudios de identificación de nitrocelulosa en explosivos^[40] incluso a niveles traza.^[41] Los espectros IMS correspondientes a la nitrocelulosa disuelta en isopropanol presentan, además de los picos de los iones nitrito y nitrato, un pico característico, que aparece tanto en patrones de nitrocelulosa como en distintos tipos de pólvoras.

Técnicas de análisis térmico

Con respecto a la aplicación de técnicas de análisis térmico en los estudios de caracterización y determinación de la nitrocelulosa, cabe mencionar, por su importancia, el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Ambas técnicas se han utilizado para el estudio de la degradación de la nitrocelulosa, permitiendo paralelamente el conocimiento de las posibilidades de almacenamiento de la misma.

Se ha utilizado el DTA y la DSC para evaluar la descomposición térmica de una nitrocelulosa de bajo contenido en nitrógeno (11,71%). A través del cálculo de la energía de activación para la descomposición de la misma se ha podido profundizar en la forma de manipular y almacenar la nitrocelulosa.^[42]

Se ha aplicado, de manera simultánea, la termogravimetría, el DTA y la DSC al estudio de estabilidad térmica de muestras de nitrocelulosa con distintos contenidos de nitrógeno (12,5, 12,9, 13,5 y 13,9 %),^[43,44] observando que la temperatura de descomposición de la nitrocelulosa disminuye al aumentar el porcentaje en nitrógeno de la misma y al disminuir la velocidad de calentamiento de la macromolécula.

Además del conjunto de técnicas anteriormente comentadas, es necesario decir que pueden realizarse, y de hecho aparecen descritos en la bibliografía, algunos acoplamiento entre las distintas técnicas analíticas utilizadas para la caracterización y determinación de nitrocelulosa. Un ejemplo claro

de técnicas acopladas utilizadas en el estudio de la nitrocelulosa es el acoplamiento entre la GPC y la espectroscopia FTIR, dando lugar a la hibridación GPC-FTIR, que se aplicó con la finalidad de determinar el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa gracias al conocimiento de la distribución de la masa molar de la misma.^[45]

Conclusiones

La nitrocelulosa es un compuesto que se caracteriza por tener una gran cantidad de aplicaciones, destacando entre ellas, su utilización en el sector armamentístico-militar, ya que es un componente importante tanto en propulsores (pólvoras sin humo de base nitrocelulósica), como en explosivos (por ejemplo las dinamitas). No obstante, esta aplicación depende de algunas propiedades físico-químicas de la nitrocelulosa, principalmente de su proceso de fabricación y de su contenido en nitrógeno.

Desde la primera síntesis de la nitrocelulosa hasta la fecha, se ha estudiado esta macromolécula utilizando diferentes técnicas analíticas como son las técnicas cromatográficas, espectrométricas y calorimétricas. También se han utilizado técnicas instrumentales híbridas que al combinar la información de las técnicas acopladas ofrecen un mayor potencial para caracterizar y determinar la nitrocelulosa. Pese al avance en el conocimiento de la nitrocelulosa, al que estas técnicas han contribuido, lo cierto es que se trata de una molécula de gran complejidad química y estructural que es difícilmente determinable, especialmente tras ser explosionada. Por ello, hoy en día, sigue siendo un reto su caracterización y determinación sobre todo en los escasos restos de explosivo que se encuentran después de una explosión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales (IUICP) los proyectos de investigación IUICP/PI2007/005 y IUICP/PI2007/002 y al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICCIN) por el proyecto CTQ2008-00633-E. María López López agradece también a este Ministerio el contrato asociado al proyecto CTQ2008-00633-E y Rubén Rasines Ladero agradece a la Universidad de Alcalá su beca.

Los autores también agradecen la información y colaboración del Servicio de Criminalística de la Guardia Civil y de la Policía Científica del Cuerpo Nacional de Policía.

Bibliografía

- [1] Henri Braconnot. En Cyberlipid. Consultada en Julio de 2009 en Cyberlipid Online: <http://www.cyberlipid.org/chevreul/braconnot.htm>.
- [2] T. Urbanski en *Chemistry and Technology of Explosives, Capítulo 1, Vol. 2*, Pergamon Press, Nueva York, **1965**, pp. 216–345.
- [3] C. Selwitz en *Cellulose Nitrate in Conservation, Capítulos 2–3*, (Ed.: The Getty Conservation Institute), USA, **1998**, pp. 9-25.
- [4] D. Grasso, J. C. Carrington, P. Chheda, B. Kim, *Water Res.* **1995**, *29*, 49–59.
- [5] Nitrocellulose (2009). En *Encyclopedia Britannica*. Consultada en Julio de 2009 en Encyclopedia Britannica On-

- line: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/416152/nitrocellulose>.
- [6] C. W. Saunders, L. T. Taylor, *J. Energ. Mater.* **1990**, *8*, 149–203.
- [7] The Nobel Prizes (2009). En *Encyclopedia Britannica*. Consultada en Julio de 2009 en Encyclopedia Britannica Online: <http://britannica.com/nobelprize/article-9056007>.
- [8] Paul Vieille (2009). En *Encyclopedia Britannica*. Consultado en Julio de 2009 en Encyclopedia Britannica Online: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/628037/Paul-Vieille>.
- [9] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 2ª ed., Vol. 3 (Eds.: H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz), Wiley-Interscience, **1985**, p.139.
- [10] Kirk-Othmer en *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., Vol. 3, John Wiley & Sons, Nueva York, **1979**, p. 129.
- [11] H. M. Spurlin en *Cellulose and Cellulose Derivatives (High Polymers)*, 2ª ed., Vol. V, Parte II (Eds.: E. Ott, H. Spurlin y M. Grafflin), Nueva York-Londres, **1954**, pp. 675–729.
- [12] T. Y. Toshpulatov, D. T. Usmanova, Sh. M. Mirkamilov, *O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasining Ma'ruzalari*, **2007**, 39–41.
- [13] T. Urbanski en *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 3, Parte III, Pergamon Press, Nueva York, **1967**, p. 528.
- [14] Kirk-Othmer en *Encyclopedia of chemical Technology*, 3ª ed., Vol. 9, John Wiley & Sons, Nueva York, **1979**, p. 577.
- [15] C. Christodoulatos, T. L. Su, *Water Environ. Res.* **2001**, *73*, 185–191.
- [16] E. V. Turngren, Y. P. Carignan, *JANNAF Propulsion Meeting*, CPIA, Pub #370, vol.2, **1983**, p.175.
- [17] M. E. Johl en *Química e Investigación Criminal: una Perspectiva de la Ciencia Forense*, Capítulo 10, Reverté, Barcelona, **2008**, pp. 301–303.
- [18] A. R. W. Jackson, J. M. Jackson en *Forensic Science*, 2ª ed., Capítulo 11, Pearson-Prentice Hall, Harlow, **2008**, pp. 326–342.
- [19] S. Bell en *Forensic Chemistry*, Pearson-Prentice Hall, Nueva Jersey, **2006**, pp. 422–430.
- [20] *Sistema de identificación y trazabilidad de explosivos con fines civiles*, Diario Oficial de la Unión Europea, 5 de abril de **2008**, L 94, pp. 8–12.
- [21] J. I. Chang, C. H. Chen, G. S. Y. Liu, *Resour. Conser. Recycl.* **2000**, *30*, 333–351.
- [22] G. El-Diwani, N. N. El-Ibiari, S. I. Hawash, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 830–834.
- [23] J. B. F. Lloyd, *J. Energ. Mater.* **1986**, *4*, 239–271.
- [24] B. Hassett, *Internationale Jahrestagung-Fraunhofer-Institut fuer Treib-und Explosivstoffe*, **1986**, *17*, 1/1–1/14.
- [25] F. Volk, G. Wunsch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2004**, *10*, 181–186.
- [26] M. A. Bohn, M. Doerich, H. Pontius, *International Annual Conference of ICT*, **2008**, *39*, 70/1-70/22.
- [27] H. Pontius, M. Doerich, M. A. Bohn, *International Annual Conference of ICT*, **2008**, *39*, 69/1-69/15.
- [28] D. K. MacMillan, C. R. Majerus, R. D. Laubscher, J. P. Shannon, *Talanta*, **2008**, *74*, 1026–1031.
- [29] T. K. Wu, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 74–79.
- [30] D. T. Clark, P. J. Stephenson, F. Heatley, *Polymer* **1981**, *22*, 1112–1118.
- [31] N. M. Azancheev, E. N. Sergeev, V. F. Sonin, V. I. Kovalenko, E. M. Belova, G. N. Marchenko, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **1987**, *29*, 1001–1006
- [32] H. R. Leider, A. J. Pane, *Proceeding of the ADPA Symposium on Compatibility of Plastics and other Materials with Explosives, Propellants, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients*, **1986**.
- [33] J. J. Jutier, Y. Harrison, S. Premont, R. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1359–1375.
- [34] G. Norwitz, D. E. Chasan, *Talanta* **1973**, *20*, 73–79.
- [35] D. L. Freedman, J. M. Cashwell, B. J. Kim, *Waste Management*, **2002**, *22*, 283–292.
- [36] D. S. Moore, S. D. McGrane, *J. Mol. Struct.* **2003**, *661–662*, 561–566.
- [37] C. W. Gardner, R. Wentworth, P. J. Treado, P. Batavia, G. Gilbert, *Proc. SPIE*, **2008**, *6962*, 69620T.
- [38] D. T. Clark, P. J. Stephenson, *Polymer* **1982**, *23*, 1295–1299.
- [39] C. M. Mahoney, G. Guillen, A. J. Fahey, *Forensic Sci. Int.* **2006**, *158*, 39–51.
- [40] C. J. Miller, R. G. Ewing, *IJIMS*, **2001**, *2*, 140–143. Disponible on-line en: <http://ijims.ansci.de/>
- [41] C. Miller, *Abstract of the 62nd Northwest Regional Meeting of the American Chemical Society*, **2007**, NW-009.
- [42] C. -P. Lin, Y. -M. Chang, J. P. Gupta, C. -M. Shu, *Proceedings of the 36th NATAS Annual Conference on Thermal Analysis Applications*, **2008**, *36*, 48/1-48/14.
- [43] S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, M. Rahimi-Nasrabad, S. S. Hajimirsadeghi, H. Momenian, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1141–1144.
- [44] C. P. Lin, C. M. Shu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *95*, 547–552.
- [45] C. W. Saunders, L. T. Taylor, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 900–905.



Diseño estructural de compuestos de coordinación poliméricos mediante la formación de ligandos *in situ* por vía hidrotermal

Antonio Rodríguez-Diéguez

Resumen: El campo de los materiales moleculares ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas. Ello unido a la necesidad de obtener nuevos sistemas con interesantes propiedades ha hecho que la síntesis hidrotermal sea una herramienta básica en la construcción planificada de arquitecturas supramoleculares. En este artículo, se describe el diseño y propiedades de algunos compuestos de coordinación sintetizados prestando especial interés a la obtención de polímeros multidimensionales con el objetivo de estudiar las interacciones magnéticas que se dan entre los centros metálicos a través de los ligandos puente sintetizados *in situ* en el seno de reacciones hidrotermales.

Palabras clave: Compuestos de coordinación, tetrazolatos, carboxilatos, magnetismo, luminiscencia.

Abstract: The field of molecular materials has experienced a tremendous development during the last two decades. Coupled with the need to obtain new systems with interesting properties has made of hydrothermal synthesis a basic tool in the planned construction of supramolecular architectures. This article is devoted to the design and properties of some multi-dimensional coordination compounds, placing a special emphasis on the study of the magnetic interactions between the metal centers through the bridging ligands synthesized within hydrothermal reactions.

Keywords: Coordination compounds, tetrazolates, carboxylates, magnetism, luminescence.

Introducción

La ingeniería cristalina (construcción planificada de arquitecturas supramoleculares) de nuevos materiales moleculares polimetálicos con dimensionalidad variable, basados en compuestos de coordinación, continúa siendo una de las áreas de investigación más importantes y más activas, tanto en Química Inorgánica como en la Química de Materiales. Ello no sólo es debido a las sorprendentes e intrigantes estructuras de dichos materiales sino, y sobre todo, a las interesantes propiedades físicas que pueden presentar. Como las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de la misma nos permitirá manipular y modular sus propiedades. Siguiendo esta estrategia, se han logrado diseñar de forma deliberada materiales moleculares con un amplio espectro de interesantes y útiles propiedades (magnéticas, electrónicas, ópticas, microporosidad, incluyendo cambio iónico y catálisis heterogénea, etc), o asociación de propiedades (magnetoópticas, fotomagnéticas, magnetoc conductoras, magnéticas y nanoporosidad, etc).^[1]

El campo de los materiales moleculares con propiedades magnéticas ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas.^[2] Uno de los motores de la investigación en este campo ha sido la búsqueda de "*imanes moleculares*". Mediante el control de la interacción de canje magnético entre los iones paramagnéticos y de la estructura molecular del material final, se han logrado preparar con éxito una gran variedad de imanes moleculares con propiedades

típicas de los imanes clásicos basados en átomos, tales como coercitividad, temperatura crítica, magnetización remanente, etc. La mayoría de ellos consisten en sistemas extendidos de iones paramagnéticos unidos por ligandos puente que permiten la interacción de canje, generando *ferrí-*, *ferroimanes* o *débil ferromagnetismo* ("*spin-canting*"). A pesar del gran volumen de resultados en este campo, resulta de gran interés la búsqueda de *nuevos ligandos que puedan utilizarse como bloques precursores* en la construcción de imanes moleculares con nuevas características estructurales e interesantes propiedades.

Con el nombre "síntesis hidrotermal" se agrupan una serie de técnicas en la que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado, generalmente, por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de síntesis hidrotermal, sin embargo, cada vez se usan con mayor frecuencia otros disolventes (metanol, DMF, etc).^[3] El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Se ha estimado que el agua calentada a gran temperatura experimenta una disociación mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria. Por lo que el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto, de ataques ácido-base mucho más agresivos. Se puede potenciar la capacidad de disolución del agua añadiendo mineralizadores (básicos o ácidos), oxidantes, reductores, etc. Además, en estas condiciones el agua suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar variaciones en los estados de oxidación de los elementos. Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado punto crítico del disolvente (374,1 °C, 218,3 atm para el agua), ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (fluido supercrítico) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial.

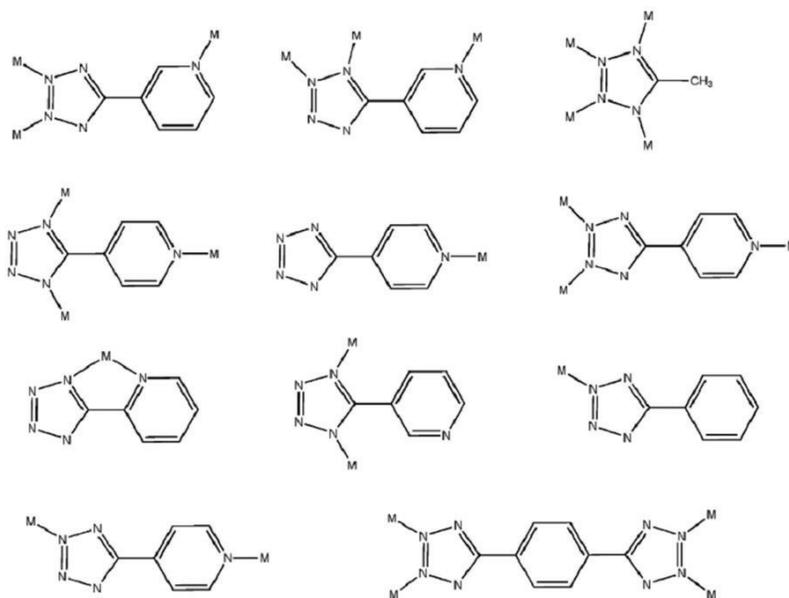
Como se indicó con anterioridad, existe un gran interés en la búsqueda de nuevos ligandos puente que puedan producir nuevos materiales magnéticos con interesantes estructuras y propiedades. Nosotros nos hemos basado en la síntesis



A. Rodríguez-Diéguez

Departamento de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Av. Severo Ochoa s/n, 18071, Granada
C-e: antonio5@ugr.es

Recibido: 11/05/2009. Aceptado: 05/08/2009.

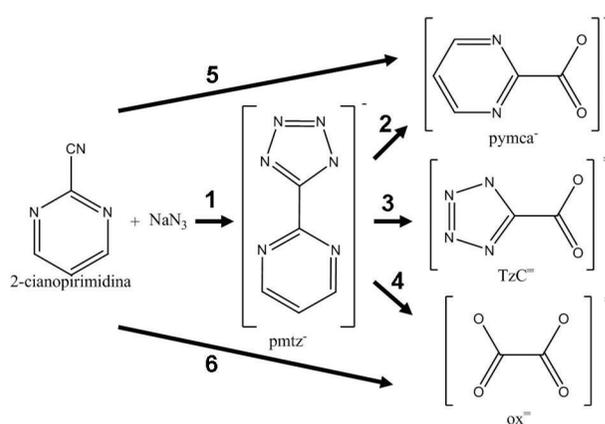


Esquema 1. Diferentes modos de coordinación en ligandos tetrazolatos.

hidrotermal para formar *in situ* distintos ligandos con los que hemos sintetizado complejos poliméricos.

En este sentido, hay que señalar que los tetrazoles sustituidos habían resultado ser muy efectivos y versátiles como ligandos puente en la formación de polímeros de coordinación multidimensionales diamagnéticos con interesantes propiedades ópticas,^[4] en los que dichos ligandos presentaban una amplia variedad de modos de coordinación (Esquema 1). Este tipo de ligandos, en principio, serían buenos candidatos para intentar obtener, con iones paramagnéticos, materiales poliméricos multidimensionales con nuevas topologías e interesantes propiedades magnéticas. Con este objetivo, se decidió sintetizar por primera vez el ligando 5-(pirimidil)-tetrazolato. Por otra parte, la síntesis hidrotermal no es tan sólo una potente herramienta para la formación de compuestos de coordinación poliméricos, sino que además, es una potente herramienta para la formación de nuevos ligandos formados *in situ* en el seno de reacción. Así, a partir de la 2-cianopirimidina hemos logrado obtener varios ligandos muy versátiles y con cada uno de ellos una gran cantidad de compuestos de coordinación, fundamentalmente poliméricos. En el esquema 2 se muestra todos los pasos que se han llevado a cabo en síntesis hidrotermales. Tanto el paso 2 como el paso 4, fueron optimizados en el paso 5 y paso 6, partiendo de la 2-cianopirimidina, ya que así el rendimiento en la formación de compuestos poliméricos era mayor al igual que la homogeneidad en las muestras.

En primer lugar, se sintetizó la 2-cianopirimidina siguiendo un procedimiento descrito en bibliografía.^[5] Posteriormente se llevó a cabo la síntesis del ligando pmtz^- ($\text{pmtz}^- = 5\text{-(pirimidil)-tetrazol}$) por reacción mediante síntesis hidrotermal de la 2-cianopirimidina con azida sódica, utilizando para ello prácticamente cualquier sal metálica como catalizador (esquema 2, paso 1). A pesar de que se formaron compuestos de coordinación con el pmtz^- siguiendo el paso 1, se decidió sintetizar de forma convencional el ligando tetrazolato para, posteriormente, llevar a cabo la síntesis hidrotermal directamente con la sal metálica, ya que así se aumentaba el rendimiento en la reacción. La sal sódica del ligando se sinte-



Esquema 2. Distintos pasos en la elaboración de ligandos *in situ* en síntesis hidrotermal.

tizó mediante reacción de la 2-cianopirimidina con NaN_3 en MeOH a temperatura ambiente.

Sal sódica del ligando pmtz^- (1) (esquema 2, paso 1)

El ligando pmtz^- presenta una gran variedad potencial de modos de coordinación, ya que no sólo puede actuar como ligando quelato (N_1, N_7), tal y como hace la 2,2'-bipiridina, sino que puede comportarse como ligando puente presentando varios modos de coordinación: bisquelato puente $\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7: \kappa^2\text{N}_4, \text{N}_{11}$, similar a la bispirimidina, quelato puente $\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7: \kappa\text{N}_3$, $\kappa\text{N}_2: \kappa\text{N}_3$ puente similar al pirazol, etc. Por lo tanto, en principio es un ligando perfectamente válido para tratar de obtener compuestos poliméricos con interesantes propiedades magnéticas. En la estructura del compuesto 1, el anión pmtz^- actúa como ligando bisbidentado puente entre los iones Na^+ , a través de los átomos de nitrógeno $\text{N}_1, \text{N}_7, \text{N}_4, \text{N}_{11}$, generando cadenas que se propagan en la dirección del eje cristalográfico a , con una distancia $\text{Na} \cdots \text{Na}$ de 6.252 Å (Figura 1). El ión Na^+ se une a dos ligandos pmtz^- y a una molécula de agua generando una geometría piramidal de base cuadrada. En esta descripción, los átomos de nitrógeno de los ligandos pmtz^- ocupan las posiciones ecuatoriales mientras que la molécula de agua ocupa la posición axial.

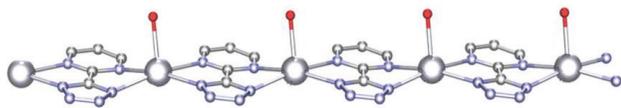


Figura 1. Cadena formada por el ligando pmtz- y el catión Na^+ .

Hay que señalar que se han estudiado durante las últimas décadas las propiedades luminiscentes de muchas moléculas orgánicas, aromáticas, polímeros orgánicos y compuestos de coordinación con ligandos puente aromáticos, con objeto de obtener materiales con potenciales aplicaciones como emisores fluorescentes.^[6] Debido a la aromaticidad del ligando tetrazolato (pmtz⁻) se llevaron a cabo medidas de luminiscencia en sólido a temperatura ambiente de este compuesto polimérico, observando que el espectro de fluorescencia del compuesto **1** muestra, cuando se excita a 317 nm, bandas de emisión intensas a 336 nm y 361 nm y una débil a 420 nm. Estas bandas están de acuerdo con las encontradas en otros ligandos tetrazolatos 5-sustituídos.^[7, 8]

Complejo $[\text{Cd}(\text{pmtz})_2]$ (**2**)

Un vez obtenida la sal sódica del ligando pmtz⁻ se empleó directamente en síntesis hidrotermal con distintas sales metálicas para observar su capacidad de formación de compuestos de coordinación. La reacción hidrotermal entre CdCl_2 y ligando Napmtz en agua produjo cristales incoloros de **2**.^[9] La estructura de este compuesto consiste en capas neutras de tipo (4, 4) formadas por unidades cuadradas (Figura 2). Dentro de estas capas, cada ión Cd^{II} , con número de coordinación ocho y geometría intermedia entre dodecaedro triangular y un antiprisma cuadrado, se une a otros cuatro iones Cd^{II} a través de ligandos bisdientados puente pmtz⁻ que presentan un modo de coordinación $\mu_4\text{-pmtz-}\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7:\kappa^2\text{N}_4, \text{N}_{11}$.

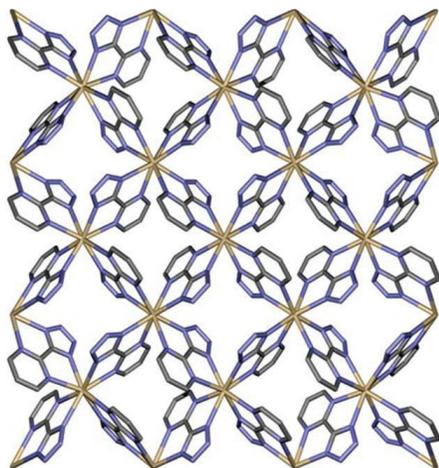


Figura 2. Vista del polímero bidimensional correspondiente al compuesto **2** en el plano *ab*.

Debido a que las propiedades emisoras de una molécula aromática pueden verse modificadas por su coordinación a un ión metálico, se podrían obtener nuevos materiales luminiscentes mediante una elección adecuada del ligando puente y del ión metálico. En este caso, el espectro de fluorescencia del compuesto **2** en estado sólido (Figura 3), cuando se excita a 340 nm, presenta una banda de emisión ancha e intensa a 416 nm. Esta banda se puede asignar a una transición dentro del ligando, pues su posición está de acuerdo con las encontradas

en otros complejos de Zn y Cd con ligandos tetrazolato 5-sustituídos puente, cuyo origen es de tipo ligando→ligando.^[10] La coordinación del ligando al Cd aumenta de una forma muy importante la intensidad de la emisión y la desplaza alrededor de 50 nm a longitudes de onda más altas.

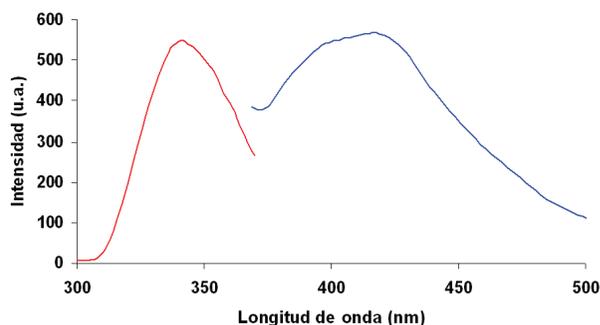


Figura 3. Espectro de luminiscencia en estado sólido del compuesto **2**.

Complejos con metales de la primera serie de transición, $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ (**3**), y $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (**4**)

Se decidió llevar a cabo, por primera vez en este tipo de síntesis hidrotermales, la reacción con metales paramagnéticos con objeto de obtener nuevos materiales magnéticos poliméricos con grupos tetrazolato puente. Así, la reacción hidrotermal entre Napmtz y MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) condujo a los compuestos **3** y **4**.

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ (**3**) y $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (**4**) fueron resueltas por difracción de rayos X en monocristal y rayos X en polvo, respectivamente. La estructura del compuesto de cobalto consiste en capas neutras paralelas construidas a partir de iones $\text{Co}(\text{II})$ y ligandos puente pmtz⁻ en proporción estequiométrica 1:2. En la estructura, cada ión $\text{Co}(\text{II})$ está localizado en un centro de inversión y muestra una geometría octaédrica distorsionada (CoN_6) donde los seis átomos de nitrógeno pertenecen a cuatro ligandos tridentados desprotonados (Figura 4). La esfera de coordinación octaédrica achatada la completan dos átomos de nitrógeno tetraédricos (N_3) pertenecientes a dos unidades

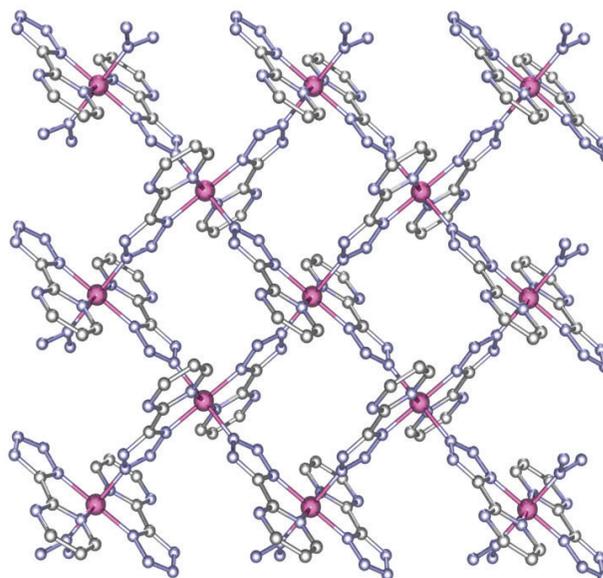


Figura 4. Capa polimérica correspondientes al compuesto **3**.

vecinas $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$. Ésta es la primera vez que se observa este modo de coordinación tridentado $\text{N}_3\text{-pmtz-}\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7\text{:}\kappa\text{N}_{11}$ en complejos con tetrazolatos-5-sustituidos puente.^[11]

Para llevar a cabo la resolución estructural del compuesto 4 se recurrió a métodos no convencionales de difracción de rayos X. en polvo, los cuales indicaron que 3 y 4 eran isoestructurales.

En la Figura 5, se han representado las propiedades magnéticas del complejo $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad por átomo de Co) para dos valores distintos de campo magnético aplicado. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente de $2,58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ es mayor que el calculado para un ión $\text{Co}(\text{II})$ octaédrico de alto espín aislado con $S = 3/2$ y $g = 2$ ($1,875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), lo cual está de acuerdo con la contribución orbital de los iones $\text{Co}(\text{II})$ octaédricos. Conforme se baja la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta alcanzar un valor mínimo ($\chi_M T = 0,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) a una temperatura de 20 K, entonces sufre un incremento muy fuerte hasta alcanzar un máximo alrededor de 15 K ($35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 300 G) antes de volver a disminuir en la región de baja temperatura. La susceptibilidad magnética en el rango 100–300 K obedece la ley de Curie-Weiss con valores de las constantes de Curie y de Weiss de $C = 2,86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\Theta = -36 \text{ K}$, respectivamente.

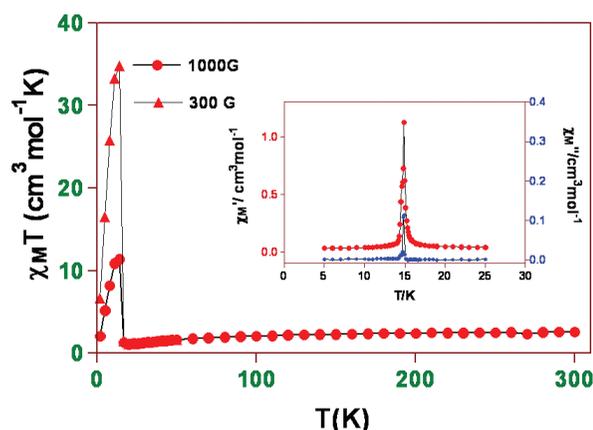


Figura 5. Dependencia de $\chi_M T$ frente a T. En el interior se muestran las señales de susceptibilidad ac en fase (χ_M') y fuera de fase (χ_M'').

El descenso continuo en el valor de $\chi_M T$ desde temperatura ambiente a 20 K puede ser atribuido al efecto combinado del acoplamiento espín-órbita de los iones $\text{Co}(\text{II})$ octaédricos con un término fundamental $4T_{1g}$ y al acoplamiento antiferromagnético entre los centros de $\text{Co}(\text{II})$ a través de los ligandos puente tetrazolato. Por debajo de 20 K, se produce un incremento brusco en el valor de $\chi_M T$ y la susceptibilidad se hace dependiente del campo, sugiriendo la existencia de una transición de fase ferromagnética. Las señales de susceptibilidad ac, en fase (χ_M') y fuera de fase (χ_M''), confirman la existencia de un ordenamiento tridimensional ferromagnético (Figura 5 interna). A 2 K, este compuesto muestra un ciclo de histéresis magnético con un campo coercitivo de 0.4 T y una magnetización remanente de $0,024 \text{ N}\beta$.

Todas estas propiedades magnéticas son características de un ordenamiento antiferromagnético con *spin-canting*.^{[12],[13]} Dos mecanismos pueden conducir al *spin-canting*: la

anisotropía magnética y el canje magnético antisimétrico.^[14] En este caso, el *canting* no se deriva del mecanismo de canje antisimétrico debido a que el grupo espacial de este compuesto es centrosimétrico.^[15] Por lo tanto, el *spin-canting* observado puede ser atribuido a la anisotropía magnética del ión $\text{Co}(\text{II})$ octaédrico y a la alternancia sistemática de la orientación relativa de los cromóforos CoN_6 de los $\text{Co}(\text{II})$ vecinos. Esto es una característica típica de algunos de estos sistemas con *spin-canting*.

Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (4), a medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ disminuye gradualmente hasta alcanzar un valor de $0,020 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Los datos de susceptibilidad magnética en el rango 50–300 K obedecen la ley de Curie-Weiss con una constante de Weiss de $\theta = -51,5 \text{ K}$. Esto junto con que la curva de χ_M en función de la temperatura muestre un máximo a 20 K indica la existencia de una interacción antiferromagnética a través de los ligandos puente pmtz. El hecho de que la χ_M a 2 K sea, aproximadamente, 2/3 del valor del máximo, está de acuerdo con la existencia de un ordenamiento tridimensional antiferromagnético.

Cabe destacar que estos compuestos fueron los primeros ejemplos de polímeros de coordinación sintetizados por vía hidrotermal con ligandos tetrazolatos 5-sustituidos y metales paramagnéticos.

Propiedades estructurales y magnéticas del compuesto bimetalico $[\text{CoNi}(\text{pmtz})_4]$ (5)

Se está estudiando la transformación vía hidrotermal de compuestos mononucleares de fórmula $[\text{M}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ para obtener complejos poliméricos de tipo $[\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{pmtz}$) que no han podido prepararse por reacción directa o en condiciones hidrotermales, gracias a la pérdida del agua coordinada al átomo metálico. Además de tratar de obtener estos compuestos, nos planteamos como reto la preparación mediante esta metodología sintética de compuestos bimetalicos. De esta forma aislamos en primer lugar los dos compuestos monoméricos $[\text{M}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$) y posteriormente los hicimos reaccionar bajo condiciones hidrotermales en agua y con estequiometría 1:1, obteniendo cristales naranjas del compuesto bimetalico 5 (Figura 6).

Este compuesto, al igual que el complejo 3, presenta antiferromagnetismo con *spin-canting*, ya que por debajo de 30 K

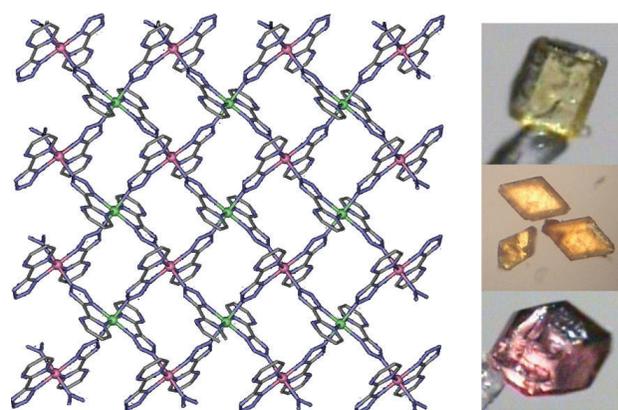


Figura 6. Perspectiva del compuesto 5 isoestructural a 3 y 4 (izquierda). A la derecha, y de arriba a abajo se pueden observar fotos de los cristales pertenecientes a los compuestos 3, 5 y 4, respectivamente.

se puede considerar como un sistema [$S = 1/2(\text{Co}) - S = 1(\text{Ni})$] en el que se da una compensación accidental de los momentos magnéticos de los iones Co(II) y Ni(II) ($g_{\text{Co}} \approx 4-4,3$ and $g_{\text{Ni}} \approx 2,1-2,3$). Esta compensación de espines también se ha observado en una cadena $[\text{CoNi}]$ produciendo antiferromagnetismo 1D.^[16] Por lo que sabemos, esta es la primera vez que se observa un antiferromagnetismo con *spin-canting* conteniendo iones metálicos con diferente valor de spin.^[17]

Compuestos con la 2-carboxipirimidina

Actualmente, los compuestos poliméricos que contienen grupos carboxilato puente entre los iones metálicos son de gran interés no sólo por su gran variedad estructural, sino por sus potenciales aplicaciones en áreas tan interesantes como el magnetismo, óptica no lineal, conductividad eléctrica, química dador-aceptor y nanoporosidad.^[18] En función de las condiciones de reacción hidrotermal, hemos logrado preparar *in situ* compuestos de coordinación que contienen los ligandos 2-carboxipirimidina, 5-carboxitetrazolato y oxalato (esquema 2, pasos 2, 3 y 4). No obstante, para aumentar el rendimiento se utilizaron directamente los ligandos 2-cianopirimidina y 5-carboxitetrazolato en las correspondientes síntesis hidrotermales. La 2-cianopirimidina se hidroliza en el seno de la reacción dando lugar directamente a la 2-carboxipirimidina, mientras que el ligando 5-carboxitetrazolato fue sintetizado a partir de la reacción descrita por Ramsden en 1986.^[19]

Complejo $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3(\text{OH})]$ (6) (esquema 2, paso 5)

La reacción hidrotermal entre $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la 2-cianopirimidina produjo el polímero bidimensional $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3(\text{OH})]$ en el que el ligando cianopirimidina se ha hidrolizado completamente a pymca (2-carboxipirimidina), actuando este último en forma bisquelato puente. La estructura de éste compuesto consiste en capas catiónicas $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3]^+$ y aniones OH^- (Figura 7). El átomo metálico tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada, CoN_3O_3 , en la que sus seis posiciones de coordinación están ocupadas por tres ligandos 2-carboxipirimidina, de forma que cada ligando se une al metal a través de dos nitrógenos de la pirimidina y dos oxígenos del grupo carboxilato.

Cada ión metálico se encuentra unido a otros tres a través de los ligandos bisdentados puente pymca, generando capas de anillos hexagonales (6,3) similares a las de un panel de

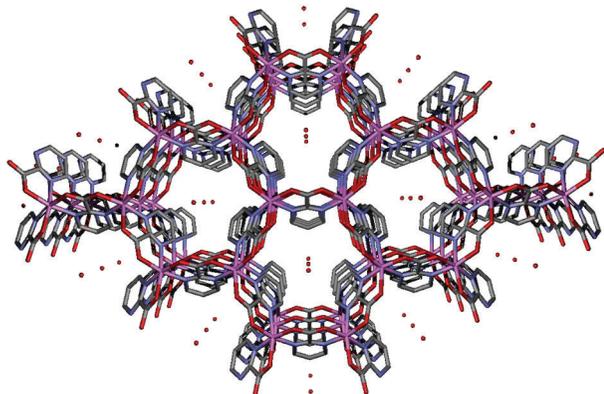


Figura 7. Vista de la red cristalina a lo largo del eje c para el compuesto 6.

miel (Figura 7). Esta estructura es topológicamente análoga a la descrita para sistemas bimetalicos 2D de tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_n^{n-}$, con grupos oxalato puente.^[20] Existe un plano de simetría que pasa por el átomo de carbono del grupo carboxilato y por el átomo de carbono dos del anillo de pirimidina, dividiendo el ligando en dos partes iguales. Por ello, cada dos iones metálicos vecinos tienen configuraciones opuestas (Λ y Δ), generando una capa en lugar de la estructura tridimensional que se formaría cuando los iones metálicos tuvieran la misma configuración absoluta. Este comportamiento es análogo al observado para complejos con ligandos bisdentados oxalato puente.^[21] En los anillos hexagonales, las distancias $\text{Co} \cdots \text{Co}$ medidas en las aristas del hexágono son de 5,514 Å, mientras que, en la diagonal, las distancias $\text{Co} \cdots \text{Co}$ son de 11,026 Å. Debe destacarse que dentro de estos anillos, en un ligando los átomos de oxígeno del grupo carboxilato se acercan a la normal del plano del anillo de seis metales mientras que en los dos ligandos vecinos dichos átomos de oxígeno se alejan de la normal. Las capas catiónicas $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3]^+$ se neutralizan con aniones OH^- que se colocan en la vertical al baricentro del anillo hexagonal de seis metales. En el caso de 6, cada OH^- se sitúa entre las capas y es equidistante de los átomos C_4 de los anillos de pirimidina que se dirigen hacia dentro del anillo hexagonal en una capa, con una distancia $\text{O}_2 \cdots \text{C}_4$ de 3,049 Å. También, es equidistante de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de una capa vecina que se dirige hacia dentro del anillo hexagonal, con una distancia $\text{O}_2 \cdots \text{O}_1$ de 4,273 Å.

Las propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3(\text{OH})]$ (6) en la forma $\chi_{\text{M}}T$ vs T (χ_{M} es la susceptibilidad magnética por átomo de Co(II)) se recogen para dos valores de campo magnético aplicado en la Figura 8.

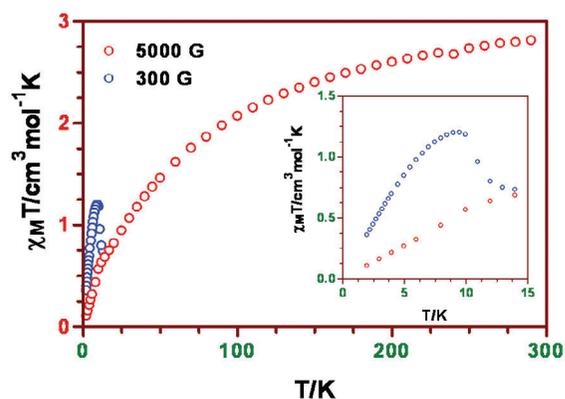


Figura 8. Dependencia del valor $\chi_{\text{M}}T$ vs T para el compuesto 6.

Al disminuir la temperatura, $\chi_{\text{M}}T$ disminuye gradualmente hasta alcanzar un valor de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, como consecuencia de la presencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Co(II) a través del ligando pymca. La naturaleza antiferromagnética se confirma por el máximo incipiente que se observa alrededor de 10 K en la curva de χ_{M} vs T . En un campo de 300 G, se observa un aumento brusco del producto $\chi_{\text{M}}T$ alrededor de 10 K y, por debajo de esta temperatura, la susceptibilidad se vuelve dependiente del campo indicando la existencia de una transición de fase ferromagnética. Cuando la muestra se enfría en un campo de 300 G, la magnetización (FCM, *field cooled magnetization*) muestra un aumento muy brusco alrededor de 10 K, lo cual es caracterís-

tico de un ordenamiento ferromagnético. Sin embargo, sólo las medidas de susceptibilidad ac en fase, χ'_{ac} , muestran una señal a 10 K. A 2 K, el compuesto presenta histéresis con un valor de M_R de $94 \text{ cm}^3\text{Gmol}^{-1}$ y un campo coercitivo de 580 G, valores típicos de un imán blando. Todas estas propiedades magnéticas, a excepción de la susceptibilidad ac, están de acuerdo con antiferromagnetismo con *spin-canting*, que da lugar a un ordenamiento ferromagnético por debajo de 10 K como consecuencia de que los espines no están compensados. El hecho de que no aparezca la señal fuera de fase en la susceptibilidad ac puede deberse, como en otros casos,^[22] a que el valor del momento magnético resultante es tan pequeño que, la pérdida de energía relacionada con la señal fuera de fase, es prácticamente insignificante. El origen del *spin-canting* es consecuencia de la combinación de la anisotropía local del Co^{II} octaédrico de alto espín y de la interacción antisimétrica entre los iones Co^{II} vecinos que tiende a orientar los espines vecinos perpendiculares unos a otros. Esta interacción desaparece cuando la entidad molecular es centrosimétrica o cuando la simetría molecular es C_{nv} ($n \geq 2$) o más alta, en la que el eje de orden n une los centros que interaccionan.^[23] Dado que el grupo espacial de este compuesto es no centrosimétrico y el eje de orden tres es perpendicular al plano de los metales, debe existir interacción antisimétrica. A un campo de 5000 G, la interacción entre capas se destruye, no se puede producir el ordenamiento tridimensional, y el aumento brusco de $\chi_M T$ a 10 K desaparece.^[24]

Compuesto $[\text{Co}_6(\mu\text{-pymca})_6(\text{tmda})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)

En vista de la estructura bidimensional en panal de abeja del compuesto **6**, se decidió intentar la formación de compuestos hexanucleares en forma de rueda, empleando la estrategia de utilizar ligandos bloqueantes en la estequiometría adecuada para evitar la propagación de la estructura. Las estructuras tipo rueda que contienen metales paramagnéticos son de interés, no sólo por sus fascinantes estructuras, sino por sus propiedades mesoscópicas con aplicaciones en el almacenamiento de información, computación cuántica y refrigerantes magnéticos a baja temperatura.^[25] Además, por lo que sabemos, no hay ejemplos en bibliografía de estudios magnéticos realizados sobre compuestos hexanucleares Co_6 o Ni_6 tipo rueda.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante métodos convencionales y no hidrotermales. Así, la reacción entre la 2-carboxipirimidina con perclorato de cobalto y la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina como agente bloqueante dio lugar a cristales del compuesto $[\text{Co}_6(\mu\text{-pymca})_6(\text{tmda})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7). Los resultados de difracción de RX en monocristal indican que el compuesto consiste en una unidad

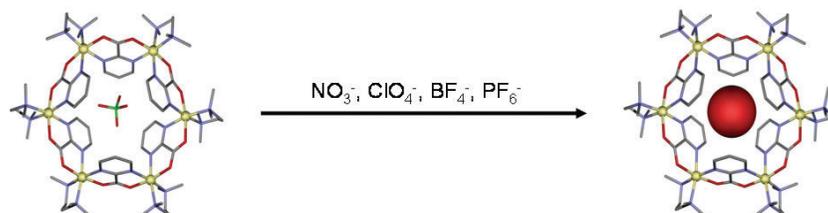


Figura 9. Esquema general de reconocimiento de aniones por parte de las cápsulas. Estructura cristalina del compuesto **7** (izquierda).

hexanuclear catiónica, que compensa su carga con la presencia de 6 aniones perclorato, y 4 moléculas de agua (Figura 9, izquierda). En el interior de la rueda se aloja uno de los aniones percloratos corroborando que estos compuestos se pueden comportar como *cápsulas* albergando especies aniónicas dentro de ellas. Hay que señalar que existen fuertes interacciones entre el anión perclorato y la densidad electrónica π de los anillos de los ligandos, las cuales estabilizan la formación del compuesto hexanuclear, explicando así el porqué no se han obtenido compuestos tipo rueda con aniones que no son capaces de formar fuertes interacciones anión $\cdots\pi$.^[26]

En vista de los resultados obtenidos, actualmente estamos llevando a cabo síntesis de compuestos hexanucleares tipo rueda similares utilizando para ello distintas sales metálicas (níquel, hierro, etc) y distintos ligandos bloqueantes (etilen-diamina, 2,2-bipiridilo, etc), con el objetivo de estudiar la estabilidad de dichas ruedas y fundamentalmente su capacidad selectiva e intercambiadora frente a distintos aniones (nitratos, tetrafluoroboratos, etc) (Figura 9).

Complejos con ligandos oxalato: $[\text{Zn}_2(\text{ox})(\text{pmtz})_2]$ (8) (esquema 2, pasos 4 y 6)

Cuando las condiciones de las reacciones hidrotermales son drásticas y los tiempos prolongados, normalmente el ligando 2-cianopirimidina o pmtz^- se oxidan a oxalato, siendo el rendimiento en la primera de ellas mucho mayor que en la segunda.

La reacción hidrotermal entre ZnCl_2 y la sal sódica del ligando pmtz^- a 180°C durante doce horas, produjo el complejo $[\text{Zn}_2(\text{ox})(\text{pmtz})_2]$ (8).

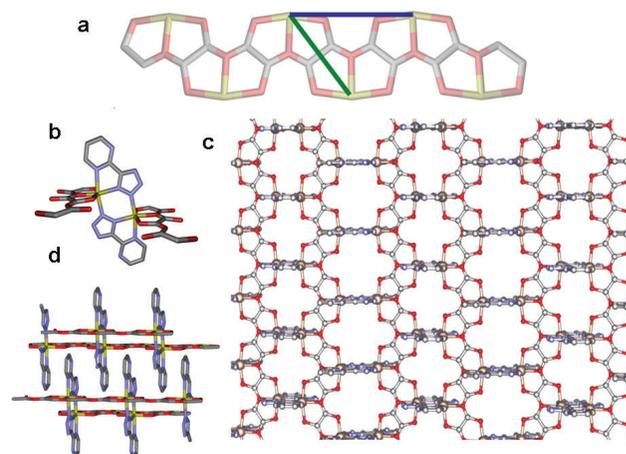


Figura 10. a) Cadena infinita de polioxalato-Zn(II). b) Unión de cadenas de polioxalatos a través del ligando pmtz^- . c) Capa bidimensional correspondiente al compuesto **8** en el plano ac . d) Interacciones π - π existentes entre los anillos aromáticos del ligando pmtz^- .

Durante el transcurso de la reacción se produce la rotura parcial del ligando pmtz^- , generando *in situ* aniones oxalato. La estructura consiste en cadenas infinitas de polioxalato- Zn^{II} (Figura 10a) en la dirección del eje a , unidas por el ligando puente pmtz^- , (Figura 10 b) generando capas en el plano ac (Figura 10 c).

El átomo de zinc tiene una geometría de coordinación octaédrica distorsionada en la que tres posiciones están ocupadas por oxígenos del polímero lineal de oxalato. Las otras tres posiciones están ocupadas por tres nitrógenos pertenecientes al ligando tetrazolato en posición *mer*, con un modo de coordinación $\mu\text{-pmtz-}\kappa^2\text{,N}^1\text{,N}^7\text{:}\kappa\text{N}^8$. Las distancias $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ a través del ligando pmtz^- son 4,282 (5) Å, mientras que las distancias $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ a través del ligando polioxalato son $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de 5,656(5) (línea verde) y 7,030(5) (línea violeta) Å. Unas capas se apilan con otras gracias a las interacciones de *stacking* o interacciones $\pi\text{-}\pi$ existentes entre los anillos aromáticos de seis y cinco miembros pertenecientes al ligando tetrazolato (Figura 10 d). Hay que señalar que, por lo que nosotros conocemos, el ligando polioxalato es la primera vez que se observa en compuestos de coordinación.^[27]

Compuestos con el 2-carboxitetrazolato: $[\text{La}(\text{pmtz})(\text{TzC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (9) y $[\text{Mn}_2(\text{TzC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (10) (esquema 2, paso 3)

En muchas reacciones, utilizando condiciones drásticas y empleando sales metálicas de la primera serie de transición e incluso sales lantánidas, se ha conseguido dar el paso 2 del esquema 2 (paso del ligando pmtz^- a pymca). Sin embargo, sólo al utilizar sales de lantano se produce el paso 3 del esquema 2, es decir, el paso del pmtz^- a TzC^{2-} ($\text{TzC} =$ tetrazolato-5-carboxilato). De esta forma, al hacer reaccionar pmtz^- con nitrato de lantano se obtiene un MOF (Metal Organic Framework) que posee canales que se propagan en la dirección del eje a cristalográfico y que contienen dos moléculas de agua de cristalización. En esta estructura (Figura 11) cada ión La muestra una geometría LaN_4O_5 en la que cuatro nitrógenos pertenecen a dos ligandos bisbidentados desprotonados pmtz^- , dos oxígenos pertenecen al grupo carboxilato del ligando TzC y los tres oxígenos restantes son moléculas de agua. Hay que resaltar, por su interés, que este compuesto presenta fosforescencia en estado sólido.

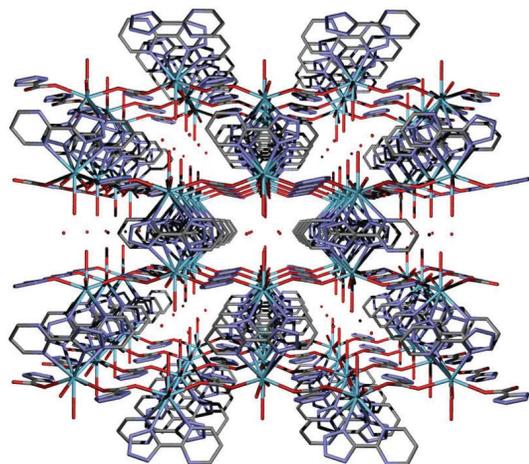


Figura 11. Vista en perspectiva en la dirección del eje a cristalográfico de la estructura tridimensional tipo diamante compuesto 9.

Este nuevo ligando (TzC^{2-}) se sintetizó por vía convencional,^[19] con la intención de usarlo directamente en reacciones hidrotermales para aumentar el rendimiento de las mismas. En principio este ligando puede hacer de puente entre iones metálicos a través de una amplia variedad de modos de coordinación para generar sistemas polinucleares. La reacción entre $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y el ligando TzC^{2-} en agua dio lugar a unos cristales incoloros, que consisten en moléculas dinucleares centrosimétricas $[\text{M}_2(\text{TzC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Figura 12).

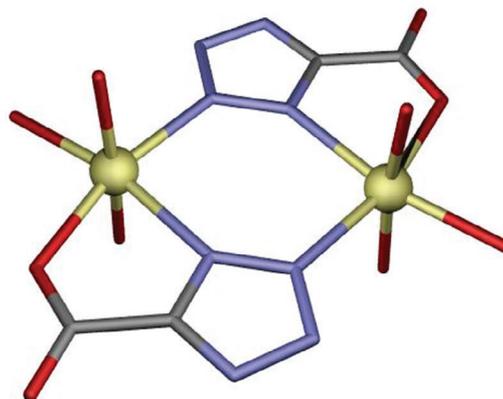


Figura 12. Unidades dinucleares de $[\text{Mn}_2(\text{TzC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (10).

Dentro de la unidad dinuclear cada ión metálico muestra un entorno de coordinación distorsionado MnN_2O_4 formado por la coordinación en el mismo plano del átomo de oxígeno perteneciente al grupo carboxilato, los nitrógenos vecinos del grupo tetrazolato y una molécula de agua, generando un anillo hexagonal $\text{Mn}(\text{N}_2)_2\text{Mn}$. Las restantes posiciones están ocupadas por moléculas de agua. La distancia $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ es de 4,475 Å. Actualmente se están llevando a cabo medidas de magnetismo y se están realizando cálculos DFT sobre este compuesto.

Conclusiones

En este trabajo se presentan una gran variedad de compuestos de coordinación sintetizados fundamentalmente por métodos hidrotermales. A pesar de que la síntesis hidrotermal normalmente es tachada de poco reproducible y bastante fortuita, es posible llevar a cabo trabajos de diseño estructural de forma coherente y programada. Normalmente hay que controlar muy bien todos los factores que entran en juego, fundamentalmente estequiometría, temperatura y tiempo. Una vez controlados éstos, es tan reproducible como los métodos de síntesis convencionales, en los cuales, bastante a menudo, los primeros resultados también suelen ser también casuales. Tal y como muchas veces nos han dicho: "*Quién más sabe de Química es la propia Química*". La síntesis hidrotermal puede ser una herramienta muy útil ya que, tal y como se muestra en este trabajo, podemos sintetizar compuestos de coordinación con ligandos generados *in situ* que, o bien no están sintetizados, o bien reaccionan de forma distinta por el modo en que han sido preparados. A partir de la 2-cianopirimidina hemos sintetizado una gran cantidad de compuestos de coordinación multidimensionales que presentan interesantes propiedades físicas. Generalmente los hemos sintetizado por vía hidrotermal, aunque en ocasiones hemos sintetizado el ligando gene-

rado *in situ* por vía convencional y posteriormente hemos llevado a cabo la reacción hidrotermal con éste para obtener mejores rendimientos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTQ2005/0935 y CTQ2008-02269/BQU del Ministerio de Ciencia e Innovación. Y en especial, me gustaría agradecer al Dr. Enrique Colacio Rodríguez todo el apoyo recibido desde que inicié mi vida científica.

Bibliografía

- [1] a) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484. b) P. J. Hagerman, D. Hagerman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2639–2684. c) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3052–3054. d) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658. e) S. R. Batten, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2001**, *5*, 107–114. c) Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804. f) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [2] a) O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH Publishers, Inc., New York (USA), **1993**. b) O. Kahn, "Magnetism: A Supramolecular Function", Eds. NATO ASI Series C484, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. c) E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi, J. S. Miller, "Molecular Magnetism: From the Molecular Assemblies to the Devices", Eds. NATO ASI Series E321, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. d) K. R. Dunbar, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 251–252. e) J. S. Miller, A. J. Epstein, "Molecule-Based Magnets", (Eds.), MRS Bulletin, 25, Noviembre, **2000**. f) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391. g) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 1023–1047. h) S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103–130.
- [3] a) R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, *65*, 30–35. b) E. Morán Miguélez, M. A. Alario y Franco, *An. Quím.* **2002**, vol. 98, número 2, 5.
- [4] a) F. A. Mautner, C. Gspan, K. Gatterer, M. A. S. Goher, M. A. M. Abu-Youssef, E. Bucher, W. Sitte, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1217–1224; b) J. Tao, Z. J. Ma, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6133–6135; c) X. J. Mo, E. Q. Gao, Z. He, W. J. Li, C. H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 353–355; d) H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y. M. Song, Y. J. Liu, R. G. Xiong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1367–1370.
- [5] F. H. Case y E. Kofit, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 905–6.
- [6] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644.
- [7] J. Tao, Z. J. Ma, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6133–6135.
- [8] C. Jiang, Z. P. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. M. Li, Z. Y. Wang, Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3662–3667.
- [9] A. Rodríguez-Diéguez, A. Salinas-Castillo, S. Galli, N. Masciocchi, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2007**, 1821–1828.
- [10] X. S. Wang, Y. Z. Tang, X. F. Huang, Z. R. Qu, C. M. Che, P. W. H. Chang, R. G. Xiong, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5278–5285.
- [11] A. Rodríguez, R. Kivekäs and E. Colacio, *Chem. Commun.* **2005**, 5228–5230.
- [12] a) M. A. Martínez-Lorente, V. Petrolueas, R. Poinso, J. P. Tuchages, J. M. Savariault, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3587–3589. b) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropiero, M. Julve, F. Lloret, *Chem. Commun.* **2004**, 1160–1161. c) Ben Salah, S. Vilminot, A. Giles, F. Bouree-Vignerón, M. Richard-Plouet, M. Tahar, M. Kurmoo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2612–2621.
- [13] S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1360–1363R.
- [14] a) R. C. Carlin, "Magnetochemistry", Springer, Verlag, Berlín, **1986**. b) A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. Mautner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3440–3446.
- [15] a) I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Solids* **1958**, *4*, 241. b) T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91.
- [16] E. Coronado, F. Sapiña, M. Drillon and L. J. de Jongh, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 6001–2.
- [17] A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Palacios, A. Sironi, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2008**, 2887–2893.
- [18] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375. b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3–14. c) M. Kurmoo, H. Kumagai, S. M. Hughes, C. J. Kepert, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6709–6722. d) P. Day, E. Coronado, "Magnetism: Molecules to materials V". Editores J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-Verlag, **2005**, 105. e) M. Riou-Cavellec, C. Lesaint, M. Nogués, J. M. Grenèche, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5669–5674.
- [19] R. E. Ford, P. Knowles, E. Lunt, S. M. Marshall, A. J. Penrose, C. A. Ramsden, A. J. H. Summers, J. L. Walker, D. E. Wright, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 538–49.
- [20] M. Pilkington, S. Decurtins, "Perspectives in Supramolecular Chemistry", **2003**, *7*, 275–323.
- [21] M. Pilkington, S. Decurtins, "Magnetism: Molecules to materials II", Editores J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-Verlag, **2001**, 339.
- [22] T. Yun-Qi, C. Chen-Xin, R. Xiao-Ming, D. Chun-Ying, X. Yan, G. Song, Y. Xiao-Zeng, *Chem. Eur. J.* **2003**, 5673.
- [23] O. Kahn, "Molecular Magnetism". VCH Publishers, New York, **1993**.
- [24] A. Rodríguez-Diéguez, J. Cano, R. Kivekäs, A. Debdoubi, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2503–2510.
- [25] a) M. N. Luenberger, M. N. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789. b) F. Meier, D. Loss, *Physica B*, **2003**, *329*, 1140–1141. c) M. Affronte, A. Ghirri, S. Caretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3468–3470.
- [26] E. Colacio, H. Aouryaghal, A. J. Mota, J. Cano, R. Sillanpää, A. Rodríguez-Diéguez, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 2054–2064.
- [27] A. Rodríguez-Diéguez, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2006**, 4140–4142.

Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables

Josefa Isasi Marín, Marta Pérez Estébanez

Resumen: Los conductores iónicos rápidos son electrolitos sólidos que presentan una elevada conductividad iónica dependiente, entre otros factores, del tipo estructural en el que cristalizan. Estas estructuras se caracterizan por contener una subred constituida por iones que ocupan posiciones fijas y otra subred que permite el movimiento libre de iones. Su preparación, estudio y posterior desarrollo surge, fundamentalmente, de la necesidad de introducir mejoras en el funcionamiento de las baterías secundarias o recargables y esta investigación forma parte de una tecnología que se encuentra actualmente en estado de desarrollo.

Palabras clave: Electrolitos de conductores iónicos rápidos, baterías, Síntesis sol-gel, ortofosfatos nanoestructurados, Aplicaciones.

Abstract: Fast ionic conductors are solid electrolytes with a high ionic conductivity, dependent among other factors on the structural type adopted by these materials. These structures are characterized by containing a subcell formed by ions that occupy fixed positions and a subcell that allows free movement of the ions. Preparation, study and further development arise primarily from the need of improvements in the functioning of secondary or rechargeable batteries, and this research is part of a technology which is currently in development.

Keywords: Fast ionic conductors electrolytes, batteries, sol-gel synthesis, nanostructured orthophosphates, Applications.

Introducción

Baterías secundarias recargables

El creciente y continuo progreso experimentado por las nuevas tecnologías en los últimos años, se ha constituido en motor generador del perfeccionamiento de muchos de los dispositivos de uso cotidiano. A día de hoy, son múltiples los montajes y sistemas empleados que resultan de utilidad, y que contribuyen a mejorar la calidad de vida dentro de nuestra sociedad. Se puede aludir de forma particular, al conjunto de avances que se han originado en el desarrollo y en la producción de una nueva generación de baterías recargables. De modo que en la actualidad se preparan y estudian algunos materiales diseñados a escala nanométrica, con el objeto de utilizarlos como constitutivos de estas baterías. Las investigaciones desarrolladas en este sentido, buscan dispositivos del tipo indicado, que proporcionen un alto rendimiento por optimización de sus propiedades electroquímicas, además de una mayor estabilidad y seguridad.^[1]

Las baterías son artificios constituidos por materiales de electrodos catódicos y anódicos, separados por una sustancia denominada electrolito. Estos dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica, necesitan de materiales específicos según se vayan a emplear como electrodos o como electrolitos.^[2]

A diferencia de las denominadas baterías primarias o pilas secas, de uso común, las baterías recargables son utilizadas cuando se necesita obtener una elevada densidad de energía.^[3]



J. Isasi



M. Pérez

Departamento de Química Inorgánica I.

Facultad de C. Químicas.

UCM 28040 - Madrid (Spain).

C-e: isasi@quim.ucm.es

Recibido: 17/07/2009. Aceptado: 20/10/2009.

Entre las primeras se encuentran las pilas de Zn-carbón, las de litio o las alcalinas (de bajo costo, no recargables, de pequeño tamaño, con tiempo de vida largo y que no deben descargar en ese periodo). Dentro de las segundas quedan englobadas las pilas o celdas de combustible y las baterías.

Tanto en una celda de combustible como en una batería convencional, el mecanismo de conversión de energía es similar; no obstante, existe una diferencia esencial que radica en la manera en la que se suministran los reactantes. Con respecto a las primeras, el caso más simple lo constituye la reacción de formación del H_2O , a partir de $H_2(g)$ y de $O_2(g)$, (véase Figura 1).

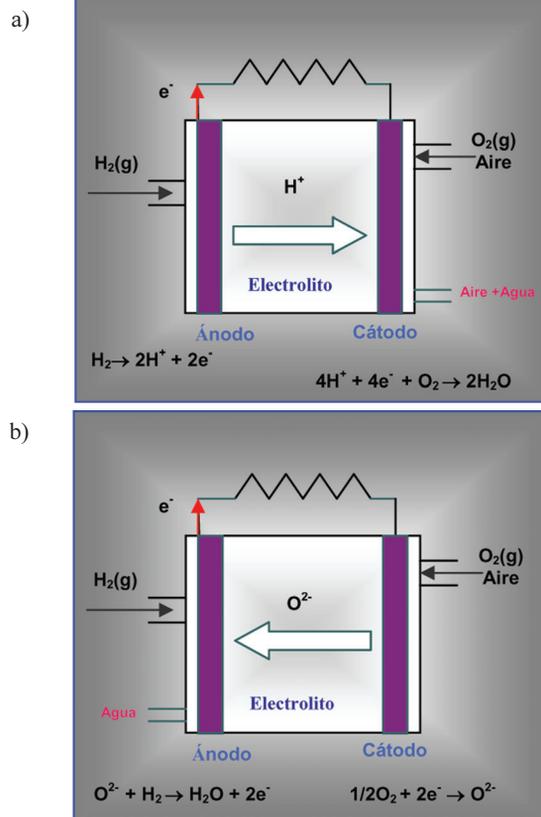


Figura 1 Esquemas de celdas de combustible con electrolito: a) conductor por H^+ y b) conductor por O^{2-} .

En una batería convencional los reactantes se encuentran contenidos en un envase cerrado y su proporción está limitada por su volumen. En una celda de combustible, éstos son suministrados desde el exterior y la celda puede ser operada de manera continua, de esta manera gases como el hidrógeno, el metano y otros hidrocarburos son empleados como combustibles, en tanto que el oxígeno o el aire puro se utilizan como oxidantes.

El electrolito es el material principal de la celda electroquímica y para que resulte de utilidad, tanto en baterías secundarias como en celdas de combustible, ha de cumplir una serie de requisitos. Además de una alta conductividad iónica, $\sigma_i > 1 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$, y una baja conductividad electrónica, $\sigma_e < 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, el electrolito debe poseer alta estabilidad química y cristalográfica en las condiciones de fabricación y funcionamiento; es decir, habrá de ser estable frente a los gases a los que está expuesto y a las reacciones ocurridas con los materiales de electrodo.

Baterías secundarias o recargables y conductores iónicos rápidos (FIC, referidos a sus siglas en inglés)

Debido al excelente comportamiento de los conductores iónicos rápidos, a temperaturas elevadas, donde no funcionan bien ni los electrolitos líquidos ni los basados en polímeros, los FIC suponen una alternativa de empleo como electrolitos sólidos en baterías recargables. Estos materiales son sólidos en los que existe una elevada conductividad iónica, que depende, entre otros factores, del tipo estructural en el que cristalizan. En investigaciones dirigidas al estudio de los conductores de iones rápidos, se encuentra que la conducción rápida puede ser debida tanto a vacantes aniónicas como a cationes móviles. Este tipo de conducción es característica de materiales que adoptan tipos estructurales preferentemente tridimensionales, constituidos por túneles a través de los cuales pueden desplazarse los iones y en los que además existe una alta concentración de vacantes o posiciones intersticiales accesibles. En estos compuestos debe existir también una subestructura aniónica altamente polarizable, que proporcione una energía potencial similar entre las posiciones estructurales ocupadas y vacías, además de una energía de activación baja que permita el fácil movimiento de los iones.

La conducción rápida debida a vacantes aniónicas es observable en materiales constituidos por óxido de zirconio, ZrO_2 , dopado con un 15–28% CaO ó en compuestos del tipo zircona estabilizada con ytria, YSZ. Contrariamente, la conducción catiónica rápida existe en compuestos del tipo $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-AgI}$, RbAg_4I_5 , la β -alúmina de sodio, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, el NASICON, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, o el LISICON, $\text{Li}_{14}\text{ZnGeO}_{16}$.

Aunque los conductores iónicos rápidos pueden ser utilizados en aplicaciones diversas, tales como baterías secundarias, sensores electroquímicos y dispositivos electrocrómicos; en este trabajo únicamente se va a hacer alusión, al potencial de utilización que a día de hoy presentan en las baterías recargables.

Diversos estudios realizados en celdas de combustible del tipo SOFC ("solid oxide fuel cells"), que emplean electrolitos cerámicos del tipo zircona estabilizada en su fase cúbica con 8–12% molar de Y_2O_3 y que funcionan bien a alta temperatura, han mostrado cómo las modificaciones microestructurales producidas sobre el electrolito empleado e inducidas por el método de preparación, provocan cambios en su conductivi-

dad.^[4-5] Actualmente, también se están desarrollando investigaciones dirigidas a la fabricación de celdas de combustible que resulten de utilidad a temperaturas intermedias (500°C). Se ha observado que el empleo de la fase tetragonal de la zircona dopada con ytria, resulta adecuada para utilizarse como electrolito; sin embargo, este compuesto presenta también problemas de estabilidad.^[6] Para mejorar la conductividad inter e intragranular en el material resultante, se usan hoy electrolitos sólidos constituidos por óxidos nanocristalinos basados en la ceria (CeO_2) dopada con Sm_2O_3 , Gd_2O_3 o Y_2O_3 y algunas perovskitas de estequiometrías $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}; \text{Mg})\text{CoO}_3$.^[7-9] El empleo de nuevos electrolitos cerámicos requiere, por otra parte, de nuevos materiales para cátodo y para ánodo que resulten compatibles con los mismos. Entre los primeros se usan perovskitas de fórmula $(\text{La}/\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ y entre los segundos, materiales compuestos de composición Ni/CeO_2 , Cu/CeO_2 y $\text{NiO}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.^[10-11]

Dentro del campo en el que se desarrollan hoy las baterías, se puede hacer mención al crecimiento vertiginoso que ha experimentado la fabricación de algunos dispositivos electrónicos, tales como los teléfonos móviles, las cámaras de video o las de fotografía, entre otros. El fenómeno producido es el que ha originado un interés gradual en este tipo de investigación y en la posterior fabricación de baterías mucho más pequeñas, compactas, ligeras y que ofrezcan además altas densidades de energía, si se les compara con otros sistemas de baterías, sean éstas del tipo plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel metal hidruro o de ión litio (véase Figura 2).

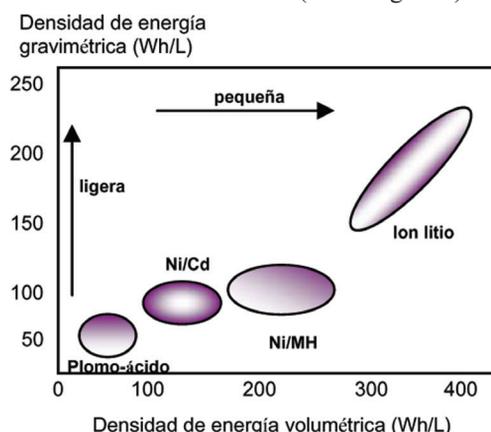


Figura 2. Comparación entre las densidades de energía gravimétrica y volumétrica en diferentes baterías recargables.

Han sido las baterías de litio junto a las de hidruro metálico, las que han encontrado posiblemente una mayor aceptación en cuanto a su potencial y sobre las que se ha realizado un mayor esfuerzo en investigación a nivel mundial. Las razones que han originado este consenso son debidas fundamentalmente, a que el litio es el metal más ligero que existe, al tener únicamente tres protones, y además, a que este elemento tiene un peso atómico muy bajo, lo que permite obtener un gran potencial químico para fabricar baterías de gran capacidad específica, utilizando para ello una pequeña cantidad de sustancia (el valor de la carga específica para ánodos de diferentes metales es de $\text{Pb}/260\text{Ah/Kg}$, $\text{Cd}/470\text{Ah/Kg}$, $\text{Li}/3860\text{Ah/Kg}$, mientras que la masa necesaria para producir un amperio durante una hora es para el $\text{Pb}/3.85\text{g}$, $\text{Cd}/2.13\text{g}$ y $\text{Li}/0.26\text{g}$).

La comercialización de las baterías de litio encontró en su momento serios obstáculos, lo que condujo al desarrollo de las baterías de ion litio.

Es de prever que tanto a corto como a medio plazo, se habrá de incrementar la demanda en el mercado de nuevas baterías recargables. De momento, la búsqueda de baterías más ligeras, más estables, que proporcionen mayor densidad de energía, más potencia y mejor ciclabilidad, es ya una necesidad urgente para el mercado de la electrónica de consumo, ya que a nadie le gustaría comprar un equipo electrónico en el que la batería ocupara la mayor parte del espacio.

Con el fin de mejorar aspectos específicos de las características técnicas de las baterías recargables de litio, tanto en nuestro país como a nivel mundial, continúa el estudio y la mejora de esta tecnología. Todo ello forma parte de una investigación que se encuentra hoy en día en estado de desarrollo, y en la que tanto el estudio de la ciencia como la tecnología de los denominados conductores iónicos rápidos, despierta una enorme expectación.

Razones que justifican el desarrollo de los conductores iónicos rápidos para su aplicación en baterías recargables

Durante muchos años han sido las baterías recargables de plomo y las de níquel-cadmio, las que han dominado el mercado. Actualmente, las baterías de plomo se encuentran en los automóviles, aunque solamente se destinan a cubrir necesidades de arranque, iluminación e ignición, ya que no tienen energía suficiente para mover el coche. A falta de mejores baterías, las baterías de níquel-cadmio se emplean en artículos de electrónica de consumo, tales como videocámaras y ordenadores o teléfonos móviles. Cualquier usuario de estos artículos, podría dar testimonio de la necesidad de mejora técnica de este tipo de baterías, ya que se descargan rápidamente, presentan un peculiar efecto memoria que reduce su capacidad y los elementos que las componen, plomo y cadmio, son altamente contaminantes, no estando bien establecidos los procesos de reciclado en el caso del plomo.

A este macro-comercio mundial se podría añadir, el no menos importante mercado de baterías recargables, que han de resultar de utilidad para la tracción de automóviles eléctricos, ya que debido a que existe en la sociedad una demanda creciente de tecnologías mucho más limpias y respetuosas con el medio ambiente, al menos para su uso en entornos urbanos, se hace deseable el desarrollo de vehículos eléctricos. La necesidad de mejora dentro de este campo queda igualmente patente, por las prestaciones limitadas y el alto precio relativo de los nuevos prototipos eléctricos, que comienzan a aparecer en el mercado del automóvil.

Una breve lista de baterías secundarias que se encuentran hoy en estado de desarrollo, podría incluir las de sodio/azufre, zinc/aire, hidruro metálico/óxido de níquel y las de litio. Todas ellas presentan ventajas e inconvenientes, que intentan paliarse con diseños adecuados, aunque donde se han realizado amplios estudios ha sido en las baterías de litio.

La tecnología de litio es de las más versátiles y puede llegar a encontrar aplicaciones comerciales en muy distintos ámbitos, desde los que requieren pequeñas y delgadas microbaterías, hasta aquellos en los que interesan baterías de alta capacidad y reducido peso, con potencial de utilización en automóviles eléctricos.

Los materiales que componen las baterías más prometedoras de litio, a diferencia de las de plomo o las de níquel-cadmio, no representan un problema de posible contaminación ambiental.

Con el fin de llegar a ser realmente aplicables, las baterías recargables de litio han tenido que superar una serie de inconvenientes, algunos de ellos graves. Su comercialización encontró su obstáculo más serio en la gran reactividad del litio metálico. El uso de este metal como ánodo se vio asociado a problemas de crecimiento dendrítico del litio, durante los procesos de recarga continuados. Este fenómeno llegó a causar problemas en su funcionamiento y en cuanto a seguridad. Asimismo, las baterías convencionales de litio estaban constituidas por un electrolito líquido –generalmente una solución orgánica de una sal de litio– que aunque proporcionaba buenos contactos con los electrodos sólidos y altas conductividades iónicas; sin embargo, presentaba desventajas importantes, como eran la formación de dendritas y capas pasivas en la interfase electrodo/electrolito o la corrosión de los electrodos. Todo ello en conjunto originaba el mal funcionamiento de la batería. Por tanto, la aplicación de baterías de litio que hacen uso de electrolitos líquidos, se ve limitada a temperaturas mayores de 60°, por la descomposición in situ que sufre el electrolito.

Investigaciones posteriores resolvieron estos problemas, mediante la introducción de dos variantes dentro de estas tecnologías y éstas son las baterías de ion-litio y el desarrollo de electrolitos poliméricos plásticos, menos reactivos que sus análogos líquidos en relación a condiciones de seguridad y estabilidad.^[12]

En las baterías de ion litio el ánodo no está formado por litio metálico, sino por otro material mucho más seguro, como puede ser el grafito, capaz de intercalar o almacenar cationes litio en una forma menos reactiva que la del litio metálico y sin que su densidad energética sufra un notable detrimento. En las Figuras 3 y 4 se indica esquemáticamente el funcionamiento a nivel atómico de este tipo de baterías.

El funcionamiento de una batería recargable de ion litio conlleva la inserción/extracción de iones litio, durante el proceso de carga y descarga, utilizando para ello un electrolito. Dicho proceso se acompaña de una reacción redox ($M^{(n-1)+}$ /

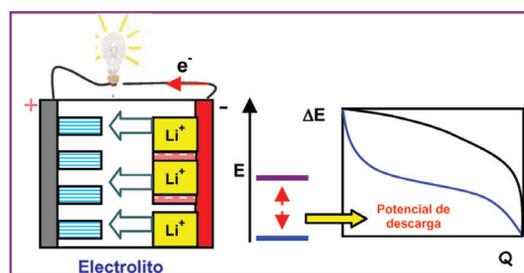


Figura 3. Potencial de descarga ocurrido en una batería de ion litio.

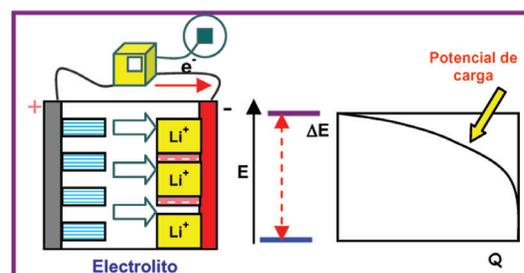


Figura 4. Potencial de carga ocurrido en una batería de ion litio.

Mⁿ⁺) que tiene lugar en la matriz huésped, lo que genera un flujo de electrones que pasa a través de un circuito externo. Se consigue una buena reversibilidad en el ciclo siempre que este dispositivo se mantenga estable durante el proceso de carga y descarga.

En cualquier batería recargable de ion litio, el material utilizado como electrolito debe permitir la reiterada y rápida transferencia de iones Li⁺ entre el ánodo y el cátodo, todo ello en unas determinadas condiciones de operación, voltaje, temperatura y corriente, sin que la batería se deteriore de manera significativa. De este modo, un material ideal para ser usado como electrolito, podría ser un aislante electrónico, ultra delgado, ligero, no explosivo y de bajo costo.

Sin embargo, muchos de los materiales que se utilizan actualmente como electrolitos en las baterías de ion litio, y que son objeto de investigaciones diversas, siguen aún basados en líquidos o en polímeros. Los electrolitos poliméricos, aunque son menos reactivos que los líquidos, presentan como desventaja adicional que se descomponen a temperaturas no excesivamente altas. En este sentido, es posible pensar que los materiales cerámicos que exhiben conducción iónica rápida, y que no sufren descomposición a elevadas temperaturas, pueden ser los sustitutos perfectos, tanto de los electrolitos líquidos como de los poliméricos, en las baterías recargables de estado sólido.

Los electrolitos cerámicos FIC presentan una elevada conductividad iónica, intermedia entre los cristales típicamente iónicos y los electrolitos líquidos, siendo a su vez menor que la de los conductores electrónicos, lo que pone de manifiesto la dificultad que presenta el ion móvil o portador de carga para trasladarse a través de la red cristalina (véase Tabla 1).

Tabla 1. Rangos de valores de conductividad típicos de conductores eléctricos.

	Material	Conductividad (S.cm ⁻¹)
Conductores iónicos	Cristales iónicos	<10 ⁻¹⁸ -10 ⁻⁴
	Electrolitos sólidos	10 ⁻⁹ -10
	Electrolitos (líquidos) fuertes	10 ⁻³ -10
Conductores electrónicos	Metales	10-10 ⁵
	Semiconductores	10 ⁵ -10 ⁻²
	Aislantes	<10 ⁻¹²

El valor de conductividad observado en los electrolitos cerámicos FIC, es dependiente del tipo estructural adoptado por esos compuestos. Estas estructuras se caracterizan por contener una subred de iones que ocupan posiciones fijas y otra subred que permite el movimiento libre de los iones.^[2-3] Ciertas investigaciones encuentran valores típicos de conductividad a temperatura ambiente del orden de 10⁻¹ S.cm⁻¹ en los electrolitos líquidos, de 10⁻² S.cm⁻¹ en los conductores superiónicos como la β-alúmina, en varios geles y electrolitos poliméricos se observa un rango de conductividades comprendido entre 10⁻³ a 10⁻⁶ S.cm⁻¹, mientras que en cristales típicos y electrolitos cerámicos sólidos este intervalo es de 10⁻⁴ a 10⁻⁸ S.cm⁻¹. En ocasiones pueden prepararse también, electrolitos cerámicos en forma de una capa de menos de 1 μm, que pueden competir en cuanto a su potencial de utilización, por ejemplo, con electrolitos constituidos por capas mucho más gruesas de un electrolito polimérico. Asimismo,

se encuentra que una capa ultra-delgada de electrolito, puede proporcionar un ahorro en términos de volumen y masa de la batería.^[13]

Electrolitos cerámicos como electrolitos sólidos

Fue en 1997, cuando se inició el estudio relativo a la utilización de los sólidos inorgánicos o cerámicos, como electrolitos sólidos, en baterías de litio de alta temperatura. Algunas publicaciones recientes hacen referencia, a materiales de este tipo fabricados en forma de películas delgadas, mientras que otras contribuciones, versan sobre estudios en los que se analiza su estabilidad electroquímica o sus diferentes mecanismos de conducción eléctrica.^[13]

Muchos de los electrolitos cerámicos que se han investigado a lo largo de los años, son perovskitas de estequiometría La_{2/3-x}Li_{3x}MO₃, con M=Ti, Ta y Nb, estables en un cierto margen de composición. En estos compuestos se han encontrado valores de conductividad a temperatura ambiente, comprendidos entre 10⁻⁶ a 10⁻³ S.cm⁻¹.^[14-17] Sin embargo, sorprendentemente, estos electrolitos sólidos no han sido utilizados, hasta la fecha, en baterías de litio ni de ion litio. Este hecho se ha debido a que presentan como dificultad añadida, que el litio adicional existente en determinadas composiciones, puede intercalarse dentro de la red, originando una disminución en el potencial electroquímico de inserción de litio, además de una conductividad electrónica significativa por reducción de los iones Ti⁴⁺ a Ti³⁺.

Las investigaciones actuales llevadas a cabo en perovskitas, se enfocan hacia la búsqueda de un electrolito estable tipo perovskita, que proporcione una conductividad iónica elevada, que sea fácil de fabricar y que pueda manejarse en el aire.

Otros compuestos análogos que se vienen investigando desde hace años, son las llamadas fases tipo NASICON, de composición Li_{1+x}MM'(PO₄)₃, con M y M' =Al, Ti, Ta, Ge, Zr, Sc ó Fe y para 0<x<3.

En los diferentes estudios que se han realizado dentro de este tipo estructural, cabe destacar las contribuciones de Goodenough y colaboradores.^[18] En estos materiales se han encontrado valores de conductividad a temperatura ambiente, comprendidos en el intervalo entre 10⁻⁷ y 10⁻³ S.cm⁻¹.^[19-26] Las fases puras aisladas en función de la composición, podrían utilizarse como electrolitos sólidos, ya que en la estructura de estos compuestos existe un esqueleto tridimensional, de caminos de conducción interconectados, que presenta alto carácter covalente y cierta elasticidad, facilitándose también de ese modo los cambios composicionales.

Cuando el elemento de transición constitutivo del material con estructura tipo NASICON, que está en contacto con el catión alcalino, no sea fácilmente reducible, estos compuestos pueden ser potencialmente útiles como electrolitos. En las fases constituidas por Ti⁴⁺, existirá posibilidad de reducción; por el contrario, en aquellas que contienen, por ejemplo, aluminio y germanio deberán ser electroquímicamente más estables. Cuando el elemento de transición pueda ser fácilmente reducido u oxidado, entonces las fases que retienen este tipo estructural, podrían resultar también interesantes como redes reversibles para inserción y de-inserción de iones alcalinos. Sin embargo, se ha observado que la reacción de inserción de litio no es muy eficaz en electrolitos de este tipo, por lo que se investiga la manera de bloquear la conducción electrónica.^[13]

Dentro de este sistema, se pretende en un futuro la preparación de electrolitos compuestos, con el fin de dilucidar la relación existente entre la estructura y la movilidad del ion.^[27] A día de hoy, se han encontrado conductividades altas o más altas que las halladas en los materiales cerámicos sinterizados de (Al, Ti) y (Al, Ge), en vidrios metálicos a los que se ha adicionado granos de NASICON. Entre las ventajas mostradas por estos electrolitos compuestos cabe destacar: una reducción de las fronteras de grano, una mayor densidad microestructural y una gran facilidad de fabricación. Se ha observado contrariamente, cómo la adición de esos granos en cristales de sulfuro, afecta de forma leve a la conductividad del material resultante.^[28-29]

Al igual que ha sucedido con los electrolitos cerámicos preparados y estudiados de estructura tipo perovskita, aunque se han estudiado muchas composiciones con el tipo estructural NASICON, pocos de esos materiales han sido evaluados en la práctica para su empleo en células electroquímicas.

Otros electrolitos cerámicos sintetizados hasta la fecha, han sido ciertos óxidos, sulfuros, nitruros y haluros, además de una gran variedad de composiciones polianiónicas. Aunque se han publicado en algunos casos impresionantes valores de conductividad, la estabilidad y facilidad de fabricación para la utilización de estos materiales, requiere una mayor atención.^[30-33] Una notable excepción lo constituyen los electrolitos de LiI, utilizados actualmente en marcapasos y en baterías de uso comercial de Li/I₂.

Diferentes son las cuestiones que se han de abordar en investigaciones futuras, en cada uno de los electrolitos cerámicos preparados y entre ellas cabe destacar: la búsqueda de su estabilidad electroquímica –factor a tener en cuenta para su utilización–, la fabricación de láminas delgadas, el estudio de la relación método de preparación-microestructura-técnica de procesado –a fin de encontrar una mejora en la conductividad intra e intergranular–, así como el hecho de posibilitar el diseño de materiales nanoestructurados del tipo indicado, controlando parámetros como la distribución del tamaño de los poros, el área superficial o la funcionalidad de la superficie.

En el caso de fases cristalinas que presentan conducción rápida, al desorden microestructural existente, generalmente se acompaña la existencia de fronteras de grano que impiden el transporte rápido del ion, haciendo que disminuya la conductividad total de esas fases, suma de la contribución dentro del grano y de las fronteras entre los granos. Asimismo, estos electrolitos van a ser muy sensibles a los parámetros de procesado, lo que también va a afectar a su densidad y al tamaño de los granos constituyente de los mismos.

En relación a los materiales que conducen vía defectos de red, como vacantes e intersticiales, las propiedades de transporte van a verse reducidas, tanto por la presencia de fronteras entre los granos como por la coexistencia de una segunda fase dispersa, e incluso, por la existencia de otros defectos extensos.

En la actualidad, son muchos los estudios realizados en electrolitos cerámicos, en los que se presentan resultados obtenidos en cerámicas sinterizadas bajo presión o presión en frío, mientras que en otras investigaciones, se alude a análisis efectuados en electrolitos preparados en forma de capas delgadas, mucho más apropiados para poder utilizarse en baterías.^[13]

Búsqueda de mejoras en las baterías de ion litio

Los electrolitos sólidos inorgánicos ofrecen ventajas y desventajas importantes con respecto a los electrolitos líquidos y poliméricos. Por soportar temperaturas elevadas se

pueden utilizar en baterías de estado sólido, además son materiales conductores de iones individuales, lo que significa que solamente los iones Li⁺ tienen una movilidad apreciable, mientras que los aniones y otros cationes forman un esqueleto rígido. El hecho de eliminar el gradiente de concentración aniónica a través del electrolito, puede ayudar a suprimir las reacciones adversas, o reacciones de descomposición, que puede sufrir el electrolito. Sin embargo, se hace necesario seguir investigando, con el fin de conseguir minimizar, por ejemplo, el producto de la resistividad del electrolito y de su espesor, de forma que a través del electrolito sólido tenga lugar un transporte rápido de iones Li⁺.

Algunas de las baterías recargables de ion-litio que han comenzado ya a aparecer en el mercado están compuestas de cátodos de LiCoO₂, electrolitos poliméricos y ánodos de grafito altamente densificados (véase Figura 5). Presentan además una superficie pequeña para minimizar los fenómenos de pasivación que también les afectan. Pueden recargarse hasta 2500 veces, y gracias a su bajo precio, constituyen la mejor alternativa en el mercado de la electrónica de consumo. No obstante, las baterías de ion litio muestran aún importantes defectos debidos a su frágil estructura, entre éstos pueden citarse: que requieren un circuito de seguridad para mantener los límites de voltaje máximo y mínimo, se degradan con el tiempo, debiéndose almacenar en lugar frío al 40 % de su carga, muestran capacidad de descarga moderada, son más caras que otro tipo de baterías. Por último cabe indicar, que forman parte de una tecnología que se encuentra actualmente en estudio progresivo.

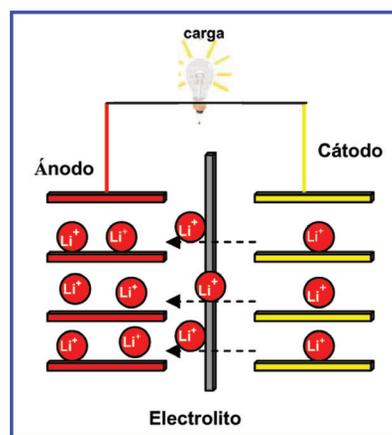


Figura 5. Esquema de una batería de ion litio.

Algunas de las investigaciones llevadas a cabo hoy dentro de nuestro grupo de investigación, están centradas en la preparación y estudio de ortofosfatos nanoestructurados con estructura tipo NASICON –representada de manera esquemática en la Figura 6– y compuestos relacionados, que son susceptibles de presentar conducción iónica rápida, lo que permite poder estudiar su potencial de utilización como electrolitos sólidos. Investigaciones realizadas sobre ortofosfatos no nanoestructurados, encuentran que los valores de conductividad medidos en el interior de los granos constitutivos de esos materiales, son mucho más altos que los que se miden en la frontera existente entre los granos.^[18, 34-36]

La investigación desarrollada en nuestros laboratorios, está impulsada por el deseo de encontrar materiales con propiedades y características mejoradas, en base a su posterior aplicación en nuevas baterías de estado sólido.^[37-42, 33] Hoy en día, son numerosos los artículos científicos en los que se bus-

can y se estudian tipos estructurales diferentes o nuevas composiciones, con el fin de encontrar nuevos electrolitos sólidos de iones rápidos. Para conseguir esos objetivos, se ensayan rutas de síntesis avanzadas, que permitan influir en la microestructura de los compuestos preparados y conseguir una orientación favorable de las fronteras de grano, de modo que la presencia de dichas fronteras afecte lo menos posible a su conductividad.^[19, 35–43]

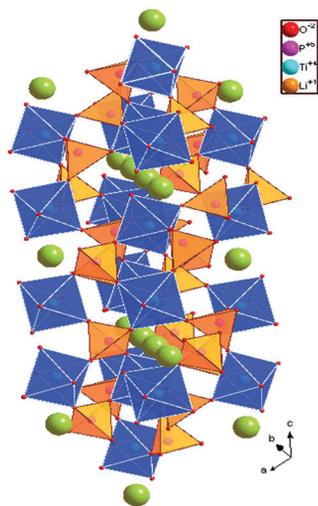


Figura 6. Perspectiva de la estructura tipo NASICON en la que se visualizan los túneles, a través de los cuales tiene lugar la conducción rápida.

Investigaciones recientes que abordan temas de este tipo, se enfocan hacia la preparación de materiales electródicos nanoparticulados y/o nanoestructurados, persiguiendo esencialmente dos objetivos, el primero, intentar mejorar la conductividad intra e inter granular, y el segundo, poder fabricar electrolitos composites de utilidad en baterías de estado sólido. De esta manera, el método de spray pirolisis permite, por ejemplo, obtener materiales nanoestructurados con morfología esférica, estrecha distribución de tamaño de partícula y homogeneidad composicional.^[43]

Enfoque actual de la investigación en electrolitos sólidos

Numerosas publicaciones relativas a la investigación y al desarrollo tecnológico de las baterías de ion litio, siguen centrandose su atención, en estudios que permitan una mejora del uso de los electrolitos poliméricos, de los geles y de los electrolitos composites; aunque son aún los electrolitos líquidos los que se siguen utilizando en la mayoría de estudios electroquímicos rutinarios. Sin embargo, sólo un porcentaje mínimo de contribuciones abordan el potencial de utilización de los electrolitos cerámicos.

Ciertamente, las baterías que contienen electrolitos orgánicos son más baratas, más fáciles de fabricar y, si se controla la capa de interfase electrolito-sólido (SEI) formada y las interfases electrolito-electrodo, se logra una buena ciclabilidad. El consumidor de baterías de ion litio es probable que continúe utilizando los electrolitos orgánicos. Sin embargo, otras aplicaciones que requieren una temperatura extrema de funcionamiento –alta o baja–, máxima vida útil, descarga insignificante y contactos extremadamente delgados, pueden beneficiarse de la introducción de electrolitos cerámicos, tales como los que se recogen en la Tabla 2.^[30, 44–51]

Tabla 2. Conductividad a temperatura ambiente de algunos electrolitos de tipo cerámico y vidrios.

Tipo de electrolito	$\sigma_{(25^{\circ}\text{C})}$ (S.cm ⁻¹)
Li ₂ O.SeO ₂ .B ₂ O ₃	10 ⁻⁸ a 10 ⁻⁶
Li _{1.4} M ₂ (PO ₄) ₃ M = Al+Ti+Ge	7 x 10 ⁻⁶
Li _x PO _y N _z (x = 2.9, y = 3.3, 0.24 < z < 1.2)	7 x 10 ⁻⁶
Li ₂ S.P ₂ S ₅ , Li ₂ S.SiS ₂ , Li ₃ PO ₄ y Li ₃ N.SiS ₂	10 ⁻⁴

Algunos grupos de investigación abordan la síntesis de electrodos laminares, utilizando electrolitos cerámicos y vidrios en conjunción con electrolitos líquidos o poliméricos. El compuesto Li₃PO₄ embebido ha sido utilizado como separador de membranas o como cátodo en fibras, asimismo, también litio metálico embebido en vidrios se ha utilizado como material para ánodos.^[13]

Sin embargo, la mayoría de las investigaciones realizadas actualmente en electrolitos cerámicos, distan mucho de una inmediata aplicación práctica de estos materiales. Faltan estudios que evalúen la estabilidad electroquímica de muchos de los electrolitos sintetizados e informes de diferentes técnicas de fabricación, que pongan énfasis en el espesor óptimo que ha de tener la capa del electrolito. Del mismo modo, se hace necesario analizar, si la introducción de electrolitos cerámicos o vidrios en las capas de un polímero, puede eliminar la formación de dendritas, inhibir las reacciones químicas de disolución que tienen lugar en los electrodos de las baterías y, si debido a una mejor difusión en electrodos composites, se reducen los gradientes de concentración. Finalmente, puede también resultar interesante en el futuro, estudiar si la introducción de polvos de materiales cerámicos nanoestructurados en electrolitos poliméricos, para dar origen a un electrolito composite, puede resultar de utilidad en las baterías de estado sólido.

Conclusiones

Son numerosas las investigaciones enfocadas hacia la búsqueda de nuevos conductores iónicos, electroquímicamente estables, que posibiliten un mejor funcionamiento de las baterías recargables. Las baterías que contienen electrolitos orgánicos son más económicas y fáciles de fabricar; sin embargo, otras aplicaciones que necesitan de una temperatura de funcionamiento extrema, pueden beneficiarse de la introducción de polvos cerámicos que muestren una conducción rápida.

Las aplicaciones prácticas de los electrolitos cerámicos requieren de un esfuerzo en investigación. Con fin de mejorar el funcionamiento de las baterías de estado sólido, la preparación y el estudio de electrolitos poliméricos, a los que se ha añadido polvos de materiales cerámicos nanoestructurados, y la introducción de electrolitos cerámicos y vidrios, en las capas de un electrolito polimérico, son algunos de los retos que se plantean hoy en día los investigadores.

Agradecimientos

Las autoras de este trabajo agradecen al proyecto PR34/07-15895 BSCH-UCM y a la Fundación Neurociencias y Envejecimiento por el apoyo económico recibido.

Bibliografía

- [1] ENERGÍA. Informe. Departamento de Energía de CI-DETEC, **2009**.
- [2] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry, 2ª Ed., Wiley, New York, **2000**.
- [3] L. Smart, E. Moore, "Solid State Chemistry: An Introduction", 2ª Ed, Stanley Themes Publ., London, **1998**.
- [4] J. García-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, S. and J. Santamaría, *Science*. **2008**, *321*, 676–680.
- [5] X. Guo, R. Waser, *Progress in Materials Science*. **2006**, *51*, 151–210.
- [6] M. Yoshimura, *Ceram. Bull.* **1988**, *67*, 1950–1955.
- [7] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. of the American Chemical Society*. **1994**, *116*, 3801–3803.
- [8] M. Feng y J. B Goodenough, *European J. of Solid State and Inorganic Chem.* **1994**, *31*, 663–672.
- [9] G. M. Christie and F. P. F van Berkel, *Solid State Ionics*. **1996**, *83*, 17–27.
- [10] E. P. Murray, T. Sai, and S. A. Barnett, *Nature*. **1999**, *400*, 649–651.
- [11] S. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Nature*. **2000**, *404*, 265–267.
- [12] T. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Hondo, Y. Michiue, S. Nakano, M. Tabuchi, M. Watanabe. *Solid State Ionics*. **2004**, *172*, 25–30.
- [13] G-A. Nazri and G. Pistoia en *Lithium Batteries Science and Technology*, Science+ Bussiness Media **2009**.
- [14] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, M. Torres Martínez, J. Sanz, *Solid State Ionics*. **2000**, *134*, 219–28.
- [15] K. Mizumoto, S. D. Hayashi, *Solid State Ionics*. **2000**, *127*, 241–251.
- [16] Y. Inaguma, L. Q. Chem, M. Itoh; T. Nakamura. T. Uchida, H. Uchida, H. Ikuta, M. Wakinara. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
- [17] S. García Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, *Solid State Ionics*. **1999**, *116*, 11–18.
- [18] J. B. Goodenough, H. Y-P Hong, J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203–220.
- [19] M. Pérez Estébanez, DEA Universidad Complutense **2008**.
- [20] V. Thangadurai, A. K. Shukla, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 739–741.
- [21] H. Yamamoto, M. Tabuchi, T. Takeuchi, H. Kageyama, O. Nakamura, *J. Power Sources*. **1997**, *68*, 397–401.
- [22] A. K. Ivanov-Schitz, A. V. Nistud, L.N. Demianets, N. G. Chaban, *Solid State Ionics*. **2001**, *144*, 133–141.
- [23] T. Suzuki, K. Yoshida, D. Uematsu, T. Kodama, K. Toda, Z.-G. Ye, M. Sato, *Solid State Ionics*. **1997**, *104*, 27–33.
- [24] Y. J. Kang, H. J. Park, G. M. Choi. *Solid State Ionics*. **2008**, *179*, 1602–1605.
- [25] X. Xu, Z. Wen, X. Yan, L. Chen. *Mat. Res Bull.* **2008** *43*, 2334–2341.
- [26] M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard. *J. of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 2933–2939.
- [27] R. Sobiestianskas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kezionis, E. Kazakevicius, A. Orluikas, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. **2000**, *B76*, 184.
- [28] J. Fu, *Solid State Ionics*. **1997**, *96*, 195–200.
- [29] K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, *Solid State Ionics*. **2001**, *139*, 241–247.
- [30] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 111–195.
- [31] H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1352–1354.
- [32] R. F. Bartholomew, D. M. Young, A. J. G. Ellison, *J. Non-Cryst. Sol.* **1999**, *257*, 242.
- [33] A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*. **2002**, *148*, 381–389.
- [34] M. A. Paris-Torres, A. Martínez-Juarez, J. M. Rojo y J. Sanz, *J. Phys. Condens. Matter*. **1996**, *8*, 5355.
- [35] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 1023.
- [36] Y. J. Kang, H. J. Park, G. M. Choi. *Solid State Ionics*. **2008**, *179*, 1602–1605.
- [37] X. Xu, Z. Wen, X. Yan, L. Chen. *Mat. Res Bull.* **2008**, *43*, 2334–2341.
- [38] M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard. *J. of the European Ceramic Society*. **2008**, *28*, 2933–2939.
- [39] J. Isasi Marín y M. Pérez. Estébanez, *Reduca*. Vol. 1 Nº 4, **2009**.
- [40] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1023.
- [41] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo y J. Sanz, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1091.
- [42] X. X. Xu, Z. Y. Xu, J. G. Wu, X. L. Yang. *Solid State Ionics*. **2007**, *178*, 29.
- [43] IX Reunión de electrocerámica Universidad Carlos III de Madrid, Junio **2009**.
- [44] N. Imanaka, T. Shimizu, G. Adachi. *Solid State Ionics*. **1993**, *62*, 167.
- [45] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr., R. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 524.
- [46] F. Vereda, R. B. Goldner, T. E. Haas, P. Zerigian, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A239.
- [47] H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1352.
- [48] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*. **1995**, *79*, 284.
- [49] K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouiguchi, S. Kondo, M. Watanabe, *J. Power Source*. **2001**, *97–98*, 762.
- [50] K. Lio, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2444.
- [51] N. J. Dudney. *J. Power Sources*. **2000**, *89*, 176.

Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz y Ada E. Yonath

Premios Nobel de Química 2009:

"por sus estudios sobre la estructura y función del Ribosoma"

Bárbara M. Calisto, Ignacio Fita

Resumen: El premio Nobel de Química del 2009 ha sido concedido a Venkatraman Ramakrishnan (nacido en Tamil Nadu –India– en 1952) actualmente en el MRC Laboratory of Molecular Biology de Cambridge (Reino Unido), a Thomas A. Steitz (nacido en Milwaukee –WI, USA– en 1940) Sterling Professor en Yale University y a Ada E. Yonath (nacida en Jerusalén –Israel– en 1939) del Weizmann Institute of Science, por sus investigaciones sobre la estructura y función del ribosoma. Los ribosomas son partículas celulares complejas en las que tiene lugar la decodificación de la información genética y la síntesis de proteínas y juegan, por consiguiente, un papel central en la biología de todos los seres vivos.

Palabras clave: Premio Nobel de Química, ribosoma, cristalografía de rayos-X, síntesis de proteínas, código genético.

Abstract: The Nobel Prize in Chemistry 2009 has been awarded to Venkatraman Ramakrishnan (born in Tamil Nadu –India– in 1952) presently at the MRC Laboratory of Molecular Biology in Cambridge (United Kingdom), to Thomas A. Steitz (born in Milwaukee –WI, USA– in 1940) Sterling Professor at Yale University and to Ada E. Yonath (born in Jerusalem –Israel– in 1939) at the Weizmann Institute of Science, for their investigations on the structure and functioning of the ribosome. The ribosomes are complex cellular particles where takes place the decoding of the genetic information and the synthesis of proteins and, consequently, play a central role in the biology of all living organisms.

Keywords: Chemistry Nobel Prize, ribosome, X-ray Crystallography, protein synthesis, genetic code.

Introducción

La Real Academia de Ciencias de Suecia ha distinguido con el premio Nobel de Química los trabajos de Venkatraman Ramakrishnan, Ada E. Yonath y Thomas A. Steitz (Figura 1), quienes determinaron las primeras estructuras con resolución atómica de las dos subunidades que componen los ribosomas. Para conseguirlo los tres galardonados han utilizado principalmente la técnica de cristalografía de rayos-X, a menudo de forma innovadora.



Figura 1. V. Ramakrishnan, A. Yonath y T. Steitz comparten el premio Nobel de Química 2009.

El ribosoma es la partícula, biológicamente esencial, que cataliza la síntesis de proteínas en todos los organismos. Este proceso de síntesis se denomina **traducción (translation)**



B. M. Calisto

I. Fita

Departamento de Biología Estructural, IBMB-CSIC;
IRB Barcelona
C/ Baldiri i Reixac, 10 - 08028 Barcelona
C-e: ifrcr@ibmb.csic.es
Recibido: 13/10/2009. Aceptado: 16/11/2009.

porque implica la conversión de la información genética codificada en el lenguaje de los ácidos nucleicos, que se expresa en el alfabeto de cuatro letras de los nucleótidos, al lenguaje de las proteínas, que se expresa en el alfabeto de veinte letras de los aminoácidos (Figura 2). Para ello el ribosoma es capaz de catalizar la formación del enlace peptídico, pero también decodifica la información genética interviniendo en los procesos de reconocimiento específico, entre las moléculas de RNA (en sus siglas inglesas) mensajeros (mRNAs) y de transferencias (tRNAs), de los cuales depende la fidelidad de la traducción.

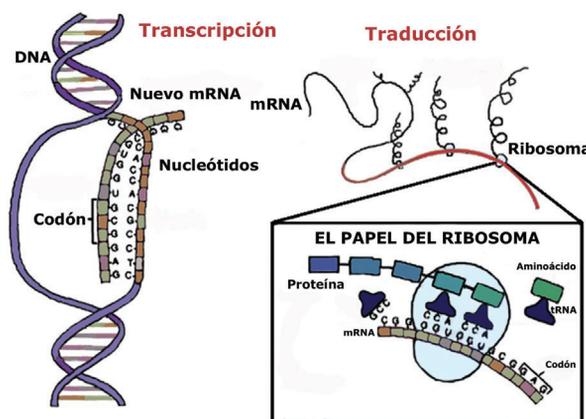


Figura 2. La información genética fluye desde el DNA (en sus siglas inglesas) hasta las proteínas a través de los procesos primero de **transcripción**, en el que se generan las moléculas de mRNA, y después de **traducción**, en el que se produce la decodificación de los mRNAs en términos de una secuencia de aminoácidos.

Todos los ribosomas están constituidos por dos subunidades denominadas pequeña y grande, que en procariontes se indican respectivamente como 30S y 50S de acuerdo con su comportamiento en sedimentación (Figura 3). En ambas subunidades unos dos tercios del peso corresponden a ARN ribosómico (rRNA) y el resto a diversas proteínas. La arquitectura y los aspectos esenciales del *modus operandi* de los

ribosomas se han conservado a lo largo de la evolución, aunque los ribosomas eucariotas son sensiblemente mayores, contienen más componentes y presentan un funcionamiento más complejo, en particular en lo concerniente a la interacción con membranas celulares.

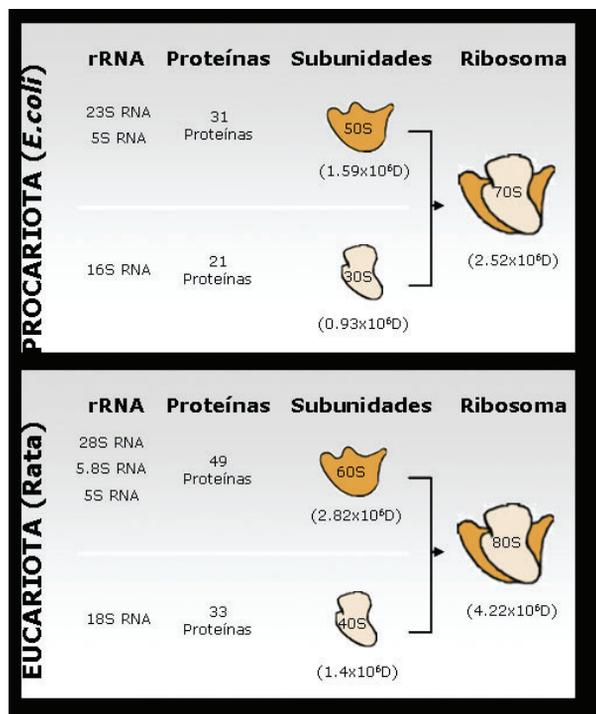


Figura 3. Composición de los ribosomas procariota y eucariota.

Dada su importancia biológica y como diana de una gran variedad de antibióticos de uso clínico, el ribosoma ha sido objeto de intensas y continuadas investigaciones desde que a mediados de los años 60 se dilucidó el código genético. Estas investigaciones, en las que se han utilizado prácticamente todas las técnicas bioquímicas y biofísicas imaginables, condujeron, y en buena parte culminaron, en el 2000 (*annus mirabilis* para el mundo del ribosoma) con la presentación primero de la estructura de la subunidad 50S de *Haloarcula marismortui* a 2.4 Å de resolución (Figura 4)^[1] y, unas pocas semanas después, de la subunidad 30S de *Thermus thermophilus* a 3,3 y 3,0 Å de resolución (Figura 5),^[2,3] por los grupos que dirigían los galardonados con el premio Nobel de Química de este año.

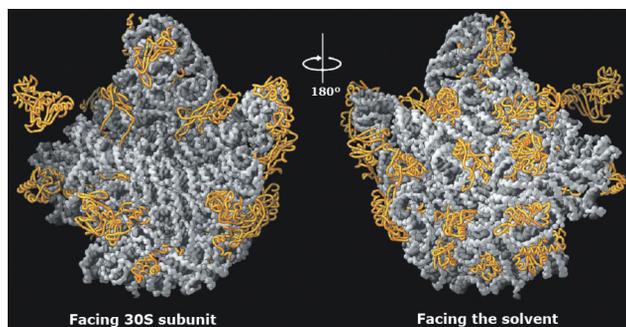


Figura 4. Estructura de la subunidad ribosomal 30S de *Haloarcula marismortui* (adaptado del trabajo de Steitz y colaboradores (1)). En gris se representa el rRNA y en amarillo las distintas proteínas asociadas.

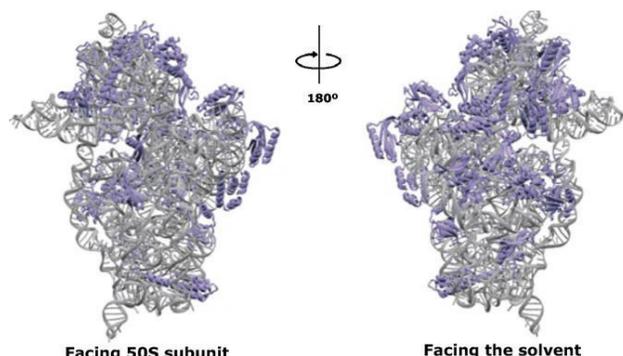


Figura 5. Estructura de la subunidad ribosomal 50S de *Thermus thermophilus* (adaptado del trabajo de Ramakrishnan y colaboradores (3)). En gris se representa el rRNA y en azul las distintas proteínas asociadas.

La carrera hacia la alta resolución

La técnica de cristalografía de rayos-X que, como se indica en el comunicado de la Academia de Ciencias de Suecia, han utilizado intensamente los tres galardonados, permite en principio alcanzar resoluciones atómicas o cuasi-atómicas (más altas, mejores, que 3,5 Å) de una determinada estructura molecular sólo si se logran superar dos requisitos indispensables: disponer de cristales adecuados (Figura 6) y resolver *el problema de la fase* para esos cristales. Dada la complejidad bioquímica y estructural de los ribosomas la superación de esos dos requisitos se ha prolongado durante varias décadas en una esforzada carrera entre diversos grupos de investigación jalonada de progresos metodológicos y logros científicos.



Figura 6. Cristales de las partículas ribosomales 30S, 50S y 70S.

En 1980, Yonath, Wittmann y colaboradores publicaron los primeros cristales de la subunidad grande (50S) del ribosoma de *Bacillus stearothermophilus*.^[4] Cinco años más tarde de nuevo Yonath y Wittmann, después de numerosos intentos para mejorar la calidad y la estabilidad, obtuvieron cristales de la subunidad ribosomal 50S de *Haloarcula marismortui*, un microorganismo originario de los ambientes salinos extremos del Mar Muerto.^[5] Variantes de estos cristales fueron los que finalmente han proporcionado la estructura a resolución atómica presentada en agosto del 2000 por el grupo de Steitz.^[1] Se da la paradoja que el grupo de Yonath, que tuvo el acierto incuestionable de obtener los cristales adecuados de las partículas 50S a partir de *H. marismortui*, no aparece en las publicaciones sobre la resolución de la estructura de esas partículas, que fue llevada a cabo íntegramente en el laboratorio de Steitz.

Los precursores de los cristales de la subunidad 30S de *Thermus thermophilus*, que finalmente permitieron a los galardonados Yonath y Ramakrishnan la determinación de la estructura de esta subunidad a resolución atómica,^[2,3] fueron producidos por primera vez en la U.S.S.R. por Trakhanov, Yusupov y colaboradores en 1987.^[6] Poco tiempo después,

crisales similares y del mismo organismo termófilo, fueron también publicados por Yonath.^[7] En ambas publicaciones se presentaban además crisales de los ribosomas completos, las partículas 70S, formados por la interacción de las subunidades 30S y 50S. Los crisales de las partículas 70S han permitido al laboratorio del Dr. H.F. Noller (U.S.A.), en colaboración con Yusupov, la determinación, a unos 5 Å de resolución, de las estructuras de ribosomas completos y formando diversos complejos con moléculas de tRNA y de mRNA (Figura 7).^[8,9] Es difícil evitar la polémica sobre la importancia y los méritos de las distintas aportaciones de los científicos implicados, tanto en lo que respecta a los crisales de las subunidades 30S como a los de las partículas 70S. De nuevo se produce una situación que a primera vista parece sorprendente con dos de los grupos galardonados, Yonath y Ramakrishnan, resolviendo de forma totalmente independiente y casi simultáneamente la subunidad 30S del mismo microorganismo *T. thermophilus*. Lo sorprendente de la situación se acentúa al considerar que los trabajos sobre la estructura de la partícula ribosomal completa (70S), también de *T. thermophilus*, de mayor complejidad que las subunidades por separado y con una importancia funcional y biológica evidentes, no han sido reconocidos en los premios Nobel de este año, probablemente por no haber logrado una resolución que pueda considerarse auténticamente (cuasi)-atómica. De ser así, y reconociendo que la diferencia en resolución entre 3,5 y 5 Å es crítica para obtener interpretaciones estructurales a nivel atómico, se podría ironizar que el trabajo de Noller y Yusupov se ha quedado a menos de 2 Å del preciado galardón.

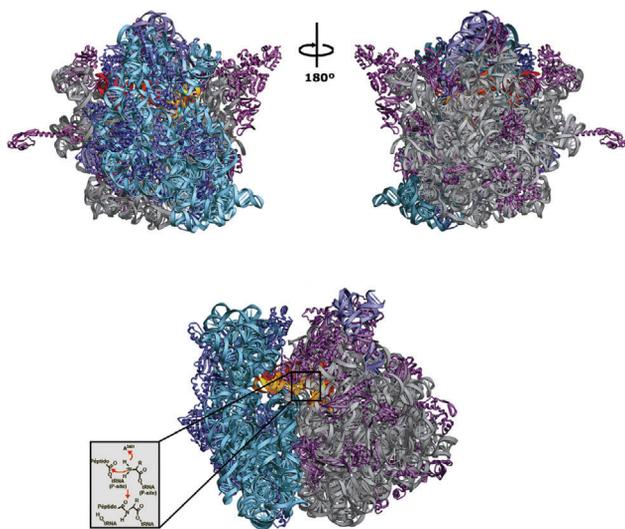


Figura 7. Estructura del ribosoma completo (partícula 70S) en complejo con tres moléculas de tRNA representadas en tonalidades que van desde el rojo al amarillo (adaptado del trabajo de Noller y colaboradores (9)). La subunidad 30S se representa en azul claro para el rRNA y en azul oscuro para las proteínas asociadas. La subunidad 50S se representa en gris para el rRNA y violeta para las proteínas asociadas. El centro catalítico, donde tiene lugar la formación del enlace peptídico, está conformado exclusivamente por el rRNA y se indica en el recuadro adjunto.

La primera evidencia convincente de que *el problema de la fase* podía ser resuelto en los crisales de las subunidades ribosomales no llegó hasta 1998 cuando Frank, Moore, Steitz y colaboradores obtuvieron un mapa de la densidad electrónica de los crisales de la subunidad 50S de *H. marismortui* en el que, a 9 Å de resolución, se podían reconocer fragmentos de las

dobles hélices dextrógiras del rRNA.^[10] En este trabajo fue decisiva la información de criomicroscopía electrónica proporcionada por el laboratorio del Dr. J. Frank, coautor del trabajo.

Hasta ese momento la técnica de microscopía electrónica había realizado las aportaciones más relevantes al estudio de la estructura de los ribosomas principalmente gracias a los progresos metodológicos y a los resultados de los laboratorios de los Drs. Frank y van Heel en los EE UU y Europa, respectivamente. Para estructuras moleculares con los tamaños de las subunidades del ribosoma (o mayores) sólo la técnica de criomicroscopía electrónica puede proporcionar información estructural de alta resolución equiparable a la obtenida mediante cristalografía de rayos-X. En realidad la microscopía electrónica tiene dos grandes ventajas y, en la práctica, una importante limitación con respecto a la cristalografía de rayos-X. Las dos grandes ventajas soslayan los más difíciles requisitos de la cristalografía de rayos-X ya que en microscopía no se necesitan crisales y *el problema de la fase* queda resuelto experimentalmente gracias a la existencia de lentes electromagnéticas. La importante limitación de los estudios de microscopía electrónica se debe a que sólo se logra alcanzar resoluciones (cuasi)-atómicas en casos especialmente favorables, nunca de momento en estudios sobre el ribosoma donde las mejores resultados de microscopía están todavía alrededor de los 7 Å. Estas peculiaridades parecen explicar que en los estudios estructurales sobre el ribosoma la microscopía electrónica, a pesar de sus importantes contribuciones y de ser más versátil en la elección de muestras y más rápida en el análisis que la cristalografía de rayos-X, perdiera paulatinamente protagonismo ante la prioridad de obtener información con detalle atómico.

Otras estrategias que, en etapas posteriores, también contribuyeron a la resolución *del problema de la fase* en los crisales de las subunidades ribosomales ha consistido en extensiones de técnicas clásicas en cristalografía de proteínas, en particular el reemplazo isomorfo y la difracción anómala, a la problemática específica del ribosoma. Estas extensiones se han basado principalmente en el uso de compuestos de clústeres de átomos pesados, tales como el $Ta_6Br_{12}^{2+}$, y en la utilización de la fuerte difracción anómala de los iones de lantánidos así como del Osmio, el Iridio y otros elementos. En este tema los tres galardonados, y especialmente Ramakrishnan, han realizado aportaciones muy importantes.

Los crisales de ribosoma planteaban una serie de dificultades en recolección de datos y de computación que no podían abordarse con la metodología disponible en 1980. No obstante, a mediados de los 90 los progresos tecnológicos en detectores bidimensionales y la existencia de ordenadores y sistemas gráficos mucho más capaces y de programas cristalográficos más elaborados habían abierto la puerta a la resolución de estructuras de la complejidad del ribosoma. Otros avances metodológicos importantes, en buena parte promovidos por las necesidades de la cristalografía de ribosomas, fueron el desarrollo de las fuentes de luz de sincrotrón con longitudes de onda ajustables y la crio-cristalografía, de la cual Yonath fue uno de los pioneros más significados.

El ribosoma a resolución atómica

La enorme cantidad de información proporcionada por las estructuras determinadas por los galardonados admite análisis muy variados con implicaciones conceptuales y aplicadas de

gran trascendencia. Nos limitaremos aquí a sólo unas breves consideraciones relativas al mundo de la estructura y la bioquímica del RNA. La cantidad de estructuras de RNA conocidas a nivel atómico se multiplicaron aproximadamente por un factor de 10, cuando se publicaron las estructuras del ribosoma. Una expansión similar se produjo en el aumento de la información sobre los complejos y las interacciones RNA-proteína. El centro activo de los ribosomas en los que tiene lugar la formación del enlace peptídico, denominado el centro peptidil transferasa, se encuentra en una región altamente conservada en todos los ribosomas y formada exclusivamente por el RNA ribosómico. En ese centro catalítico el ribosoma actuaría por consiguiente como un ribozima: un enzima de RNA. Las proteínas, responsables de la práctica totalidad de las reacciones enzimáticas que tienen lugar en los seres vivos, dependerían de un catalizador de RNA para su propia síntesis. La universalidad de la organización del centro peptidil transferasa en ribosomas implica su existencia independientemente de las condiciones ambientales y, por consiguiente, parece corresponder a los restos de una maquinaria de síntesis primitiva, un proto-ribosoma, probablemente capaz de producir oligopéptidos no codificados. Esta organización ancestral evoca la existencia de un "mundo de RNA" durante las primeras fases de la evolución de la vida.

Durante los últimos años los tres galardonados, y también otros investigadores, han continuado obteniendo de forma acelerada importantes resultados mediante la cristalografía de rayos-X de diversos complejos y variantes ribosomales. No obstante, y a pesar de la ingente cantidad de información que esas estructuras, interpretadas ahora a resolución atómica, proporcionan, no lo revelan todo sobre el funcionamiento del ribosoma. Durante la síntesis de proteínas el ribosoma realiza procesos complejos en los cuales se desplaza a lo largo de la molécula de mRNA y utiliza los aminoácidos que le llegan con los correspondientes tRNAs para forjar la cadena polipeptídica que está siendo sintetizada (Figura 2). Además de esta actividad "normal" de síntesis, el ribosoma tiene también que ser capaz de enfrentarse a toda una serie de eventualidades (corrección de errores, interacción con diversos factores de regulación, control del plegamiento y de las interacciones de las proteínas que están siendo sintetizadas). Para visualizar el funcionamiento completo del ribosoma a lo largo de todos esos procesos se necesitaría una película que describiera cada una de las conformaciones e interacciones que el ribosoma adopta. En este sentido el limitado número de "fotos fijas" que proporcionan las estructuras determinadas por cristalografía resultan claramente insuficientes. Además producir cristales adecuados para estudios de alta resolución de todos los estados por los que atraviesa el ribosoma resulta extremadamente difícil o directamente imposible. La microscopía electrónica, recuperando protagonismo en los estudios estructurales sobre el ribosoma gracias a sus enormes posibilidades experimentales y utilizando la información a nivel atómico ahora disponible, está permitiendo grandes avances en esta visión integrada sobre el funcionamiento del ribosoma. En realidad, la combinación de cristalografía de rayos-X

y microscopía electrónica se presenta ahora como la forma más fructífera de abordar el estudio de los grandes complejos macromoleculares y, en particular, del ribosoma.

Conclusiones

Los resultados alcanzados por los tres galardonados están resultando decisivos en la comprensión del funcionamiento del ribosoma a nivel atómico. No obstante, probablemente se necesitarán todavía años de trabajos para poder responder a las muchas incógnitas que continúan existiendo. Entre esos retos ocuparía un lugar destacado los estudios estructurales de alta resolución sobre el ribosoma eucariota.

Aunque son incuestionables la importancia y la singularidad de las contribuciones de Steitz, Yonath y Ramakrishnan, así como la trascendencia de los resultados alcanzados, no se puede olvidar a los muchos científicos cuyas investigaciones han creado el marco adecuado con aportaciones que, en originalidad e importancia, parecen en algunos casos concretos (Frank, Noller, Yusupov, Moore,...) equiparables a las de los tres galardonados este año.

El premio Nobel de Química del 2009 a Steitz, Yonath y Ramakrishnan por sus estudios sobre la estructura y función del ribosoma aumenta la ya larga lista de galardones concedidos a la investigación química asociada a determinados sistemas biológicos. En su conjunto todos estos premios presentan a la biología como fuente de inspiración de una química extrema en cuanto a versatilidad, complejidad y posibilidades.

Bibliografía

- [1] N. Ban, P. Nissen, J. Hansen, P. B. Moore, T. A. Steitz, *Science* **2000**, *289*, 905–920.
- [2] F. Schluenzen, A. Tocilj, R. Zarivach, J. Harms, M. Gluehmann, D. Janell, A. Bashan, H. Bartels, I. Agmon, F. Franceschi, A. Yonath, *Cell* **2000**, *102*, 615–623.
- [3] B. T. Wimberly, D. E. Brodersen, W. M. J. Clemons, R. Morgan-Warren, C. von Rhein, T. Hartsch, V. Ramakrishnan, *Nature*, **2000**, *407*, 327–339.
- [4] A. Yonath, J. Mussig, B. Tesche, S. Lorenz, V. A. Erdmann, H. G. Wittmann, *Biochem. Int.* **1980**, *1*, 428–435.
- [5] A. Shevack, H.S. Gewitz, B. Hennemann, A. Yonath, H. G. Wittmann. *FEBS Lett.* **1985**, *184*, 68–71.
- [6] S. D. Trakhanov, M. M. Yusupov, S. C. Agalarov, M. B. Garber, S. N. Ryazantsev, S. V. Tischenko, V. A. Shirokov, *FEBS Lett.* **1987**, *220*, 319–322.
- [7] C. Glotz, J. Mussing, H.S. Gewitz, I. Makowski, T. Aradm, A. Yonath, H. G. Wittmann. *Biochem. Int.* **1987**, *15*, 953–60.
- [8] J. H. Cate, M. M. Yusupov, G. Z. Yusupova, T. N. Earnest, H. F. Noller, *Science* **1999**, *285*, 2095–2104.
- [9] M. M. Yusupov, G. Z. Yusupova, A. Baucom, K. Lieberman, T. N. Earnest, J. H. Cate, H. F. Noller, *Science* **2001**, *292*, 883–896.
- [10] N. Ban, B. Freeborn, P. Nissen, P. Penczek, R. A. Grassucci, R. Sweet, J. Frank, P. B. Moore, T. A. Steitz, *Cell* **1998**, *93*, 1105–1115.

Fotoisomerización de azobencenos: movimientos moleculares a la carta

María Ribagorda,^{a*} Estibaliz Merino^b

Resumen: El control del movimiento a nivel molecular constituye uno de los grandes retos de la química actual, como ciencia multidisciplinar. Los azobencenos son una clase de compuestos orgánicos que tienen la capacidad de isomerizarse (*cis/trans*) de forma reversible fotoquímica o térmicamente. Este proceso de isomerización va acompañado de un movimiento molecular concreto y un cambio muy notable en su geometría espacial. Esta característica les hace excelentes candidatos para el diseño de nuevos dispositivos moleculares dinámicos. En este artículo se recogen algunas de las aplicaciones más sobresalientes del movimiento foto-inducido de los azocompuestos en el campo de los interruptores y motores moleculares.

Palabras clave: Azobencenos, fotoisomerización, interruptores moleculares, nanomáquinas.

Abstract: Control of molecular dynamic processes represents a particularly important objective in modern chemistry. Azobenzenes are a class of organic compounds that can exist in two forms, namely the *cis* (*Z*) and *trans* (*E*) isomers, which can interconvert both photochemically and thermally. This photoinduced transformation is followed by a particular molecular movement and a significant geometry change, which has turned the azobenzene unit as an excellent candidate for dynamic molecular devices. In the present article selected examples of azobenzene-contained molecules and their "programmed" motions in response to external stimuli are included.

Keywords: Azobenzenes, photoisomerization, molecular switches, nanomachines.

En 1937 G. S. Hartley^[1] publicó en la revista *Nature* un estudio sobre la cristalización del azobenceno, que culminó con el descubrimiento del isómero *cis*, al exponer una solución de azobenceno a la luz. Este hallazgo ha sido fundamental para el desarrollo de uno de los mejores interruptores moleculares orgánicos descritos hasta el momento. Los azobencenos son una familia de compuestos que poseen dos restos aromáticos unidos a través de un grupo azo ($-N=N-$). Estos compuestos se caracterizan por ser muy coloreados, propiedad que les lanzó a la industria de los denominados colorantes FD&C [de las siglas inglesas comida (food), medicamentos (drug) y cosméticos (cosmetics)]. Actualmente estos colorantes azoicos representan aproximadamente el 60% de la producción industrial.^[2,3]

Al igual que los dobles enlaces carbonados, los azobencenos poseen dos isómeros geométricos (*E/Z*) en torno al $-N=N-$, el isómero *trans* (*E*) es ~ 14 Kcal mol⁻¹ (0,6 eV) más estable que el isómero *cis* (*Z*). La barrera de energía del estado foto-excitado es del orden de ~ 23 Kcal mol⁻¹ (1,0 eV) de forma que en la oscuridad y a temperatura ambiente, el isómero predominante es el *trans*.^[4] Cuando el azobenceno se expone a una luz de una determinada longitud de onda se inicia el proceso de foto-isomerización *trans* \rightarrow *cis*, que lleva implícito un cambio notable de sus propiedades físicas como la geometría molecular, momento dipolar o el espectro de absorción.^[5,6]

En el proceso de isomerización la distancia entre las posiciones más distantes de los anillos aromáticos disminuye desde 9,0 Å (*trans*) hasta 5,5 Å (*cis*) (Figura 1).^[7] El isómero *trans*

es prácticamente plano ($\mu \sim 0$), mientras que el isómero *cis* adopta una geometría angular, en la que uno de los anillos gira para evitar repulsiones estéricas, enfrentando una de las nubes π de un anillo aromático al otro, dando como resultado un $\mu \sim 3.0$ D.^[8] Esta disposición de los anillos aromáticos se refleja también en los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN). Las señales correspondientes al isómero *cis* sufren un apantallamiento, debido al efecto anisotrópico de la nube π del anillo aromático, apareciendo a campo más alto que las señales correspondientes del isómero *trans*.

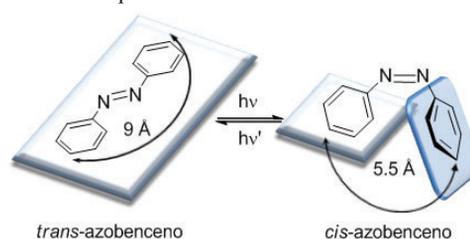


Figura 1. Fotoisomerización del azobenceno.

El espectro de absorción de UV de un azobenceno presenta dos bandas de absorción características, correspondientes a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. La transición $\pi \rightarrow \pi^*$ se encuentra generalmente en la región de UV-cercano y es también común a sistemas carbonados referibles como el estilbena (Figura 2).^[9] La transición electrónica denominada $n \rightarrow \pi^*$ se suele situar en la región del visible, y se debe a la presencia del par de electrones sin compartir de los átomos de nitrógeno.^[10] Esta segunda transición electrónica hace que los azobencenos tengan un proceso dinámico de fotoisomerización diferente a los sistemas carbonados. Los azocromóforos aromáticos se pueden clasificar en tres tipos en función del orden energético de sus estados electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.^[5] Este orden depende en gran medida de la naturaleza electrónica de los anillos aromáticos del azobenceno. Cada tipo de azocromóforo además tiene un color predominante definido por la longitud de onda de la banda de absorción máxima (λ_{\max}) (indicado entre paréntesis en cada caso):

i) Tipo azobenceno: aquellos que presentan una banda $\pi \rightarrow \pi^*$ muy intensa en la región del UV, y una $n \rightarrow \pi^*$ más débil en el visible (color amarillo). La naturaleza electrónica de los



M. Ribagorda



E. Merino

^aDepartamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

^bInstitute of Organic Chemistry, RWTH Aachen University Landoltweg 1, 52074 Aachen, Germany
C-e: maria.ribagorda@uam.es

Recibido: 28/07/2009. Aceptado: 28/09/2009.

anillos aromáticos es muy parecida al azobenceno más sencillo (Ph-N=N-Ph).

ii) Tipo aminoazobenceno (*para*- o *orto*-(X)-C₆H₄-N=N-Ar): las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ aparecen muy juntas o incluso colapsan en la región del UV-visible cercano. Son azocompuestos que presentan sustituyentes dadores de electrones (X) en las posiciones *orto* o *para* (color naranja).

iii) Tipo *pseudo*-estilbeno [(X)-C₆H₄-N=N-C₆H₄-(Y)]: la banda de absorción correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ se desplaza al rojo, cambiando incluso el orden de aparición con la banda $n \rightarrow \pi^*$. Presentan sustituyentes dadores (X) y aceptores de electrones (Y) en las posiciones 4- y 4'-respectivamente (sistema push/pull) (color rojo).

El proceso de isomerización *trans*→*cis* suele ir también acompañado de un cambio de color a tonalidades más intensas. Los espectros de absorción de ambos isómeros se diferencian fundamentalmente en los siguientes aspectos:[11]

- Isómero *trans*: la banda de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ es muy intensa, con un coeficiente de extinción molar[12] (ϵ) en torno a $2\text{-}3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que la segunda banda ($n \rightarrow \pi^*$) aparece mucho más débil ($\epsilon \sim 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), debido a que esta transición en el isómero *trans* no está permitida por las reglas de simetría (Figura 2, línea azul).

- Isómero *cis*: la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ se desplaza a longitudes de onda más cortas (efecto hipsocrómico), disminuyendo notablemente en intensidad ($\epsilon \sim 7\text{-}10 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Por otro lado, la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ (380-520 nm) en el isómero *cis* está permitida, lo que se traduce en un aumento de su intensidad ($\epsilon \sim 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) con respecto al isómero *trans* (Figura 2, línea rosa).

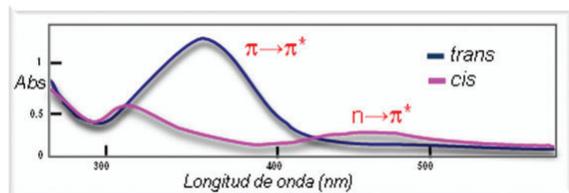
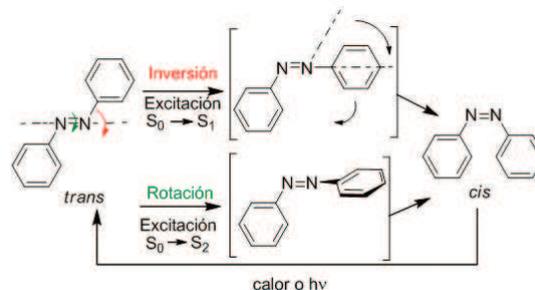


Figura 2. Ejemplo representativo del espectro de UV de un azocompuesto de tipo azobenceno: línea azul, isómero *trans*; línea rosa, isómero *cis*.

Estas diferencias permiten llevar a cabo una interconversión fotoquímica, irradiando con una luz de una determinada longitud de onda (λ) obteniéndose diferentes proporciones de los estados fotoestacionarios (PSS) *cis* y *trans*. La longitud de onda que provoca la excitación depende de la naturaleza de los sustituyentes de los grupos arilo, aunque en la mayoría de los casos, la isomerización *trans* → *cis* se promueve irradiando a longitudes de onda entre 320 y 380 nm, mientras que exposiciones a $\lambda \sim 400\text{-}450 \text{ nm}$ favorecen la fotoreversión *cis*→*trans*. Esta reversión también puede ser térmica. Generalmente las dos conversiones fotoquímicas se dan en una escala de picosegundos, mientras que la relajación térmica del isómero *cis* al isómero *trans* es mucho más lenta (del orden de segundos u horas).

Aunque se han llevado a cabo varios estudios mecanísticos sobre la isomerización *cis/trans* de los azobencenos[13,5c] y se han estudiado los efectos de los sustituyentes sobre los anillos de benceno, así como la influencia de varios parámetros, el mecanismo no está perfectamente aclarado. Los datos disponibles hasta ahora sugieren que la isomerización de los azocompuestos puede transcurrir mediante la inversión de uno de los enlaces N-C o por la rotación del doble enlace N=N (Esquema 1). El par de electrones no enlazante de cada átomo

de nitrógeno, puede dar lugar a una transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) con inversión del átomo de nitrógeno (mecanismo de inversión). Por otro lado, también puede darse la isomerización mediante un mecanismo de rotación, en el que se produce una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_2$). Este mecanismo es similar al que se produce en la isomerización del estilbeno.[11]



Esquema 1. Propuestas mecanísticas de la isomerización de azobencenos.

Azobencenos como interruptores moleculares

Los requerimientos más importantes para que una molécula pueda comportarse como un foto-interruptor molecular son:[14,15]

a) La existencia de dos especies que puedan convertirse entre sí fácil y selectivamente por irradiación con luz de una determinada longitud de onda.

b) La interconversión térmica entre las dos especies no debe ocurrir en un rango amplio de temperatura para permitir así el almacenaje de información de forma casi infinita.

c) Las dos especies deben tener una resistencia apreciable a la fatiga (número de ciclos que soportan sin descomponerse), con la posibilidad de llevar a cabo varias veces el ciclo de escritura/borrado y no debe producirse degradación térmica o fotoquímica a productos colaterales.

d) Las dos formas estructurales deben ser fácilmente detectables.

e) Para que el proceso de interrupción sea eficiente deben alcanzarse altos rendimientos cuánticos utilizando periodos de irradiación cortos.

f) Los tiempos de respuesta han de ser rápidos para que también sean rápidos los ciclos de interrupción.

g) Es necesario que todas las propiedades permanezcan inalteradas cuando el compuesto utilizado como foto-interruptor forma parte de una estructura macromolecular.

Gracias a las propiedades fotocromáticas de los azobencenos y a su fácil acceso sintético,[3b,c,16,17,18] se han desarrollado una gran variedad de dispositivos foto-sensibles, tales como polímeros inteligentes,[19] cristales líquidos,[20] enzimas inteligentes,[21] así como diferentes interruptores y máquinas moleculares.[22,23,24] El movimiento molecular que se produce en la fotoisomerización ha disparado la imaginación del químico hacia el desarrollo de azoestructuras que crecen en complejidad, originalidad y utilidad.[25,26] En este artículo se recogen algunos de los ejemplos más sobresalientes.

Fotoisomerización de Azobencenos: un movimiento molecular sencillo

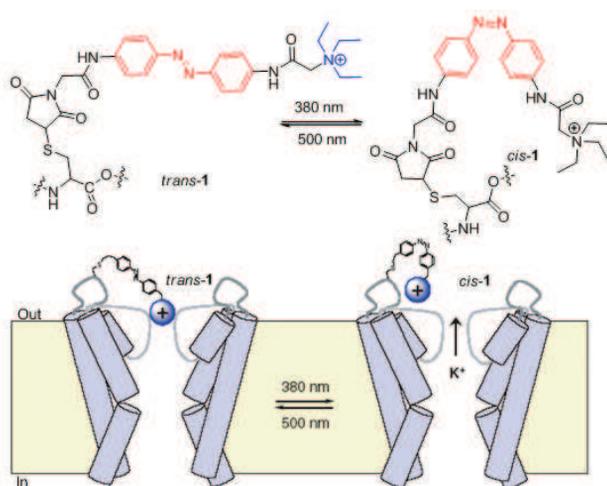
Aplicaciones Biológicas

La introducción de un fragmento de azobenceno en una molécula con actividad biológica[27] como una proteína, puede controlar espacial y temporalmente una gran variedad de procesos biológicos por regulación directa de la actividad

de enzimas,^[28] péptidos y polipéptidos,^[29] receptores^[30] o canales de iones.^[31] Esta estrategia es muy atractiva porque permite controlar la conformación y como consecuencia la actividad de las biomoléculas de un modo reversible, sin adición de ningún reactivo. Los efectos estructurales que provoca la isomerización pueden ser amplificadas en el anfitrión o poner en marcha una cascada de respuestas fotofísicas y fotoquímicas secundarias.

La primera aplicación de un azobenceno en biología se publicó a finales de los años 60, para foto-regular la actividad de la quimotripsina, una enzima digestiva.^[32] Poco más tarde, se aplicó una estrategia similar en los estudios funcionales y estructurales del receptor de acetilcolina, de tipo nicotínico.^[33] Se observó que la fotoisomerización *trans*→*cis* de un azobenceno 4,4-trimetilamoniometil sustituido, producía un aumento de la concentración de los agonistas de acetilcolina, como consecuencia de la interacción específica de ambos isómeros con el receptor de acetilcolina que está presente en la membrana excitable. De esta forma, se controlan los cambios de permeabilidad que permiten el movimiento de iones durante la generación de un impulso bioeléctrico.

La isomerización de azocompuestos se ha empleado como herramienta sintética para controlar la apertura y el cierre de poros en membranas celulares, esencial para el transporte de iones.^[34] Un ejemplo muy ilustrativo es el descrito por Trauner, Kramer y colaboradores para controlar el canal de iones K⁺ en células neuronales (Esquema 2).^[35]



Esquema 2. Representación del fotocontrol del canal de K⁺ en la membrana celular basado en la isomerización del azocompuesto 1.

El azobenceno **1** contiene una sal de amonio cuaternaria terminal de manera que cuando adopta la configuración *trans*, bloquea el flujo de iones K⁺. Después de irradiar con una longitud de onda de 380 nm, el isómero *cis* acerca sustancialmente los anillos aromáticos, acortando su longitud, siendo entonces incapaz de obstruir con eficacia el canal, lo que permite el paso de iones.

El desarrollo de sistemas capaces de foto-regular la actividad de los canales de iones es tremendamente importante en neurobiología. Recientemente, se ha empleado el derivado de maleimida, azobenceno y glutamato (MAG) (Figura 3a) como agonista foto-crómico del receptor de glutamato ionotrópico (iGluR). El cromóforo consta de una unidad terminal de maleimida, por la que se asocia covalentemente a la proteína a través de un residuo de cisteína, una unidad central de azobenceno (A), y una cabeza de glutamato (G). Exclusiva-

mente la forma *cis* del azobenceno permite la aproximación e interacción del fragmento de glutamato con el sitio activo de la proteína. Cuando se produce esta interacción la proteína se pliega como una concha de almeja, desencadenando la apertura del canal de iones (Figura 3b).^[36]

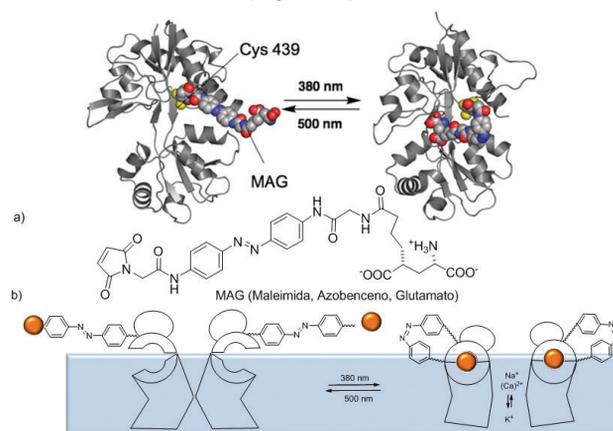
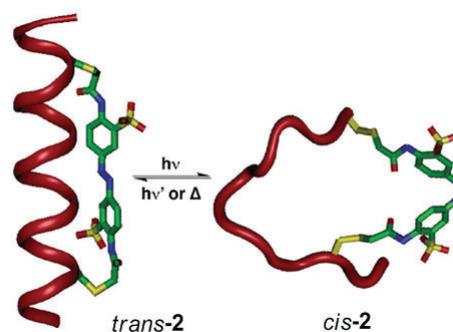


Figura 3. a) Interacción MAG con la proteína iGluR. b) Fotocontrol de la apertura del canal de iones mediante la fotoisomerización.

Woolley y col.^[37] han incorporando derivados de azobenceno a un polipéptido para controlar la conformación de α -hélice, y así disponer de una herramienta sintética que permita fotomodular la relación conformación-interacción, tan importante en el reconocimiento biológico. Un ejemplo representativo se recoge en el Esquema 3. En este caso el azo derivado se encuentra anclado a un polipéptido de 18 aminoácidos, que posee una elevada afinidad por el ADN.

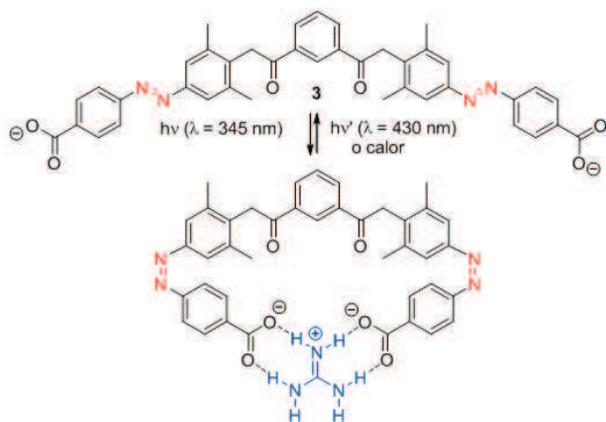


Esquema 3. Foto-control de la conformación de α -hélice del polipéptido azoderivado 2.

El azoderivado se encuentra anclado entre dos residuos de cisteína, imitando un puente disulfuro. Cuando el grupo azo del polipéptido **2** se encuentra en su forma *trans*, mantiene su afinidad con el ADN, conservando su conformación de α -hélice. La fotoisomerización conduce al isómero *cis* que interrumpe dicha helicidad, inhibiendo la asociación con el ADN. La fotoreversión al isómero *trans* recupera de nuevo la conformación final de α -hélice del ADN.

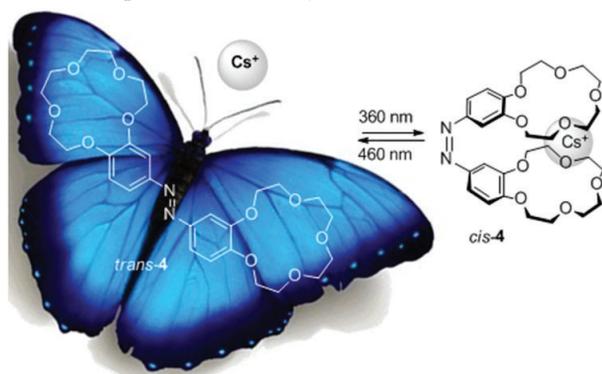
Las propiedades fotocromáticas de los azobencenos también encuentran aplicaciones en el reconocimiento de tipo "host-guest".^[38,39] Por ejemplo, el bis-azocompuesto **3** se comporta como un excelente receptor del ión guanidinio por interacciones de enlace de hidrógeno. El reconocimiento resulta muy efectivo cuando el azobenceno adopta la configuración *cis* (Esquema 4).^[38]

Entre los sistemas con propiedades de inclusión y comple-



Esquema 4. Reconocimiento del ión guanidinio por *cis,cis*-3.

jación de iones,[40] se han descrito varias clases de compuestos denominados azofanos, azocoronas,[41] azocriptandos, azociclodextrinas, azociclodextrinas.[42] La introducción de un azobenceno en estos sistemas, induce un fotocontrol de las propiedades enlazantes de estas moléculas, habiéndose demostrado que las propiedades de inclusión y complejación de algunos iones son más selectivas en un isómero que en el otro. Por ejemplo el sistema de azocorona **4** muestra una alta selectividad por los iones Rb^+ y Cs^+ . [43]



Esquema 5. Reconocimiento de iones Cs^+ por el *cis*-azocompuesto **4**.

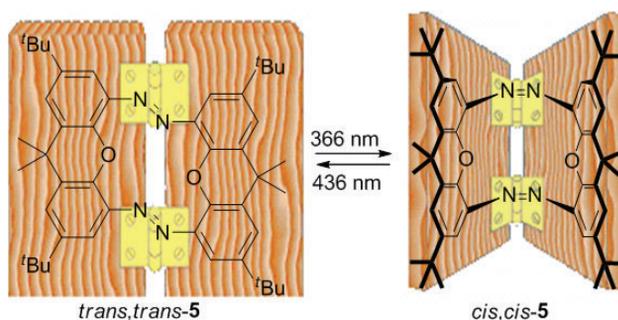
La fotoisomerización tiene un movimiento similar al de una mariposa, y sólo cuando se tiene el isómero *cis*, los cationes se sitúan entre los dos anillos obteniéndose una estructura de tipo "sandwich" (Esquema 5). La habilidad del azocompuesto **4** para extraer un catión de una solución acuosa se incrementa en el siguiente orden: $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. De acuerdo con estas propiedades el compuesto **4** podría ser usado como un sistema de transporte selectivo de iones controlado por luz.

Dispositivos moleculares basados en azobencenos

Bisagra molecular

Tamaoki y colaboradores[44] han diseñado un dispositivo molecular capaz de foto-emular el movimiento de una bisagra. Este interruptor consta de dos unidades azo aromáticas, que comparten dos fragmentos de xanteno coplanares (Esquema 6). Dada la coplanaridad de los anillos adyacentes a la agrupación azo, la fotoisomerización de este sistema fuerza un movimiento molecular similar al de una bisagra, en donde los dos anillos aromáticos se disponen en un ángulo de

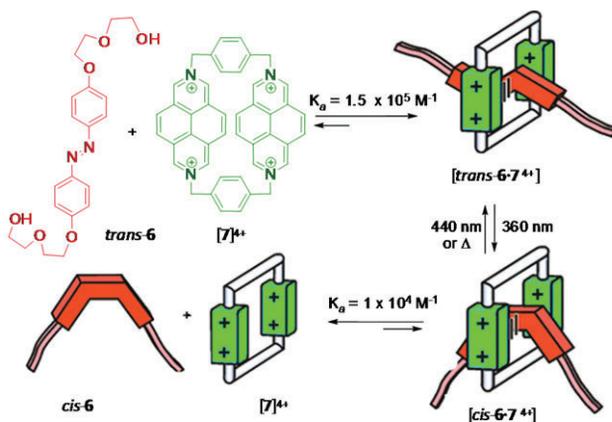
90°. En el proceso de fotoisomerización intervienen tres formas isoméricas (*trans, trans*) \rightarrow (*trans, cis*) \rightarrow (*cis, cis*). El isómero intermedio *trans, cis*- posee una elevada tensión de anillo, siendo más inestable que los isómeros (*trans, trans*)- y (*cis, cis*)- (28 y 2.6 Kcal·mol⁻¹ respectivamente). La vida media del isómero (*trans, cis*)- es tan sólo 28 s a 23 °C. En este tipo de sistemas, en donde el intermedio de la reacción fotoquímica tiene una vida media tan corta y el producto final (*cis, cis*-) es más estable que dicho intermedio, el rendimiento fotoquímico depende en gran medida de la intensidad de la luz empleada.[45]



Esquema 6. Bisagra molecular.

Enhebrador molecular

Stoddart, Balzani y col.[46] han creado un dispositivo molecular inteligente (*trans*-6) capaz de desplazarse al interior de un ciclofano [7]⁴⁺, como si fuera una aguja en un ojal (Esquema 7). [47] La interacción entre ambos sistemas se mide en base a la fluorescencia emitida por la sal de piridinio ciclofano [7]⁴⁺ libre.



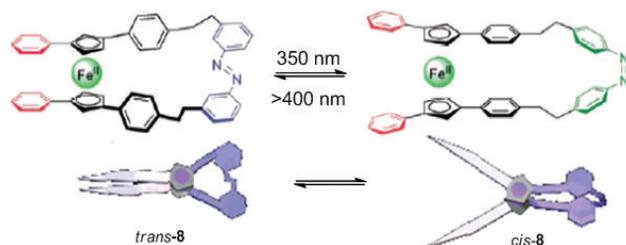
Esquema 7. Enhebrador molecular.

El azobenceno *trans*-6 está convenientemente sustituido con unas unidades donadoras de electrones, de forma que cuando se encuentra asociado [azo-6·7⁴⁺] la fluorescencia está completamente inhibida por interacciones de transferencia de carga. La fotoexcitación, llevada a cabo por irradiación con luz de λ 360 nm de una solución de *trans*-6 y [7]⁴⁺ causa un proceso de "desenhebrado". El isómero *cis*-6 presenta una interacción mucho más débil con el ciclofano [7]⁴⁺, hecho que se refleja en el gran incremento de la intensidad de la fluorescencia de [7]⁴⁺. Dejando la mezcla en la oscuridad o irradiando con luz de λ = 440 nm el isómero *trans* se regenera y como resultado se vuelve a "enhebrar" dentro del ciclofano. De esta

forma gracias a la isomerización del doble enlace N=N se desencadena un movimiento de tipo enhebrado/desenhebrado exclusivamente gobernado por luz.

Tijeras moleculares

En el año 2003, el grupo de Aida describió una nueva generación de dispositivos moleculares ópticos constituidos por sistemas orgánicos de diferente naturaleza conectados entre sí a través de una unidad de azobenceno, como epicentro del movimiento. En primer lugar sintetizó un interruptor molecular capaz de realizar un movimiento de apertura y cierre similar al de una tijera. Este interruptor consta de una unidad central de ferroceno 1,1',3,3'-tetrasustituido, dos grupos fenilo a modo de hojas de tijera y dos grupos feniletieno como asas unidas a través de un azobenceno.^[48] La irradiación con una luz de λ 350 nm (180 min) conduce a una mezcla de isómeros *trans/cis* 11/89, mientras que la exposición a luz visible ($\lambda > 400$ nm, 15 min), vuelve a enriquecer el isómero *trans* hasta un 46%. El movimiento molecular se ha estudiado en base a los espectros de dicroísmo circular (CD), ¹H-RMN y cálculos DFT, confirmando que el cambio en la configuración del doble enlace N=N modifica la posición inicial del ferroceno lo que resulta en una apertura (*cis*) y cierre (*trans*) de las "lamina" de fenilo (Esquema 8). El ángulo entre los dos anillos de fenilo se altera desde aproximadamente 9° cuando se cierra la "tijera" (*trans*-8) hasta más de 58° cuando se abre la "tijera" (*cis*-8).



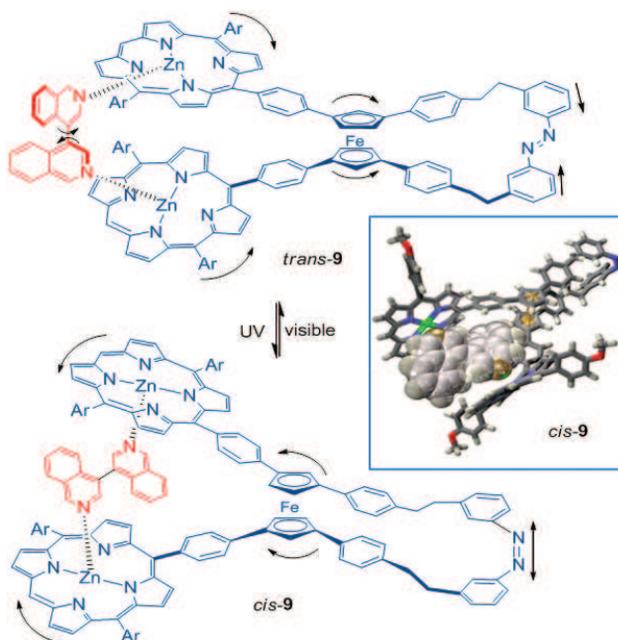
Esquema 8. Tijeras moleculares basadas en el azobenceno 8.

Pedales moleculares

En el año 2006,^[49] estos mismos autores describieron un sistema más complejo que incluía dos unidades terminales de porfirina-Zn asociadas a una molécula huésped de biisoquinolina 10 (Esquema 9). La exposición del azoderivado 9 con una luz de λ 350 ± 10 nm conduce a una mezcla de isómeros *trans/cis* 22/78. La irradiación de esta mezcla de isómeros a $\lambda > 420$ nm vuelve a enriquecer el isómero *trans* hasta un 63%. El estudio del proceso de fotoisomerización de 9 reveló que el cambio configuracional de la unidad de azobenceno provoca una secuencia de movimientos moleculares de las unidades conectadas a él. La unidad de ferroceno responde rápidamente mediante un giro, que a su vez induce un movimiento de apertura que aleja las unidades de porfirina, provocando un giro mecánico de rotación en la molécula de biisoquinolina 10 semejante al de unos *pedales moleculares*.

Para que este dispositivo sea eficaz es importante que las unidades de porfirina-Zn y biisoquinolina se mantengan asociadas durante la fotoisomerización, es decir que la dinámica de disociación entre estas unidades sea más lenta que el movimiento foto-inducido en sí mismo. En este caso, la constante de disociación es seis órdenes de magnitud más lenta que

la fotoisomerización *trans*→*cis*, lo que asegura que la unidad de biisoquinolina se encuentre coordinada al **azo-9** durante el proceso de isomerización de la unidad de azobenceno.



Esquema 9. Pedales moleculares.

Nanovehículo

Uno de los mecanismos propuestos para la isomerización de azobencenos sugiere que la isomerización foto-inducida *trans*→*cis* transcurre mediante un mecanismo de rotación, mientras que la reisoimerización térmica *cis* → *trans* sigue una ruta de inversión.^[50] La combinación de ambos procesos (fotoquímico y térmico) podría dar lugar a un movimiento mecánico de apertura (*trans*) y cierre (*cis*), acompañado de un movimiento de translación. Basándose en esta hipótesis mecánica, Tour y colaboradores han ramificado la estructura de azobenceno con el fin de diseñar un nanovehículo capaz de desplazarse a modo de gusano (Figura 4).^[51]

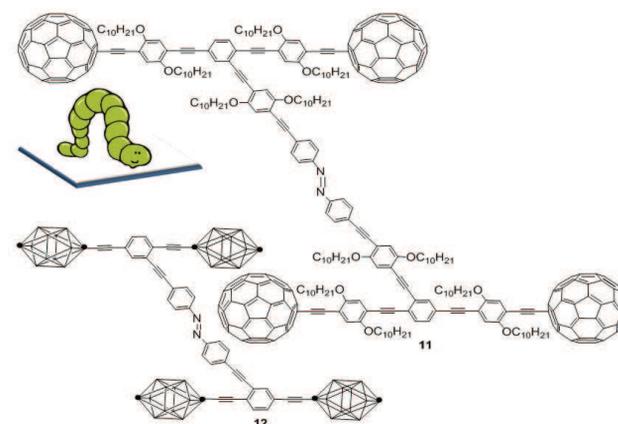


Figura 4. Diseño de nanovehículos basados en azoestructuras.

El sistema se compone de tres partes básicas: una unidad central de azobenceno, un chasis rígido compuesto por oligo(fenilacetilenos) que a su vez se encuentran anclados al azobenceno a través de sus posiciones *para*, y unas ruedas basadas en fullerenos C₆₀ (azo-11) o *p*-carboranos (azo-12).

Los estudios de fotoisomerización parecen indicar que únicamente el sistema de azobenceno con ruedas de *p*-carborano (azo-**12**) puede ser útil como interruptor molecular, ya que la fotoisomerización del azo-fullereno **11** da lugar tan sólo a un 8% del isómero *cis*. Sin embargo, aunque el rendimiento cuántico obtenido para *cis*-**11** no es muy elevado, esta proporción es significativa, teniendo en cuenta la rapidez con la que se produce la transferencia de energía a la unidad de fullereno.^[52] En el caso del *p*-carborano azo-**12** la irradiación a una λ de 365 nm durante 10 min. conduce a un 24% del isómero *cis*. La reisomerización fotoquímica ($\lambda > 495$ nm, 5 min.) y térmica (calentando a 40 °C, 15 min.) recupera el estado inicial. Con estos resultados preliminares la utilidad del dispositivo requeriría demostrar si el movimiento molecular de este dispositivo **12** cumple las expectativas de los autores.

Impulsor molecular

Una de las aplicaciones más atractivas e interesantes del proceso de isomerización de azobencenos es su utilización como nanoimpulsores de medicamentos. La idea se basa en anclar un azobenceno convenientemente funcionalizado en el interior de una nanopartícula de sílice formando las denominadas nanopartículas mesoestructuradas foto-reactivas LAMS (*light-activated mesostructured silica nanoparticles*). El azobenceno **13** se encuentra anclado a la pared de la partícula mientras que el otro extremo permanece libre (Figura 5).^[53]

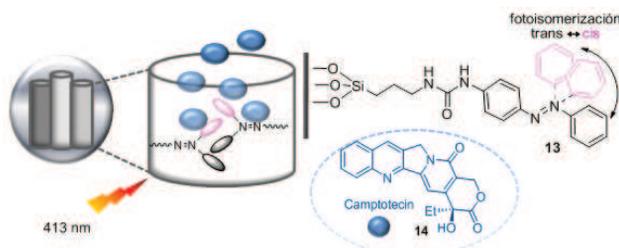


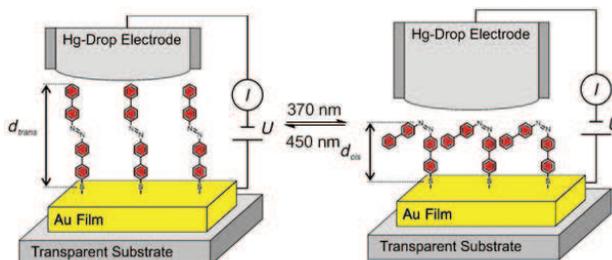
Figura 5. Nanopartículas mesoestructuradas foto-reactivas LAMS.

Estas nanopartículas, presentan poros capaces de albergar otro tipo de moléculas, que a su vez pueden ser expulsadas al exterior de forma foto-inducida, gracias al aleteo molecular que se produce en el proceso de isomerización del azobenceno. La morfología de las LAMS se evalúa mediante imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM), imágenes de transmisión electrónica (TEM), UV-vis y rayos-X, estableciendo un diámetro de poro de $1,9 \pm 0,1$ nm, un volumen de $0,248 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y una superficie de área de $621,19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Las nanopartículas, que contiene un 2,4% en peso de azobencenos, se tratan con moléculas de camptotecina **14** (CPT), un medicamento empleado en el tratamiento del cáncer, que queda alojado en su interior. Las LAMS(CPT) se incuban durante 3 h con células cancerosas a oscuridad. Estas células se irradian durante 5 min. a $0,1 \text{ W cm}^{-2}$, a una longitud de onda donde ambos isómeros poseen el mismo coeficiente de extinción ($\lambda = 413$ nm), fomentando un intercambio continuo entre ambos isómeros *trans/cis*, y a continuación se incuban de nuevo en la oscuridad durante 48 h. Este experimento revela que las unidades de azobenceno situadas en el interior de las LAMS (CPT) actúan a modo de impulsores (Figura 5), liberado el medicamento (CPT) exclusivamente tras irradiar la nanopartícula con una luz a una determinada longitud de onda, y produciendo como consecuencia la muerte celular. El

número de moléculas liberadas se puede controlar en función de la intensidad de luz y el tiempo de irradiación. Por otro lado, se ha comprobado que en ausencia de luz la camptotecina se mantiene en el interior de las nanopartículas y las células permanecen intactas. Experimentos de control con células carentes de nanopartículas, revelaron que la irradiación a 413 nm no afecta a la supervivencia de la célula, y de igual forma la irradiación de células incubadas exclusivamente con LAMS, que no contenían CPT, tampoco conducía a la muerte celular, lo que garantiza la biocompatibilidad de las células con las partículas LAMS.

Elevador molecular

El movimiento molecular individual de un azobenceno en el proceso de isomerización *trans/cis* se puede amplificar cuando el azobenceno se encuentra anclado a un sistema más complejo.^[54] La suma cooperante de cada fotoisomerización individual puede magnificar además la respuesta dinámica si los azobencenos se encuentran autoensamblados, generando un movimiento uniforme.^[55] Un ejemplo concreto se recoge en el Esquema 10, en este caso uno de los anillos del azobenceno posee un resto *p*-mercaptofenilo por el que se encuentra asociado a una capa de Au(111).^[56] Todos los azobencenos se orientan formando monocapas autoensambladas (SAMs: *self-assembled monolayers*). El proceso de isomerización *trans*→*cis* de la unidad de azobenceno depositada en la capa metálica transcurre con muy buen rendimiento (88–98% de isómeros *cis*) lo que es especialmente relevante para futuras aplicaciones en el diseño de dispositivos para el almacenaje de información basados en sistemas fotocromicos.^[57] La fotoreversión del SAMs también transcurre con buen rendimiento (entre el 94 y el 100%). La diferencia estructural ($d_{trans} - d_{cis}$) entre ambos isómeros es aproximadamente de Δd 7 Å.



Esquema 10. Elevador molecular.

Mediante microscopía de efecto túnel (STM) los autores han determinado la densidad de superficie del SAM_{AZO}, y han calculado la fuerza que se ejerce en el movimiento molecular de fotoisomerización de todos los azobencenos en el SAM_{AZO}. El foto-movimiento individual de cada azobenceno da lugar a un cambio estructural colectivo, y lo que es más interesante, en una dirección determinada. Este movimiento molecular cooperativo del SAM_{AZO} actúa a modo de *elevador molecular*, siendo capaz de levantar una gota de Hg depositada sobre la monocapa de azobencenos. Además este dispositivo actúa como foto-interruptor de la corriente entre la capa de Au(111) y la gota de Hg. De manera que al irradiar con una longitud de onda de $\lambda = 370$ nm se produce un notable aumento de la densidad de corriente, aproximadamente de un orden de magnitud y de forma reversible, ya que al irradiar con una longitud de onda de $\lambda = 450$ nm se produce el correspondiente descenso.

Girasol molecular

Cuando un azobenceno se encuentra diferentemente sustituido en las posiciones *orto* o *meta*, los correspondientes isómeros *trans* y *cis* pueden adoptar diferentes conformaciones. Un caso sencillo se ilustra en la Figura 6 para un azobenceno mono *orto*-sustituido. En el isómero *trans*- la agrupación azo puede orientarse lo más alejada posible del sustituyente de la posición *orto*- (forma *trans*-I) o bien situarse próximo a él (*trans*-II). De forma análoga, el movimiento de los anillos aromáticos que acompaña al proceso de fotoisomerización también puede dar lugar a varios conformeros *cis* (*cis*-I y *cis*-II). La naturaleza electrónica de los sustituyentes de los anillos aromáticos, así como su volumen estérico, pueden ser claves para favorecer un tipo de conformación en los azocompuestos.

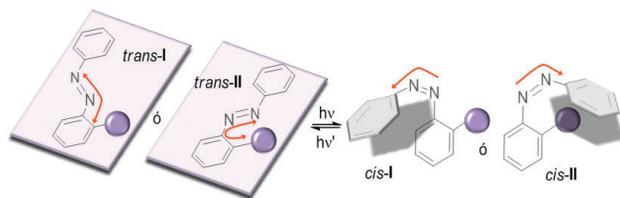


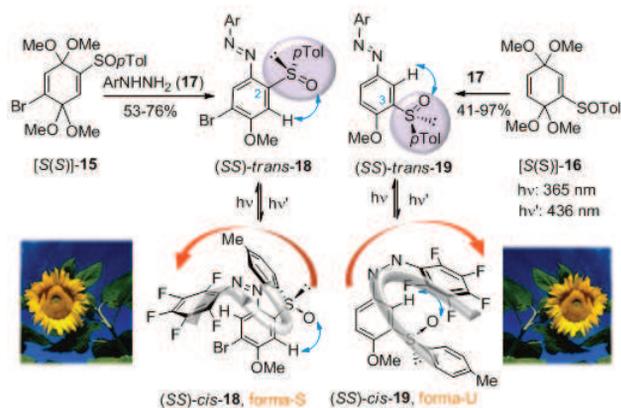
Figura 6. Consideraciones conformacionales en azobencenos mono *orto*-sustituidos.

Considerando la estrecha relación que existe entre la conformación molecular y el reconocimiento biológico, es especialmente interesante diseñar azo-dispositivos que permitan controlar mediante un estímulo externo la configuración del doble enlace nitrogenado y además poder definir una orientación o conformación final concreta de cada estereoisómero (*trans* o *cis*).

Recientemente nuestro grupo de investigación ha sintetizado diferentes sulfinil azobencenos enantioméricamente puros. El grupo sulfinilo ha resultado ser una pieza clave para el diseño del *Girasol Molecular*,^[58] un dispositivo que por medio de la luz puede realizar un fototropismo concreto con una dirección determinada. Los 2- y 3-sulfinil azocompuestos **18** y **19** enantioméricamente puros se obtienen con excelentes regioselectividades empleando un nuevo y sencillo método de síntesis de azocompuestos aromáticos, basado en el tratamiento de bisacetales de quinona (**15** y **16**) con diferentes arilhidracinas **17** (Esquema 11).^[59] En ambos casos el sulfoxido adopta preferentemente una conformación rígida *s-cis*,^[60] que sitúa el oxígeno sulfinílico en disposición 1,3-paralela con el hidrógeno vecinal (flecha azul, Esquema 12). Esta disposición es fundamental para forzar una conformación final concreta del azocompuesto.

La irradiación con luz de $\lambda = 365$ nm, da lugar a un 84–99% de *cis*-**19** y un 33–75% de *cis*-**18**. La reisomerización fotoquímica ($\lambda = 436$ nm) recupera el estado inicial en ambas series de sulfinil derivados. El estudio de las propiedades fotocromáticas de los azocompuestos enantiopuros **18** y **19**, empleando las técnicas habituales (UV/vis, dicroísmo circular, HPLC quiral y RMN), han permitido establecer que dependiendo de la posición del sulfoxido (C-2 o C-3) la respuesta quiralóptica es muy diferente.

Los isómeros *cis* en ambos *p*-tolilsulfinil azocompuestos, muestran una disposición opuesta de los sustituyentes alrededor de la agrupación N=N, con una estructura en forma de S para los *cis*-**18** o en forma de U para los *cis*-**19**. La rigidez conformacional del grupo sulfinilo quiral, es la clave para

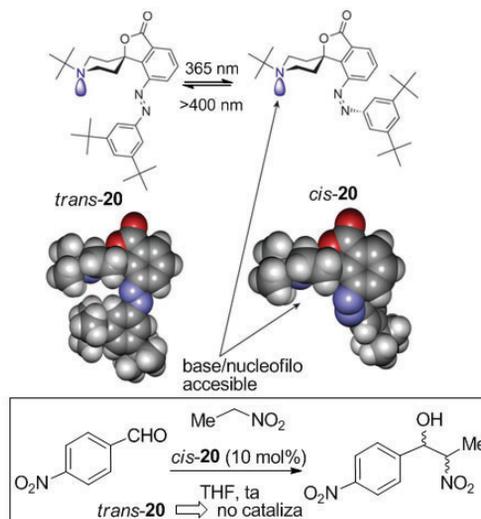


Esquema 11. Síntesis y fotoisomerización de sulfinil azobencenos.

controlar la direccionalidad del movimiento molecular de fotoisomerización, de forma que eligiendo la posición del sulfoxido en el azobenceno (*orto* o *meta* al N=N), la irradiación con luz provoca un cambio geométrico y conformacional determinado y rígido, induciendo un fototropismo concreto a modo de tallo de un girasol.

Base de Brønsted fotoactiva

La conformación de una molécula puede tener implicaciones directas con su reactividad. Controlar la conformación es por tanto una llave para controlar su reactividad. La fusión de este concepto con los interruptores moleculares está abriendo las puertas al desarrollo de nuevos compuestos foto-reactivos, en los que su reactividad pueda controlarse a modo de interruptor (*on/off*) mediante un estímulo externo. Recientemente, Hecht y col.^[61] han diseñado una base de Brønsted **20** cuyo pKa varía sustancialmente con la luz.



Esquema 12. Fotoisomerización del azocompuesto **20** y aplicación como catalizador foto-básico.

El estudio se centra en el azobenceno **20** que posee en uno de los anillos aromáticos una lactona espirocíclica fusionada a un piperidina conformacionalmente restringida (Esquema 12). En esta estructura del isómero *trans*-**20** el par de electrones sin compartir del nitrógeno se encuentra inaccesible. El proceso de fotoisomerización *trans*→*cis* cambia la disposición de los anillos aromáticos, desbloqueando el acceso al centro básico

de la piperidina. La actividad de este interruptor de tipo base de Brønsted se ha verificado en la reacción de Henry entre el *p*-nitrobenzaldehído y el nitroetano, comprobando que tan sólo el isómero *cis* es capaz de catalizar la reacción.

Azo-Polímeros foto-dirigidos

Un último y espectacular ejemplo del movimiento molecular de isomerización de azobencenos se recoge en la Figura 7. La irradiación de polímeros que contienen moléculas sensibles a la luz, como los azobencenos, puede dar lugar a una foto-contracción del polímero, convirtiendo la energía luminiscente en mecánica. El grupo de Ikeda y col.^[19] han demostrado cómo la irradiación con una luz polarizada lineal de un elastómero cristalino-líquido (LCEs) de azobencenos, es capaz de contraer y expandir la película LCEs (lámina amarilla en Figura 7) en una dirección determinada. La película se obtiene mediante la polimerización térmica del azocompuesto **21** (monómero), empleando el diacrilato derivado **22** como agente de entrecruzamiento. El azo-LCEs está compuesto por un polidominio con características de cristal líquido, formado a su vez por varios micro-dominios de azobencenos alineados en una misma dirección. Aunque a nivel macroscópico la alineación de la película es aleatoria, al irradiar con la luz polarizada lineal, la absorción selectiva de luz por parte del azobenceno, provoca una ordenación colectiva de todos sus micro-dominios, de forma que la orientación del pliegue está gobernada por la dirección de la fuente de luz polarizada lineal (flecha blanca en Figura 7). La película se obtiene mediante la polimerización térmica del azocompuesto **21** (monómero), empleando el diacrilato derivado **22** como agente de entrecruzamiento. El azo-LCEs está compuesto por un polidominio con características de cristal líquido, formado a su vez por varios micro-dominios de azobencenos alineados en una misma dirección. Aunque a nivel macroscópico la alineación de la película es aleatoria, al irradiar con la luz polarizada lineal, la absorción selectiva de luz por parte del azobenceno, provoca una ordenación colectiva de todos sus micro-dominios, de forma que la orientación del pliegue está gobernada por la dirección de la fuente de luz polarizada lineal (flecha blanca en Figura 7). La irradiación consecutiva con una $\lambda = 366$ nm, a 0° , -45° , -90° o -135° , seguida de una irradiación a $\lambda > 540$ nm, produce la contracción y expansión de la película

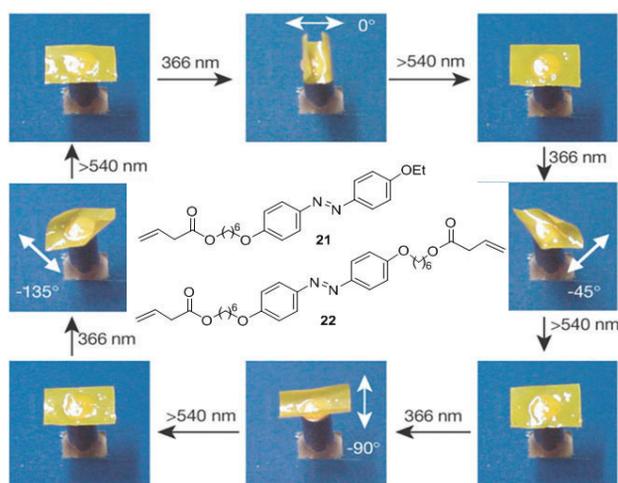


Figura 7. Ilustración del efecto de la irradiación con luz polarizada lineal sobre azo-LCEs.

la en la dirección de las agujas del reloj.^[62] Recientemente, este elastómero cristalino-líquido se ha empleado en el desarrollo del primer motor plástico foto-mecánico, capaz de convertir la luz en energía mecánica, sin necesidad de ninguna batería o cable eléctrico.^[23]

Conclusiones

El azobenceno es uno de los sistemas más empleados en el diseño de foto-interruptores moleculares. Son compuestos fáciles de obtener y con unas propiedades fotocromáticas muy interesantes. Por medio de un estímulo externo, que suele ser una irradiación de luz a una determinada longitud de onda, fluctúan entre sus dos especies isoméricas *trans/cis*. Además esta isomerización es reversible fotoquímica o térmicamente. Hoy en día, la investigación continúa hacia la búsqueda de complementos sintéticos que mejoren las propiedades de los azobencenos, hacia el desarrollo de dispositivos más eficaces que controlen la isomerización y orientación del azobenceno, trasladando el proceso de fotoisomerización a otros conceptos de la química, desde el desarrollo de compuestos foto-reactivos o materiales fotomecánicos, hasta la bio-incorporación de azobencenos a sistemas más complejos que permitan lograr un mayor entendimiento así como un foto-control de los mecanismos dinámicos biológicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen especialmente a M. Carmen Carreño, Catedrática de la Universidad Autónoma de Madrid, por su continuo apoyo y motivación, así como sus sugerencias durante la elaboración de este artículo. A la Comunidad Autónoma de Madrid-UAM (CCG08-UAM/PPQ-3980) y al MCINN (CTQ2008-04691/BQU y contrato posdoctoral) por la financiación.

Bibliografía

- [1] G. S. Hartley: *Nature* **1937**, *140*, 281–282.
- [2] a) P. F. Gordon; P. Gregory en *Organic Chemistry in Colour*, Ed. Springer: NY, **1983**, pp. 95. b) H. Zollinger en *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH:Weinheim, **1987**, pp. 85.
- [3] a) K. Hunger en *Industrial Dyes: Chemistry, Properties and Applications*, Wiley-VCH, **2003**, pp. 14–35. b) H. Zollinger en *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3ª Ed.; Wiley-VCH Verlag: Zürich, **2003**. c) H. Zollinger en *Azo and Diazo Chemistry*, Interscience, New York, **1961**.
- [4] E. V. Brown, G. R. Gruneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621–627.
- [5] a) H. Rau, en *Photocromism, Molecules and Systems*, Vol. 1, Cap. 4, pp 165–192. (Eds.: H. Dürr, H. Bounas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990. b) H. Suginome, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, (Eds.: W. M. Horspool, P. S. Song), CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1995, 824.
- [6] Imágenes de microscopía de efecto túnel (STM): a) K. Morgenstern, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *4*, 213–223. b) J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *45*, 603–606. c)

- B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 156106.
- [7] H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6890–6891.
- [8] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925.
- [9] R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6291–6315.
- [10] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489–495.
- [11] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875–1890.
- [12] Capacidad que tiene una sustancia de absorber la radiación electromagnética a cada longitud de onda, $\epsilon = A/c \cdot l$ donde A = Absorbancia, c = concentración molar del soluto y l = longitud de la cubeta (habitualmente 1 cm)
- [13] a) I. Conti, M. Garavelli, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5216–5230. b) T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martínez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098–8099. c) A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3234–3243.
- [14] I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 367–385.
- [15] a) F. L. Carter, H. Siatkowski, H. Wohltgen, *Molecular Electronics Devices*, Eds. Elsevier: Amsterdam, **1988**. b) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, (Ed.: Horwood) New York, **1991**. c) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 8267–8310. d) M. Irie en *Photoreactive Materials for Ultrahigh-Density Optical Memory*, Ed. Elsevier: Amsterdam, **1994**.
- [16] a) *The Chemistry of Synthetic Dyes; Vols. 1–7* (Ed.: K. Venkataraman), Academic: New York, **1970**. b) A. F. Hegarty, en *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Parte 2; Wiley: New York, **1978**, pp. 545. c) P. F. Gordon, P. Gregory en *Organic Chemistry in Colour*; Springer: New York, **1983**, pp. 95. d) I. Szele, H. Zollinger, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *112*, 1–66. e) M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4976–4979. f) B. Prieswisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350–2352.
- [17] Y. -K. Lim, K. -S. Lee, C. -G. Cho, *Org. Lett.* **2003**, *7*, 979–982 y referencias allí citadas.
- [18] A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622–4643
- [19] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [20] a) T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875. b) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2037–2057.
- [21] T. Shimoboji, E. Larenas, T. Fowler, S. Kulkarni, A. S. Hoffman, P. S. Stayton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 16592–16596.
- [22] a) *Molecular Switches*; (Ed.: B. L. Feringa), Wiley-VCH GmbH: Weinheim, Germany, **2001**. b) *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1890 (volumen monográfico). c) T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Science* **2002**, *296*, 1103–1106. d) V. Balzani, A. Credi, B. Ferrer, S. S. M. Venturi, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 1–27. e) K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377–1400.
- [23] M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986–4988.
- [24] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa, *Science* **2000**, *288*, 1624–1626.
- [25] a) C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475–2532. b) R. H. El Halabieh, O. Mermut, C. J. Barrett, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1445–1465.
- [26] a) A. Natansohn, P. Rochon, *L. Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139–4175. b) R. H. El Halabieh, O. Mermut, C. J. Barrett, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1445–1465. c) S. Yitzchaik, T. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 197–202. d) I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 367–385.
- [27] a) T. E. Schrader, W. J. Schreier, T. Cordes, F. O. Koller, G. Babitzki, R. Denschlag, C. Renner, M. Löweneck, S.-L. Dong, L. Moroder, P. Tavan, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2007**, *104*, 15729–15734. b) H. Asanuma, X. Liang, H. Nishioka, D. O Matsunaga, M. Liu, M. Komiyama, *Nature Prot.* **2007**, *2*, 203–212. c) O. Srinivas, A. Suroliya, N. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2124–5. d) L. Guerrero, O. S. Smart, C. J. Weston, D. C. Burns, G. A. Woolley, R. K. Allemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7778–7782. e) A. M. Caamaño, M. E. Vázquez, J. Martínez-Costas, L. Castedo, J. L. Mascareñas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3104–3107.
- [28] a) P. R. Westmark, J. P. Kelly, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3416–1419. b) T. Hohsaka, K. Kawashima, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 413–414. c) K. Nakayama, M. Endo, T. Majima, *Chem. Commun.* **2004**, *21*, 2386–2387. d) T. Hohsaka, K. Kawashima, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 413–414. e) I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3321–3325.
- [29] a) S.-L. Dong, M. Loeweneck, T. E. Schrader, W. J. Schreier, W. Zinth, L. Moroder, C. Renner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1114–1120. b) G. A. Woolley, A. S. I. Jaikaran, M. Berezovski, J. P. Calarco, S. N. Krylov, O. S. Smart, J. R. Kumita, *Biochem.* **2006**, *45*, 6075–6084. c) C. Renner, U. Kusebauch, M. Löweneck, A. G. Milbradt, L. Moroder, *J. Pep. Res.* **2005**, *65*, 4–14. d) O. Pieroni, A. Fissi, N. Angelini, F. Lenci, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 9–17. e) I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 367–385. f) C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 868–678. g) A. Aemissegger, V. Kräutler, W. F. Van Gunsteren, D. Hilvert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2929–2036.
- [30] F. G. Cruz, J. T. Koh, K. H. Link, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8777–8778.
- [31] a) L. Lien, D. C. J. Jaikaran, Z. Zhang, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12222–12223. b) M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Neurosci.* **2004**, *7*, 1381–1386.
- [32] H. Kaufman, S. M. Vratsanos, B. F. Erlanger, *Science* **1968**, *162*, 1487–1489.
- [33] W. J. Deal, B. F. Erlanger, D. Nachmansohn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1969**, *64*, 1230–1234.
- [34] T. Sata, Y. Shimokawa, K. Matsusaki, *J. Membr. Sci.* **2000**, *171*, 31–43.
- [35] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Neurosci.* **2004**, *7*, 1381–1386.
- [36] a) M. Volgraf, P. Gorostiza, R. Numano, R. Kramer, E. Y. Isacoff, D. Trauner, *Nat. Chem. Biol.* **2005**, *2*, 47–52. b) P. Gorostiza, M. Volgraf, R. Numano, S. Szobota, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2007**, *104*,

- 10865–10870. c) M. Volgraf, P. Gorostiza, S. Szobota, M. R. Helix, E. Y. Isacoff, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 260–261.
- [37] a) J. Bredenbeck, J. Helbing, J. R. Kumita, G. A. Woolley, P. Hamm, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2005**, *102*, 2379–2384. b) L. Guerrero, O. S. Smart, G. A. Woolley, R. K. Allemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15624–15629.
- [38] C. A. Hunter, M. Togrul, S. Tomas, *Chem. Commun.* **2004**, 108–109.
- [39] A. Goodman, E. Breinlinger, M. Ober, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6213–6214.
- [40] a) S. Shinkai en *Molecular Switches*, (Ed.: B. L. Feringa), Wiley-VCH Verlag, **2001**, Cap. 9, pp. 281–307. b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496. c) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036. c) F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*, 107–161. d) F. Vögtle, W. M. Müller, W. H. Watson, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 131–164.
- [41] a) S. Shinkai, O. Manabe en *Host Guest Complex Chemistry, Macrocycles*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**. b) K. Kimura, R. Mizutani, T. Suzuki, M. Yokoyama, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1998**, *32*, 295–310. c) K. Naemura, K. Ueno, S. Takeuchi, Y. Tobe, T. Kaneda, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8475–8476. d) N. Tamaoki, M. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6284–6285.
- [42] a) M. Fujimaki, Y. Matsuzawa, Y. Hayashi, K. Ichimura, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 165–166. b) J. S. Kim, O. J. Shon, J. K. Lee, S. H. Lee, J. Y. Kim, K. M. Park, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1372–1375. c) R. Gu, S. Depraetere, J. Kotek, J. Budka, E. W. Wysiecka, J. F. Biernat, W. Dehaen, *Org. Bio. Chem.* **2005**, *3*, 2921–2923.
- [43] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1851–1852.
- [44] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2595–2598.
- [45] a) N. Tamaoki, K. Ogata, K. Koseki, T. Yamaoka, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5931–5942. b) N. Tamaoki, T. Yamaoka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1991**, 873–878. c) N. Tamaoki, S. Yoshimura, T. Yamaoka, *Thin Solid Films* **1992**, *221*, 132–139.
- [46] a) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, O. A. Matthews, S. P. Newton, F. M. Raymo, A. N. Shipway, N. Spencer, A. Quick, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 860–875. b) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445–455.
- [47] Para otro ejemplo similar, ver: K. S. Jeong, K. J. Chang, Y. J. An, *Chem. Commun.* **2003**, 1450–1451.
- [48] a) T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612–5613. b) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Commun.* **2007**, 1441–1443.
- [49] a) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature*, **2006**, *440*, 512–515. b) T. Muraoka, K. Kinbara, A. Wakamiya, Yamaguchi, S. T. Aida, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1724–1730.
- [50] G. R. Mitchell, N. R. King, *Macromol. Symp.* **1999**, *137*, 155–165.
- [51] a) G. Vives, J. M. Tour, *Acc. Chem., Res.* **2009**, *42*, 473–487. b) T. Sasaki, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 897–900.
- [52] Y. Shirai, T. Sasaki, J. M. Guerrero, B.-C. Yu, P. Hodge, J. M. Tour, *ACS Nano*, **2008**, *2*, 97–106.
- [53] a) S. Angelos, E. Johansson, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2261–2271. b) S. Angelos, E. Choi, F. Vögtle, L. De Cola, J. I. Zink, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *18*, 6589–6592. c) J. Lu, E. I. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small* **2008**, *4*, 421–426.
- [54] L. V. Schfer, E. M. Müller, H. E. Gaub, H. Grubmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2232–2237.
- [55] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hänisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samorí, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2007**, *123*, 9937–9942.
- [56] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorí, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407–3409.
- [57] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin E. Delonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, *Nature* **2007**, *445*, 414–417.
- [58] a) M. C. Carreño, I. García, I. Nuñez, M. Ribagorda, E. Merino, S. Pieraccin, G. P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7089–7100. b) C. Carreño, I. García, M. Ribagorda, E. Merino, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2869–2872.
- [59] M. C. Carreño, G. Fernández Mudarra, E. Merino, M. Ribagorda, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3413–3416.
- [60] S. D. Kahn, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7399–7400.
- [61] a) M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kühn, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972. b) R. S. Stoll, Maiké M. V. Peters, A. Kühn, S. Heiles, R. Goddard, M. Bühl, C. M. Thiele, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 357–367.
- [62] Para otra aplicación similar ver ref. 24.

Formula VI

STOCKHOLM • June 7–11 2010



Experiencias de química en un museo didáctico e interactivo de Ciencias

Manuel Nieves^a, Gonzalo Abellán^{b*}, Jesús Carnicer^c

Resumen: El MUDIC-VBS (Museo Didáctico e Interactivo de Ciencias de la Vega Baja del Segura) es un museo que tiene como objetivo la divulgación y comprensión de la Ciencia. Está ubicado en la Universidad Miguel Hernández y está dirigido por la asociación "Hypatia de Alejandría". Las experiencias de Química de este museo están enfocadas a responder a la pregunta: ¿para qué sirve la Química? En este artículo se muestran las novedosas experiencias interactivas de Química, el valor didáctico de las mismas, el funcionamiento del museo, así como los resultados de la valoración realizada por los primeros grupos de alumnos.

Palabras clave: MUDIC, divulgación de la Química, experiencias interactivas, seguridad, educación científica.

Abstract: The MUDIC-VBS (didactic and interactive museum of sciences of the Vega Baja del Segura) is a museum whose purpose is the spread and understanding of Science. It can be found in the Miguel Hernández University and is directed by the Hypatia de Alejandría association. The chemistry based experiments of the museum are focused towards answering the question, what is chemistry useful for? In this article, the latest interactive chemistry based experiments, the didactic values, the running of the museum, along with the results of the evaluation carried out by the first groups of students, can be found.

Keywords: MUDIC, Chemistry disclosure, interactive experiments, security, scientific education.

Introducción

Hace ya unos cuantos años que algunos profesores de secundaria de todas las áreas de las ciencias de la comarca de la Vega Baja del Segura y en particular de Orihuela venían realizando diversas actividades de divulgación científica dirigidas a alumnos de secundaria alrededor de experiencias científicas realizadas por los propios alumnos, desde observaciones astronómicas, hasta jornadas, encuentros, etc.

Con objeto de unificar esfuerzos, estos profesores deciden fundar una asociación a la que denominan "Asociación de profesores de ciencias Hypatia de Alejandría". En marzo de 2007 comienza la andadura de esta asociación con 38 profesores de secundaria y universidad fijándose como objetivo prioritario poner en marcha un museo de ciencias para la comarca de la Vega Baja del Segura. En febrero de 2009 esta asociación cuenta con más de 100 afiliados de la comarca, tanto profesores como científicos y colaboradores, y el MUDIC-VBS (Museo Didáctico e Interactivo de Ciencias de la Vega Baja del Segura) está ya en marcha, siendo un museo de titularidad municipal dirigido por la asociación, ubicado en el Campus de Desamparados de la Universidad Miguel

Hernández. "Hypatia" además ha organizado diversas actividades de divulgación científica: conferencias, exposiciones, observaciones astronómicas, talleres de construcción de relojes de sol, de ciencia recreativa, etc., en diversas localidades de la Vega Baja. En noviembre de 2008 y con motivo de la inauguración del MUDIC-VBS la asociación organizó una Semana de la Ciencia en la que participó el premio Nobel de Física de 2006, Dr. D. George Smoot. Este premio Nobel dictó en dicha semana una conferencia sobre el origen del Universo e inauguró el museo, corriendo a cargo del catedrático de Física de la Universidad de Murcia Dr. D. Rafael García Molina la lección inaugural.

Para conseguir sus objetivos la asociación está organizada en seis grupos de trabajo: Matemáticas, Física, Química, Biología, Geología y Tecnología, cada grupo cuenta con un coordinador que dirige el trabajo del grupo. Los coordinadores del grupo, junto con el presidente, vicepresidente, secretario y tesorero constituyen la comisión ejecutiva de la asociación. En la Figura 1 se muestra el logotipo del museo.



Figura 1. Logotipo MUDIC-VBS.



M. Nieves



G. Abellán



J. Carnicer

^aDepartamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Escuela Politécnica Superior de Orihuela (Univ. Miguel Hernández), Responsable de Química de la "Asociación Hypatia de Alejandría". Ctra. Beniel km 3,2 03312 Orihuela, España.

^bInstituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Polígono de la Coma s/n, 46980 Paterna, Valencia, España.

^cIES Thader (Orihuela).

Presidente de la "Asociación Hypatia de Alejandría".

C/ Oriolano Ausentes, 18, 03300 Orihuela, España.

C-e: gonzalo.abellan@uv.es

Recibido: 14/05/2009. Aceptado: 23/07/2009.

Los diferentes grupos diseñaron las experiencias que hoy se muestran en las salas Charles Darwin y María Skłodowska del museo, presentadas en 30 módulos, seis de los cuales se refieren a Química. El museo cuenta además con la Sala Einstein para realizar talleres de ciencia recreativa y con un jardín científico de entrada con un reloj de sol ecuatorial y analemático. En este artículo se describen el funcionamiento del museo y las experiencias de Química que se exhiben en él.

Estructura de las visitas al Museo

El museo puede ser visitado cada día de la semana por grupos escolares de un máximo de 50 alumnos de secundaria y últimos años de primaria (5º y 6º). También es posible visitar el museo cuando se organizan jornadas de puertas abiertas. Cuando los visitantes son de secundaria, la visita se divide en tres partes:

- 1ª Parte: Taller de astronomía.
- 2ª Parte: Experiencias científicas.
- 3ª Parte: Instalaciones campus de Desamparados.

1ª Parte: Taller de astronomía.

La visita comienza a las 10 h en el reloj de sol del museo, donde se realiza un pequeño taller de Astronomía. Después de este taller (10 h 30 min) el grupo se divide en dos subgrupos para realizar la segunda parte de la visita.

2ª Parte: Experiencias científicas.

A las 10:30 horas uno de los subgrupos pasa a la Sala Albert Einstein, aula taller, donde un profesor encargado del museo realiza experiencias científicas sorprendentes y divertidas con la participación de los asistentes.

El otro subgrupo se divide en equipos de aproximadamente 5 personas y a cada equipo se le asigna un monitor. Estos equipos pasan a las salas Charles Darwin y María Skłodowska, salas de módulos del museo, que visitan guiados por el monitor.

A las 11:30 horas hay un descanso de unos 30 min.

A las 12:00 horas el subgrupo que ha visitado ya las salas de módulos pasa al aula taller y viceversa, el subgrupo que ya ha estado en el aula taller pasa a las salas de módulos.

3ª Parte: Instalaciones campus de Desamparados.

A las 13:00 horas los alumnos, acompañados por personal de la Universidad Miguel Hernández, visitan las instalaciones del campus de Desamparados de esta universidad. La visita concluye a las 14:00 h en el mismo lugar en que se inició: el reloj de sol del museo.

Cuando los visitantes son alumnos de primaria se reduce el tiempo de visita a cada sala en 15 minutos y se prescinde de la visita al campus universitario.

¿Para qué sirve la Química?

El estudio clásico de las reacciones químicas, clasifica a éstas según tipos como: ácido-base, oxidación-reducción, etc. Esto facilita su estudio en los textos de Química General.^[1] Sin embargo, al no ser éste el objetivo del museo de ciencias, se ha optado por otra clasificación. Algunas encuestas entre estudiantes de bachillerato de Tecnología y de Ciencias de la Naturaleza, concluyen que los estudiantes tienen una buena imagen de lo que constituye la química, sin embargo, se debería realizar más esfuerzo en los aspectos de divulgación de la química y su aplicabilidad.^[2,3] Por otra parte, es bien conocida la necesidad de una mejor divulgación de la ciencia y lo útiles que pueden llegar a ser los museos para lograr este fin.^[4,5] Las experiencias de química del museo interactivo

MUDIC-VBS, están relacionadas entre sí al responder a la pregunta ¿para qué sirve la Química?. Los módulos elegidos constituyen un abanico de seis aplicaciones de los procesos y reacciones químicas, que nos muestran la obtención de conocimientos útiles para el hombre como:

- Movimiento.
- Electricidad.
- Calor.
- Frío.
- Luz.
- Síntesis de compuestos químicos.

Las aplicaciones de Química se restringen al laboratorio y son escasas o inexistentes en los museos de ciencias, debido sobre todo a la dificultad que entraña tanto el manejo de sustancias por personas poco entrenadas, como el desconocimiento sobre las sustancias y procesos que se van a utilizar. Es frecuente ver experiencias de química realizadas por expertos profesores o en el mejor de los casos por alumnos bien entrenados para la ocasión. Con el fin de que la química no se interprete como una mera colección de trucos de magia y que el visitante pueda participar y realizar por él mismo divertidos procesos y reacciones químicas, se han tenido en cuenta los siguientes criterios fundamentales a la hora de diseñar las experiencias de química:

Interactividad: uno de los criterios más importantes es que visitantes con poca experiencia en el manejo de disoluciones, productos sólidos, etc., puedan manipular reactivos sin cometer errores en las cantidades ni provocar derrame de los mismos. Al tratarse de un museo interactivo, las experiencias de química pueden ser realizadas por los visitantes, esto es novedoso respecto a otros museos y constituye un elemento diferenciador. Para ello se han diseñado y construido equipos a tal efecto. Son unas máquinas que adicionan líquidos y sólidos a los matraces adecuados en las cantidades necesarias para su reacción. Los botones pulsados para añadir dichas sustancias quedan desactivados hasta iniciar una nueva experiencia. El último botón pulsado vacía el recipiente mediante un sistema de sifón y la experiencia puede ser repetida de nuevo.

Seguridad: otro criterio seguido es el de la seguridad, poniendo medios materiales para evitar accidentes. Así, por ejemplo, se han diseñado vitrinas donde se realizan los experimentos y cuyas puertas quedan bloqueadas mientras hay riesgo de accidente o máquinas para el manejo de reactivos sin que haya contacto del visitante con los mismos.

Ecología: los productos obtenidos en las experiencias son reciclados debidamente y esto comunicado a los visitantes, destacando en cada visita la importancia de la sostenibilidad. Hay distinto grado de contaminación potencial en las sustancias de desecho de las experiencias. Desde las disoluciones de nitrato de amonio, que resultan útiles para otros usos, como el riego de jardines del campus universitario, al ioduro de plomo(II), que debido a su toxicidad, es necesario filtrar la suspensión de la sal y enviarla a los servicios de tratamiento de residuos de la universidad.

Conocimientos: las experiencias pueden ser realizadas por visitantes de diversos niveles de conocimiento científico, bien limitándose a los aspectos cualitativos del experimento o bien realizando toma de datos para posteriores cálculos y uso de leyes. Los módulos disponen de un panel de información y los monitores del museo son instruidos tanto en la realización de

las experiencias como en las actividades de desarrollo de las mismas.

Experiencias de Química exhibidas

1) Cañón de etanol. Movimiento. La demostración consiste en poner etanol con un spray en el vaso de plástico, taponarlo con el tapón de goma y esperar unos segundos para que se produzcan vapores de etanol en su interior. A continuación cerrar la ventana derecha y pulsar el encendedor (Figura 2). En esta experiencia se introduce el concepto de reacción química en fase gaseosa y su aplicación en la obtención de movimiento, ejemplificándolo con el fundamento de los cohetes espaciales. Para alumnos más aventajados se puede medir la altura alcanzada por el tapón y hacer cálculos de energía potencial, así como de la energía química de la reacción y determinar la eficacia energética. Estos están desarrollados en un documento preparado al efecto.



Figura 2. Vitrina de seguridad para el cañón de etanol.

2) Pila química. Electricidad. La experiencia consiste en medir la diferencia de potencial eléctrico (d.d.p.) entre una moneda de cobre y un papel de aluminio separados por una esponja húmeda. Después usando el cuerpo como puente salino se mide la diferencia de potencial entre tres metales distintos, cobre, aluminio y magnesio (Figura 3). Posteriormente se introduce el fundamento de las pilas y los acumuladores, poniendo ejemplos cotidianos como las baterías de los automóviles o las pilas de los dispositivos electrónicos. Los alumnos de cursos superiores pueden comprobar que una d.d.p. cualquiera es una suma o resta de las otras dos.

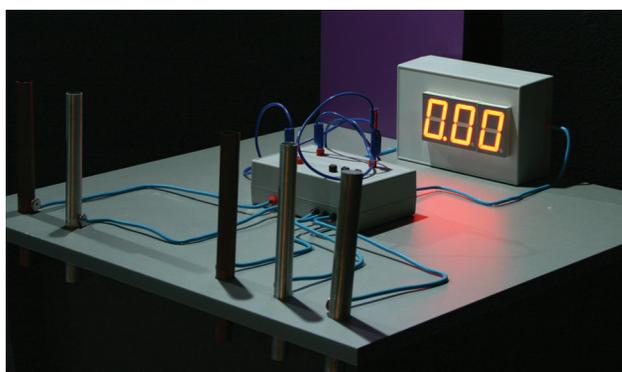


Figura 3. Pila de diversos metales.

3) Disolución de cloruro de litio. Calor. La demostración consiste en disolver cloruro de litio en agua para generar aumento de temperatura del agua y recipiente (Figura 4). Se introducen en este caso las reacciones en fase líquida. Adicionalmente se puede medir el cambio de temperatura y hacer cálculos de la energía calorífica recibida por el agua y el matraz, así como de la energía desprendida del proceso de disolución (reacción exotérmica).



Figura 4. Máquina para dosificar la adición de cloruro de litio y agua.

4) Disolución de nitrato de amonio. Frío. La demostración consiste en disolver nitrato de amonio en agua para generar disminución de temperatura del agua y recipiente (reacción endotérmica). En alumnos avanzados se puede utilizar para introducir el concepto de Entropía. El equipo es similar al de la Figura 4. 5) Combustión de magnesio. Luz. Se emplea un trozo de cinta de magnesio, el cual se enrolla sobre una barrita que actúa de calentador, generando la temperatura necesaria para que se produzca la combustión. Se cierra la puerta corredera y se pulsa el interruptor hacia la posición de "Inicio". Este hace pasar corriente a la barrita calentadora y acciona también una varilla de plástico que bloquea la apertura de la puerta corredera durante 5 minutos. El magnesio (Mg) es calentado. A 500°C se produce su ignición espontánea y arde combinándose con el oxígeno (O₂) para producir óxido de magnesio y luz. Debido a la intensidad y a la naturaleza de la radiación emitida, se protege la vitrina con un filtro ultravioleta (Figura 5).



Figura 5. Luz producida por Mg, vista a través del filtro UV.

6) Síntesis de compuestos químicos. Lluvia de oro. La demostración consiste en una mezcla de aproximadamente dos volúmenes iguales de disoluciones de nitrato de plomo(II) y de yoduro de potasio. Al reaccionar ambas sales, se intercambian los iones y se produce un precipitado amorfo de color amarillo de yoduro de plomo(II) y una sal soluble de nitrato de potasio. A medida que la disolución se va calentando, el precipitado llega a desaparecer al aumentar la solubilidad. El contenido del matraz se trasvasa a un vaso de forma automática por efecto sifón. En dicho vaso la disolución se irá enfriando y aparecerá de nuevo un precipitado amarillo brillante de yoduro de plomo(II) conocido como lluvia de oro. De este modo se pone de manifiesto la influencia de la temperatura en la solubilidad y de la velocidad de precipitación sobre la formación de cristales.



Figura 6. Equipo para realizar la lluvia de oro.

Este conjunto de experiencias permite a los profesores y monitores mostrar como la energía de una reacción química puede ser liberada de distintas formas. Así, por ejemplo, una reacción redox puede producir trabajo eléctrico, luz, trabajo mecánico y calor. Además de estas experiencias, se realizan talleres complementarios con demostraciones a cargo de los profesores, donde se ilustran diversos conceptos esenciales en la química.

Resultados y evaluación

Cabe destacar que el planteamiento del MUDIC-VBS de cara a la ciencia tiene un enfoque multidisciplinar, creando una visión complementaria de las diversas áreas científicas. Por otra parte, se pretende que el museo sea un ente dinámico, con la creación de nuevos módulos que apoyen la docencia de otros aspectos de la Química, concretamente temas frontera de gran interés como la nanociencia, o de repercusión medioambiental como las energías renovables.^[6,7]

El museo tiene como fin primordial despertar vocaciones científicas además de acercar la ciencia a todos los visitantes, y también pretende ser un referente de la divulgación científica en la zona, promoviendo actividades como ciclos de confe-

rencias, talleres, visitas a otros museos, proyecciones, etc., actividades que proporcionen una continuidad a la labor de divulgación que ejerce el museo, ofreciendo un estímulo duradero a aquellas personas que se sientan atraídas por la Ciencia en general y la Química en particular.

Para evaluar la aceptación del museo entre los visitantes se elaboraron unas encuestas que han completado 140 alumnos seleccionados al azar de entre los que visitaron el museo en las primeras semanas de prueba. Las encuestas consistían en un breve cuestionario en el que se les pedía valorar cada una de las experiencias en primer lugar (Figura 7) y después, valorar los talleres impartidos por los profesores por una parte y la visita global al museo por otra (Figura 8), empleando una escala comprendida entre 1 (muy poco interesante/atractivo) y 5 (muy interesante/atractivo). Por último, se les proponía a los alumnos un pequeño ejercicio para valorar la asimilación de conceptos, en el que tenían que relacionar cada experiencia con el respectivo fenómeno observado (Figura 9). Estas encuestas anónimas se realizaron tras las visitas de los grupos al museo, teniendo en cuenta que tenían que valorar 5 experiencias de química de entre más de 30 experiencias de cada una de las áreas científicas, además de haber sido realizadas por grupos de distintos niveles, desde primaria hasta bachiller, procedentes de centros de enseñanza públicos, privados y concertados. Estas encuestas han presentado unos resultados

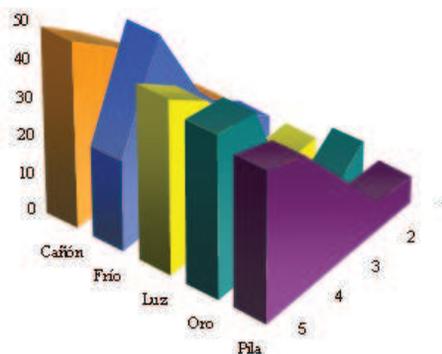


Figura 7. Valoración de las experiencias.

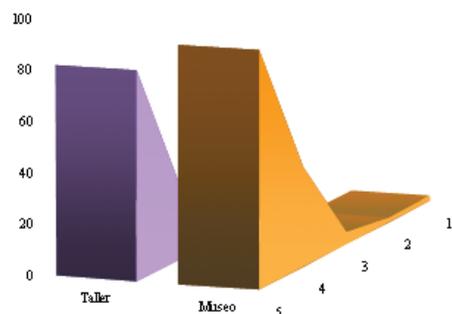


Figura 8. Valoración general del taller y del museo respectivamente.

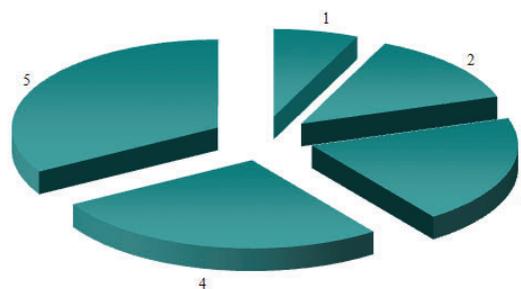


Figura 9. Número de experiencias de química que el visitante relacionó correctamente con el fenómeno implicado.

muy buenos y reflejan que la elección de las experiencias exhibidas ha sido atractiva para los visitantes. Tanto el taller como el museo despiertan un gran entusiasmo entre los estudiantes, lo que facilita la asimilación de los conceptos que se pretende transmitir.

Conclusiones

Dentro del marco de la divulgación científica, la Química ocupa un lugar destacado, desde el MUDIC-VBS se pretende dar una respuesta a la necesidad de divulgación de nuestro sistema educativo, no sólo en Química, sino en Física, Biología, Matemáticas, Geología, Tecnología y Astronomía; inculcando el carácter multidisciplinar de la Ciencia. Las experiencias interactivas aportan un elemento diferenciador al museo, favorecen la comprensión de las reacciones químicas así como de los fenómenos asociados a las mismas.

Para concluir, a la vista de las valoraciones realizadas por los alumnos que visitaron el museo en las primeras semanas de prueba y evaluación, ha sido todo un éxito el enfoque realizado, y se ha conseguido despertar la inquietud y la curiosidad por la ciencia en general y la Química en particular. Teniendo en cuenta la carencia de vocaciones científicas, y el potencial de los estudiantes, desde el MUDIC-VBS se ofrece un estímulo continuo para los nuevos alumnos y se intenta acercar la Ciencia a todos los visitantes (más de 2500 al redactar este artículo), descubriendo para muchos lo fascinante que puede llegar a ser la Química.

Agradecimientos

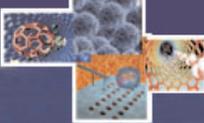
El Museo Didáctico e Interactivo de Ciencias de la Vega Baja del Segura no habría sido posible sin el apoyo de la FECYT, la Universidad Miguel Hernández, el Ayuntamiento de Orihuela y la "Asociación de profesores de ciencias Hypatia de Alejandría".

Bibliografía

- [1] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, y F. G. Herring, *Química General*. Pearson Educación, Prentice Hall, Madrid, **2003**.
- [2] F. C. Centellas, M. Corbella, G. Fonrodona, C. González, J. Granell, E. Nicolás, *An. Quím.* **2006**, *102(3)*, 37–40.
- [3] G. Pinto, *An. Quím.* **2003**, *99(4)*, 63–66.
- [4] A. Blanco López, *Rev. Eureka Enseñ. Divul. Cien.* **2004**, *1*, N°2, 70–86.
- [5] *Alambique: Didáctica de las ciencias experimentales*, **2000**, 26. Ejemplar dedicado a: Museos de ciencia; Estructura de la materia.
- [6] E. C. M. Noyons, R. K. Buter, A. F. J. van Raan, U. Schmoch, T. Heinze, S. Hinze, R. Rangnow, *Mapping Excellence in Science and Technology across Europe Nanoscience and Nanotechnology*. Final Report, **2003**.
- [7] B. M. Sorensen, *Renewable energy: its physics, engineering, use, environmental impacts, economy, and planning aspects*, Academic Press, **2004**.



Junta de Castilla y León
XLI Encuentro Nacional
Materiales
Moleculares
Peñafiel, 14-20 Febrero de 2010



Dirigido a:
Licenciados en Químicas,
Físicas e Ingenieros



Lugar de celebración:
Hotel Convento Las Claras, Peñafiel, Valladolid

Información:
Prof. María Luz Rodríguez Méndez
Dpto. Química Física y Química Inorgánica
Tlf: 983 423540; 983 243572
E-mail: mluz@eis.uva.es

www5.uva.es/jescuelamaterialesmolecularesxi



A favor de la interacción con los alumnos en las clases universitarias*

Paul B. Kelter

(Traducción a cargo de Gabriel Pinto, Universidad Politécnica de Madrid)

* Este artículo está basado en una conferencia impartida el 10 de julio de 2007, en la Jornada sobre aprendizaje activo de la Física y la Química que se celebró en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.^[1] Aunque el contenido se basa en la experiencia docente de un profesor universitario de Estados Unidos y, por tanto, no es absolutamente transferible al sistema educativo europeo, puede ser de utilidad para promover la reflexión sobre la práctica docente.

Resumen: En este trabajo se discuten dos principios básicos que rigen la labor educativa del autor al impartir clases en grupos numerosos de alumnos, una situación predominante en la educación química de primer curso universitario en los Estados Unidos. Se extienden estos principios a la manera con la que el autor hace que los estudiantes participen en la discusión de clase –incluso con 300 ó más alumnos–, presentando y respondiendo las preguntas que más frecuentemente suelen realizarle sobre la interacción con los alumnos durante las clases magistrales.

Palabras clave: Enseñanza de la Química, Grupos numerosos de alumnos, Empleo de preguntas en el aula, Interacción alumno-profesor.

Abstract: The author discusses two core principles of education that govern his work with the large lecture class, which is the predominant educational vehicle for first-year chemistry students in the United States. He extends these core principles to how we involve students in the classroom discussion, even in classes of 300 students or more. He presents and responds to the questions he is most often asked that raise concerns about interacting with students during the large lecture.

Keywords: Teaching of chemistry, Large lecture classes, Using questions in the class, Teacher-student interactions.

Observaciones iniciales

Durante los últimos treinta años, mi principal responsabilidad educativa ha sido enseñar química general de primer curso, con clases que suelen tener típicamente varios cientos de estudiantes –en los últimos tres años de enseñanza la cifra ha rondado los 320 estudiantes–. En total he enseñado en estos años a más de doce mil estudiantes de primer curso tanto en niveles avanzados, como de cursos ordinarios y preparatorios, y cualquiera que sea el éxito que haya tenido, éste se ha basado en las cosas que he aprendido con mi "mente de principiante", un término de las artes marciales que significa más o menos *ver todo* como una oportunidad de aprendizaje.

Siempre llego a clase con tiempo suficiente y paso algunos minutos antes de clase saludando a tantos estudiantes como pueda, preguntándoles sobre el día anterior, el fin de semana, o los planes para el fin de semana siguiente.

Las primeras palabras que les digo son *siempre* para agradecerles la *oportunidad* de estar con ellos y de compartir ideas entre todos. *Siempre* les hago saber lo afortunado que me siento pasando toda la hora siguiente con ellos, y casi siempre, aunque no en todos los casos, me siento realmente así. Aún así, incluso en esos días en que desearía estar en otra parte, les digo a los estudiantes exactamente lo mismo, porque necesitan saber que les valoro, y escucharlo les per-

mite saber que, como profesor, haré las cosas de forma que muestre que les valoro, que realmente importan.

Los principios básicos y su aplicación

Hay dos principios fundamentales que rigen mi enseñanza. Estos principios son:

1. Tú importas.
2. Uno aprende mucho mejor aquello que siente.

Eso es todo. Nada extravagante, ni nada de carácter especialmente filosófico. Nada que suponga un propósito por parte de los estudiantes, porque cada uno tiene sus propios motivos para estar en clase. Todo lo que les pido es que vengan si lo desean, y que si no quieren estar ahí, que por favor no estén. Soy afortunado al conseguir un alto grado de asistencia la mayoría de los días, y solamente entre el 2 y el 5% de mis alumnos, como media, en mis años de profesor de química, termina dejando la clase.

Todos los aspectos de mi enseñanza y, de forma más general, de mi interacción con el resto del mundo son resultado de mis dos no-tan-filosóficos fundamentos. Muestro a continuación algunos ejemplos de cómo estas ideas –tú importas, y uno aprende mucho mejor aquello que siente– se extienden a todos los aspectos de mi enseñanza.

Siempre comienzo mis clases con *preguntas* sobre dónde estamos y hacia donde vamos. *Uso mis preguntas para dirigir*; y lo hago así porque esto es lo que hacen los pensadores, y porque creo que un objetivo esencial de la educación superior es ayudar a los estudiantes a aprender a pensar, lo que resulta más fácil con la orientación que nosotros, como profesores universitarios, podemos ofrecerles.

A menudo nos burlamos del "método científico" como una serie de reglas anticuadas que nadie sigue, pero en realidad todos los científicos, y casi todos los que sistemáticamente queremos conocer el mundo que nos rodea, las seguimos *al*



P. B. Kelter

Department of Teaching and Learning
Northern Illinois University,
DeKalb, Illinois 60115, USA
C-e: paulkelter@yahoo.com

Recibido: 09/07/2009. Aceptado: 27/09/2009.

pie de la letra. Esto es, doy por hecho que tenemos mentes curiosas; esto nos define como humanos y, como tales, la curiosidad no está enfocada sólo hacia una materia concreta: cuando tenemos curiosidad, queremos saber de todo lo que nos rodea.

La primera etapa del conocimiento es preguntarte a ti mismo qué es lo que quieres conocer y, después, proponerte conseguir respuestas de la manera más racional posible. Entonces observamos lo que hemos aprendido, comprobamos que tiene sentido en el contexto de lo que ya sabemos (y de lo que queríamos saber), y decidimos si hemos aprendido lo suficiente y estamos listos para seguir adelante o si deseamos conseguir más información. Comprobamos a dónde nos lleva nuestro nuevo conocimiento: eso es lo que hacemos.

Crear conexiones entre ideas aparentemente dispares, tener una continua sed de conocimiento, y saber cómo aprender lo que deseamos saber, tanto con otras personas como independientemente, es el mayor regalo de una educación universitaria. Yo formulo preguntas en clase porque eso es lo que *nosotros* hacemos, y si queremos ayudar a que nuestros estudiantes tengan este regalo de un pensamiento organizado, independiente y curioso debemos hacerles preguntas como una forma de desarrollar este conocimiento en ellos. Muy raramente doy una clase de tipo magistral en el sentido formal, y creo que es indeseable hacerlo.

Las clases guiadas por medio de preguntas también cumplen otras funciones. Desde el punto de vista de la evaluación, las preguntas son una herramienta muy poderosa y mínimamente amenazadora de comprobar si nuestros estudiantes comprenden un concepto en particular. Es mejor saber esto antes de que hagan un mal examen, considerado como el método de evaluación más amenazador. Además, *tus preguntas son tu herramienta de enseñanza más poderosa*, porque tus preguntas guían las mentes de los estudiantes de una manera que las clases magistrales no lo pueden hacer.

Las preguntas también consiguen que los estudiantes participen en lo que Parker J. Palmer describe, en su maravilloso libro "La Valentía de la Enseñanza",^[2] como una 'comunidad de la verdad': se trata básicamente de una búsqueda de conocimiento de forma compartida y centrada en un tema.

En mi clase formulo las preguntas dentro de un contexto: preguntas para evaluar, para guiar, para informar, para dirigir, para involucrar a los alumnos, para perturbar, para establecer conexiones y, principalmente, para conocer lo que los estudiantes están pensando, puesto que esto es importante para mí.

Muchos estudiantes no responden y no pasa nada, puesto que la presión de grupo es alta y muchos son tímidos –todos lo somos–. Pero eso no significa que no estén pensando en las ideas que van y vienen entre nosotros durante la clase. Hay quien afirma que las estrategias de aprendizaje cooperativo son mejores que otras estrategias, y yo no estoy de acuerdo, o de otra forma, nunca me pondría a leer un libro, porque sería una manera ineficiente de aprender. **Existe una multitud de maneras de aprender, y no existe la 'mejor' manera para todos.** Sin embargo, en cuanto los temas que queremos enseñar, sin importar nuestra área específica, 'guiar por medio de buenas preguntas' es una faceta de la mayor utilidad en una buena práctica de la enseñanza. Además, Palmer señala que, ante la opción de tener clases magistrales o estudiar independientemente con libros y cursos *online*, prefiere (como alumno) lo segundo, porque las clases magistrales no te dejan

tiempo para pensar sobre las ideas, o revisarlas conforme van apareciendo, mientras que, por otro lado, los libros pueden releerse, y cuando estás trabajando con la red puedes acceder a todos los enlaces que desees.^[2] Esencialmente, cada persona puede aprender a un ritmo que sea efectivo para ella, no para el profesor, tratándose por lo tanto de un enfoque centrado en el estudiante.

Hasta aquí no he comentado todavía mucho sobre el segundo principio fundamental de mi enseñanza, "uno aprende mucho mejor aquello que siente." Hace cuatro años fui con mi hijo Seth a un concierto de *Prince*, la estrella del *rock and roll*. Al final del espectáculo, y junto a 18.000 personas de todas las edades y orígenes, nos pusimos de pie aplaudiendo, haciendo ruido en el suelo con nuestros pies, y gritando de entusiasmo durante unos diez minutos. ¿Cuándo fue la última vez que los estudiantes se pusieron de pie aplaudiendo, pisoteando el suelo y gritando con esa emoción durante diez minutos en una clase de química? Sin importar el tipo de música que te guste, ir a un concierto de *Prince* es una experiencia maravillosa, ya que es el mejor en todo el mundo en lo que hace, y siempre y cuando te lleves unos taponés para los oídos, podrás disfrutarlo "a tope" sin dejar de sonreír.

Todos tenemos nuestra propia música favorita, y al escucharla nos parece que el mundo está en orden de nuevo. Mientras escribía este texto, estaba escuchando el primer movimiento del Quinto Concierto de Brandenburgo, la primera pieza de música clásica de la que me enamoré cuando tenía 16 años, sentado en una clase de apreciación musical en mi primer año universitario en el *City College* de la Universidad de la Ciudad de Nueva York (CUNY). No tengo recuerdos del resto del curso o de cualquier otro curso de ese año, excepto de un curso de química enseñado por un hombre fascinante, un inglés llamado Neil McKelvie que se convirtió para mí en un modelo a seguir a pesar de que jamás lo supo.

Piensa por un momento en las experiencias más memorables de tus días universitarios y piensa cuántas de ellas tienen que ver *con sentimientos más que con ideas, per se*. No estoy intentando hacerme pasar por un gurú de la autoayuda. Estoy, sin embargo, sugiriendo de forma específica que las ideas que evocan emociones, o las emociones que evocan ideas, y la asociación entre ambas, hacen que las ideas se queden grabadas en la memoria de forma más poderosa que cuando no existe un sentimiento. **Si piensas en las cosas que te gustaban, y las que no, de tus profesores universitarios, descubrirás que una fracción sorprendentemente grande de tu lista estará centrada en asuntos emocionales** –se preocupa, es divertido/a, es cariñoso/a, es aburrido/a, está enfadado/a, o es impaciente, y cosas por el estilo–.

En los próximos párrafos, expongo cómo enseño, partiendo de este principio fundamental. Primero, lo interesante es mejor que lo aburrido, y si los estudiantes ven un profesor agradable estarán animados y disfrutarán de su compañía mucho más que de la de uno que no sea muy activo. No estoy sugiriendo con ello que todos necesiten actuar como "payasos" en la clase, aunque bien es cierto que yo lo hago en ocasiones. Más bien, los estudiantes deben saber que les importa –tienen un excelente radar para este aspecto–. Después, siempre guío mis clases por medio de estudios de casos.

Todos los temas de química –todos, desde la mecánica cuántica (especialmente la mecánica cuántica) hasta el equilibrio– tienen muchos ejemplos fascinantes que los estudiantes de química deberían conocer, y me encanta compartírselos con ellos.

Por ejemplo, mi discusión sobre las aplicaciones del equilibrio podría comenzar con el EDTA y por qué se usa en el pan, la prevención de ataques cardíacos, y el análisis de la dureza del agua. Podría hablar sobre el reciclado de aluminio en nuestra clase sobre la matemática química. Discutimos las propiedades involucradas en las entubaciones médicas cuando explicamos el sistema métrico y las unidades SI. Algunos ejemplos de todo esto están recogidos en mis libros de texto.^[3,4]

Los estudiantes no *tienen que* saber química *a priori*; nadie *tiene que* saber nada. Sin embargo, para mí la química es una materia maravillosa que tiene una de las dos ideas más importantes jamás aclaradas en cuatrocientos años de ciencia experimental: la existencia y organización de la tabla periódica (la otra es la evolución biológica). También, los usos de la química son de lo más interesante, y las *conexiones* ideológicas que tratamos de hacer en mi clase son importantes porque conectar las grandes ideas es un tema unificador de la educación superior, y nosotros somos los guías de los estudiantes en este proceso.

Preguntas y respuestas sobre la interacción con los alumnos en el aula

Aquí expongo algunas preguntas, junto con breves respuestas, que suelen realizarme al discutir el tema de la interacción con los alumnos en la clase de química (¡o en cualquier otra clase!).

1. En los tiempos actuales, donde la mayoría de recursos para la enseñanza pueden accederse *online*, ¿no ha cambiado el propósito de las horas lectivas de clase? Y en caso de que sí haya cambiado, ¿no debería cambiar igualmente la correlación entre el aprendizaje y las actividades de clase?

Si pensamos que la enseñanza se basa fundamentalmente en la comunicación de ideas entre unos y otros para llegar a un entendimiento y la constante búsqueda de la expansión de nuestros conocimientos, así como los de nuestros estudiantes y su habilidad de pensar correctamente, entonces el aula de clase es tan importante como siempre lo ha sido, si no más. La educación *online* permite una interacción limitada y de tiempo de estudio por uno mismo, aunque la mayoría de profesores y estudiantes no lo usan de esa manera, porque uno de los propósitos de los cursos *online* es la educación "a medida" –generalmente al servicio del estudiante en el momento en que lo demanda–. Puesto que en la educación por Internet se pierde la capacidad de comparar ideas de una manera real, así como *de tener a una clase entera participando en esa comparación* (incluso cuando muchos alumnos puedan estar, en un momento dado, más como testigos que como participantes), uno de los principales propósitos de la educación se pierde si la balanza se inclina demasiado hacia la educación *online*. No conozco cuestión más fascinante, edificante y educativamente significativa (aparte de un concierto de *Prince*) que una clase vibrante.

2. ¿Se ha acabado ya la era de las clases lectivas masificadas?

Todo apunta a que, al menos en Estados Unidos, las clases lectivas con un elevado número de estudiantes se van a convertir, si cabe, en el modelo prevaeciente. Digo esto desde mi propia experiencia en mi anterior Universidad (*University of*

Illinois at Urbana Champaign), en donde el número de alumnos matriculados en el programa de primer curso ha crecido cerca de un 40% en los últimos tres años, y el número de profesores se ha reducido debido a limitaciones de presupuesto. ¿Por qué está ocurriendo esto? En parte, porque en las universidades públicas de todo el país diferentes consideraciones políticas y económicas han provocado que la financiación pública de nuestros campus universitarios se haya reducido abruptamente. Así, la contribución estatal a presupuestos universitarios ha decrecido desde hace años, de forma que en Estados como Virginia, Colorado y Michigan, entre otros muchos, ese descenso ha sido del 6 al 12 %.^[5-7] Algunos Estados, como el de Virginia, han pedido que sus universidades públicas sean reorganizadas como universidades privadas, puesto que están recibiendo una ayuda estatal tan mínima que realmente no puede decirse que sean de ningún modo universidades estatales financiadas de forma pública. Al mismo tiempo, gastos operativos aplicados a becas de investigación y enseñanza, así como diferentes recursos básicos, se están redirigiendo cada vez más para reclutar investigadores "estrella" cuyo propósito principal no es servir en la enseñanza. Recientemente, la terrible crisis económica en Estados Unidos, ha empeorado más aún la situación. Mi Estado (Illinois) tiene un déficit de miles de millones de dólares y, con desempleo creciente e ingresos decrecientes, la situación se agrava. Incluso instituciones privadas, con suficiente solvencia económica normalmente, como la Universidad de Harvard, han perdido miles de millones de dólares al caer el mercado de valores a niveles de 1997. Por todo ello, la enseñanza en clases lectivas con gran número de alumnos, por parte de docentes no permanentes va a ir en aumento.

3. En las clases magistrales numerosas, la mayoría de los estudiantes no responden y prefieren quedarse sentados escuchando a los demás. ¿Qué puede hacerse respecto a esto?

¡Esta es una pregunta importante! Mi viejo amigo y maestro Bill McLaughlin dice que nosotros, como profesores, nos vendemos junto con nuestro material. Para fomentar que los alumnos se atrevan a contestar preguntas, tienen que tener la certeza de que tú lo apoyas. Mi manera personal de hacer esto es estableciendo, desde el primer minuto de clase, que esto es lo que se espera. Establecer expectativas claras es vital, y formular y responder preguntas es parte del tono –de hecho está profundamente implantado en la cultura– de mi clase. No espero, y tampoco me preocupa particularmente, que no todos contesten. Muchos estudiantes son tímidos. Así son ellos, y no soy partidario de dar buenas notas por responder a preguntas, puesto que creo que penaliza a los estudiantes tímidos. Además, deberíamos tener en cuenta el poder del silencio de la clase como una herramienta de enseñanza.

4. Cuando dedicamos tiempo a contestar preguntas individualmente o a pedir comentarios estamos consumiendo una gran parte del tiempo de clase. Entonces se hace imposible terminar con todo el material planeado. Quisiera incorporar los puntos de vista y opiniones de los estudiantes, pero también necesito cubrir el contenido requerido. ¿Alguna sugerencia?

Esta pregunta se halla en el mismo corazón de la noción de enseñar *versus* contar algo. Yo me considero un profesor lento; no uno fácil (la nota media de mi clase ronda el 2,4

sobre 4,0, o cerca de un 6 en el sistema español), sino uno lento solamente, en el sentido de que no siempre cubro todo el material que quisiera. La pregunta clave es: "¿Qué es lo que queremos hacer en el curso?" Para aquellos cursos que son un prerrequisito para cursos más avanzados, existen muchas cosas que los estudiantes necesitan conocer. Sin embargo, encontramos a menudo que la mayoría de los estudiantes pueden aprender cosas que no fueron cubiertas en el curso básico *si ese curso básico desarrolló en ellos las habilidades y la sed de conocimiento de cómo aprender*. A lo que me estoy refiriendo es a que debemos preguntarnos a nosotros mismos: "Como resultado de nuestra enseñanza, ¿qué es lo que queremos que nuestros estudiantes sepan y recuerden dentro de cinco años?". Probablemente no contestemos con detalles específicos de una ecuación o con una fecha histórica, sino más bien en referencia a las grandes ideas de nuestra materia y cómo se conectan con el resto del mundo que nos rodea. Esto significa que lo importante es *hacer que esas ideas tengan sentido*, y no la cantidad específica de material cubierto. A menudo me paso la hora de clase dando vueltas y respondiendo preguntas de los estudiantes, aunque insisto en conectar los puntos dispares, es decir, en la importancia de hacer conexiones. Pero generalmente también cubro, quizás, el 80 o 90% del contenido que tenía planeado. Mis estudiantes puntúan al mismo nivel que otros en los exámenes finales académicos y nacionales, y suelen tener éxito en los cursos siguientes, al mismo tiempo que se mantienen en mis cursos unos niveles bajos de abandono de la clase. Por lo tanto, no me preocupa el no poder cubrir todo el material. Siempre y cuando sus estudiantes puedan darle sentido a lo que están aprendiendo y profundizar en su comprensión e independencia intelectual como resultado, usted ha realizado su trabajo.

5. ¿Cuáles son algunos de los problemas comunes asociados con una clase interactiva? Específicamente, ¿cómo se asegura uno que las discusiones se mantengan centradas? Además, ¿cómo es la relación estudiante/profesor en una situación interactiva? (por ejemplo, el profesor ¿modera o controla la discusión?).

Tenemos la experiencia, conocimiento y responsabilidad de liderar la discusión, y los estudiantes confían en que llevemos ese liderazgo. Los principales problemas son la falta de paciencia por parte del profesor, el impacto que puede tener la presión de los compañeros, y que los estudiantes no vengan a clase preparados. Los profesores deben estar preparados para esperar. Diez o quince segundos después de hacer una pregunta parece estar bien. El silencio en una clase puede llegar a ser incómodo, pero también es bueno. Muchas veces, los estudiantes tendrán lista una respuesta casi instantáneamente, pero requieren de seis a ocho segundos para superar la presión de grupo y decidir que el riesgo que se toma al contestar es bueno. Nuestra responsabilidad es asegurarnos de que el estudiante se siente apoyado en su respuesta, y que note nuestra apreciación por haber tomado ese riesgo. Esto no quiere decir que aceptemos respuestas erróneas, sino más bien que existen muchas formas en que podemos usar esas respuestas como base para nuestra explicación. En cuanto al tema de mantener la discusión centrada o enfocada, debemos establecer cierto margen en la consideración de lo que significa "enfocada." Existen muchas ramas que parten del tronco del árbol y necesitamos tenerlas en cuenta para ayudar a los estudiantes a encontrar claridad en las ideas. Siempre que mantengamos en

mente las ideas centrales más importantes y regresemos a ellas –incluso bajo el riesgo de no llegar a discutir un tema tangencial– todo estará bien, y a los estudiantes no les preocupará.

6. ¿Cómo hacemos para que una clase sea participativa, aparte de las actividades en grupos pequeños, las cuales son exitosas pero no apropiadas para todas las clases explicativas?

A menudo asumimos que la "participación" se mide por medio de la cantidad de manos alzadas o a través de actividades de cooperación en grupo. No creo que esto deba ser así necesariamente. Un estudiante, por ejemplo, puede sentirse involucrado y feliz leyendo un buen libro. Aunque yo creo firmemente en las clases interactivas, existen profesores que son tan buenos usando *PowerPoint* que sus clases son excelentes visualmente y en cuanto a organización, y los estudiantes están involucrados aunque no lo parezca de forma obvia. Sin embargo, existen muchas maneras de hacer que los estudiantes trabajen juntos. Quizás el mejor sistema actual es el que aprovecha el uso de los llamados "*clickers*", unos aparatos similares a un control remoto con diferentes botones: el profesor diseña y realiza todo tipo de preguntas, y todos los estudiantes responden a la vez por medio de sus "*clickers*", que tienen opciones de la "A" a la "E" entre las que pulsar.^[8–10] El resultado de la votación de la clase se muestra en una pantalla donde todos pueden verlo. Esta es una excelente forma de autoevaluación y hace que los alumnos más tímidos puedan participar y responder.

7. ¿Cómo nos enfrentamos al problema de los estudiantes que piensan que debemos "darles" la información "lista para ser digerida", así como un esquema para estudiarlo y que puedan luego "regurgitar" lo que les decimos? Es decir, ¿cómo podemos crear un ambiente cómodo en el que puedan ser participantes activos de la clase con un formato más abierto, de pensamiento activo?

Con un poco de suerte, esos estudiantes terminarán siendo parte de nuestro sistema, porque verán que es interesante y que lo que estamos tratando de enseñarles tiene poco que ver con "regurgitar" el material. Más bien, la manera en que enseñamos debería reflejar los objetivos educativos del curso, junto a nuestra filosofía de la enseñanza subyacente. Puesto que mi clase no consiste simplemente en dar información a los alumnos y que éstos la devuelvan en un examen, un estudiante con una actitud así parece no comprender nada. Y sin embargo, existen estudiantes así, y en la mayoría de las ocasiones no hay mucho que podamos hacer. Mi mayor esperanza es que no vengan a clase, aparezcan solamente en los exámenes, y que no "monten jaleo" cuando reciban su nota final. Y no es mi intención parecer arrogante. Lo que pasa es que trabajamos duro por nuestros objetivos, y siempre habrá estudiantes que insistirán con otros objetivos diferentes, y no podemos dejar que esto nos derribe. ***Debemos siempre disfrutar de nuestro tiempo con aquéllos que quieren aprender.***

Parte de las reflexiones recogidas en este texto han sido desarrolladas más ampliamente en otros trabajos anteriores.^[11–13] Asimismo, me gustaría destacar que estas inquietudes sobre la enseñanza de la Química de Primer Curso Universitario me llevó a organizar, hace ya unos años, con colegas de diferentes países, el *International Center for First-Year Undergraduate Chemistry Education*.^[14]

Agradecimiento

Se agradece a la Universidad Politécnica de Madrid por la financiación del trabajo, a través del proyecto IE09053505. Se agradece también a los evaluadores del manuscrito inicial, por su detallada revisión.

Bibliografía

- [1] P. B. Kelter, *The case for interaction in the large lecture*, en G. Pinto (Ed.), *Aprendizaje activo de la Física y la Química*, Ed. Equipo Sirius, 157–163, 2007. Accesible en: <http://www.etsii.upm.es/diquima/vidacotidiana/Apract2007.pdf>
- [2] P. J. Palmer, *The Courage To Teach*, Jossey Bass Publishers, 1998.
- [3] P. B. Kelter, J. D. Carr, A. Scott, *Chemistry: A World of Choice*, 2ª. ed.; McGraw-Hill: Boston, 2003.
- [4] P. B. Kelter, M. Mosher, A. Scott, *Chemistry: The Practical Science*, Houghton Mifflin, Boston, 2008.
- [5] E. Kelderman, *The Chronicle of Higher Education*, 14 October 2008. <http://chronicle.com/daily/2008/10/5085n.htm>
- [6] C. Grimes, *Daily Press*, 7 July 2009. <http://www.daily>
- [press.com/news/newport-news/dp-local_collegecuts_0708.1jul08,0,6763132.story](http://www.press.com/news/newport-news/dp-local_collegecuts_0708.1jul08,0,6763132.story)
- [7] A. Sullivan, *Time*, 23 April, 2009. <http://www.time.com/time/business/article/0,8599,1893286,00.html>
- [8] M. Asirvatham, *IR Clickers and Concep Tests: Engaging Students in the Classroom*. Presentado en la Winter 2005 CONFICHEM; Trends and New Ideas in Chemical Education. <http://www.files.chem.vt.edu/confchem/2005/a/asirvatham.pdf>.
- [9] D. Bruff, Vanderbilt Center for Teaching. *Classroom response system ("clickers") bibliography*. http://www.vanderbilt.edu/cft/resources/teaching_resources/technology/crs_biblio.htm
- [10] J. R. MacArthur, L. L. Jones, *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2008, 9, 187–195.
- [11] C. H. Middlecamp, P. Kelter, *Chem. Educator* 2004, 9, 182–193.
- [12] P. Kelter, C. M. Castro-Acuña, C. H. Middlecamp., *Chem. Educator* 2004, 9, 255–256.
- [13] G. Pinto, C. V. Gauthier, P. B. Kelter, G. C. Weaver., *Chem. Educator* 2008, 13, 186–189.
- [14] *International Center for First-Year Undergraduate Chemistry Education*. http://icuc.unk.edu/english/eng_home.htm



XXIII REUNIÓN BIENAL DE QUÍMICA ORGÁNICA



UNIVERSIDAD DE MURCIA

XXIII REUNIÓN BIENAL DE QUÍMICA ORGÁNICA

SECRETARÍA DEL CONGRESO
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química, Campus de Espinardo
Espinardo, 30100 Murcia
T: 868 88 74 76
W: www.um.es/23rbqg

16 AL 18 DE JUNIO
MURCIA
2010

Apuntes sobre la bioquímica en España

José C. Illana Rubio

Resumen: La Bioquímica en España se inició con Laureano Calderón en 1886. Ya en el siglo XX se continuó principalmente con Alberto Sols, Manuel Losada, Julio Rodríguez Villanueva y David Vázquez. En 1968 se ofreció a Severo Ochoa poner en funcionamiento un Centro de Biología Molecular. Este centro inició su actividad en 1975.

Palabras clave: Historia de la Bioquímica. Bioquímica en España. Inicios. Desarrollo posterior.

Abstract: The biochemistry in Spain began with Laureano Calderón in 1886. As long as the 20th century it was continued mainly by Alberto Sols, Manuel Losada, Julio Rodríguez Villanueva and David Vázquez. In 1968 Severo Ochoa was offered to start working a Molecular Biology Center. This center initiated its activity in 1975.

Keywords: History of the Biochemistry. Biochemistry in Spain. Beginnings. Later development.

1. Antecedentes de la Bioquímica en España

Los antecedentes de la Bioquímica en España hay que buscarlos en el desarrollo de la Biología evolucionista y de la Medicina experimental a partir de 1886. Previamente otras ramas de la Biología tuvieron una lenta transformación desde sus planteamientos descriptivos, propios de las Ciencias Naturales del siglo XVIII, de intensa actividad por las ideas de la Ilustración, hasta consideraciones experimentales características de la Ciencia del siglo XIX.^[1]

En 1886 se implantaron en España los estudios de doctorado en Química Biológica, en la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Madrid. En 1888 se nombró primer catedrático a Laureano Calderón, que ejerció labores docentes y administrativas hasta 1894.

Laureano Calderón había sido catedrático de la Universidad de Santiago de Compostela, y tenía formación inicial de químico orgánico. Fue fundador de la Institución Libre de Enseñanza, y perteneció a la escuela krausista. Estuvo exiliado en Francia por los sucesos políticos de 1876, y volvió a España en 1881, y fue repuesto en sus labores universitarias en ese mismo año.

Los sucesivos gobiernos de la Restauración potenciaron desde 1881 el desarrollo de la investigación científica y la modernización de los Planes de Estudios de la Facultad de Ciencias. Uno de sus ministros, Santiago Montero Rius llevó a cabo en 1886 las reformas en la Facultad de Farmacia que potenciaron el establecimiento de la enseñanza de la Bioquímica, y permitieron la llegada de Laureano Calderón a la cátedra de Química Biológica.

Laureano Calderón fue en su momento un apologista convencido de la enseñanza y proyección social de las Ciencias Naturales, y de los naturalistas, en una sociedad no siempre proclive a ello:

"... La lectura de un capítulo de Darwin produce en ciertos círculos movimientos de sacrosanta indignación, y motiva un general anatema contra los naturalistas."^[2]

En su labor universitaria dio muestras de un conocimiento preclaro de los químicos orgánicos y de los fisiólogos de su época, así como del mayor desarrollo científico de los países europeos en vanguardia investigadora, y de la situación española.

Unos años más tarde, en 1899, ocupó la cátedra de Química Biológica José Rodríguez Carracido, hasta 1926. Carracido (figura 1) era ya catedrático de Química Orgánica de la Universidad Central de Madrid. El paso a su nueva situación estuvo determinado por su evolución hacia los estudios de Bioquímica, igual que otros científicos europeos como Liebig, Willstater o Wieland.



Figura 1. José Rodríguez Carracido.

Los primeros años del siglo XX supusieron un desarrollo para las enseñanzas científicas en nuestro país. En 1900 se creó el Ministerio de Instrucción Pública y se abordó la reforma de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid. Se constituyeron cuatro secciones: Exactas, Físicas, Químicas y Naturales.

Carracido había sido discípulo de Augusto González de Linares, biólogo y miembro de la Institución Libre de Enseñanza, y había mantenido relaciones científicas con el químico francés Berthelot. También fue rector de la Universidad madrileña, senador, miembro de la Asociación para el Progreso de las Ciencias, de la Sociedad Española de



J. C. Illana

Catedrático de Física y Química. Inspector de Educación.

Doctor en Bioquímica (Universidad Complutense).

C-e: joscleirubeta@yahoo.es

Recibido: 10/12/2008. Aceptado: 06/04/2009.

Física y Química, y vocal de la Junta para la Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas.^[3]

Con respecto al trabajo de los científicos Carracido escribió en 1911 lo siguiente:

"... Insisto en la perentoria necesidad de que se desparamen por donde quiera que puedan ser beneficiosas las novísimas producciones de la literatura científica, procurando despertar la necesidad de leer revistas para vivir en relación cotidiana con los investigadores, y aprender en el relato auténtico de sus trabajos."^[4]

Durante estos años, en la cátedra de Química Biológica se potenciaron los estudios bioquímicos de sustancias albuminoides,^[5] colesterol y ácidos biliares, además del análisis espectral, la crioscopia, la fermentación glicérica y la inhibición fisiológica.

Rodríguez Carracido tuvo dos discípulos que le siguieron en sus labores docentes: Obdulio Fernández Rodríguez y José Giral Pereira, que fueron catedráticos de Química Orgánica de las Universidades de Granada y Salamanca respectivamente. En 1914 Fernández Rodríguez volvió a Madrid, a la cátedra de Análisis de Medicamentos Orgánicos, y José Giral sucedió a Carracido en Química Biológica en 1927.^[6]

José Giral (figura 2) trabajó en análisis orgánico funcional, isomería en compuestos orgánicos, compuestos nitrogenados (hidroxilaminas, cianuros,...), y posteriormente en fermentos. Un interés específico de Giral fue la posición de la Universidad ante el problema industrial del país, y las causas de su significativo atraso.^[7]



Figura 2. José Giral.

Las implicaciones políticas y académicas llevaron a Giral a ser rector de la Universidad Central de Madrid, y con la implantación de la República a ministro del Gobierno en el gabinete de Azaña en 1932. La legislación impedía compatibilizar este cargo público y la enseñanza universitaria. Giral debió abandonar temporalmente la actividad docente e investigadora.

Giral fue académico de Medicina, donde ingresó con un discurso sobre la metabolización de los compuestos orgánicos cíclicos en los organismos animales.^[8] Continuó siendo catedrático hasta 1939, y durante estos años fue tomando contacto con la enseñanza de la Bioquímica Ángel Santos Ruiz, que sería el siguiente catedrático de Química Biológica en 1940.

Paralelamente a la cátedra de Química Biológica funcionaron los laboratorios de Fisiología General de la Junta para la Ampliación de Estudios, y de Fisiología Vegetal del Jardín Botánico de Madrid. En ellos se realizaron estudios sobre azúcar en sangre, hormonas de las capsulas suprarre-

nales, y otros de índole bioquímica aplicada a la medicina y a la agricultura.

Al frente del laboratorio de Fisiología General estuvo Juan Negrín desde 1916, recién llegado de Alemania, y en él empezó su actividad científica Severo Ochoa en 1935, con estudios sobre la creatina y sus efectos fisiológicos en el metabolismo de la contracción muscular.^[1]

2. La Bioquímica después de 1939

Tras de la contienda civil la incipiente investigación científica española se concentró en el CSIC, constituido en noviembre de 1939, que heredó los edificios y algún personal investigador de la Junta para la Ampliación de Estudios. El Consejo Superior de Investigaciones Científicas se diseñó siguiendo las indicaciones del que fue su secretario general durante más de veinte años, José María Albareda, que fue también catedrático de Mineralogía y Geología de la Facultad de Farmacia, y director del Instituto de Edafología y Ciencias del Suelo.^[9]

La actividad científica en el campo de la Bioquímica se produce en los años cincuenta en el CSIC, y en las Universidades de Madrid y Barcelona primordialmente. Las primeras clases de Bioquímica se impartieron en los cursos de doctorado de la cátedra de Química Biológica por Ángel Santos Ruiz, (figura 3) que también dirigió posteriormente el Instituto de Fisiología y Bioquímica del CSIC.



Figura 3. Ángel Santos Ruiz.

Santos Ruiz describió la situación en 1941 de esta manera: **"... Resultaba inexplicable la parquedad de la enseñanza española en Bioquímica, ya que no existía nada más que la cátedra del doctorado en Farmacia, que era común a las Facultades de Ciencias y Medicina. Posiblemente estaría justificada en el tiempo de su creación, pero a aquellas alturas, resultaba anacrónico y desde cualquiera punto de vista insuficiente."**^[10]

La reforma de las enseñanzas de la Facultad de Farmacia se llevó a cabo en 1944, incluyendo la asignatura de Bioquímica en los estudios de Licenciatura en 5º y 6º curso. Más adelante las Facultades de Ciencias, Medicina y Veterinaria incluyeron en sus planes de estudios la enseñanza de la Bioquímica.^[11]

Santos Ruiz trabajó con Gregorio Marañón en el Instituto de Patología Médica del Hospital Provincial de Madrid en 1932, y fue profesor auxiliar de Química Biológica en la Facultad de Farmacia, sustituyendo al ministro José Giral, antes de 1936. En estas fechas ya había publicado cuatro trabajos en revistas europeas y mantenido relaciones científicas

con el "University College" de Londres y con la "Université Sorbonne" de París.

Después de 1940 publicó setenta y dos trabajos más en revistas españolas sobre descarboxilación enzimática, metabolismo del ácido 4-aminobutírico, bioquímica de oligoelementos, germinación de semillas y hepatopatías experimentales. En estos trabajos intervinieron algunos de sus discípulos, Dean Guelbenzu, Vicente Villar Palasí, Gertrudis de la Fuente, José Antonio Cabezas, Federico Mayor Zaragoza o María Cascales. Algunos de ellos han ocupado posteriormente cátedras de Bioquímica en las Universidades de Barcelona, Granada o Santiago de Compostela.^[12]

Además de los temas citados Santos Ruiz ha publicado desde sus primeros años otras consideraciones sobre facetas relacionadas con la Bioquímica y con la Ciencia en general. Entre ellas podemos citar: *Literatura científica en Bioquímica*,^[13] *Bioquímica de los lípidos*,^[14] *Regeneración metabólica*,^[15] *Efectos sobre la vida de la Ingeniería genética*,^[16] o *Premios Nobel y avances de la ciencia*.^[17]

La Universidad de Barcelona también desarrolló la enseñanza y la investigación bioquímica en la persona de Fernando Calvet Prats. Calvet se licenció en Ciencias Químicas y estuvo pensionado en el "Ramsay Memorial Fellowship Trust" de Londres y en la "University of Oxford", antes de doctorarse por esta Universidad y por la Universidad de Madrid. En 1930 consiguió la cátedra de Química Orgánica y Bioquímica de Santiago de Compostela.

Calvet (figura 4) fue apartado de la cátedra universitaria por motivos políticos, y continuó su formación en el extranjero: con Wieland en Munich y Euler en Estocolmo. Posteriormente fue profesor de la Universidad de Edimburgo y fundador de laboratorios Zeltia, la primera empresa española que fabrica productos químicos y farmacéuticos.



Figura 4. Fernando Calvet y colaboradores.

En 1945 fue rehabilitado en su cátedra y se incorporó a las Universidades de Salamanca y Oviedo. En 1950 se trasladó a la Universidad de Barcelona, donde impartió cursos de doctorado en Bioquímica. Calvet trabajó en síntesis orgánica, química de alcaloides, fermentación alcohólica, nucleoproteínas, metabolismo de células hepáticas, enzimas proteolíticas y oxidación-reducción biológica.^[18]

La influencia de Calvet en la Bioquímica española fue menor que la de Santos Ruiz, a pesar de su mayor formación europea, porque su apartamiento de la cátedra no le permitió

crear una escuela suficientemente numerosa de discípulos. Entre los de sus últimos tiempos en Barcelona puede citarse a Jorge Bozal, que le sustituyó a su jubilación en la cátedra de Bioquímica de Barcelona.

3. Primeros investigadores formados en el extranjero

En el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, a la sombra de Albareda, se fue reuniendo un pequeño grupo de investigadores en ciernes, recién licenciados en los años cincuenta, que empezaron sus trabajos de doctorado y se les potenció sus estancias en el extranjero. Entre ellos puede citarse a Manuel Losada, Julio Rodríguez Villanueva, David Vázquez o Gonzalo Giménez.

Desde los primeros años de universidad habían pertenecido al club Edafos, en cuyas reuniones se discutían temas científicos, se hacían excursiones por los alrededores de Madrid con fines agrícolas y biológicos, y asistían a conferencias de científicos de otros países en visita por España.

Otras aportaciones a la Bioquímica se realizaron en las Facultades de Ciencias, en sus cátedras de Química Orgánica. El máximo representante de esta corriente fue Manuel Lora Tamayo, que fue catedrático de Cádiz, Sevilla y Madrid, y posteriormente ministro de educación y miembro de la Junta de Energía Nuclear.^[19] Realizó trabajos sobre enzimas en la Universidad de Estrasburgo y sobre química médica en Instituto Alonso Barba del CSIC. Entre sus discípulos puede citarse a Ángel Martín Muncio.

La investigación bioquímica de la generación de fisiólogos de la postguerra se centró en Barcelona, donde se encuentra el origen de la carrera investigadora de Alberto Sols, que jugó un importante papel en el Centro de Investigaciones Biológicas del CSIC. Otros representantes de esta escuela catalana fueron Juan Jiménez Vargas y Francisco Ponz, que trabajaron en vitamina B, y en absorción intestinal de riboflavina, respectivamente.

Alberto Sols (figura 5) nació en Sax (Alicante) y estudió medicina en Valencia y Madrid, aunque inició sus investigaciones fisiológicas en Barcelona con Francisco Ponz en la absorción intestinal de azúcares. En 1947 logró publicar su primer trabajo en la revista *Nature*: "Un método de colorimetría de dos estándares".



Figura 5. Alberto Sols.

Su estancia en EEUU, con Carl Cori, decidió su vocación como bioquímico, y su especialización en enzimología. Trabajando junto a Robert Crane investigó las hexoquinasas cerebrales, responsables de la transferencia de un grupo fosfato del ATP a la glucosa.

A su regreso a Madrid, en 1954, como colaborador del

CSIC, inició sus trabajos en unos locales que habilitaron para él en la Universidad Complutense. Carlos Asensio, uno de sus primeros colaboradores, escribió sobre las dificultades en estos primeros años, en relación con los apoyos y la proyección científica de Sols:

"... En Madrid se sintió virtualmente solo, con el cielo y la tierra. Comenzó el peregrinaje, las visitas. Algunos sabían de su brillante ejecutoria científica pero eran tiempos difíciles para poder ayudar."^[20]

En 1956 se incorporó al recién creado Centro de Investigaciones Biológicas, en el CSIC, a la sección de Enzimología del Instituto de Fisiología y Bioquímica.^[21] Fue el propio Gregorio Marañón, el primer director del centro, el que cedió a Sols parte de sus laboratorios, donde se instaló con su equipo de investigadores formado por Francisco Alvarado, Carlos Asensio, Eduardo Cadenas, Gertrudis de la Fuente, Claudio Fernández, Antonia Medina y Carlos Villar Palasí.

A la muerte de Gregorio Marañón, en 1960, se creó el Instituto que lleva actualmente su nombre en el Centro de Investigaciones Biológicas, en el que Sols fue nombrado vicedirector. En estos años recibió cuantiosas ayudas económicas para sus investigaciones de los "National Institutes of Health" (NIH), de los EEUU. El apoyo de Severo Ochoa, que ya había recibido el Premio Nobel, fue determinante para ello. Una carta de Ochoa a la dirección de los NIH lo prueba:

"... Conozco bien la situación en España. Me he sentido enormemente alentado por la creciente atención oficial a la investigación básica y por los modestos pero definitivos pasos que se están dando para apoyarla y mejorarla... Me gustaría hablar a favor de Alberto Sols porque conozco al Dr. Sols desde hace años y he visto sus progresos con gran interés. Ha sido el primer científico en plantar con éxito la bioquímica en suelo español..."^[22]

Sols potenció la Sociedad Española de Bioquímica (SEB) y la participación en la Federación de Sociedades Europeas de Bioquímica (FSEB). Consiguió que Severo Ochoa asistiese en España a los congresos de la SEB además de la realización en 1969 del VI Congreso de la FSEB, al que vinieron siete Premios Nobel: Ernest Hain, Carl Cori, Hans Krebs, Fritz Lipman, Feodor Lynen, Severo Ochoa, Frederick Sanger y Hugo Theorell.

Desde 1972 Sols estuvo relacionado con la enseñanza de la Bioquímica en la Universidad Autónoma de Madrid, recién creada. En 1975 se le nombró catedrático de esta materia en la Facultad de Medicina.^[23] Sols y su grupo de investigadores promocionó la vuelta de Severo Ochoa a España y la creación del Centro de Biología Molecular en esta Universidad.

Manuel Losada (figura 6) también se inició en la investigación bioquímica en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sus estudios fuera de España le especializaron en la fisiología vegetal y su conexión con las ciencias del suelo. A partir de estas primeras relaciones con la Bioquímica se centró en la asimilación fotosintética del nitrógeno, sobre la que realizó varias publicaciones en revistas extranjeras.^[12]

Volvió a España al Centro de Investigaciones Biológicas, donde los "National Institutes of Health" (NIH) de EEUU le financiaron el montaje del laboratorio de investigación. Con él trabajaron inicialmente Antonio Paneque en estudios de fotosíntesis, y Manuel Ruiz Amil en metabolismo intermediario.

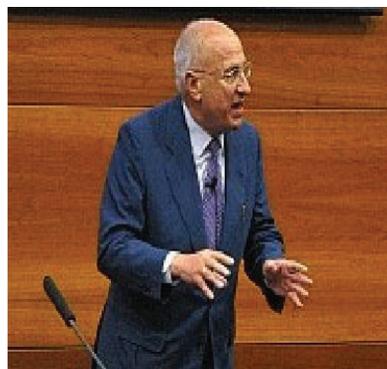


Figura 6. Manuel Losada.

Manuel Losada nació en Sevilla, donde empezó sus estudios universitarios, que terminó en Madrid. Después estuvo en el Instituto Botánico de Münster (Alemania) y en el Laboratorio Carlberg de Copenhague (Dinamarca) siguiendo estudios previos a su doctorado por la Universidad de Madrid. Más tarde trabajó con Arnon en la Universidad de Berkeley (EEUU). Igualmente que Sols tuvo grandes dificultades para empezar la investigación en el CSIC.

Fue profesor de Fisiología Química en la sección de Biológicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, y posteriormente catedrático de de Química Fisiológica de la Universidad de Sevilla en 1967. Desde 1969 creó una escuela de bioquímicos con sede en Andalucía, a la que se incorporó Antonio Paneque, además de Pedro Aparicio y Angel Relimpio.^[24]

El grupo de Andalucía ha trabajado en la reducción enzimática de nitratos, en mecanismos de fosforilación oxidativa, y en conversión biológica de la energía solar, entre otros temas relacionados con la fotosíntesis de compuestos nitrogenados.

Julio Rodríguez Villanueva (figura 7) estuvo en el Centro de Investigaciones Biológicas hasta 1967, encargado de la sección de Microbiología. En este año se trasladó como catedrático a la Universidad de Salamanca. Había estudiado Farmacia en la Universidad de Madrid y trabajado durante dos años en la Estación Agronómica de Sacavem (Portugal) preparando su tesis doctoral sobre fitopatología de los hongos de la planta del café. Realizó estudios postdoctorales con Ernest Gale en la Universidad de Cambridge (Inglaterra) en el aislamiento de microorganismos que reducen nitroderivados aromáticos.



Figura 7. Julio Rodríguez Villanueva.

Rodríguez Villanueva es uno de los científicos españoles que más discípulos ha tenido. Entre ellos puede citarse a Mariano Barbacid, Vicente Notario, Eugenio Santos y Manuel

Perucho, que han desarrollado investigaciones relevantes en el extranjero. Otros que realizaron con él su tesis doctoral se han repartido por la geografía española como profesores de diversas universidades o como investigadores del CSIC. Entre éstos podemos considerar a Juan Antonio Leal Ojeda, Monique Ledieu, Concepción García Mendoza, Emilio Muñoz, Santiago Gascón, Carlos Hardisson, Rafael Santandreu y María Victoria Elorza.^[12]

Rodríguez Villanueva ha sido miembro del Comité Nacional de Bioquímica del CSIC, de la Sociedad Española de Bioquímica (SEB), investigador relevante de la estructura de la pared celular de las levaduras y de otros microorganismos, además de conferenciante destacado en temas como la investigación biomédica y farmacéutica,^[25] la Biotecnología,^[26] o la investigación científica en general.^[27]

David Vázquez (figura 8) centró sus investigaciones en la acción de los antibióticos sobre los ribosomas en la síntesis de proteínas, en el Centro de Investigaciones Biológicas. En 1967, cuando Manuel Losada y Julio Rodríguez Villanueva se marcharon a sus cátedras universitarias, dirigió el Centro de Biología Celular, ayudado por su principal colaborador Robín Monro, investigador británico que acompañó a David Vázquez desde Cambridge, donde había trabajado con él.^[28]



Figura 8. David Vázquez.

Vázquez había nacido en Tucumán (Argentina) de padres inmigrantes asturianos, que volvieron a España en 1932. Estudió Ciencias Químicas y Farmacia en Oviedo y en Madrid, y fue becario del CSIC en 1955, donde comenzó su carrera investigadora en la temática de fermentaciones industriales. Siguió estudios de postdoctorado en Francia e Inglaterra y en 1965 alcanzó un segundo doctorado en la Universidad de Cambridge, con Ernest Gale, en biosíntesis de proteínas, y en la acción de los antibióticos sobre ella.

En 1966 volvió a España, después de la muerte de Albareda y se incorporó al CSIC. Sus primeras experiencias le hicieron comentar unos años más tarde a un diario asturiano la diferencia en la investigación científica española e inglesa y la escasez de las inversiones españolas comparadas con los elevados recursos destinados por los británicos a este capítulo:

"...Basta pensar que nuestro presupuesto de investigaciones es la centésima parte del presupuesto de Inglaterra."^[29]

David Vázquez fue uno de los primeros introductores de la Biología Molecular en España. Entre 1971 y 1973 recibió una subvención de los "National Institutes of Health" (NIH), y trabajó con Jose Luis Cámara y Emilio Muñoz en el Centro de Investigaciones Biológicas. En 1975 se trasladó al nuevo Centro de Biología Molecular en la Universidad Autónoma de Madrid,

y se incorporó a actividades docentes en esta Universidad, de la que fue vicedecano entre 1977 y 1978. En 1979 inició una nueva línea de investigación con antibióticos lactámicos, de menor toxicidad que las penicilinas y cefalosporinas sintéticas, objeto de sus anteriores investigaciones.

Con David Vázquez trabajaron María Luisa Celma y Rafael Fernández Muñoz, sus primeros becarios en el CSIC, en interacciones de inhibidores con ribosomas. Después de la marcha a Inglaterra de Robín Monro se incorporaron al Centro de Investigaciones Biológicas Enrique Battaner y Juan Modollel. También trabajaron con David Vázquez Mariano Barbacid, Luis Carrasco, Juan Pedro García Ballesta y Antonio Jiménez.

Gonzalo Giménez se doctoró en 1956, y después de su experiencia investigadora en Münster (Alemania), Svalov (Suecia) y Zurich (Suiza) trabajó en la Estación Experimental "Aula Dei" de Zaragoza y en el Instituto de Edafología del CSIC. También desempeñó labores docentes en las Universidades Complutense y Autónoma de Madrid.

En el CSIC también trabajaron Gabriela Monreale y Francisco Escobar, endocrinólogos granadinos, que pueden considerarse relacionados con los investigadores citados anteriormente. Fueron nombrados profesores de la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma con Sols en 1975. Con ellos han trabajado Emilio Herrera y Juan Bernal. El primero de ellos ha sido catedrático de Bioquímica en Barcelona, y el segundo investigador del Instituto de Ciencias Biomédicas de Madrid.^[12]

4. Severo Ochoa y el Centro de Biología Molecular

En 1968, con la Reforma Educativa de Villar Palasí, se le ofreció a Severo Ochoa (figura 9) volver a España como Rector de la nueva Universidad Autónoma de Madrid y Catedrático de Bioquímica y Biología Molecular de la misma Universidad. Ochoa rechazó el honor, pero aceptó dirigir un Centro de Biología Molecular y potenciar la investigación científica en nuestro país. El propio Ricardo Díez Hochleitner, Subsecretario del Ministerio de Educación viajó a Nueva York para proponérselo.



Figura 9. Severo Ochoa.

Se nombró a propuesta de Alberto Sols, en quién había delegado el propio Severo Ochoa, un Patronato presidido por Ochoa, y del que formaban parte inicialmente José Luis Cámara, Eduardo Torroja, Eladio Viñuela y Carlos Asensio, que actuaba de secretario. Posteriormente se integraron en el Patronato David Vázquez, Julio Rodríguez Villanueva, José Luis Rodríguez Candela, Federico Mayor Zaragoza y Alberto Sols.^[30]

La caída de Villar Palasí como ministro, retardó el proyecto del Centro de Biología Molecular hasta 1973, en que un nuevo ministro, Cruz Martínez Esteruelas, nombró Subsecretario a Federico Mayor Zaragoza, y con ello se relanzó la construcción del Centro, potenciado entonces por el futuro rey Juan Carlos I, en terrenos de la Universidad Autónoma de Madrid, y se inauguró en 1975 con la presencia de Severo Ochoa.

La trayectoria bioquímica de Severo Ochoa comenzó a ser relevante en colaboración con Otto Meyerhof, en Heidelberg (Alemania), uno de artífices del estudio de las rutas metabólicas. Continuó después en Inglaterra y consiguió los mayores éxitos en EEUU. La actividad científica en América se inició en el laboratorio de Carl Cori en la temática de enzimas y en el proceso de fosforilación oxidativa de la respiración celular. En Nueva York comenzaron los estudios sobre ácidos nucleicos. Con él trabajó Arthur Kornberg. Sus investigaciones independientes sobre las síntesis de ADN y ARN les proporcionarían a ambos el Premio Nobel en 1959. Ochoa investigó posteriormente en el Código Genético y en la biosíntesis de proteínas.^[31]

A partir de 1969 Severo Ochoa impartió cursos sobre Bioquímica en España, fue nombrado Doctor "Honoris Causa" por las Universidades de Salamanca, Valladolid y Granada, en ese mismo año, y posteriormente por Santander (1982), Valencia y Autónoma de Madrid (1985). En 1982 se le concedió el Premio Ramón y Cajal y diversos homenajes. Severo Ochoa ha pertenecido a multitud de instituciones científicas del mundo entero, de las que la más relevante es la "Royal Society" londinense a la que han pertenecido figuras científicas como Dalton, Leibniz, Darwin, Rutherford, Planck, Einstein o Fleming.

Severo Ochoa regresó a España en 1985. En los años anteriores se había realizado la recopilación y nueva publicación de su abundante obra científica: Los Trabajos Reunidos (1928–1975)^[32] constituyen una parte importante de la historia de la Bioquímica. En 1976 se editó en EEUU un libro de ensayos científicos en honor a su persona en el que participaron numerosos colegas y discípulos.^[33]

En el Centro de Biología Molecular trabajaron desde el principio de su funcionamiento Antonio García Bellido, Eladio Viñuela, Margarita Salas y David Vázquez. La dirección del Centro la ejerció inicialmente Federico Mayor Zaragoza, como había propuesto Severo Ochoa.

Federico Mayor Zaragoza, (figura 10) antes de dirigir el CBM entre 1975 y 1978, había sido catedrático de Bioquímica y Rector de la Universidad de Granada, además de Subsecretario del Ministerio de Educación. Mayor Zaragoza había iniciado su investigación bioquímica con Ángel Santos Ruiz, trabajando con terpenos. Estuvo en Inglaterra con Hans Krebs especializándose en métodos de determinación de la fenilcetonuria, lo que le llevó a su vuelta a España a trabajar en Bioquímica perinatal.^[34]

Mayor Zaragoza continuó su carrera política como diputado y ministro de Educación en los primeros años de la nueva democracia española, y posteriormente ha sido Director General de la UNESCO. Con Mayor Zaragoza han trabajado en Granada y Madrid Magdalena Ugarte y Fernando Valdivieso en temáticas relacionadas con la enfermedad de Alzheimer, e Ignacio Núñez de Castro, que ha dirigido el Departamento de Bioquímica de la Universidad de Málaga.

Las ocupaciones últimas de Federico Mayor Zaragoza,



Figura 10. Federico Mayor Zaragoza.

desde la dirección de la UNESCO, se han centrado más en la investigación científica,^[35] el desarrollo económico y la solidaridad con los países más pobres, o en los derechos humanos y la paz en el mundo.

5. Últimos tiempos

Eladio Viñuela (figura 11) y Margarita Salas (figura 12) fueron inicialmente becarios de Alberto Sols y licenciados en Ciencias Químicas por la Universidad de Madrid. Margarita Salas tenía lazos familiares con Severo Ochoa y trabajó con él en la Universidad de New York en biosíntesis de proteínas. Eladio Viñuela investigó en replicación de ARN y ejerció la docencia en Genética Molecular en la Universidad Complutense. En 1967 se incorporaron ambos al CSIC en el Instituto Gregorio Marañón.



Figura 11. Eladio Viñuela.



Figura 12. Margarita Salas.

Entre 1967 y 1973 el grupo de Eladio Viñuela y Margarita Salas recibió ayudas a la investigación de "Jane Coffin Childs Memorial Fund for Medical Research", de los "National

Institutes of Health", (NIH) y de la Fundación Juan March, para trabajos sobre genética y estructura del fago $\Phi 29$. En 1971 Margarita Salas publicó el descubrimiento de una proteína terminal unida a un extremo del ADN del fago, que influía en la replicación del ácido nucleico.^[36]

Eladio Viñuela estudió posteriormente el virus de la peste porcina africana, en cuya elucidación y búsqueda de posible vacuna trabajaron numerosos becarios de los años setenta y ochenta en el Centro de Biología Molecular.^[37] Eladio Viñuela fue también director de este Centro después de Mayor Zaragoza, durante el año 1979. Eladio Viñuela y Margarita Salas fueron los mayores introductores de la Biología Molecular en España.^[38]

Margarita Salas continuó trabajando en biosíntesis de proteínas, alcanzando proyección internacional en los años ochenta.^[39] En estos años accedió a los consejos editoriales de las revistas: *Gene*, *Virus Research*, *Journal of Biotechnology* y *FASEB Journal*. Salas es miembro de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, doctora "Honoris Causa" por la Universidad de Oviedo, su tierra natal.^[40] Ha sido presidenta del Instituto de España de Investigación Científica y Técnica y directora del Centro de Biología Molecular durante los años 1992 y 1993.

Carlos Asensio tuvo una relación fundamental con el Centro de Biología Molecular en la fase inicial de su gestación. Fue uno de los colaboradores más destacados de Alberto Sols hasta su muerte prematura en un accidente fortuito en su tierra asturiana. Asensio había estudiado Farmacia en la Universidad Complutense y realizado su tesis doctoral en bioquímica clínica en el Hospital de Valdecilla de Santander. Desde 1956 se incorporó al Departamento de Enzimología del CSIC, con Sols, en los locales del Centro de Investigaciones Biológicas. Trabajó en el estudio de quinasas y microcinas, y completó su formación científica con Horecker en EEUU. La Fundación Rockefeller le contrató para organizar el Departamento de Bioquímica de la Facultad de Medicina de la Universidad de San Salvador en 1961.

De la época de EEUU y El Salvador son las "Cartas desde América", que describen intensamente el ambiente científico de esos años en EEUU.^[41] Por sus páginas aparecen las figuras de Monod, Horecker, Van Niel, o el propio Ochoa, con toda su humanidad, entre las descripciones de sus trabajos sobre enzimas. Severo Ochoa en el prólogo de este libro glosó la personalidad de su autor:

"... Cuantos conocimos a Carlos Asensio apreciábamos la fina personalidad humana, sus cualidades como científico y su profunda vocación por la ciencia... Lo conocí en Nueva York, adonde se trasladó para trabajar al lado del profesor Bernard L. Horecker. Horecker dirigía entonces el Departamento de Microbiología de la New York University School of Medicine en donde yo me encontraba en el Departamento de Bioquímica un piso más arriba."^[42]

Carlos Asensio se trasladó en 1969, con Sols, a la Universidad Autónoma de Madrid, de la que fue profesor agregado. En 1980 consiguió la cátedra de Bioquímica de la Universidad de Alcalá de Henares.

Santiago Grisolia (figura 13) fue el primer becario español que trabajó con Severo Ochoa en los años cincuenta en la Universidad de New York sobre la enzima málica. Estuvo también en las Universidades de Chicago, Wisconsin y Kansas investigando con isótopos marcadores en diversos ciclos metabólicos. Grisolia en esta etapa se especializó en el metabolismo de la urea.



Figura 13. Santiago Grisolia.

Santiago Grisolia describió la eliminación de amoníaco en forma de urea, en los animales vertebrados superiores, y las sustancias que intervenían en su metabolización: arginina, citrulina, carbamil fosfato, aspartato, glutamato y otros compuestos del ciclo de los ácidos tricarbónicos. Estudió las enzimas que aparecían en los procesos intermedios del ciclo de la urea, así como sus características moleculares, estructurales y alostéricas.^[43]

Grisolia nació en Valencia, donde estudió Medicina, que terminó en Madrid. Trabajó en Fisiología con José García Blanco. A su vuelta a España, después de consultarlo con Ochoa, estuvo en el Instituto de Investigaciones Citológicas de Valencia, donde logró reunir todas las condecoraciones y títulos de su maestro en un Museo, que lleva el nombre de Severo Ochoa.^[44]

En la Fundación Valenciana de Estudios Avanzados Grisolia ha organizado todo tipo de eventos científicos, generalmente relacionados con el genoma humano. En los últimos años se han reunido en Valencia científicos de todo el mundo para considerar los aspectos éticos y políticos, además de los científicos, del conocimiento del genoma y sus implicaciones en temáticas como la clonación y otras facetas biológicas de las fronteras de la investigación bioquímica.^[45]

En la Universidad han trabajado en Bioquímica, además de los científicos considerados anteriormente Ángel Martín Municio, (figura 14) Vicente Villar Palasí y José Antonio Cabezas. Martín Municio fué catedrático de la Universidad Complutense de Madrid, y creó un grupo de investigadores que se relacionó con la Organización Europea de Biología Molecular (EMBO).



Figura 14. Ángel Martín Municio.

Ángel Martín Municio estudió Ciencias Químicas en Salamanca, y trabajó con Santos Ruiz y Lora Tamayo en la química de las fosfatasas. Continuó su formación científica en Utrecht, con Kögl, y después en el Reino Unido. En Madrid

colaboró con el Instituto de Investigaciones Agronómicas en estudios sobre la mosca de la fruta, y con la Junta de Energía Nuclear en Biofísica.

El equipo de Martín Municio ha trabajado también en interacciones moleculares, regulación del metabolismo y en estructura de proteínas.^[46] Entre las personas que han formado parte de este equipo en su fase inicial podemos citar a Luis Franco, Antonio Rivera y Edgardo Catalán.

Vicente Villar Palasí se formó con Santos Ruiz, que le dirigió su tesis doctoral. Se había licenciado en Ciencias Químicas en la Universidad de Valencia. Fue posteriormente catedrático de Bioquímica en las Universidades de Granada y Barcelona. En 1970 fue Rector de la Universidad Autónoma de Barcelona, concejal y otros cargos representativos de la ciudad.

En 1973 creó y dirigió el Instituto de Biología Fundamental dependiente de la Universidad Autónoma de Barcelona, que desempeñó un importante papel en la formación de bioquímicos y biólogos moleculares en Cataluña. En este centro trabajó Juan Oró, antes de irse a EEUU, Jaime Palau, Claudio Cuchillo, Juan Antonio Subirana y Manuel Rosell.^[12]

Vicente Villar escribió con Santos Ruiz uno de los primeros tratados de Bioquímica aparecidos en España, un texto sobre cromatografía, y unas consideraciones sobre quimioterapia antimicrobiana.^[47] El grupo de colaboradores de Villar Palasí ha trabajado en la purificación de ribonucleasa y en su mecanismo de acción enzimática, en el metabolismo del glucógeno inducido por insulina, y en las interacciones entre las proteínas y el ADN.

José Antonio Cabezas fue también discípulo de Santos Ruiz, licenciado en Farmacia por la Universidad de Madrid y catedrático de las Universidades de Santiago de Compostela y Salamanca. Trabajó en París con Maurice Leclerk y J. E. Courtois en glicoproteínas.

A partir de 1957 ha seguido investigaciones sobre los ácidos siálicos, y ha sido director del Centro de Fisiología y Bioquímica del CSIC. Algunos discípulos de José Antonio Cabezas, como Ángel Reglero y Pedro Calvo, han seguido sus líneas de investigación en la Universidad de León.^[12]

5. Conclusiones

La Bioquímica en España desde los inicios con Laureano Calderón (1886), José Rodríguez Carracido (1897) y José Giral (1929), primeros catedráticos de Química Biológica, de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Madrid ha tenido un desarrollo espectacular en nuestro país. Después de la guerra civil (1936–1939) la incipiente Bioquímica, se condensó en el CSIC y en la Universidad Complutense de Madrid. Ángel Santos Ruiz sucedió a José Giral en la cátedra de Química Biológica de la Facultad de Farmacia en 1940, y creó una escuela de bioquímicos que ocuparon casi todas las universidades españolas. De esta época cabe citar al bioquímico catalán Fernando Calvet Prats.

La primera generación de bioquímicos españoles, formada fundamentalmente en el extranjero, se aglutinó alrededor del Centro de Investigaciones Biológicas, del CSIC. De ella formaron parte Alberto Sols, Manuel Losada, Julio Rodríguez Villanueva y David Vázquez. Ellos fueron los artífices principales del desarrollo de la Bioquímica en España, en relación con Severo Ochoa y con las aportaciones europeas y americanas de la Biología Molecular.

En 1968 se ofreció a Severo Ochoa, Premio Nobel de Fisiología y Medicina (1959) poner en funcionamiento un Centro de Biología Molecular. Este centro inició su actividad en 1975, con la dirección inicial de Federico Mayor Zaragoza. En el Centro de Biología Molecular han colaborado, entre otros, Alberto Sols, Antonio García Bellido, Eladio Viñuela, Margarita Salas, Carlos Asensio y David Vázquez.

6. Bibliografía

- [1] L. A. Baratas Díaz. *Introducción y desarrollo de la biología experimental en España*, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **1997**.
- [2] L. Calderón Arana. *Discurso en el Ateneo*, Imp. Victor Saiz, Madrid, **1884**, p 12.
- [3] O. Fernández Rodríguez. *José Rodríguez Carracido. Recuerdos de su vida y comentarios de su obra*, Librería Nicolás Moya, Madrid, **1930**.
- [4] J. Rodríguez Carracido. *El problema de la investigación científica en España. Discurso inaugural del Congreso de Granada de la Asociación para el progreso de las Ciencias*, Imprenta Eduardo Arias, **1917**, p 18.
- [5] J. Rodríguez Carracido. Filogenia química de la molécula albuminoidea, *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **1917**, Tomo XVI, nº 4, serie 2^a.
- [6] A. Santos Ruiz. *Retrospectiva bioquímica*. Ed. Facultad de Farmacia, Madrid. **1991**.
- [7] J. Giral Pereira. *Discurso de apertura del curso académico 1918-19*, Imp. El salmantino. Salamanca. **1918**.
- [8] J. Giral Pereira, *La ciclopoyesis en el organismo animal*, Imp. C. Bermejo Madrid, **1935**.
- [9] J. M. Sánchez Ron, Política científica e ideología. Albareda y los primeros años del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, *Boletín de la Institución Libre de Enseñanza*, **1992**, 14.
- [10] A. Santos Ruiz, *Perspectiva bioquímica: la Facultad de Farmacia de Madrid (1886–1996). Discurso como académico numerario de la Real Academia Española de Medicina*, **1941**.
- [11] A. Santos Ruiz, La enseñanza de la bioquímica en España, *Revista Euclides*, **1944**, 38–39.
- [12] M. J. Santesmases y E. Muñoz, *Establecimiento de la bioquímica y la biología molecular en España*, Ed. Fundación Ramón Areces, Madrid, **1997**.
- [13] A. Santos Ruiz, *La literatura científica en bioquímica*, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **1944**.
- [14] A. Santos Ruiz, *Bioquímica de los lípidos*, Ed. Aguilar, Madrid, **1950**.
- [15] A. Santos Ruiz, *El concepto de regeneración metabólica y algunas de sus consecuencias objetivas: Discurso correspondiente a la solemne apertura del curso académico 1959–1960*, Estades, **1959**.
- [16] A. Santos Ruiz, *Instrumentación genética*, Libros MC, Madrid, **1987**.
- [17] A. Santos Ruiz, *Premios Nobel y avances de la Ciencia*, Ed. Real Academia de Farmacia, Madrid, **1998**.
- [18] E. Casassas, La personalitat científica del Dr. Ferrán Calvet i Prats, *Anthropos* **1984**, 35, 6–8.
- [19] M. Lora Tamayo, *Lo que yo he conocido. Recuerdos de un viejo catedrático que fue ministro*, Ed. Federico Joly-Ingresa, Cadiz, **1993**.

- [20] C. Asensio, Alberto Sols, semblanza biográfica, *Arbor* **1975**, 357–358, 58.
- [21] A. G. Gancedo y M. D. G. Villalón, *Historia e impacto del Centro de Investigaciones Biológicas*, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **1988**.
- [22] M. J. Santesmases, Carta de Severo Ochoa a C. R. Brewer, Director de los NIH, En *Alberto Sols*, Ed. Ayuntamiento de Sax y Diputación provincial de Alicante, **1998**, pp 147–148.
- [23] F. Mayor Zaragoza. Alberto Sols: glosa a una labor. *Arbor* **1975**, 357-358, 67–71.
- [24] J. M. Vega Piqueres, *Manuel Losada, maestro de científicos*, Ed. Universidad de Sevilla, Sevilla, **1995**.
- [25] J. Rodríguez Villanueva, *La investigación biomédica y farmacéutica en España*, Ed. Universidad de Salamanca, Salamanca, **1986**.
- [26] J. Rodríguez Villanueva, *La nueva revolución tecnológica: la biotecnología*. Ed. Universidad de Salamanca. Salamanca. **1983**.
- [27] J. Rodríguez Villanueva. *La investigación científica. Un reto y una esperanza*, Ed. Universidad de Salamanca, Salamanca, **1984**.
- [28] M. Semovilla, *Retrato de David Vázquez. De la sidra a los antibióticos*, Ed. Caja de Ahorros de Asturias, La Felguera, **1989**.
- [29] Entrevista con Evaristo Arce, *La Nueva España*, Oviedo, **1969**
- [30] M. J. Santesmases, La vuelta de Severo Ochoa y la expansión de la bioquímica en la Universidad, En *Alberto Sols*, Op. cit. pp 211–233.
- [31] J. Rodríguez Villanueva, *Impresiones sobre Severo Ochoa*, Ed. Real Academia de Farmacia, Madrid, **1997**.
- [32] S. Ochoa, *Trabajos reunidos*, Ed. A. Sols. y C. Estévez, Servicio de publicaciones del MEC, Madrid, **1975**.
- [33] A. Kornberg et al., *Reflection on biochemistry. In honour of Severo Ochoa*, Pergamon Press, New York, **1976**.
- [34] F. Mayor Zaragoza, *Patología molecular*, Ed. Real Academia de Farmacia, Madrid, **1976**.
- [35] F. Mayor Zaragoza, *Prioridades en investigación*, Ed. Universidad Internacional Menéndez y Pelayo. Santander, **1978**.
- [36] M. Salas, *Un nuevo mecanismo de iniciación de la replicación del DNA mediante proteína terminal*. Madrid. **1988**.
- [37] E. Viñuela, Interacción del virus de la peste porcina africana con células reproductoras y no reproductoras, En *Centro de Biología Molecular*, Madrid, **1990**.
- [38] E. Viñuela, *Fago Φ 29. Orígenes de la biología molecular en España*, Madrid, **1998**.
- [39] M. Salas, Historia de la biosíntesis de proteínas, En *Historia de la bioquímica*, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. pp 143–155.
- [40] M. Salas, *Acto de investidura como "doctora honoris causa"*, Universidad de Oviedo, **1996**.
- [41] C. Asensio, *Cartas desde América*, Ed. A. Sols. y Caja de Ahorros de Asturias, **1986**.
- [42] S. Ochoa, Carlos Asensio, En *Escritos*, Ed. Marino Gómez Santos. Oviedo, **1989**, p 169.
- [43] S. Grisolia, *Metabolismo de sustancias nitrogenadas. Algunos aspectos del ciclo de la urea*, Ed. H. Blume, Madrid, **1976**.
- [44] *Severo Ochoa en imágenes*, Ed. A. Sols y S. Grisolia, Fundación Colegio libre de eméritos, Madrid, **1988**.
- [45] S. Grisolia, *Genoma humano: ciencia, ética y política*, Ed. Alonso el Magnánimo, Valencia, **1994**.
- [46] A. Martín Municio, *Interacciones moleculares. Proyección biológica*, Publicaciones Fundación Juan March, **1974**.
- [47] V. Villar Palasí, *Asociaciones farmacológicas en quimioterapia antimicrobiana*, Ed. Augusta, Barcelona, **1975**.

**6th International ECNP Conference
on
NANOSTRUCTURED POLYMERS
AND NANOCOMPOSITES**



**28th - 30th April, 2010
Palacio de Congresos
Madrid, Spain**

First circular and Call for papers



**In conjunction with the NANOFUN-POLY events:
3rd Young Scientist Conference
8th ECNP Short Course**

CHAIRPERSONS

Carmen Mijangos – ICTP-CSIC, Spain
e-mail: cmijangos@ictp.csic.es

José M. Kenny – ICTP-CSIC, Spain
e-mail: kenny@ictp.csic.es

LOCAL ORGANIZING COMMITTEE

J. San Roman, ICTP-CSIC, Spain
D. López, ICTP-CSIC, Spain
P. Tiemblo, ICTP-CSIC, Spain
N. García, ICTP-CSIC, Spain
R. Verdejo, ICTP-CSIC, Spain
R. Hernández, ICTP-CSIC, Spain
J. Sacristan, ICTP-CSIC, Spain

INTERNATIONAL SCIENTIFIC BOARD

G. Camino INSTM-Turin Polytechnic, Italy
P. Cassagnau, IMP Lyon, France
J. Colmenero, CSIC-EHU, Spain
W. Cook, Monash University, Australia
P. Dubois, Mons University, Belgium
K. Dusek, CRNCPM-IMC, Czech Republic
C. Galiotis, FORTH, Patras, Greece
J.F. Gerard, IMP Lyon, France
H. Hansson, SWEREA Sicomp, Sweden
J. Mijovic, Polytechnic Institute of NY University, USA
I. Mondragon, UPV-EHU, Spain
M. Narkis, Technion, Israel
J.P. Pascault, IMP Lyon, France
J. Pflieger, CRNCPM-IMC, Czech Republic
S. Russo, INSTM-University of Genoa, Italy
M. Stamm, IPF Dresden, Germany
L. Torre, INSTM-University of Perugia, Italy
R. Tureu, NIRDIMIT, Romania
J. Ulanski, Technical University of Lodz, Poland
J.L. Viviente, INASMET, Spain
B. Voit, Leibniz IPF Dresden, Germany
R.J.J. Williams, INTEMA, Argentina

Relaciones peligrosas o asociaciones inevitables: la química cuántica en la encrucijada de la química, la física y las matemáticas*

Ana Simões

*Este artículo es una versión traducida de "Dangerous Liaisons or Unavoidable Associations: Quantum Chemistry at the Crossroads of Chemistry, Physics and Mathematics" por Mar Cuenca Lorente – Instituto de Historia de la Medicina y de la Ciencia "López-Piñero", Universidad de Valencia – CSIC que fue presentado en el 6th International Conference on the History of Chemistry, Louvain, 2007.

Resumen: En este artículo discutiré tres asuntos que muestran las particularidades de la química cuántica, tanto epistemológicas como sociales, a través de las variantes articulaciones de la química cuántica con la química, la física y las matemáticas. El primer objetivo consiste en presentar los orígenes históricos de la química cuántica. El segundo es demostrar que, para reconstruir esta historia, resulta necesario ir más allá de los aspectos "internalistas". El tercer punto que trataremos será la espectacular transformación producida por la llegada de los ordenadores en la gradualmente articulada autonomía de la química cuántica a principios de la década de los años sesenta.

Palabras clave: Culturas de la química cuántica, computadoras, relaciones con la física, la química y las matemáticas.

Abstract: In this paper I discuss three issues which manifest the particularities of quantum chemistry, epistemological as well as social, through the evolving (re)articulations of quantum chemistry with chemistry, physics and mathematics. The first is to trace the historical becoming of quantum chemistry. The second is that arguments to follow are not to be solely based on what we used to call internalist considerations. The third point is that the gradually articulated relative autonomy of quantum chemistry has been dramatically transformed with the advent of the first digital computers in the early-1960s.

Keywords: Cultures of quantum chemistry, computers, relations to physics, chemistry and mathematics.

Introducción

En 1967, el químico cuántico sueco Per-Olov-Löwdin (1916–2000) en la introducción del *International Journal of Quantum Chemistry* ofreció una definición de la disciplina, la cual tenía en ese momento cuarenta años de antigüedad:

"Quantum chemistry deals with the theory of the electronic structure of matter: atoms, molecules, and crystals. It describes this structure in terms of wave patterns, and it uses physical and chemical experience, deep-going mathematical analysis, and high-speed electronic computers to achieve its results. Quantum mechanics has rendered a new conceptual framework for physics and chemistry, and it has led to a unification of the natural sciences which was previously inconceivable; the recent development of molecular biology shows also that the life sciences are now approaching the same basis. Quantum chemistry is a young field which falls between the historically developed areas of mathematics, physics, chemistry, and biology."^[1]

El texto fue escrito cuando la química cuántica estaba experimentando un intenso crecimiento en la creación de redes de trabajo y en la internacionalización, al mismo tiempo que extendía su dominio académico a moléculas de interés biológico. Simultáneamente, se estaba comenzando a explorar el potencial de un prometedor instrumento: el ordenador

electrónico digital. La definición de Per-Olov Löwdin muestra los retos planteados en ese momento, en contraste con la situación de algunos años antes. Apunta un número de características específicas de la química cuántica: la determinación de la estructura electrónica de átomos, moléculas y agregados de moléculas; la interacción de la teoría, el experimento, las matemáticas y los algoritmos computacionales en la construcción de los aparatos metodológicos de la química cuántica; su relación con las disciplinas de matemáticas, física y biología; y, finalmente, la evaluación del papel de la mecánica cuántica para producir un marco unificador de las ciencias naturales y, en definitiva, de las ciencias de la vida.

No debería sorprender que las cambiantes relaciones de la nueva subdisciplina con respecto a la física y a las matemáticas llamaran la atención de los primeros (y también de los posteriores) profesionales de la química cuántica. Muchos de ellos trataron, implícitamente o explícitamente, este asunto particular en publicaciones científicas, libros de texto, escritos dirigidos a públicos no especializados o textos de divulgación científica. Además, el tema ya había llamado la atención de científicos contemporáneos (físicos y principalmente químicos) más interesados por la historia y la filosofía, como H. Primas, G. Woolley, S. Weininger, S. Shaik, W. Kutzelnigg, G. Frenking, R. Hoffman, P. Lazlo, etc. Estos y otros muchos autores habían participado o participaban actualmente en numerosos foros de debate. Además de las reflexiones ofrecidas por participantes y profesionales químicos, historiadores y filósofos de la ciencia han contribuido al debate a través de artículos, números monográficos de revistas, volúmenes colectivos, conferencias, etc.^[2] La impresión del autor de este trabajo es que estos debates han permanecido, a menudo, atrapados dentro de territorios disciplinares y, por lo tanto, no se han beneficiado de debates complementarios sobre los mismos temas, si hubieran circulado a través de las fronteras disciplinares.

En este trabajo se discutirán tres asuntos que revelan las particularidades de la química cuántica, tanto en sus características epistemológicas como sociales, a través de las cambiantes articulaciones y reformulaciones de la química, la fisi-



A. Simões

Centro Interuniversitário de História das Ciências e da Tecnologia,
Secção Autónoma de História e Filosofia das Ciências,
Universidade de Lisboa

Campo Grande, C4, Piso 3, 1749-016 Lisboa

C-e: asimoes@fc.ul.pt

Recibido: 02/03/2009. Aceptado: 17/06/2009.

ca y las matemáticas. En primer lugar, se rastreará la evolución histórica de la química cuántica, mediante el análisis de algunos casos históricos cuando –dicho de modo simplificado– la química cuántica estaba o bien identificándose principalmente con la física matemática o con la matemática aplicada o siguiendo el enfoque semi-empírico tan grato para los químicos. El carácter de la química cuántica se formó a través de la articulación gradual de su relativa autonomía tanto en relación con la física como con las matemáticas. Este artículo intenta mostrar la historicidad de esta autonomía relativa. La segunda cuestión es que las cuestiones que se deben tratar no están limitadas a lo que los historiadores de la ciencia de hace unas décadas denominaban "aspectos internos" de la ciencia o "aproximación internalista". También se tendrán en cuenta, siguiendo esta terminología, los "aspectos externos", es decir, cuestiones tales como la creación de cátedras, la política universitaria, el establecimiento de redes de trabajo o la creación de alianzas que los químicos cuánticos trataron de mantener con profesionales de otras disciplinas. Todos estos factores fueron bastante decisivos en la formación de las características de la química cuántica. Estas dos cuestiones además muestran una característica fascinante del desarrollo de la química cuántica, a saber, su carácter contingente. Es evidente que la química cuántica podía haberse desarrollado de manera diferente. La forma particular que ha adquirido ha sido condicionada históricamente. El tercer punto que analizaremos son los cambios que se produjeron con la llegada de la informática en los años sesenta del siglo XX. La autonomía gradual de la química cuántica y la cultura de los químicos cuánticos, que se encontraba plenamente consolidada a comienzos de esa década, se transformó espectacularmente con la llegada de los primeros ordenadores digitales: el mayor inconveniente de la química cuántica, la imposibilidad de llevar a cabo cálculos analíticos, fue, de repente, convertido en una inapreciable ventaja para la posterior legitimización de los ordenadores electrónicos. En los comienzos de 1960, parecía que toda una disciplina dependía de este particular tipo de instrumento con el fin de producir resultados fidedignos. Durante aproximadamente 40 años los químicos cuánticos tuvieron una amplia gama de opciones metodológicas, filosóficas y ontológicas, así como una gran flexibilidad en sus colaboraciones (inter)disciplinarias y alianzas con el fin de formar su cultura idiosincrática. Pero, en un periodo muy corto, los ordenadores electrónicos socavaron los criterios fundamentales que habían servido de guía para tomar las decisiones relevantes en la fase precedente. A pesar de que algunos cálculos no podían todavía ser llevados a cabo analíticamente, resultaba ahora posible realizarlos de forma que todos estuvieran de acuerdo en su fiabilidad y, de este modo, alcanzar la sofisticación y la precisión requerida por las necesidades de cada químico cuántico. Los miembros de toda una comunidad científica –que habían, a través de un proceso complicado históricamente, alcanzado un consenso en cuanto a la naturaleza de su estudio– de repente, se convirtieron en subordinados de las ilimitadas posibilidades de los cálculos proporcionados por los sistemas electrónicos.

El estudio que presentamos se concentra en el periodo que comienza con la aparición de la química cuántica (1927) y concluye en la mitad de los años setenta, una vez transcurridas las primeras décadas de uso de los ordenadores electrónicos digitales. Debido a las limitaciones de tiempo y espacio, dejaremos fuera de este trabajo las discusiones sobre las relaciones de la química cuántica con la biología. Este un tema apasionante, que merecería un tratamiento detallado, sobre todo a raíz del extendido uso de ordenadores electrónicos tras los años 1960, los cuales permitieron a la química cuántica incluir en su estudio a macromoléculas y moléculas de interés biológico.

Posicionar la química cuántica

Nombrar una nueva subdisciplina

Una prueba de las dificultades encontradas para ubicar el nuevo campo en relación con áreas vecinas tales como química, física y matemáticas son la multitud de nombres que se le atribuyeron, especialmente en el periodo en que Löwdin escribió la nota introductoria a la nueva revista antes citada. Otras pruebas adicionales son los diferentes nombres asignados a las cátedras que ocuparon sus cultivadores, los títulos de las revistas donde aparecían sus publicaciones, los nombres de los congresos sobre el tema, y las descripciones de los cursos sobre la materia.

El nuevo campo ha sido llamado química matemática,^[3] química teórica subatómica,^[4] teoría cuántica de la valencia,^[5] mecánica cuántica molecular,^[6] químico-física,¹ química teórica,² así como el nuevo término estándar, química cuántica. Aunque difícil de asegurar, la primera aparición de la denominación "química cuántica" en la literatura se debe a Arthur Erich Haas (1884–1941), el catedrático de Física de la Universidad de Viena, quien en 1929 publicó *Die Grundlagen der Quantenchemie*,^[7] una colección de cuatro conferencias dadas a la Sociedad Físico-Química en Viena. Esta denominación apenas se utilizaba durante los años 1930, cuando la subdisciplina estaba forjando su identidad frente a áreas vecinas. Se empleó cada vez más en libros de texto escritos tras los años 1940,^[8] y, finalmente, ascendió hasta el título de una revista, gracias a la creación de la *International Journal of Quantum Chemistry* en 1967 por parte de Löwdin. Una especialización creciente fomentada por la aplicación constante de los programas de ordenador para resolver problemas químicos dio paso en 1980 a la aparición del *Journal of Computational Chemistry* y a la división de la química cuántica en dos subáreas: química cuántica computacional y no computacional.

La incertidumbre sobre el nombramiento de la nueva subdisciplina, se extendió durante un periodo de 40 años dentro del contexto global de la imposibilidad de cálculos analíticos. Los titubeos se desvanecieron con el reconocimiento de su estatus autónomo, para rápidamente dar lugar a la discusión de nuevas vías de especialización abiertas por la apropiación de una nueva herramienta: el ordenador. Al mismo tiempo,

¹Esta designación apareció por primera vez con la creación del *Journal of Chemical Physics* en 1933. Otras revistas usadas anteriormente como vehículos para artículos de la nueva área incluyeron el *Journal of the American Chemical Society*, *Physical Review*, para ser seguidos posteriormente por revistas como *International Journal of Quantum Chemistry* o el *Journal of Computational Chemistry*.

²J. E. Lennard-Jones ocupó la primera cátedra de Química Teórica en el mundo en 1932, pero en 1973 se le ofreció a C. A. Coulson una cátedra equivalente.

obligó a la comunidad a evaluar su impacto, a escoger entre puntos de vista divergentes acerca de la metodología y a extender su campo de acción a problemas relacionados con la química orgánica, la química inorgánica y la bioquímica. Además, actuó como un vínculo entre grupos de diferentes profesionales, en un tiempo en el que los ordenadores eran pocos, grandes y caros, por lo que gozar de un tiempo de uso del ordenador era casi una cuestión de lucha por la supervivencia. De forma bastante vívida, la multitud de nombres alternativos usados en las primeras décadas, dio como resultado la estabilización de la expresión "química cuántica", seguido por la agregación de un adjetivo al nombre como una marca que señalaba el aumento en la especialización (química cuántica computacional, bioquímica cuántica). Todo ello ilustra paradójicamente el desarrollo de la cambiante identidad de la nueva subdisciplina.

La aparición de la química cuántica: la apropiación de la física en la cultura de la química

La narración tradicional en la historia de la química cuántica, generalmente ofrecida por profesionales de la química, se construye alrededor del conflicto entre dos métodos computacionales alternativos para tratar los problemas de valencia: la teoría del enlace de valencia de Heitler-London-Slater-Pauling (VB) y el método de los orbitales moleculares de Hund-Mulliken (MO). En otros lugares he propuesto un esquema alternativo de análisis, centrado en un criterio más metodológico que computacional. En breves palabras, considero que la aproximación de los participantes en la construcción de la teoría y el papel de la teoría en la química forman un conjunto de criterios que justifica una clasificación diferente: el enfoque de Heitler-London frente al enfoque de Pauling-Mulliken, o para simplificarlo, el "enfoque alemán" frente al "enfoque americano".^[9]

Walter Heitler (1904–1981) y Fritz London (1900–1954) asumieron que ya eran conocidas las leyes subyacentes que gobernaban el comportamiento de los electrones, y, por lo tanto, hacer química significaba simplemente tratar con ecuaciones que eran solucionables en principio, si bien en la práctica posiblemente sólo producían soluciones aproximadas. Ellos insistieron en un enfoque centrado en la aportación de la física y las matemáticas, no sólo en relación con las herramientas usadas sino también como en cuestiones más fundamentales. Su enfoque a la química cuántica muestra la existencia de un grupo que compartía los mismos valores e incluía a otros físicos como Friedrich Hund (1896–1997) y Erich Hückel (1896–1980), y que se fundamentaba en los primeros principios de la mecánica cuántica.^[10] Era una aproximación antagonista con los modos de representación clásicos de la química, los cuales se basaban en las imágenes pictóricas que Mary Jo Nye incluye dentro de la tradición química del "lápiz y papel".^[11] Sus partidarios se tomaron seriamente la inherente invisibilidad de la mecánica química.

Linus Pauling (1901–1994) y Robert Sanderson Mulliken (1896–1986) tenían una opinión diferente acerca de cómo la nueva mecánica cuántica podía aplicarse en la práctica a problemas de química y, más específicamente, a problemas relacionados con el enlace químico. Mediante un amplio uso de los métodos semi-empíricos, que suponían una combinación de mecánica cuántica, datos empíricos e imágenes pictóricas, desarrollaron sus respectivos enfoques, cuyo único criterio de

éxito eran los resultados prácticos. Más significativamente, ambos compartieron unas perspectivas comunes acerca del modo de construir su esquema teórico y sobre las características constitutivas de sus teorías, así como sobre la relación entre física y química. También compartieron un discurso similar para legitimar sus respectivas teorías.

Hubo una fuerte interacción entre el grupo "americano" y el "británico" (estos últimos habían entrado en juego en esos años) y las comunidades "alemanas", especialmente hasta finales de la década de 1930. Al mismo tiempo emergió una consonancia entre los enfoques del modelo "americano" y "británico" en cuanto a objetivos, herramientas y métodos que usar en la disciplina. En cierto sentido, el enfoque "pragmático" de los americanos, con su énfasis en la "química" y toscas aproximaciones semi-empíricas, fue seguido y complementado por el énfasis británico en las "matemáticas". La primera generación de químicos cuánticos británicos –que incluía a J. E. Lennard-Jones (1894–1954), D. Hartree (1897–1958) y C. A. Coulson (1910–1974)– percibieron los problemas de la química cuántica principalmente como dificultades en los cálculos, y trataron de solucionarlos ideando novedosos métodos de cálculo, lo que situaba a la química cuántica en el ámbito de la matemática aplicada.^[12] Su tarea fue particularmente efectiva, si bien no tan emocionante como la del grupo "alemán" o el "americano". En este nuevo contexto, la demanda de rigor adicional no fue principalmente una búsqueda de replanteamiento del marco conceptual sino, más bien, un intento de desarrollo y legitimación de las técnicas y los métodos matemáticos que podían ser usados en problemas químicos, lo que, obviamente, significaba que debían relacionarse con el área de la matemática aplicada.

Esta caracterización impresionista de la disciplina en sus primeros días que hemos ofrecido en los párrafos anteriores pone de manifiesto en qué medida la principal tarea de los primeros profesionales dependía de la articulación de la química cuántica como una subdisciplina dentro de la química, con una autonomía parcial en relación a la física y las matemáticas, a pesar de precisar el respaldo matemático de la mecánica cuántica y la apropiación de conceptos mecánico cuánticos. Al mismo tiempo que forjaban una identidad para la química cuántica, algunos de ellos ofrecieron reflexiones explícitas en las relaciones de la química con la física que provenían de sus experiencias diarias, bien como participantes en la preparación del terreno para la aparición de la química cuántica o como fundadores y constructores tempranos de la nueva subdisciplina. G. N. Lewis (1875–1946) y N. V. Sidgwick (1873–1952) son ejemplos del primer grupo y Pauling y Mulliken del segundo.

En un artículo publicado en el primer volumen del nuevo *Journal of Chemical Physics* (1933), Lewis opuso las características analíticas de las teorías químicas y el método convergente de los químicos con las características sintéticas de las teorías físicas y el método divergente de los físicos. Las teorías químicas estaban, dijo, basadas en una gran cantidad de material experimental desde el cual los químicos intentan deducir un conjunto de leyes simples que concuerdan con el fenómeno conocido;^[13] las teorías físicas postulan leyes rigiendo el comportamiento mutuo de partículas y, posteriormente, tratan de "sintetizar un átomo o una molécula".^[14]

Sidgwick, uno de los más directos defensores de la teoría de la resonancia en Gran Bretaña, ofreció una serie de conferencias sobre el enlace covalente en química cuando visitaba

Cornell en el mismo año en que el *Journal of Chemical Physics* apareció por primera vez (1933).^[15] En la conferencia inaugural discutió "las relaciones de la física y la química". Siguiendo el razonamiento de Lewis, Sidgwick hizo hincapié en que la división del conocimiento científico en diferentes áreas no era más que una construcción humana, basada en la presunción de una creciente escala de complejidad en los objetos de estudio, desde las matemáticas hasta la física, la química y la biología. Una consecuencia obvia de la creciente complejidad era que "cuanto más simple es el problema examinado más preciso es el conocimiento que se puede adquirir de él".^[16] Mientras los físicos pueden restringir su investigación a sistemas ideales y materiales manejables, el químico está forzado a extender su trabajo a todas las sustancias puras. Por lo tanto, su conocimiento de estos problemas es necesariamente menos detallado, menos preciso, menos deducible de primeros postulados.

Sidgwick señaló que se estaba produciendo un cruzamiento creciente de los límites entre las diversas ciencias. La línea que separaba las matemáticas de la física se volvía cada vez más borrosa y la frontera entre física y química había desaparecido como consecuencia del reciente desarrollo de la química junto con líneas "mecánico-moleculares". Se dio cuenta de que "ambas ciencias [física y química] están ahora examinando los mismos problemas. Es cierto que usan diferentes métodos, pero los aplican a los mismos materiales".^[17] Pronto participaría en la popularización de la teoría de resonancia de Pauling, la cual después de todo cumplía su aguda percepción puesto que supuso la incorporación de la teoría estructural, la cual Sidgwick designó como el paradigma de la teoría química en líneas "mecánico-moleculares". Pauling fue más allá y reclamó una reforma de toda la química desde el punto de vista de la teoría de la resonancia. Esta estrategia tenía implicaciones de mayor alcance en el estatus de la química dentro de la jerarquía de las ciencias. Pauling creía en la "integración" de las ciencias,^[18] que consideraba que se conseguiría a través de la transferencia de herramientas y métodos y de la forma más importante de intercambio, lo que denominó "technique of thinking". Llegó a considerar que la química, y específicamente la teoría de resonancia, jugaba un papel capital entre las ciencias físicas y biológicas, hasta tal punto que afirmó que el lugar central en las ciencias, antes ocupado por la física, ahora era patrimonio de la química.

Mulliken no fue tan lejos. Diferenció la química de la física en función de las diferentes actitudes de sus cultivadores. "A los químicos les encantan las moléculas" –afirmó– "y consiguen conocerlas individualmente" [...] "Pero ¿qué pasa con los físicos? Mi impresión es que están más preocupados por los campos de fuerza y las ondas que con las características individuales de las moléculas o la materia, con la excepción quizás de las partículas de alta energía".^[19] Mulliken describió las características dinámicas de la relación entre químicos y físicos empleando una analogía basada en el comportamiento de los movimientos ondulatorios. Los maremotos inundaban la química de tanto en tanto. Los grandes maremotos eran relativamente raros; las pequeñas olas, los sucesos más frecuentes. Los grandes maremotos están compuestos de

pequeñas olas. Mulliken identificó el primer gran maremoto con la aparición de la química física ("physical chemistry"); el siguiente gran maremoto con la llegada de física química ("chemical physics"), quizás "una moderna y aún más física variedad de la química física".^[20]

Como se ha mostrado, en las negociaciones relacionadas con el estatus de la química cuántica, un tema central era la evaluación de sus relaciones con la química y la física, ambas presentes en la práctica real de los científicos o tratadas explícitamente en sus consideraciones sobre el tema. Los historiadores y los filósofos de la ciencia también han tratado este mismo asunto. En repetidas ocasiones, han expresado sus puntos de vista haciendo referencia a la afirmación realizada en 1929 por Paul A. M. Dirac como un ejemplo de la actitud reduccionista de la mayoría de físicos (o científicos orientados a la física) involucrados de una forma u otra con la aparición de la química cuántica. De hecho, en el párrafo inicial de este artículo ("Quantum Mechanics of Many-Electron Systems"), Dirac (1902–1984) pudo anunciar que "las subyacentes leyes físicas necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y la totalidad de la química son así completamente conocidas, y la dificultad es únicamente que la aplicación exacta de esas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resueltas".^[21]

Un largo número de cuestiones históricamente interesantes, que ofrecen una nueva perspectiva en el tema del reduccionismo, pueden ser contestadas en relación a la afirmación de Dirac. ¿Cómo reaccionaron ante ella los propios químicos o aquéllos que trabajaron en el campo que se conoció como química cuántica? ¿Se sintieron amenazados por los físicos que pensaban que podían hacer su trabajo mejor que ellos mismos? ¿Se sintieron indiferentes o, simplemente, no les importó? Una forma de contestar estas preguntas es examinar los trabajos de investigación de los químicos que específicamente citaron el documento de Dirac en 1929.^[22,3] ¿Fue citado a menudo el artículo de Dirac? ¿Por qué fue citado? ¿Citaron los químicos especialmente el párrafo inicial de Dirac o sólo una parte del mismo? Cuando se referían a la susodicha afirmación ¿Por qué lo hacían? ¿Cuáles consideraban que eran sus repercusiones? ¿Cómo reaccionaron a las mismas?

Un análisis de la base de datos del *Science Citation Index* muestra que pocas veces el artículo de Dirac era citado por su párrafo introductorio. Es más, el análisis mostró que los pocos químicos que citaron la afirmación de Dirac no lo tomaron como una declaración filosófica. Al contrario, lo tomaron como una predicción *histórica* sobre el futuro de la química que, en ese momento, probaba ser incorrecta. Los químicos vieron la demanda de Dirac como una declaración histórica por su incapacidad para predecir la importancia de los efectos relativistas y cálculos exactos para la química. Los historiadores y filósofos podían también mirar la demanda de Dirac como una afirmación *histórica* más que *filosófica* enunciada por uno de los fundadores de la mecánica cuántica menos interesado por la filosofía, que expresaba su creencia en que la química se convertiría en una parte de la física y, por extensión, que la química teórica se convertiría en una forma todavía más física de la química física. Visto desde esta posi-

³En este trabajo he usado el *Science Citation Index* (1945–1979) para identificar todos los artículos que citan el artículo de Dirac. Para el periodo (1929–1945) que no está cubierto por SCI sólo he llevado a cabo una búsqueda no sistemática de revistas que incluyen artículos sobre química cuántica. Tan solo he cubierto un periodo de 50 años asumiendo que en este periodo el artículo de Dirac pasó a ser de "dominio común" por lo que las citas se redujeron consiguientemente para pasar a ser casi no existentes posteriormente.

ción estratégica, Dirac fracasó al predecir que la mecánica cuántica pronto se convertiría en una mayor preocupación para los químicos, y dejaría de ser tema de interés exclusivo de los físicos. No previó que aparecería una nueva generación de químicos que compartían una cultura muy diferente de la cultura reduccionista de los físicos, quienes adoptaron diferentes perspectivas metodológicas y ontológicas que, de ese modo, les permitiría abordar con éxito los problemas de la química cuántica.

Tendencias paralelas en el desarrollo disciplinario: la complicada relación de químicos y matemáticos

Quizás, como he comentado en un artículo anterior,^[23] el reduccionismo es el punto de vista global epistemológico de los físicos pero no de los químicos, por lo que este calificativo puede ser inadecuado para discutir cuestiones relativas a la química. Tal vez el concepto de reduccionismo expresa un punto de vista apreciado por los físicos pero no por los químicos. Aunque los físicos dieron por sentado que la química sería reducida a física, los químicos no se dieron el lujo de esperar pasivamente el cumplimiento de esta predicción. El reduccionismo pudo haber sido un programa de trabajo pero su puesta en marcha fue imposible, porque ya desde el principio, ni físicos ni químicos pudieron tratar analíticamente con moléculas diferentes de las más simples de todas ellas –la molécula de hidrógeno– y aún así en términos sumamente aproximados.

¿Hay otras dimensiones del reduccionismo que ofrecen perspectivas más fructíferas para el tratamiento del mismo conjunto de problemas? En este sentido resulta útil analizar la complicada relación de los químicos con los matemáticos y discutir si la apropiación de las matemáticas en la cultura química fue mucho más compleja y difícil de lo que lo fue en el caso de la física. Y, por lo tanto, dado que no pueden ser consideradas como totalmente independientes, se puede cuestionar que la aceptación de las matemáticas en la cultura química ofreciera más dificultades y resistencias que en el caso de los conceptos y las técnicas de la física.

Como cualquier forma de apropiación, las opiniones acerca de la introducción de las matemáticas eran muy variadas entre los miembros de la comunidad química, oscilando desde la aceptación a la resistencia. En realidad, estas discusiones pueden encontrarse en diferentes periodos del desarrollo de la química.⁴ El siguiente foco se encuentra en la identificación de la difícil relación en el surgimiento de la química cuántica. Mientras las afirmaciones iniciales de los científicos tales como Pauling y Van Vleck anunciaban el surgimiento de la "química matemática", llamando la atención de las posibilidades asociadas con los aparatos matemáticos encargados de la formulación de la mecánica cuántica,^[24] en el siguiente periodo, muchos de los que tuvieron éxito en establecer la química cuántica como una nueva subdisciplina estaban ansiosos por señalar el papel subordinado de las matemáticas y la parafernalia computacional. Esto no era tan sólo una estrategia retórica para satisfacer a públicos mayores, sino que se convirtió en un ingrediente constitutivo de la propia química cuántica.

Pauling logró presentar un tratamiento coherente del enlace químico que era atractiva para los químicos por sus frecuentes referencias a la "intuición de los químicos", y el uso de una gran cantidad de datos experimentales, que permitían explicar o predecir otros datos experimentales.^[25] A pesar de que recalco en repetidas ocasiones que la comprensión de la naturaleza del enlace químico, construido a partir de la apropiación del concepto mecánico-cuántico de resonancia, era posible sólo por el desarrollo de la mecánica cuántica, su uso de formulaciones matemáticas detalladas se redujo a lo imprescindible.

En su influyente libro de texto, *Valence* (1952), Coulson discutía acerca de la matematización de la química cuántica y defendía que debía ser entendible por químicos sin entrenamiento matemático. La presentación de los principios de la mecánica cuántica estuvo restringida en su libro a dos capítulos introductorios y, en muchos casos, los resultados matemáticos estaban ilustrados o complementados mediante el extenso uso de representaciones visuales. Era un reconocimiento implícito de que la visualización, en lugar de las matemáticas elaboradas, todavía seguía siendo una de las características constitutivas de la química. El mensaje era claro: la química cuántica no era otro ejemplo de aplicación de la mecánica cuántica sino, por el contrario, una nueva subdisciplina de la química. Coulson enfatizó vigorosamente el papel especial jugado por la alianza de resultados experimentales e intuición química en la selección de desarrollos matemáticos particulares, hasta tal punto que no tuvo reparos en afirmar que "el químico teórico no es un matemático, pensando matemáticamente, sino un químico, pensando químicamente".^[26] Insistió en este punto una y otra vez en reuniones, conferencias y ensayos de revisión.

El papel e importancia de las matemáticas iba a jugar un papel central no sólo en la práctica de Coulson como científico y escritor de libros de texto sino también en conferencias de divulgación de las ciencias, dirigidas a públicos más amplios y diversos.^[27] En la Tilden Lecture, que ofreció en la Chemical Society, y en su discurso inaugural como catedrático de matemáticas aplicadas ambas llevadas a cabo en los tiempos en que *Valence* vio la luz, Coulson expresó una opinión contraria a la expresada por Dirac en 1929. Afirmó que la importancia de las matemáticas para la química cuántica no se encontraba en el nivel computacional, sino, más bien, en el terreno conceptual. Presentó la química cuántica como una rama de las matemáticas aplicadas –un área posicionada entre las matemáticas puras por un lado, y la física y la química experimental por otro– que nunca debía convertirse en "un apéndice del experimento", ni tampoco "degenerar en una forma bastarda de matemáticas puras".^[28] Según Coulson, la verdadera contribución de la mecánica cuántica a la química fue mostrar el modo en el que los conceptos de la química experimental encajaban conjuntamente y cómo "todos ellos tienen un único fundamento, y cómo esta relación oculta entre ellos puede ser llevada a cabo".^[29]

Mencionamos estos casos no para elaborar un argumento concluyente sobre la relación de los químicos respecto a los matemáticos, sino más bien como ejemplos indicativos de una tendencia entre los químicos que a menudo se ha obviado en

⁴ Algunos, como Frankland, Van't Hoff, W. Ostwald, G. N. Lewis, presionaron bastante fuerte para introducir las matemáticas en la química. Incluso J. Larmor y J. J. Thomson antes que él intentaron proponer un marco matemático para tratar con problemas químicos. Pero la resistencia a tales programas vino de diferentes ámbitos.

los estudios históricos y filosóficos sobre la química cuántica. Mientras que los químicos cuánticos evaluaban el modo en el que la física podría ser apropiada en su propia cultura, también existía una discusión paralela y relativamente independiente entre ellos respecto a su apropiación de las matemáticas. Esta discusión ha pasado inadvertida por el cambio de atención hacia el momento en el que los ordenadores electrónicos digitales se adoptaron, con la esperanza de resolver las dificultades matemáticas insalvables hasta ese momento.

Diferentes culturas dentro de la química cuántica. El impacto de los ordenadores electrónicos digitales.

Tras la II Guerra Mundial, en 1948, se convocó una reunión en París para discutir los problemas más urgentes encontrados por todos aquellos interesados en cuestiones químico cuánticas. Entre los que requerían de la comunidad un esfuerzo concertado figuraban el cálculo de integrales moleculares incluyendo más de dos centros, su tabulación y los resultados numéricos. Tres años después, en 1951, un pequeño grupo de científicos se reunieron en Shelter Island para evaluar los resultados de las acciones llevadas a cabo desde 1948, y trazar mayores estrategias de investigación. Considerada como un punto y aparte en nuestra narración, la conferencia pretendía obtener fórmulas para las problemáticas integrales multi-centrales que dificultaban enormemente la integración de la ecuación de Schrödinger en la forma *ab initio*. De este modo, los químicos pudieron disponer de tablas estandarizadas de estas integrales para resolver esta ecuación. Al principio dependían de cálculos humanos ayudados por calculadoras de escritorio pero el programa de trabajo evolucionó pronto para formar una eficiente red de cooperación que supo sacar provecho del creciente número de ordenadores electrónicos digitales disponibles para la comunidad internacional.^[30] Su uso en la química cuántica hizo posible considerar seriamente la delineación de un extenso programa de cálculos "completamente teóricos" (*ab initio*). Se convirtieron en herramientas esenciales para calcular las trabajosas integrales de las versiones cada vez más sofisticadas del método de orbitales moleculares (Pariser-Parr-Pople, *Self Consistent Field*, Hartree-Fock, *Configuration Interaction*, etc...). En muchos casos, reemplazaron la información proporcionada por los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, especialmente en el caso de moléculas inaccesibles a la experimentación. Fue, en cierto modo, un viejo sueño hecho realidad. Estos cálculos contrastaban con los denominados "semiempíricos", donde el inaccesible cálculo analítico de ciertos parámetros se solucionaba con la introducción de valores obtenidos por determinaciones experimentales, lo que se había convertido en uno de los aspectos más característicos de la química cuántica desde sus primeros días.

La conferencia sobre mecánica cuántica molecular celebrada en Boulder (Colorado, EE.UU.) en junio de 1959, fue el primer gran encuentro de este tipo desde la conferencia de Shelter Island. Fue, además, el primer encuentro donde muchos químicos teóricos comenzaron a darse cuenta de que había visiones divergentes en la comunidad de químicos cuánticos. En el discurso de sobremesa dado al final de la conferencia, Coulson emergió como uno de los más sensibles observadores de la situación. Por una vez, Coulson no predicó tolerancia sino que abogó por tomar partido.^[31] Anunció la separación de la comunidad en dos grupos distintos. El Grupo

I eran los *ab-initionists* que perseguían cálculos exactos de moléculas de hasta 20 electrones y, por tanto, estaban ansiosos por explorar las potencialidades prometidas por los ordenadores electrónicos. El Grupo II, los *a posteriorists*, permanecían fieles a los métodos semi-empíricos y negaban la importancia de cálculos exactos en química cuántica. La separación tuvo lugar debido a los puntos de vista divergentes acerca del uso de ordenadores electrónicos a gran escala.

Aunque brillante, el discurso de Coulson simplificaba excesivamente la cuestión, reduciéndola a meras divergencias respecto a la confianza en los ordenadores electrónicos. En su deseo de completa exactitud, el Grupo I parecía estar preparado para "abandonar todos los conceptos químicos convencionales y la calidad pictórica simple en sus resultados". En contra de esto, los exponentes del Grupo II mantuvieron que la química era todavía una ciencia experimental, cuyos resultados se construían con patrones en torno a conceptos bastante elementales. Coulson no hizo ningún esfuerzo para disimular sus simpatías hacia el grupo II, y volvió a insistir en que el papel de la química cuántica era entender estos conceptos básicos y mostrar los rasgos esenciales del comportamiento químico. No obstante, también era consciente de que ninguno de estos conceptos podría hacerse riguroso.

El nuevo cambio en la disciplina debido al impacto de los ordenadores fue discutido por muchos otros. ¿Tocó Coulson alguna fibra sensible con sus comentarios o, por el contrario, estuvo aislado en su análisis de la situación? Podemos escuchar la opinión de dos químicos cuánticos cuyos programas de investigación se aprovecharon de la creciente relevancia de los ordenadores para tratar moléculas grandes. Un dictamen viene del italiano Enrico Clementi (1931-), un antiguo alumno de Mulliken, que trabajó en el IBM Research Laboratory, y apareció en el primer volumen de una revista tan relevante como el *International Journal of Quantum Chemistry* (1967). De un modo bastante firme, Clementi afirmó que los ordenadores sólo serían útiles en el futuro si, y sólo si, se abandonaba la tendencia de la química computacional "hacia la formación de una enorme biblioteca de funciones de ondas con poca atención a la química como tal. Esto, por supuesto, conduciría a la química pero sólo si se computa una gran fracción significativa de las posibles moléculas. Un objetivo así parece poco realista".^[32] Reaccionó en contra de la creciente "computación" de la disciplina, si "computación" implicaba la exclusión de problemas químicos. La química cuántica sin química parecía no tener ningún sentido. Según Clementi, la única manera significativa de usar los ordenadores era diseñar programas informáticos capaces de hacer frente a problemas químicos reales, similares a los que tienen lugar en la naturaleza. Tras tal esfuerzo, el modelo matemático que resultó fue, por supuesto, una mecánica cuántica con tantas aproximaciones como un problema químico podía sostener "antes de convertirse en una "sopa" irracional de números flotantes con cuestionable significado físico".^[33] Por lo tanto, si el programa informático estaba destinado a resolver "problemas químicos sintéticos", debería ser capaz de comenzar por los átomos constituyentes y llegar a la molécula final. Si el programa estaba diseñado para resolver un "problema espectroscópico", debería dar las constantes básicas espectroscópicas. Si el problema era un "problema estructural" el programa informático debería proporcionar distancias internucleares y mapas de densidad electrónica.

También en el simposio de 1970 sobre *Aspectos de la*

química cuántica contemporánea ("Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine") celebrado en Menton, Francia y organizado por el C.N.R.S., Alberte Pullman (1920-), uno de los fundadores de la bioquímica cuántica en Francia, apuntó que la preocupación por conseguir cada vez mejores valores de parámetros, integrales u otras cantidades, producía la impresión de que ciertos químicos cuánticos perseguían solamente "la reproducción de resultados conocidos por medio de métodos inciertos", en claro contraste con otras ciencias que hacían "uso de métodos conocidos para buscar resultados desconocidos".^[34] Recordó los comentarios de Coulson en la Conferencia Boulder, y sus visiones de la división de la comunidad cuántica en grupos rivales, pero no secundó la evaluación pesimista de Coulson. Predijo el inicio de un nuevo periodo en la historia de la química cuántica y vaticinó que la unidad perdida en la química cuántica sería pronto recuperada. Como consecuencia del desarrollo de técnicas para el estudio de todos los electrones de valencia y, por extensión, de todos los electrones en sistemas moleculares, la separación entre *ab-initio* y *a-posteriori* daría paso a la fusión en un solo grupo, al que denominó el grupo *ab-initio for everybody*. Añadió que temía que "la única división que persistirá entre los químicos cuánticos será [la misma] [...] que entre ricos y pobres, aquellos que tienen los medios para llevar a cabo sofisticados cálculos y aquellos que no los tienen".^[35] Sobre todo, esperaba que los cambios devolvieran la química perdida a la química cuántica.

Mientras tanto, Coulson suavizó su posición. Llegó a reconocer que el divorcio en la comunidad de la química cuántica que tanto le obsesionaba en un principio convergió con el tiempo en una pacífica cohabitación de dos culturas profesionales diferentes. Pocos meses antes de su muerte, en la conferencia inaugural como catedrático de química teórica, celebrada en 1973 en el nuevo departamento de química teórica de la Universidad de Oxford, Coulson reconoció que los enfoques de los dos grupos no estaban en conflicto mutuo. Ambos eran necesarios y complementarios, por lo que "el modo particular con que una persona aborda el uso del ordenador determina en gran medida su juicio sobre los méritos relativos de los dos tipos de estudio".^[36]

Los ordenadores permitían obtener valores numéricos tan precisos como los conseguidos con los mejores experimentos. Pero todavía eran apenas nada más que herramientas muy refinadas, como un espectroscopio o un calorímetro. A pesar de ello, Coulson valoró su estatus como instrumentos adicionales disponibles para los químicos, cuya rápida adopción incidió en los experimentos –la principal característica de la química– aunque estaba seguro de que nunca reemplazarían a los laboratorios y el trabajo experimental. El extenso uso del ordenador en química cuántica le indujo además a reexaminar el papel de las matemáticas en la química y a diferenciar, con mayor profundidad, las distintas aportaciones de la física, las matemáticas y el cálculo a la construcción de la identidad disciplinar de la química cuántica. Un ordenador da valores numéricos de ciertas magnitudes, pero no puede dar explicaciones. Para conseguir una comprensión del fenómeno estudiado son necesarios conceptos, todos los cuales recaen fuera del dominio de la estricta observación, pero todos ellos pertenecen al marco de la teoría química. Y la capacidad para inventar conceptos válidos, entrelazándolos en el "creciente modelo de la química" es lo que caracteriza a los grandes químicos y los distingue de los "numerólogos" ("numerolo-

gists"). La diversión e interés de las matemáticas no recayó definitivamente en cálculos aún más sofisticados gracias a los ordenadores cada vez más potentes y eventualmente más baratos. Sólo con la mecánica cuántica, las matemáticas se habían convertido en centrales para entender el comportamiento químico y físico de los átomos y electrones de una manera que no había sucedido nunca. Anteriormente, los químicos habían usado las matemáticas cuando se elaboraba un modelo para tratar con alguna situación química o porque una ecuación debía ser resuelta. En estos casos, a los que los químicos ya estaban acostumbrados, las matemáticas eran periféricas a la cuestión química, parecía como si procedieran desde el "exterior". Evaluando el largo, y en esos momentos, tortuoso camino recorrido, Coulson, uno de los más perspicaces de todos los químicos cuánticos, reiteró una vez más que tanto la física como las matemáticas tenían vínculos directos con la química, no independientes entre sí, pero nunca reducibles a cálculos computacionales, por más sofisticados que pudieran ser.

Si se admite la existencia de diferentes tendencias entre grupos de químicos cuánticos, al principio claramente antagonistas pero que después olvidaron sus conflictos o, incluso, se volvieron complementarios y también dependientes en sus visiones opuestas sobre el uso de los ordenadores, todo ello significa principalmente que una nueva cultura de hacer química cuántica estaba imponiéndose y forjándose un lugar en paralelo con el más tradicional. Esto fue posible sin trastocar totalmente la comunidad de químicos cuánticos que dieron prueba de su nivel de madurez y la existencia de valores compartidos que resistieron la confrontación con los nuevos. La cuestión no puede reducirse a comprender el modo en el que los ordenadores empezaron más o menos a ordenar a los químicos cuánticos (y teóricos) los tipos de problemas en que trabajarían y las formas de enfrentarse a esos problemas. En este proceso, emergió una nueva cultura identificada por un nuevo estilo de pensamiento científico, en el que la creciente complejidad de los problemas moleculares se trató mediante modelos matemáticos. Una nueva cultura en la que la articulación de modelos matemáticos y su simulación por ordenador se acompañó con representaciones gráficas, numéricas o analíticas.^[37]

Conclusiones finales ... o metáforas y sus diversos significados

La capacidad para saltar las fronteras entre disciplinas fue quizás la característica más destacada y permanente de quienes contribuyeron consistentemente al desarrollo de la química cuántica. Moverse cómodamente entre física, química, y matemáticas se convirtió en un prerrequisito para tener éxito en préstamos de técnicas, apropiación de conceptos, creación de nuevos métodos de cálculo y desarrollo de estrategias legitimadoras. Con la era de los ordenadores y el desarrollo de la informática, los químicos cuánticos se encontraron entre los primeros científicos que exploraron las posibilidades de la nueva herramienta y colaboraron, incluso, en su desarrollo. En este sentido, se convirtieron además en participantes en lo que muchos apodaron como la "segunda revolución instrumental" en química.^[38] La discusión sobre las prácticas cambiantes y sus consecuencias en la variante identidad de la química muestra como la historia de la química cuántica ilustra una de las tendencias que más fuertemente

caracterizan las ciencias del siglo XX: la exploración de nuevas fronteras y el cruce de los límites disciplinares, todo ello reforzado mediante el uso de muchos nuevos instrumentos y herramientas.

Si en el caso de la química cuántica este proceso estuvo asociado con su progresiva "desconceptualización", cuyo hueco fue cubierto por los métodos computacionales y gráficos, es una pregunta que precisa todavía bastante investigación adicional. En este trabajo, se propone una metáfora alternativa, abandonar la metáfora geográfica –incluyendo territorios, límites y puentes– y pasar a una metáfora biológica centrada en la fibra artificial. Hace referencia a uno de los participantes en nuestro relato, Coulson. Para destacar "en qué medida la validez de la versión de los científicos depende del grado de interrelación entre sus elementos", Coulson llamó la atención, en un contexto bastante diferente al de la química cuántica, al hecho de que "la resistencia de una fibra artificial depende del grado de entrecruzamiento entre las diferentes cadenas de átomos individuales". De forma similar, se podría afirmar que el éxito explicativo de la química cuántica a través de sucesivas etapas de desarrollo recaía en el grado de interrelación entre los elementos constitutivos –conceptos químicos, nociones matemáticas, métodos numéricos, representaciones pictóricas, medidas experimentales– hasta tal punto que no era la relativa contribución de cada componente lo que importaba, sino la forma en que el conjunto se reforzaba mediante la *interrelación (cross-linking)* y la *hibridación (cross-fertilisation)* de todos los elementos. Además su éxito dependió no solo de aspectos epistemológicos sino también de aspectos sociales de esta *hibridación*. Implicó el establecimiento y permanente negociación de alianzas entre miembros de una comunidad de expertos cada vez más internacional, una intensa interconexión, y ajustes y reajustes en la comunidad, tanto a nivel individual como institucional y educativo. En resumen, implicó un enorme reajuste en la cultura material de la química cuántica.

Bibliografía

- [1] P. Lödwig, *Int. J. Quantum Chem.* **1967**, *1*, 1–6.
- [2] Revistas en las que ha aparecido el debate incluyen: *Synthese*; *Hyle*; *Foundations of Chemistry*; *British Journal of the History of Science*; *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*; *Studies in the History and Philosophy of Science*; *Historical Studies in the Physical Sciences*.
- [3] J. H. Van Vleck, *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 467–507; Application for the Guggenheim Fellowship, late 1925, Pauling Papers, Box 142, CIT Course Materials, Notes 1922–1930, Tau Beta Pi, CIT Transcripts, "Plans for Study".
- [4] L. Pauling, *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 173–213.
- [5] J. H. Van Vleck, A. Sherman, *Reviews of Modern Physics*, **1935**, *7*, 167–227.
- [6] Conferencia sobre Mecánica Cuántica Molecular, **1959**, Universidad de Colorado en Boulder, 21–27 Junio.
- [7] A. E. Haas, *Die Grundlagen der Quantenchemie*, Akade. Verl, Leipzig, **1929**. Traducción inglesa por L. W. Cood: *Quantum Chemistry. A short introduction in four non-mathematical lectures*, Constable & Company, London, **1930**.
- [8] Son ejemplos: H. Eyring, J. Walter, G. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley Publishers, 1944; K. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1953; W. Kauzmann, *Quantum Chemistry, an Introduction*, Academic Press, New York, **1957**.
- [9] K. Gavroglu, A. Simões, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1994**, *25*, 47–110.
- [10] A. Karachalios, *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics* **2000**, *31B*, 493–510.
- [11] M. J. Nye, *Tools and Modes of Representation in the Laboratory Sciences* (Eds.: U. Klein), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**, pp. 117–132.
- [12] a) A. Simões, K. Gavroglu, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1999**, *29*, 363–406; b) A. Simões, K. Gavroglu, *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics* **2000**, *31*, 511–548; c) K. Gavroglu, A. Simões, *Br. J. Hist. Sci.* **2002**, *35*, 187–212.
- [13] a) G. N. Lewis, *Anatomy of Science*, Yale University Press, New Haven **1926**, 172–174; b) G. N. Lewis, *Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 17–28; c) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, **1923**, pp. 20–21. (reprinted por Dover Publications, 1966).
- [14] G. N. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 17.
- [15] K. Gavroglu, A. Simões, *Br. J. Hist. Sci.* **2002**, *35*, 187–212.
- [16] N. V. Sidgwick, *Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1933**, 3–4.
- [17] N. V. Sidgwick, *Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1933**, 3.
- [18] L. Pauling, *Main Currents in Modern Thought* **1950**, *7*, 108–111. *Linus Pauling in his Own Words* (Ed., Barbara Marinacci), Simon & Schuster, New York, **1995**, pp. 107–111.
- [19] R. S. Mulliken, *Physics Today* **1968**, *21*, 52–57.
- [20] R. S. Mulliken, *Physics Today*, **1968**, *21*, 56.
- [21] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. London, Series A*, **1929**, *123*, 714–733.
- [22] A. Simões, *Physics in Perspective* **2002**, *4*, 253–266.
- [23] A. Simões, K. Gavroglu, *Chemical Sciences in the Twentieth Century: Bridging Boundaries* (Ed., C. Reinhart), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, pp. 51–74.
- [24] a) Pauling Papers, Box 142, CIT Course Materials, Notes 1922–1930, Tau Beta Pi, CIT Transcripts, "Plans for Study"; b) J.H. van Vleck, *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 467–507.
- [25] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Atoms and Molecules. An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1939**.
- [26] C. A. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, Oxford, **1952**.
- [27] A. Simões, *Br. J. Hist. Sci.* **2004**, *37(3)*, 299–342.
- [28] C. A. Coulson, *The Spirit of Applied Mathematics*, Oxford, **1953**.
- [29] C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2069–2070. Coulson repitió y reformuló muchos de los argumentos dados en su conferencia inaugural como Catedrático de Física Teórica en King's College, London, publicado en *Science Progress* **1948**, *36*, 436–449.
- [30] W. Aspray, en *The Cambridge History of Science, vol.5. The Modern Physical and Mathematical Sciences* (Ed., M. J. Nye), Cambridge University Press, Cambridge, **2003**, pp. 598–614.
- [31] C. A. Coulson, "Present State of Molecular Structure Calculations," Conferencia sobre Mecánica Cuántica Molecular, Universidad de Colorado en Boulder, 21–27 Junio,

- 1959, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 170–177.
- [32] E. Clementi, *Int. J. Quantum Chem.* **1967**, 1S, 308.
- [33] E. Clementi, *Int. J. Quantum Chem.* **1967**, 1S, 308.
- [34] A. Pullman, "Propos d'Introduction. 1970: Bilan et Perspectives," *Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, 8–13 July 1970, Menton, France, organizado por R. Daudel y A. Pullman, Editions du CNRS, Paris, **1971**, pp. 9–16.
- [35] A. Pullman, "Propos d'Introduction. 1970: Bilan et Perspectives", *Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, 8–13 July 1970, Menton, France, organizado por R. Daudel y A. Pullman, Editions du CNRS, Paris, **1971**, pp. 9–16.
- [36] C. A. Coulson, *Theoretical Chemistry Past and Future*, S. L. Altmann, Oxford, **1974**, 20; CP, Ms. Coulson 36, B. 16.4, 9.
- [37] S. Schweber, M. Wächter, *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics* **2000**, 31, pp. 583–609. Para estos autores, los ordenadores son componentes esenciales de una Hacking- type- revolution- la revolución "complex systems computer modeling and simulation". Los ordenadores generaron transformaciones radicales del contexto social, material, económico y cultural, además de introducir un nuevo estilo de pensamiento científico.
- [38] C. Reinhardt, *Shifting and Rearranging: Physical Methods and the Transformation of Modern Chemistry*, Science History Publications, Sagamore Beach, Mass, **2006**. En cierta manera este libro pertenece a una tendencia reciente, a la que han contribuido autores tales como: D. Baird, C. Meinel, P. Morris, y T. Travis, quienes prestan especial atención al papel de la instrumentación y el impacto de la llamada segunda revolución instrumental en química.



Fe de Erratas

En el artículo "Cómo ganar el Premio Nobel de Química (PNQ)" por José Elguero (*Anales de Química*, Volumen 105, Julio-Septiembre 2009, páginas 234–238) se ha deslizado una errata. En la página 236, la tabla "Química Orgánica" contiene parte de los datos de la tabla "Mecanismos de reacción, fotoquímica y fotofísica". La versión correcta figura debajo.

Química Orgánica

5	Colorantes y enlaces	1905	A. von Baeyer	-----
10	Compuestos alicíclicos	1910	O. Wallach	-----
12	Reacción de Grignard	1912	V. Grignard	Química inorgánica
50	Reacción de Diels-Alder	1950	O. P. H. Diels	-----
51	Reacción de Diels-Alder	1950	K. Alder	-----
92	Síntesis orgánica: compuestos con B o P	1979	H. C. Brown	Química inorgánica
93	Síntesis orgánica: compuestos con B o P	1979	G. Wittig	Química inorgánica
115	Retrosíntesis	1990	E. J. Corey	-----
120	Carbocaciones	1994	G. A. Olah	-----



PRELIMINARY ANNOUNCEMENT

13th International Conference on Electroanalysis

June 20 - 24, 2010



PRESENTATION

Given that we are celebrating 20 years from the previous Conference in Gijón, where ESEAC was founded, we would like to honour our colleagues who actively participated in that Conference and decisively contributed to the development of our discipline but, unfortunately, will not be with us anymore.

ORGANIZING COMMITTEE

Prof. Paulino Tuñón Blanco (*Chairman*)
 Arturo José Miranda Ordieres
 María Jesús Lobo Castañón
 Carmen Blanco López
 Noemí de los Santos Álvarez (*Secretary*)
 Rebeca Miranda Castro
 Goretti Díaz Díaz
 Eva González Fernández
 Daniel Antuña Jiménez

INVITED SPEAKERS

The following plenary lectures have been confirmed:

Prof. Royce W. Murray
University of North Carolina (USA)
Prof. Itamar Willner
The Hebrew University of Jerusalem (Israel)
Prof. José Manuel Pingarrón Carrazón
Universidad Complutense (España)
Prof. Andrew Ewing
University of Gothenburg (Sweden)

Noticias de la RSEQ

Miguel Ángel Alario presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El Profesor Miguel Ángel Alario, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Complutense, socio de nuestra Sociedad, y miembro numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, ha sido elegido para desempeñar el cargo de Presidente de la misma, cargo que ocupa desde el primero de octubre del presente año.



El Prof. Alario, doctor por la Universidad Complutense de Madrid desde 1970 y discípulo del Profesor Andrés Mata Arjona, es uno de los científicos españoles más distinguidos de su generación: impulsor de la Química del Estado Sólido a nivel internacional, fue, en los años setenta –tras una estancia postdoctoral en el Reino Unido– pionero de esta

disciplina en España, entonces inexistente y ahora presente en numerosos planes de estudio. Creador de una auténtica escuela en este campo, muy activa desde hace más de tres décadas y de merecido prestigio internacional, en ella se han formado más de un centenar de científicos y algunos de sus discípulos ocupan puestos destacados en nuestro sistema educativo y científico. Entre las líneas de investigación del Prof. Alario destacan por un lado el estudio, mediante microscopía electrónica, de la no-estequiometría y defectos presentes en los sólidos (especialmente los de estructuras tipo perousquita o relacionados), por otro el estudio de los denominados "superconductores de alta temperatura", cuyas estructuras se relacionan precisamente con el tipo perousquita, y también la preparación y estudio de materiales inorgánicos en "condiciones extremas" (alta presión/alta temperatura), muchos de ellos también con estructura tipo perousquita y algunos de ellos superconductores. Como resultado de estas investigaciones, el Prof. Alario ha publicado –y sigue publicando– un gran número de artículos en revistas internacionales y nacionales (entre ellas el *Journal of Solid State Chemistry*, de cuyo comité editorial es miembro), es confe-

renciante habitual en congresos del área, ha organizado múltiples eventos y puede decirse sin temor a equivocarse que es el "referente español" en esta disciplina. Entre los diversos premios que han reconocido su labor destacan el "Premio Rey Jaime I en Ciencia de Materiales", que le fue otorgado en 1991, en plena "fiebre superconductor" y la Medalla de Honor de la Real Sociedad Española de Química en 1996.

En relación con la Real Sociedad Española de Química, fue el fundador (1986) del Grupo de Química del Estado Sólido (GEQUES), su presidente hasta 1996, y promotor entusiasta de reuniones conjuntas con el grupo homólogo de la Real Sociedad Española de Física (GEFES). También fue miembro de la ponencia redactora del primer Plan Nacional de Materiales. Es también muy destacable su labor en pro de la difusión y divulgación de la Ciencia como parte integrante de la Cultura: Director del Área de Ciencias de los Cursos de Verano de la UCM en El Escorial (1991–1995) y posteriormente Director General de los mismos (1996–1998), fue promotor del denominado "Manifiesto de El Escorial sobre la Ciencia Española", presentado en 1996 a S.M. El Rey y restantes altas instancias de la nación. En la actualidad, como presidente de la Sección de Física y Química de la Real Academia, el Prof. Alario participa muy activamente, desde sus comienzos, en el Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica que realiza dicha institución desde hace once años y ha sido promotor y coordinador del ciclo "Ciencia para todos" que se viene desarrollando en su sede, con el fin de hacer llegar la ciencia al público en general. Por todo ello, y conoedores de la gran energía y entusiasmo que el Prof. Alario despliega en sus múltiples actividades, estamos seguros de que, bajo su presidencia, la Real Academia experimentará un notable impulso y, por el bien de la Ciencia en general, y de la ciencia española en particular, desde aquí le deseamos el mayor de los éxitos.

Remitido por:

Emilio Morán
Departamento de Química Inorgánica
Universidad Complutense de Madrid

Tomás Torres investido Doctor Honoris Causa por la Universidad de Ivanovo (Rusia)

El Prof. Tomás Torres, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), fue investido Doctor Honoris Causa por la Universidad Estatal de Química y Tecnología de la ciudad rusa de Ivanovo el pasado 19 de Octubre. El Consejo Científico de la Universidad de Ivanovo acordó otorgar el doctorado honorífico al investigador español en atención a sus méritos científicos, hecho que fue destacado en la ceremonia de investidura, celebrada en el salón de actos de dicha Universidad. El Prof. Torres colabora desde hace doce años con el Departamento de Química de la Universidad rusa en la síntesis de distintos tipos de porfirinoides, como las ftalocianinas, para aplicaciones en el área de nanociencia y materiales moleculares. Esta colaboración ha permitido la dirección conjunta de tesis doctorales por profe-



El Prof. Torres en el momento en que es investido Dr. Honoris Causa por la Universidad de Ivanovo.

sos de ambas instituciones e intercambios de estudiantes, y los avances científicos resultantes de estas investigaciones se han materializado en numerosas publicaciones científicas.

El Prof. Tomás Torres nació en Madrid y se doctoró en Ciencias Químicas por la UAM, donde obtuvo además el Premio Extraordinario de Doctorado. Después de sendas estancias postdoctorales en el Departamento de Química Orgánica y Espectroscopia del Instituto Max-Planck para Bioquímica de Martinsried, Munich, con el Prof. Wolfram Schäfer, y en el Instituto de Química Orgánica General del CSIC, trabajó en el Departamento de Investigación Química de Abelló, S.A./ Merck, Sharp and Dohme (1981–1985) en Madrid como Investigador Senior. Como se ha indicado más arriba, en la actualidad es Catedrático y Director del Departamento de Química Orgánica de la UAM. Ha publica-

do más de 280 artículos y revisiones, 35 patentes, y ha dirigido veintitrés tesis doctorales. Acapara en su curriculum varias distinciones y premios, entre los que son de destacar el Premio Janssen Cilag de Química Orgánica de la Real Sociedad Española de Química y el haber sido distinguido como *Visiting Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)* y como *Schulich Lectureship Guest por Technion, Israel Institute of Technology* en 2008. A estas distinciones se une ahora su investidura como Doctor Honoris Causa por la *Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT)*.

Remitido por:

Manuel Yáñez
Departamento de Química
Universidad Autónoma de Madrid

Medallas de Honor al Fomento de la Invención de la Fundación García Cabrerizo 2009

La Fundación García Cabrerizo ha distinguido con las Medallas de Honor al Fomento de la Invención, en su convocatoria de 2009, al Dr. Julio Álvarez-Builla, Catedrático de Química Orgánica y Decano de Farmacia de la Universidad de Alcalá, a la Dra. Mercedes Ramos, Profesora de Investigación del Instituto de Fermentaciones Industriales del CSIC, así como a la empresa TECNATOM, S.A.



Fundación García Cabrerizo

Las Medallas de Honor al Fomento de la Invención son unas distinciones que otorga la Fundación García Cabrerizo (<http://www.fundaciongarciacabrerizo.org>) para reconocer los

méritos reunidos por personas que han contribuido de forma importante al desarrollo y al fomento de la invención española. Las Medallas se otorgan todos los años y su número viene establecido por el Patronato de la Fundación. Los galardonados son propuestos por el Comité Científico y Técnico de la Fundación, formado por 25 expertos de diversas áreas de conocimiento, y pueden ser personas físicas o jurídicas de nacionalidad española o extranjera, siempre que su labor en fomento de la invención haya sido hecha principalmente en España o en pro de la invención española.

En los últimos años, esta medalla se ha concedido, entre otros candidatos, al químico Avelino Corma, a los bioquímicos Mariano Barbadic y Margarita Salas, al microbiólogo César Nombela, y al arquitecto Santiago Calatrava.

La entrega tuvo lugar en la sede de la Presidencia del CSIC el 30 de noviembre de 2009.

Remitido por:

Sonsoles Martín-Santamaría
Departamento de Química
Universidad San Pablo CEU

Entrega de los VII Premios de Investigación Básica Lilly para alumnos de doctorado

El pasado 9 de octubre Lilly España entregó sus VII Premios de Investigación para alumnos de doctorado, que han recaído en los doctorandos de último año Alberto Martínez Cuezva, de la Universidad de Burgos; Patricia Pérez Galán, del Institut Català d'Investigació Química de Tarragona; y Olalla Vázquez Vázquez, de la Universidad de Santiago de Compostela. Convocados por el Comité Europeo para las Relaciones Académicas de Lilly (EUACC, por sus siglas en inglés), estos galardones consolidan en su séptima edición su labor de reconocimiento de la excelencia investigadora y de nexos entre el ámbito académico y la industria farmacéutica.

Los estudiantes citados han sido premiados, respectivamente, por las tesis "*Sustitución nucleófila directa de alcoholes catalizada por ácidos de Brønsted. Cicloisomerizaciones de eninos catalizada por complejos de Au(I)*", "*New Cyclizations of 1,6-Enynes with Gold (I) Catalysts*" y "*Diseño y síntesis de derivados peptídicos miméticos de factores de transcripción para el reconocimiento de secuencias específicas de ADN*".



De izquierda a derecha: Dr. Jesús Ezquerra (director Europeo de Investigación Básica de Lilly), Dr. José Miguel Mínguez (Investigador Senior de Investigación Básica de Lilly Alcobendas), Alberto Martínez Cuezva (premiado), Olalla Vázquez Vázquez (premiada), Prof. José Barluenga (Presidente de la Comisión Asesora para la Investigación Científica y Tecnológica del Ministerio Español de Educación y Ciencia), Dra. Ana Mateo (Investigadora Senior de Investigación Básica de Lilly Alcobendas) y Patricia Pérez Galán (premiada).

Además de estos premios, el jurado, compuesto por el Comité Científico de Lilly España, ha seleccionado otros siete pósters del resto de las candidaturas y sus autores han podido defender su trabajo científico en el acto de entrega de los galardones.

El acto de entrega de los VII Premios Lilly de Investigación para alumnos de doctorado se clausuró con la ponencia del Profesor José Barluenga, Presidente de la Comisión Asesora

para la Investigación Científica y Tecnológica del Ministerio Español de Educación y Ciencia. El evento, en el que se congregaron destacadas figuras del mundo académico, tuvo lugar en la sede de Lilly en Alcobendas (Madrid), donde los asistentes han podido visitar su innovador centro de I+D.

Remitido por: **Departamento de comunicación de Lilly**

XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Oviedo, 13–18/9/2009)

La XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química se celebró en el Auditorio Príncipe Felipe de Oviedo, entre los días 13 y 18 de septiembre de 2009. Tradicionalmente estas reuniones han constituido un evento científico primordial aunando a investigadores de las diferentes áreas de la química y esta última edición no ha constituido una excepción a dicha regla, consiguiendo aglutinar la participación de 770 inscritos.

Para la organización de esta edición se formó un comité integrado por dieciséis miembros pertenecientes a los departamentos con sede en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo y al Instituto Nacional del Carbón del CSIC, con sede en Asturias. Este equipo fue dirigido por el profesor Fernando Aznar. 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, Scharlab, VWR International, PANalytical, Dismed, REM, Sigma-Aldrich, Waters y Perkin-Elmer; de Cajastur y, finalmente, de la RSEQ y de sus Grupos Especializados. Desde estas páginas, se reitera nuestro agradecimiento a todos ellos.

La reunión se inició en la tarde del domingo 13 de septiembre con la recogida de la documentación y un cóctel de bienvenida para los asistentes. Las sesiones científicas, propiamente dichas, comenzaron en la mañana del lunes 14 de septiembre con la ceremonia de apertura, que fue seguida por el acto de entrega de los premios de la RSEQ a los Drs. José Aguado (Univ. Rey Juan Carlos, Ingeniería Química, patrocinado por Fundación 3M), Javier Laserna (Univ. Málaga, Química Analítica, patrocinado por Thermo), Luis M. Liz-Marzán (Univ. Vigo, Química Física, patrocinado por Bruker), Margarita Paneque (Instituto de Investigaciones Químicas, CSIC, Univ. de Sevilla, Química Inorgánica, patrocinado por Bruker) y José Luis Mascareñas (Univ. Santiago de Compostela, Química Orgánica, patrocinado por Janssen Cilag).

A continuación el profesor Kurt Wüthrich, premio Nobel de Química en el año 2002, impartió la conferencia plenaria inaugural, que llevó por título "*From Structural Biology to Structural Genomics*". A lo largo de la Reunión Bienal se impartieron otras cinco conferencias plenarias por parte de los profesores Benjamin List (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mulheim, Alemania), Kenneth R. Poeppelmeier (Northwestern Univ., EE UU), Stefan Matile (Univ. Geneve, Suiza) y los españoles Pablo Espinet (Univ. Valladolid) y Luis A. Oro (Univ. Zaragoza).

Para un mejor funcionamiento, el comité científico propuso una distribución de las contribuciones correspondientes a los distintos grupos especializados de la RSEQ en siete grupos.



Los premiados con el secretario y el presidente de la RSEQ. De izqda. a drcha.: Jesús Jiménez-Barbero, José Aguado, Javier Laserna, Nazario Martín, Margarita Paneque, Luis M. Liz-Marzán y José L. Mascareñas. (Foto Víctor S. Martín).

Entre ellas se presentaron un total de 70 conferencias invitadas y 157 comunicaciones orales cortas en varias sesiones paralelas celebradas en las distintas salas del auditorio. En el marco de las sesiones del grupo 1 (Química Orgánica, Nanociencia y Materiales Moleculares, RMN, Carbohidratos, Fotoquímica y Productos Naturales) se hizo entrega al Prof. Maurizio Prato (Univ. de Trieste) del premio internacional de la RSEQ González-Ciamician.

Además, otras 396 comunicaciones fueron discutidas y debatidas en seis sesiones de presentaciones en póster, todas ellas muy animadas; dos de ellas se celebraron a partir de las siete de la tarde mientras se degustaba cerveza, mientras que las otras cuatro se llevaron a cabo después de las comidas. También el hecho de que la Bienal coincidiera con la celebración de las fiestas de San Mateo en Oviedo dio un toque especial al evento.

Entre otras actividades llevadas a cabo durante la reunión bienal conviene destacar dos mesas redondas bajo los temas "*Factores que influyen en la localización de empresas*" (del grupo 6: Ingeniería y Tecnología Químicas, Química Agrícola y de los Alimentos) y "*La química en el Bachillerato y la Universidad: un enlace necesario*" (del grupo 7: Didáctica e Historia de la Química). Con anterioridad a la celebración de esta última, el Prof. Juan Manuel García Ruiz (Univ. de Granada) presentó una charla divulgativa dirigida a profesores de enseñanza secundaria y al público en general titulada "*Cristalización en la Escuela: Aprender cristalizando*" y se entregó el premio Salvador Senent, patrocinado por el Foro Nuclear, recogido por D. Carlos Pico en nombre de los premiados.

En el marco de la Bienal se llevaron a cabo también dos minisimposios correspondientes a dos de los grupos especializados de la RSEQ: del *GE3C* (Cristalografía y Crecimiento Cristalino) y del *NanoCyMM* (Nanociencia y Materiales Moleculares) y que consistió cada uno de ellos en una sesión

temática. Es preciso mencionar que de forma simultánea a la Bienal se celebró el *III Workshop en Nanociencia y Nanotecnología Analítica*, un evento completamente independiente pero con el que compartimos escenario, y que se reseña algo más adelante dentro de esta sección de *Anales*. Asimismo, se facilitó la celebración de las asambleas de los grupos de Estado Sólido, Química Inorgánica, GE3C, Adsorción, Calorimetría y Química Organometálica, así como de la Asamblea General de la RSEQ.

Hubo sin duda dos emotivos acontecimientos vinculados en menor o mayor medida a la XXXII Reunión Bienal. Uno de ellos fue la presentación en la Facultad de Química de un libro-compilación de artículos científicos que el Colectivo de Químicos Teóricos Españoles ha editado *in Memoriam* al Prof. D. Lorenzo Pueyo, Catedrático de Química Física de la Universidad de Oviedo, recientemente fallecido (véase reseña posterior).

El segundo de ellos fue la celebración de una sesión de homenaje al Prof. D. José Barluenga, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Oviedo, con motivo de su próxima jubilación. El evento fue moderado por el Prof. Rafael Suau, actual presidente del Grupo Especializado de Química Orgánica (GEQOR) y se inició con una breve semblanza biográfica, personal y científica, del Prof. Barluenga que fue presentada por el Prof. Gregorio Asensio, uno de sus discípulos, quién posteriormente impartiría una conferencia invitada en la Bienal. Al finalizar la emotiva reseña el Prof. Barluenga recibió varios obsequios: así, los Profs. Nazario Martín y Rafael Suau, presidentes respectivamente de la RSEQ y del GEQOR, le entregaron sendas placas, en nombre de las entidades que dirigen, en reconocimiento a su contribución al desarrollo de la química orgánica en España, mientras que el Prof. Aznar agasajó a Doña M^a Luz Badiola, esposa del homenajeado con un ramo de flores. Posteriormente, el propio Prof. Aznar hizo entrega al Prof.



El presidente del Comité Organizador Fernando Aznar hace entrega de un retrato al profesor Barluenga en presencia del presidente de la RSEQ. (Foto Víctor S. Martín).

• Sesión de homenaje al Prof. José Barluenga (Oviedo, 14/9/2009)

A continuación se reproduce íntegramente el discurso impartido por el Prof. Barluenga, quien amablemente ha permitido la difusión del mismo, durante su sesión de homenaje dentro de la XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química.

Queridos amigos, colegas y compañeros:

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Nazario Martín, presidente de la Real Sociedad Española de Química, al Prof. Rafael Suau, presi-

Barluenga de un retrato, obsequio del comité organizador de la XXXII Reunión Bienal. A continuación el Prof. Barluenga tomó la palabra para, con su habitual sentido de la responsabilidad, pronunciar el moderadamente crítico discurso que se reproduce más adelante, en estas páginas.

Un evento como la Reunión Bienal, que congrega a tanta gente, es indudablemente prolijo en anécdotas, de esas que se recuerdan con el paso del tiempo. Me resisto a concluir esta reseña sin comentar o hacer pública una de las, quizás, más llamativas. Me refiero a la apuesta que con ocasión del partido de fútbol entre el Zurich y el Real Madrid se cruzaron, poco después de saludarse, el Prof. Wüthrich, suizo, y el presidente de nuestra sociedad. Aunque es bien conocido el pasado futbolístico y deportista en general de ambos apostantes, resulta significativo que hayan sido capaces de enzarzarse en tamaña disputa y, sobre todo, es de destacar que el Prof. Nazario Martín, colchonero de pro, haya sido a la postre el ganador de la apuesta postulándose a favor del Real Madrid.



Durante la cena de la Bienal, el Prof. Wüthrich y el Prof. Martín disfrutaban de la cerveza ganada por este último en presencia del Prof. Aznar como juez del evento. (Foto C. Valdés).

Finalmente, quiero terminar estas líneas agradeciendo a todos los participantes por su contribución al buen desarrollo de la Bienal, pidiendo disculpas en nombre del Comité Organizador por todos aquellos errores que hayamos podido cometer y deseando la mayor de las suertes al Prof. Gregorio Asensio como responsable de la organización de la XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ en Valencia durante el año 2011.

Remitido por:

Enrique Aguilar

Secretario del Comité Organizador de la XXXII Reunión Bienal de la RSEQ

dente del grupo de Química Orgánica, y al Prof. Gregorio Asensio, al que considero uno de mis más distinguidos discípulos, por este acto de homenaje que me estáis ofreciendo hoy como consecuencia de llegar a las puertas de mi jubilación. De hecho, este es mi último año lectivo en activo.

Considero que muchas de las cosas que acabo de escuchar se deben especialmente y sobre todo a la amistad que me une a vosotros, más que a cualquier otra circunstancia. No obstante, y desde lo más profundo de mi corazón, muchas gracias a los tres.



El Prof. Barluenga durante el discurso que impartió en su sesión de homenaje.

En esta situación en la que me encuentro hoy, me resulta inevitable echar una mirada atrás y recuerdo, entre otras muchas cosas, que la primera vez que actué de forma activa en un acto de este tipo fue en el homenaje que sus alumnos ofrecimos en 1973 a D. Vicente Gómez Aranda, mi maestro, con motivo de su jubilación. En esa época, yo era Prof. Agregado de la Universidad de Zaragoza –a los más jóvenes les diré que esta situación significaba el estatus de casi un catedrático– y a la sazón tenía 32 años. Tengo que confesar que en aquella ocasión lo último que pasó por mi imaginación fue que esta circunstancia se podría repetir 37 años más tarde, en un día como hoy en el que el actor principal iba a ser yo mismo.

La naturaleza es muy sabia, unos cuantos cientos de millones de años la avalan, y nos lleva de la mano hasta el final de manera no perceptible. Como dicen en mi pueblo "todo esto ha durado un suspiro".

En la Universidad de Zaragoza inicié mi andadura, en ella trabajé durante algunos años con el entusiasmo del que no se iba a ir nunca, aunque sabiendo, por otra parte, que un día no lejano tendría que irme. Fue en el año 1975 cuando llegó ese momento. Fui promovido a Catedrático de la Universidad de Oviedo a la que me trasladé acompañado de un numeroso grupo de doctorandos que me siguieron en un alarde de "insensata juventud" y con un entusiasmo desbordante. Quiero hacer énfasis en el hecho de que no les había ofrecido nada que no fuera trabajo, pero quizás estaban inoculados con altas dosis de mi propio entusiasmo.

Lo que nos encontramos en la antigua Facultad de Ciencias se puede calificar, sin un ápice de exageración, de desolador comparado con lo que habíamos dejado en Zaragoza, que, por otra parte, no era nada especial en el contexto de las Facultades de la época. Un hecho contundente, que puede poner en valor lo que estoy diciendo, es que durante un año no fue posible realizar un solo experimento en el laboratorio.

No voy a entrar aquí en más detalles, entre otras razones por falta de tiempo, convencido de que podría tener un alto valor pedagógico para los más jóvenes si se pretende evaluar donde estamos teniendo en cuenta de dónde venimos. Solo diré que era preciso luchar de forma denodada por las cosas más obvias del momento. Como leí alguna vez en otro contexto y lo aplico aquí: "esta situación era pan de 15 días y era menester tener hambre de tres semanas".

En cualquier caso, cuando he querido darme cuenta, aquel joven Prof. lleno de ilusiones y, quisiera que se me entendiera bien, de patriotismo, que iniciaba desde un puesto de responsabilidad junto a otros jóvenes colegas de la época la tarea

de pretender cambiar la arcaica, salvo honrosísimas excepciones, decadente y secularmente olvidada por los poderes públicos Universidad Española, se ha convertido en muy poco tiempo, en un viejo Prof. a las puertas de la jubilación.

Y es verdad que soy viejo, lo dice de forma inequívoca mi D.N.I. Sin embargo, tengo la sensación, al menos, de que mi entusiasmo inicial está intacto en lo que se refiere a mi interés por la química. Las discusiones cotidianas en la pizarra de mi despacho y en los "group meetings" semanales con mis colaboradores y doctorandos son para mí un placer y puede que hasta una adicción. Si me dejara llevar por mi propio criterio, diría que mi interés por la química es el mismo que cuando llegué a Oviedo hace casi 35 años y que me siento en plena forma intelectual. De todas maneras y como consecuencia de la experiencia adquirida con la edad, si queréis saber la verdad de mi situación deberéis confrontar estas aseveraciones con las de otros que puedan ser más objetivas y fiables que las mías propias.

Si tuviera que hacer un balance de la reacción Reactivos → Productos sin considerar el mecanismo de la misma, ni la energía de activación, que obviamente son mi vida entera, los resultados se pueden calificar de razonablemente positivos.

Mi generación tuvo la oportunidad histórica de poner el tren de la ciencia, que estaba descarrilado, en los raíles. Además, fuimos autodidactas con los inconvenientes y limitaciones que ello supone, con el agravante de, salvo honrosas excepciones, carecer de referencias nacionales. Sin duda, fue necesario un esfuerzo extraordinario por parte de todos en unas condiciones muy difíciles. La siguiente generación, la que de acuerdo con los avatares históricos de cambios intensos en la Universidad corresponde a "nuestros primeros doctores" y que hoy tienen alrededor de 60 años, contribuyó de forma decisiva en el primer salto cualitativo e histórico de la investigación en España y que la ciencia española fuera reconocida por los países de nuestro entorno cultural. Estas afirmaciones que acabo de reflejar se pueden refrendar muy fácilmente sin más que hacer una simple búsqueda bibliográfica de los autores españoles que, trabajando en España, publicaban en revistas internacionales. Comprueba que en la década de los 70 y comienzos de la de los 80 el número de estas publicaciones era muy exiguo. Si hacemos la misma búsqueda desde la segunda mitad de la década de los 80, encontraremos que los autores españoles aparecen de forma general en cualquier revista de prestigio internacional. Esta situación era históricamente nueva, no había sucedido nunca anteriormente. En este punto, debo mencionar a la Institución Libre de Enseñanza como una pionera y ejemplo a seguir, a la que tristes circunstancias aplastaron rápidamente.

Queridos colegas, acabo de relatar un salto cualitativo de nuestra Universidad. Una vez conseguido, era el momento oportuno para introducir criterios de excelencia que habrían permitido dar el segundo y necesario salto cualitativo que nos hubiera podido equiparar a los países más avanzados del planeta. Si estamos hablando de excelencia hay que partir de la base de que es muy escaso el número de proyectos cuyos resultados son acordes con objetivos que implican un avance efectivo de la ciencia que se cultiva. La experimentación siempre da lugar a resultados, y esta ventaja la utiliza el investigador para justificar sus actividades. El investigador no exigente se encuentra casi siempre tentado a hacer un círculo vicioso de su propia actividad. El más exigente busca con afán acomodar sus resultados a objetivos acordes con lo

que cree que significa progreso. En este punto, es donde encontramos la excelencia. En mi opinión, este salto se le debe todavía a la sociedad española.

Quiero reivindicar que no fuimos muchos, algunos están en esta sala y otros, por razones de edad y en el caso más favorable en su casa apartados de toda actividad científica, los que luchamos con todas nuestras fuerzas para tratar de conseguir este objetivo difícil pero altamente estimulante y temporalmente preciso. Según mi criterio, lo que conseguimos fue un amargo y profundo fracaso. Las derivas que tomó la Universidad se alejaban y se alejan cada vez más de nuestros ideales. A título de ejemplo, ¡quién de vosotros no ha oído y continúa oyendo expresiones tan antiuniversitarias y tan decadentes como "me presento a mi plaza" y un larguísimo etc. ¡Con todo lo que ello ha supuesto para nuestro desarrollo! Entre otras cosas, ha generado una endogamia espectacular, difícilmente compatible con un país desarrollado.

Si se me permite me referiré exclusivamente a la Universidad y dejaré fuera de esta reflexión al C.S.I.C., el cual creo que tiene mejores soluciones. Si no se hace un esfuerzo titánico para evitarlo, y algunas soluciones se podrían considerar, la Universidad española en su conjunto no será homologable con "nada decente" que pueda encontrarse en Europa. Naturalmente, existen y existirán grupos de excelencia en España y dentro de la Universidad capaces de competir con éxito con los mejores grupos a nivel internacional; pero tendrán que ser otras instituciones las que rellenen el "gap". Aquí, considero crucial el papel que deben desempeñar las Comunidades Autónomas. Quisiera, en este punto, leerles un breve extracto de una reflexión que tuve la ocasión de presentar en Toledo hace unos cuatro años en una reunión de Rectores de todas las Universidades españolas y a la que fuimos invitados cuatro investigadores de diferentes áreas para hablar de excelencia. Decía en aquel momento, entre otras cosas:

"Los Estados Unidos poseen unas 20 ó 25 Universidades de primer nivel, que es el número aproximado al que puede aspirar, de forma razonable, la Unión Europea. Si nos atrevemos a hacer una pequeña extrapolación, estamos hablando en España de dos o, en el caso más favorable, de

tres Universidades. En esta situación, en la que tenemos tanto trabajo por hacer, no significa, claro está, que una determinada Universidad deba de ser puntera en todas las ramas del saber. Lo que quiero decir, que lo que puede representar el tamaño de tres Universidades puede estar, y sin duda lo estará, repartido a lo largo y ancho de la geografía nacional. Puede haber grupos, o incluso Facultades, excelentes en cualquier lugar de España".

Así pues, aquellas Comunidades Autónomas que no hagan correctamente los deberes, siguiendo un símil futbolístico, jugarán durante muchos años en las divisiones inferiores, con todas las consecuencias que ello conlleva.

En el día de hoy no quisiera alargarme más. Puede y debe haber ocasiones más propicias para discutir en detalle todos estos aspectos, a mi juicio, tan importantes.

Ahora, llegada la hora de hacer balance, quiero, sobre todo y en primer lugar, dar las gracias desde lo más profundo de mi corazón y con todo mi cariño a Mari Cruz. Si he conseguido algo, a ti te lo debo. En situaciones muy difíciles mostraste una generosidad sin límites. Quiero pedir disculpas a mis hijos si, a veces, he dedicado más tiempo a las tareas de la Facultad que a vosotros, aunque era consciente de la total y plena dedicación de vuestra madre.

Quiero agradecer profundamente a tantos colaboradores, y muchísimos de ellos amigos míos, que han contribuido de forma decisiva, con su extraordinaria dedicación, entrega y buen hacer a los pequeños logros científicos que haya podido conseguir. Quiero pedir perdón a todos aquellos que con razón, o incluso sin ella, se hayan podido sentir maltratados o tratados de forma injusta por cualquiera de mis actuaciones.

Soy consciente de las muestras de aprecio y a veces de respeto, que al menos una parte de nuestra comunidad científica, ha mostrado hacia mí durante todos estos años. Y os lo agradezco de todo corazón. Podéis estar seguros que he tratado de hacer siempre lo que consideraba mejor para nuestra Universidad, sin regatear esfuerzos. En algunas ocasiones quizá haya acertado y en otras no tanto. Por eso, quiero pedir disculpas por los errores que, con toda seguridad, he cometido.

Muchas gracias.

• Acto in Memoriam del Prof. Lorenzo Pueyo (Oviedo, 14/9/2009)

Coincidiendo con la celebración en Oviedo de la XXXII Bienal de la Real Sociedad Española de Química y en el Aula "Lorenzo Pueyo" del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, se celebró el día 14 de septiembre un acto en Memoria de este insigne profesor en el que se les hizo entrega a su esposa, la Profesora Margarita Bermejo, a su hijo Pablo, al Director del Departamento de Química Física y Analítica del que Lorenzo formaba parte, al Decano de la Facultad de Ciencias y al Rector de la Universidad de sendos ejemplares del Libro que bajo el título "A Lorenzo Pueyo. In memoriam" ha editado el colectivo de Químicos Teóricos de España. Este libro recoge en sus 230 páginas, una serie de artículos científicos aparecidos en las más prestigiosas revistas científicas, que van desde el *Journal of Physical Chemistry* o el *Journal of Chemical Physics* hasta el *Journal of the American Chemical Society*, y que más de cien autores de todas las Comunidades Autónomas de España, han dedicado a la memoria de Lorenzo. En el momento de la entrega se leyó el prólogo de dicho libro en el que el colectivo de químicos cuánticos españoles manifiesta su cariño, admiración y respeto por Lorenzo como Profesor, científico y



La Prof. Margarita Bermejo muestra el libro en memoria de Lorenzo Pueyo durante la cena que acompañó al acto de entrega de dicho libro (foto facilitada amablemente por el Prof. Enrique Ortí).

como persona. En este emotivo acto se le entregó igualmente a Margarita un ejemplar del Libro "*Theoretical and Computational Chemistry: Foundations, Methods and Techniques*" cuya primera edición está dedicada a Lorenzo. El ejemplar entregado estaba además firmado por todos los autores que participan en esta publicación, cuya edición fue coordinada por los Profesores Juan Andrés de la Universitat

Jaume I de Castellón y Juan Bertrán de la Universitat Autònoma de Barcelona. Este libro, que corresponde al número 11 de la Colección "Ciències Experimentals" editada por la Universitat Jaume I de Castellón, constituye el texto fundamental del Programa Interuniversitario de Doctorado en Química Teórica y Computacional que aglutinó en su día a más de veinte universidades españolas y a cuya puesta en marcha y posterior desarrollo Lorenzo había prestado su

colaboración entusiasta y, que a día de hoy, se ha convertido en un Máster Europeo Erasmus Mundus 2009–2013. Sirva esta breve reseña como un acto más de homenaje a un gran científico y a un mejor amigo.

Remitido por:

Manuel Yáñez
Departamento de Química
Universidad Autónoma de Madrid

• III Workshop sobre Nanociencia y Nanotecnología Analíticas (Oviedo, 16–18/9/2009)

Paralelamente a la Reunión Bial de la RSEQ, y en el mismo marco del Auditorio Príncipe Felipe de Oviedo, durante los días 16, 17 y 18 de septiembre de 2009 se celebró el "III Workshop sobre NANociencia y NANotecnología ANALÍTICAS", organizado por el Grupo de Espectrometría Analítica de la Universidad de Oviedo.



Este Workshop reunió en Asturias a los mejores especialistas nacionales (así como varios invitados extranjeros de elevado prestigio internacional) en el ámbito de la Nanotecnología y Nanociencias aplicadas al análisis químico y bioquímico. En el Workshop se trataron distintos temas relacionados con la interfase Nanociencia y Nanotecnología con el análisis bioquímico en cuatro sesiones de medio día cada una.

Cada una de las cuatro sesiones incluyó primeramente dos conferencias invitadas, impartidas por conferenciantes de extraordinario prestigio internacional en la temática (5 españoles, un canadiense, un alemán y un suizo). Además, y con objeto de promover el máximo número de presentaciones orales de los trabajos en el Workshop, se desarrollaron también

4 sesiones de comunicaciones orales cortas (*flash*). La misión de estas comunicaciones no fue otra que llamar la atención de los colegas durante unos 5 minutos hacia los objetivos y logros del trabajo correspondiente. Los interesados pudieron, posteriormente, ampliar su conocimiento ante los pósters correspondientes de cada contribución *flash*, hablando con los autores. Asimismo se reservó un porcentaje importante del tiempo del Workshop a la presentación de pósters clásicos (3 sesiones), consiguiendo un alto grado de participación, interacción y discusión de resultados entre los asistentes.

Paralelamente al Programa Científico, y en el mismo recinto tuvo lugar también una exhibición de empresas del ámbito de la Nanociencia y Nanotecnología Analíticas que presentaron los productos nanotecnológicos ofertados por cada una de ellas.

Finalmente, junto al intenso trabajo, no faltó una inmersión en la vida, cultura y gastronomía asturiana en este Workshop gracias a la celebración, en una sidrería típica de la ciudad, de una "espicha", ó cena tradicional asturiana centrada en torno a la bebida asturiana más popular, la sidra.

Conviene destacar que este Workshop se celebró por primera vez en Córdoba en el año 2007, siendo inicialmente organizado en un formato reducido, limitado a un pequeño número de asistentes. Tras la celebración de una exitosa edición del Workshop en Tarragona, durante el año 2008, esta reunión de Oviedo constituyó su tercera edición. El número de participantes se situó en torno a los 110, procedentes de áreas de conocimiento diversas y complementarias. Los contenidos multidisciplinarios, la juventud de los participantes y su participación activa, así como la presencia de especialistas españoles y extranjeros, contribuyó al éxito final del taller y podemos decir que ha permitido su consolidación como reunión nacional anual (la siguiente edición se celebrará en Zaragoza en el año 2010).

Remitido por: **Alfredo Sanz-Medel** y **José Manuel Costa**
Comité Organizador del III Workshop sobre
Nanociencia y Nanotecnología Analíticas

Grupo de Electroquímica– XXX Reunión del Grupo, XI Encuentro Ibérico de Electroquímica y Acto de Entrega de los Premios CIDETEC 2008 (Tenerife, 19–22/7/2009)

La XXX Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ se celebró, junto con el XI Encuentro Ibérico de Electroquímica, en la localidad de Adeje (Tenerife) del 19 al 22 de julio de 2009. La Reunión fue organizada por las Profesoras Carmen Arévalo (Presidente) y Elena Pastor (Secretaria) de la Universidad de la Laguna. En el transcurso de la Asamblea General del Grupo se procedió a la entrega de los Premios CIDETEC 2008. Los resultados de la reunión

fueron excelentes contando con la participación de 130 congresistas de los cuales aproximadamente el 50% fueron jóvenes investigadores, en general estudiantes de doctorado, con una proporción de mujeres del 43%, y de hombres del 57%. Aunque la procedencia fue mayoritariamente de España y Portugal, también se contó con investigadores de Francia, Holanda, Chile, Argentina, Brasil y Estados Unidos. Se presentaron cinco conferencias plenarias impartidas por el Profesor

Christopher M.A. Brett del Instituto Pedro Nunes de Coimbra (Portugal), Presidente saliente de la ISE, el Profesor Ángel Kaifer de la Universidad de Miami, Florida (EE UU), el Profesor Jorge Mostany de la Universidad Simón Bolívar (Venezuela), presidente de SIBAE, el Profesor Nicolás Alonso Vante de la Universidad de Poitiers (Francia) y el Dr. Roberto C. Salvarezza, Investigador Principal del CONICET. Asimismo, durante la celebración del encuentro, se hizo entrega de los Premios CIDETEC 2008 en la modalidad de Investigación Científica en Electroquímica, al Dr. Rafael Madueño Jiménez del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba y, en la modalidad de Trayectoria Científica en Electroquímica, al Prof. Lucas Hernández Hernández del Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma de Madrid. Los premiados de este año, y Gonzalo Guirado de la Universidad Autónoma de Barcelona, impartieron las conferencias CIDETEC.

La mayor parte de las contribuciones científicas de la reunión se presentaron como comunicaciones orales (ochenta y ocho) y el resto como carteles (veintitrés). Durante el Congreso, como es habitual, se realizó también la presentación y defensa de los trabajos para obtener el Diploma de Estudios Avanzados (DEA) del programa de Doctorado Interuniversitario de "Electroquímica, Ciencia y Tecnología" con mención de calidad MCD-2004-00142 coordinado por el Profesor Francisco Prieto de la Universidad de Sevilla, en el



Acto de entrega de los Premios CIDETEC 2008 durante la XXX Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ.

presente curso. En la ceremonia de bienvenida se hizo un emotivo homenaje a los participantes de la reunión del Grupo de Electroquímica que se celebró en Tenerife en 1981 presidida por el Profesor Agustín Arévalo, haciéndose alusión a la trayectoria y actividades del Grupo de Electroquímica de la RSEQ en los casi treinta años transcurridos desde la celebración de aquella reunión.

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

Grupo de Adsorción– Curso de Postgrado "Caracterización químico física de la superficie de sólidos" (Jarandilla de la Vera, Cáceres, 9–12/6/2009)

El pasado mes de junio, de los días 9 al 12, se celebró en las instalaciones de la Residencia "V Centenario" de la Universidad de Extremadura (UEx), en Jarandilla de la Vera (Cáceres), el Curso de Postgrado "Caracterización químico física de la superficie de sólidos", organizado por el Grupo Especializado de Adsorción de las RR. SS. EE. de Química y de Física, con la colaboración del CSIC y la UEx.

El Curso forma parte de una larga serie que comenzó en 1989, con el objetivo de dar información extensa y en profundidad sobre distintos aspectos del fenómeno de adsorción, tanto básicos como aplicados. Los contenidos se van repitiendo en ciclos, aunque en los últimos años han tenido un marcado énfasis en temas aplicados sobre caracterización de adsorbentes y catalizadores. Están dirigidos a completar la formación de doctorandos y doctores jóvenes, al tiempo que tratan de ser útiles a profesionales de la investigación y la docencia, la industria o los servicios, que quieran profundizar o actualizar sus conocimientos sobre estos temas.

El Curso impartido en 2009 ha versado sobre los métodos más útiles empleados en la caracterización de las propiedades químico-físicas de la superficie de los sólidos: naturaleza química de la superficie, centros activos, grupos superficiales, estados de oxidación, acidez/basicidad superficial y energética de la superficie. Finalizó con una conferencia sobre la relación existente entre las propiedades de los centros activos del catalizador y su actuación en el proceso catalítico, un ejemplo de aplicación de lo estudiado. Son cuestiones de interés para grupos de distintos campos de investigación y para personal de industrias productoras y usuarias de estos materiales.

Las conferencias incluyeron, como es habitual en esta serie de Cursos, la exposición de ideas básicas sobre cada propiedad que se analiza, unas nociones fundamentales de las técnicas útiles en su estudio y ejemplos que muestran el interés aplicado de la propiedad en cuestión. Se presentaron técnicas experimentales de caracterización de las propiedades superficiales mencionadas: diversas espectroscopías (IR, Raman, XPS, Auger, RMN, ESR), reacciones modelo y otras técnicas (análisis térmicos, microcalorimetría), empleadas directamente o mediante el uso de moléculas sonda. Los conferenciantes eran de distinta procedencia, para que los asistentes puedan recibir información desde puntos de vista también distintos.



Asistentes al Curso de Postgrado "Caracterización químico física de la superficie de sólidos" organizado por el Grupo Especializado de Adsorción de las RR. SS. EE. de Química y de Física.

El número de asistentes ha sido de 32, algo inferior al máximo establecido de 50, que se ha venido alcanzando desde hace años. Procedían de distintas Universidades y del CSIC, algunos de ellos extranjeros, de los que hacen el doctorado en centros españoles o visitantes de los mismos. Este año se mostró, una vez más, la ventaja que supone el que todos los participantes se alojen en la Residencia "V Centenario". La convivencia de profesores y alumnos dio ocasión para

plantear problemas concretos, aclarar dudas personales, etc., en tiempo adicional al de las propias conferencias. El Curso finalizó con la entrega de los correspondientes Diplomas, expedidos por el Departamento de Postgrado y Especialización del CSIC.

Remitido por:

José María Guil
Director del Curso

Tarjeta de identidad para los socios de la Real Sociedad Española de Química

La Real Sociedad Española de Química, tal y como se aprobó por la Junta de Gobierno, ha emitido un carné de identificación como socio, al igual que lo hacen la mayoría de las Sociedades de Química de otros países de nuestro entorno. Aunque en principio su intención es meramente identificativa, lo que permitirá el acceso a los fondos de nuestra biblioteca, se pretende en un futuro que tenga un valor añadido que permita a nuestros socios disfrutar de alguna ventaja adicional. En este sentido, actualmente se están haciendo gestiones que esperamos puedan culminar exitosamente, de lo que se informará en el momento oportuno, una vez se hayan concluido.

Un número elevado de nuestros socios, aquellos que asistieron a la pasada Reunión Bienal de Química celebrada

en Oviedo el pasado mes de septiembre, ya conocen esta tarjeta, que fue distribuida en esta reunión científica. Los restantes socios irán recibiendo progresivamente la tarjeta de socio por correo ordinario, salvo aquellos que prefieran pasar por la sede de la Sociedad para recogerla personalmente.

Es importante mencionar que el bonito diseño que presenta nuestra nueva tarjeta de socio es obra de uno de nuestros socios más activos en este sentido, el Prof. Javier García Martínez, de la Universidad de Alicante, quien fue el ganador del concurso abierto de diseño de la tarjeta de socio que se celebró previamente. Desde estas líneas la RSEQ agradece y felicita al Prof. García Martínez por su magnífico diseño.



Miquel Ferrer Prieto y los mecanismos de reacción inorgánicos

A Miquel Ferrer no se le encuentra en las listas de autores más citados, ni en las de autores más prolíficos en el campo de la química inorgánica. Es posible que muchos químicos inorgánicos ni siquiera lo conozcan, a pesar de haber sido Profesor Titular de dicha área de conocimiento en la Universidad de Barcelona desde las históricas *idoneidades* de 1984. Aún así, deja al marchar una huella importante en la investigación química española de las últimas décadas del siglo XX, así como el recuerdo imborrable de una personalidad entrañable.

Obtuvo la licenciatura en química por la Universidad de Barcelona en 1970 con un expediente sobresaliente, al tiempo que el certificado de *Proficiency in English* por la Universidad de Michigan. Este último dato es digno de destacarse, ya que en aquella época pocos profesores tenían un buen dominio de esa lengua. De forma callada y desinteresada, Miquel actuó desde el primer momento y hasta no hace mucho como traductor oficioso de las publicaciones de los colegas menos versados en el uso del inglés.

Bajo la dirección de Juan M. Coronas, realizó una tesina de licenciatura titulada "*Estudio sobre dos compuestos de coordinación de Co(III) con el anión ortofosfato como ligando*", presentada en 1971. Continuó su trabajo de investigación con

una tesis doctoral, sobre compuestos de coordinación de cromo(III) con ligandos oxoaniónicos de fósforo, que defendió en 1976, y que fue distinguida al año siguiente con el premio Ciudad de Barcelona de tesis doctorales.

Eran los albores de la investigación en química de los metales de transición en el departamento, abordada por la generación de los *penenes* (profesores no numerarios) y supervisada por el doctor Coronas, el catedrático. Mientras Jaume Casabó y Joan Ribas arrancaban una línea de química de coordinación, Joaquim Sales se iniciaba en el estudio de compuestos organometálicos. Los primeros resultados de estas dos líneas se publicaron en sendos artículos en *Inorganica Chimica Acta*, en 1974. De manera casi simultánea, Miquel Ferrer abría una tercera vía de compuestos de coordinación de cromo(III) y cobalto(III) que derivaría posteriormente hacia estudios cinéticos y de mecanismos de reacción. Su primera publicación vio la luz en 1975, en el *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, y en años sucesivos aparecieron dos artículos más con material de su tesis en *Inorganica Chimica Acta*.

En 1977 se convirtió en el primer inorgánico catalán de esa generación en realizar un postdoctorado en el extranjero. Para

ello se desplazó a Leeds, becado por el British Council, donde trabajó con A. Geoffrey Sykes, especialista en mecanismos de reacción inorgánicos. Como resultado de su estancia en ese grupo de primera línea, sus publicaciones subieron un pelotazo y empezaron a publicarse en el *Journal of the Chemical Society*, *Dalton Transactions*, y en *Inorganic Chemistry* (1979–1980).

De vuelta a Barcelona, continuó con sus estudios cinéticos y mecanísticos, convirtiéndose en un pionero de este tipo de estudios en España. Promovió también en Barcelona una asignatura en el último curso de licenciatura sobre Mecanismos de Reacción en Química Inorgánica. Dirigió las tesinas de licenciatura de Jordi Vinaixa Serra, Asunción Freixa Blanxart, Ramón Vicente Castillo, M^a Ángela Creix Mestre, Manuel Martínez López, Ángel Sánchez Marco, Gabriel González Ferrer y Jordi Llorca Piqué. Algunos de estos tesinandos, no muy felices con las reiteradas mediciones necesarias para los estudios cinéticos, o poco convencidos de la enjundia de los temas de investigación propuestos, optaron por cambiar de campo a la hora de hacer una tesis doctoral. No obstante, todos guardan una excelente impresión de Miquel como químico y mantuvieron una buena relación personal con él, más allá de lo estrictamente profesional.

Para esta empresa contó también con el asesoramiento a distancia de su mentor, a la sazón en Newcastle, a quien enviaba sus manuscritos y del que recibía comentarios técnicos y valoraciones altamente positivas. Por ejemplo, los comentarios a un manuscrito resultante de la tesina de Ramón Vicente los remataba Sykes, en agosto de 1981, con estas dos frases: "*Your paper on the Co(III)-phosphate work is absolutely first class. Well done*".

El primero de sus estudiantes que aceptó el reto de continuar haciendo cinéticas, Manuel Martínez López, concluyó su tesis en 1984. En el ínterin, junto con quien escribe estas líneas, solicitó una ayuda a la Fundación Francisca de Roviralta para la adquisición de un espectrofotómetro Raman y de un equipo de *stopped-flow*. Concedida la ayuda sólo para uno de los equipos solicitados, el departamento se decantó por el *stopped-flow*. Se adquirió entonces, en 1982, un equipo Dionex Durrum D-110, con un coste superior a los tres millones de pesetas (unos 20.000 € más la inflación). El equipo se complementó al año siguiente con la conexión a un ordenador Apple II, gracias a una ayuda de la Generalitat de Catalunya.

Coincidieron esos años de consolidación del grupo de mecanismos con la concesión del premio Nobel de química a Henry Taube, en 1983, precisamente por sus estudios de mecanismos de reacción inorgánicos. Aunque la instalación, informatización y aplicación del *stopped-flow* resultó algo más complicada de lo previsto, los problemas se fueron resolviendo con la colaboración de Manuel Martínez, de manera que en 1990 se publicó el primer artículo de un estudio de reacciones de anionización realizado en Barcelona con esa técnica (M. Martínez, M. A. Pitarque, M. Ferrer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1629). En 1992 se completó la tesis de Gabriel González Ferrer, co-dirigida con Manuel Martínez, y se publicó el que sería el último artículo de Miquel.

Más curioso que ambicioso, preocupado siempre por mantener a raya su nivel de glucemia, acabó por ceder el testigo a Manuel Martínez y dejó de hacer investigación. Desde entonces se centró en la docencia, asumiendo ocasionalmente otros servicios al departamento en temas de seguridad, al cuidado del instrumental científico, en la redacción de instrucciones para la utilización de los equipos, u organizando e informatizando el almacén de reactivos. En todo ello ponía una meticulosidad extrema y una perseverancia que lo llevaron a pelearse durante horas con los programas informáticos hasta conseguir que hicieran lo que él pretendía, como, por ejemplo, unas etiquetas adhesivas impecables. Tampoco era raro verlo en el laboratorio a solas haciendo todo tipo de pruebas hasta hallar la causa por la que una reacción de tubo de ensayo no les funcionaba a los alumnos, como la existencia de un reactivo contaminado.

Tomaba notas detalladas de todo cuanto le preocupaba, desde aspectos teóricos o experimentales de la química hasta recetas de paella, pasando por minerales, frases hechas o vocabulario pardo en inglés. Con cada uno consultaba sus dudas sobre esos temas: con unos las últimas películas, con otros las novelas que le gustaban, con alguno más los problemas informáticos que se empeñaba en resolver con tal o cual programa y, con todos, los restaurantes donde hacer una buena comida en cualquier pueblo o las bodegas en las que comprar buenos vinos de cosechero. En cuanto a la música, podía descubrirnos las sonatas y partitas para violín de Bach, facilitarnos una discografía de música *cajun* o dirigirnos al piano y la voz de Billy Joel, por poner sólo algún ejemplo. La botánica, en cambio, era más que una simple afición. Tenía unos conocimientos sólidos y amplísimos, y participaba con botánicos profesionales en excursiones para identificar plantas y hacer herbario. Algo parecido pasaba con la micología: era la persona a la todos acudíamos para saber qué setas eran esas que habíamos visto en una excursión de fin de semana por el campo. Tampoco era raro verle en el laboratorio probando esta o aquella reacción espectacular, o reproduciendo ante nuestros ojos la reacción de Belushov-Zabotinsky. Todo ello forma parte del legado que hemos tenido la fortuna de recibir de Miquel junto con su trabajo seminal en el estudio de los mecanismos de reacción inorgánicos.



Miquel Ferrer Prieto (25 de noviembre de 1946 – 1 de mayo de 2009). Fotografía: S. Álvarez, 18 de junio de 2008.

Remitido por:

Santiago Álvarez
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Barcelona

Noticias científicas relevantes

Láseres que cristalizan

Científicos de la universidad de Edimburgo, Escocia, han aplicado el método de nucleación no fotoquímica inducida por láser (NPLIN, en sus siglas inglesas) para el crecimiento de cristales de KCl en un gel de agarosa (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11676–11677).

Este método, presentado por primera vez por Garetz y Myerson (*Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3475–3476), permite controlar espacio-temporalmente la nucleación mediante el empleo de pulsos láser de longitudes de onda correspondientes al visible o infrarrojo próximo, pero de baja potencia para evitar procesos fotoquímicos.

El procedimiento seguido por los autores para el crecimiento de los cristales de KCl (Figura 1) se basa en la aplicación de pulsos IR ($\lambda=1064$ nm, ancho del pulso 6 ns) de un láser Nd³⁺:YAG sobre un gel de agarosa sobresaturado de KCl a 23 °C. El control espacial de la nucleación se consiguió colocando una máscara óptica, utilizando como patrón la palabra "LASER".

Los autores, aún conscientes del trabajo que resta para poder comprender el mecanismo a escala atómica del NPLIN, prevén la próxima incorporación de esta técnica a nivel de laboratorio para el crecimiento controlado de cristales de proteína u otros materiales con el fin de llevar a cabo análisis estructurales.



Figura 1. Pulsos cortos de luz visible o infrarroja permiten controlar espacio-temporalmente el crecimiento de cristales de KCl en un gel de agarosa.

La estructura del pentaceno resuelta mediante microscopía de fuerza atómica

Investigadores del *IBM Research Laboratory de Zurich* en Suiza y del *Debye Institute for Nanomaterial Science* en Holanda han conseguido resolver a escala atómica la estructura química completa de una sola molécula basándose en experimentos de microscopía de fuerza atómica (AFM, en sus siglas inglesas) (*Science* **2009**, *325*, 1110–1114).

La clave de esta técnica consiste en operar en el régimen de fuerzas de corto alcance, permitiendo así, aumentar la resolución atómica de AFM estándar. Para ello los autores funcionalizan la punta del microscopio con moléculas de CO que interaccionaran con los orbitales del sistema a estudiar.

En concreto, la molécula escogida para comprobar la resolución de esta técnica ha sido el hidrocarburo lineal policíclico de pentaceno (Figura 2) para el que ya existían estudios previos de microscopía de efecto túnel.

La imagen de AFM (Figura 2) muestra los cinco hexágonos formados por átomos de C y la posición de los enlaces C–H. Entre las futuras aplicaciones de esta nueva técnica, los autores destacan la posibilidad de investigar la reactividad que los distintos puntos moleculares presentan frente a determinados átomos o moléculas situados en la punta del microscopio, así como el estudio del transporte electrónico y la distribución de cargas a nivel atómico en cualquier sistema.

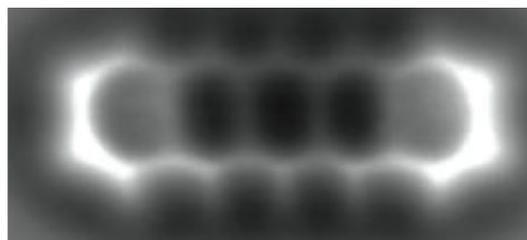


Figura 2. Modificaciones en la terminación de la punta de un microscopio de fuerza atómica permiten caracterizar la molécula de pentaceno a escala atómica.

Dicaciones del grupo 16 estables

Desde 1988, año en el que se aísla el primer carbeno estable, muchos han sido los esfuerzos encaminados a la síntesis de compuestos análogos estables de otros grupos. Hoy en día se conocen compuestos carbénicos de elementos pertenecientes a los grupos 13, 14 y 15, muchos de ellos estabilizados a través de estructuras heterocíclicas bidentadas de nitrógeno.

En esta línea, investigadores del Departamento de Química de la Universidad de Western Ontario en Canadá han sintetizado y caracterizado por primera vez compuestos de coordinación estables a partir de dicaciones calcógenas mucho más electrofílicas y por tanto más inestables, (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15126–15127). Para ello han utilizado el ligando de diiminopiridina (DIMPY), utilizado con frecuencia en catálisis para la estabilización de metales de transición.

Estas especies altamente cargadas se preparan a partir de la reacción de $\text{Ch}(\text{OTf})_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) con R_2DIMPY ($\text{R} = 2,6\text{-diisopropilfenil}$ o $2,6\text{-dimetilfenil}$) a temperatura ambiente o a -78 °C en el caso del compuesto de S. Todos los compuestos presentan una geometría en forma de T alrededor del calcógeno y se caracterizan por su gran estabilidad incluso al entrar en contacto con el aire.

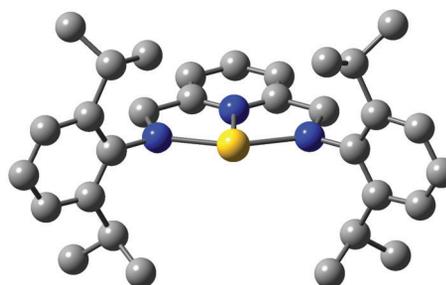


Figura 3. El ligando tridentado de diiminopiridina permite estabilizar dicaciones del grupo 16 a través de la deslocalización de la carga positiva a lo largo de todo el complejo. En amarillo el calcógeno, átomos de nitrógeno en azul, en gris los carbonos. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

El estudio de la reactividad de estos compuestos es el siguiente reto a abordar por el equipo de investigación de la universidad canadiense.

Un diarileteno capaz de controlar el movimiento de organismos vivos

Investigadores de la Universidad Simon Fraser en Canadá han presentado el primer fotointerruptor molecular capaz de conservar su actividad *in vivo* (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15966–15967). El fotointerruptor en cuestión consta de dos isómeros (**a**) y (**b**), derivados del compuesto que se muestra en la Figura 4 e interconvertibles entre sí en función de la longitud de onda (λ) a la que son expuestos: el paso (**a**) a (**b**) requiere una $\lambda \geq 490$ nm mientras que el paso de (**b**) a (**a**) conlleva λ entre 300 y 400 nm. Ambos isómeros (**a**) y (**b**) presentan propiedades bioquímicas, químicas y ópticas muy distintas.

El efecto *in vivo* del fotointerruptor fue evaluado a través de la irradiación de nematodos *Caenorhabditis elegans*, incubados durante 3–4 días con los isómeros (**a**) o (**b**), con luz UV y visible, respectivamente. Los autores observan una reducción de la movilidad en aquellos nematodos alimentados con el isómero bioquímicamente activo (**a**), mientras que el isómero (**b**) parece no afectar el movimiento de estos organismos.

La exposición de los nematodos alimentados con el isómero (**a**), y por tanto de movilidad reducida, a luz UV provoca la tinción de estos organismos como consecuencia de la formación del isómero cíclico (**b**) de color azul. La utilización, sin embargo, de λ pertenecientes al visible sobre nematodos coloreados desencadena la reacción de apertura del ciclo regenerando el compuesto (**a**) e induciendo la parálisis de las especies eucariotas.

Este trabajo supone un gran avance en el campo de la tecnología biomédica, especialmente para el diseño de nuevos tratamientos quirúrgicos no invasivos.

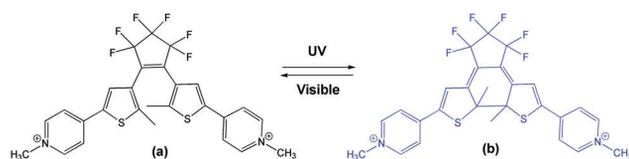


Figura 4. La utilización de luz UV o visible permite interconvertir los dos isómeros de un fotointerruptor molecular, ambos isómeros muestran propiedades bioquímicas muy diferentes en nematodos.

Fluoraciones arílicas más fáciles

La síntesis de compuestos orgánicos fluorados es especialmente relevante para la industria farmacéutica y agroquímica. Además de aumentar la solubilidad y la estabilidad metabólica de fármacos, el flúor es un elemento fundamental en el campo de la medicina nuclear, al ser el isótopo radiactivo ^{18}F ampliamente utilizado en compuestos orgánicos que actúan como agentes de contraste para las pruebas de diagnóstico o tomografía de emisión de positrones (PET).

Tradicionalmente, la síntesis de estos compuestos ha implicado la utilización de condiciones de reacción enérgicas y reactivos altamente específicos o, alternativamente, la formación de intermedios de paladio o plata que requerían cantidades estequiométricas de estos metales de transición.

Un grupo de científicos del Massachusetts Institute of Technology propone ahora un nuevo procedimiento que permite convertir bromuros de arilo y triflatos de arilo en arenos fluorados, utilizando sales de flúor y derivados de paladio como catalizadores (*Science* **2009**, *325*, 1661–1664).

La clave del proceso reside en el uso de ligandos de apoyo voluminosos como monofosfinas biarílicas, que favorecerían la eliminación reductiva para formar el enlace Ar-F, impidiendo al mismo tiempo la dimerización del intermedio de paladio (Figura 5).

Aún cuando ciertas limitaciones relativas a las condiciones de reacción, como la sensibilidad de estos compuestos al agua, no han sido por el momento resueltas, los autores confían en poder aplicar esta reacción para la síntesis de compuestos biológicamente activos, así como para el diseño de nuevos radiofármacos.

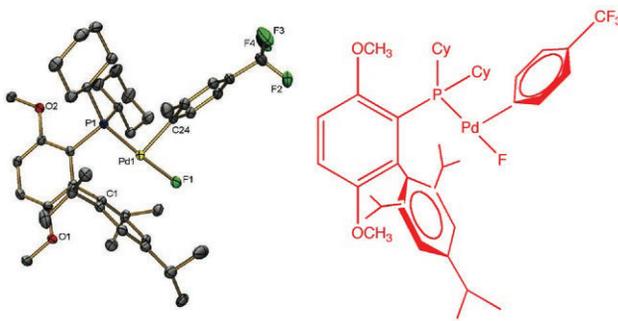


Figura 5. El impedimento estérico generado por los ligandos de apoyo fosfina es la clave para la reacción de fluoración de arenos propuesta por el grupo de Buchwald.

Epóxidos protagonistas en la formación de nubes lejos de las grandes urbes

El isopreno es el segundo hidrocarburo más abundante en la atmósfera después del metano. Se calcula que las emisiones de isopreno ascienden a 500 teragramos por año, siendo los árboles de hoja caduca la principal fuente de este butadieno. El isopreno juega un papel fundamental en la química de la troposfera. En concreto, la presencia de estos hidrocarburos favorece el aumento de los niveles de ozono troposférico y sus productos de oxidación constituyen precursores de aerosoles orgánicos, a partir de los cuales se produce la formación de nubes.

Un equipo internacional de investigadores del *California Institute of Technology* (EE UU), la Universidad de Otago (Nueva Zelanda), la Universidad de Copenhague (Dinamarca) y la Universidad Goethe (Alemania) ha dilucidado el mecanismo completo de oxidación de la molécula de isopreno a dihidroxiepóxido (Figura 6), fundamental para comprender los mecanismos subyacentes a la formación de nubes en la atmósfera (*Science* **2009**, *325*, 730–733).

A partir de resultados obtenidos mediante simulaciones en cámaras medioambientales, modelizaciones cinéticas y cálculos químicos cuánticos, los autores concluyen que el primer paso en la producción de aerosoles orgánicos consiste en la formación de los hidroxihidroperóxidos (**a**) y (**b**), a partir de la reacción del isopreno con $\cdot\text{OH}$, O_2 y $\text{HOO}\cdot$ (Figura 6). Las especies (**a**) y (**b**) reaccionan a su vez con $\cdot\text{OH}$, dando lugar a los dihidroxiepóxidos (**c**) y (**d**), recuperando al mismo tiempo los radicales $\cdot\text{OH}$. En la etapa final, estos dihidroxiepóxidos serían incorporados por núcleos de $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ dando

lugar a aerosoles secundarios de tipo orgánico. Los análisis por espectrometría de masas realizados sobre los aerosoles obtenidos en la cámara medioambiental revelan una composición muy similar a la hallada en aerosoles generados en atmósferas prístinas.

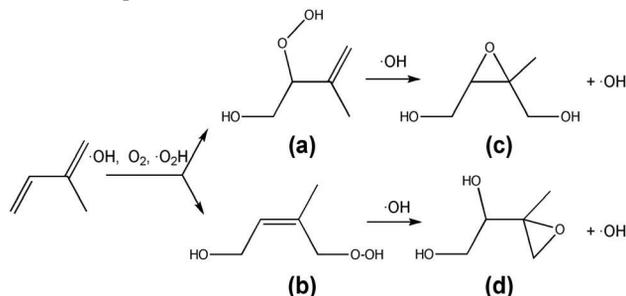


Figura 6. Elucidado el mecanismo de oxidación de la molécula de isopreno a dihidroxiepóxidos, crucial en el proceso de formación de nubes.

Nuevo catalizador para la oxidación de metano a metanol

La gran fortaleza del enlace C–H (435 kJmol⁻¹) en el metano unido a la facilidad con la que esta molécula se oxida a CO₂ han convertido el desarrollo de un catalizador eficiente para la conversión de metano a metanol en todo un desafío.

La mayoría de los catalizadores desarrollados hasta el momento se reducen irreversiblemente perdiendo su utilidad catalítica en el primer ciclo, carecen de selectividad generando productos de sobreoxidación, conduciendo así a rendimientos muy pobres de metanol o, presentan dificultades para su separación y reciclado.

Científicos de los institutos Max Planck para la investigación del carbón y coloides e interfaces en Alemania han desarrollado un nuevo catalizador sólido de gran eficiencia, y muy selectivo, que permite la oxidación de metano a metanol, mostrando una vida útil de hasta 300 ciclos catalíticos (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912).

Este nuevo catalizador se basa en la utilización de un esqueleto polimérico de triazina generado a partir del monómero de 2,6-dicianopiridina y modificado con platino (Figura 7).

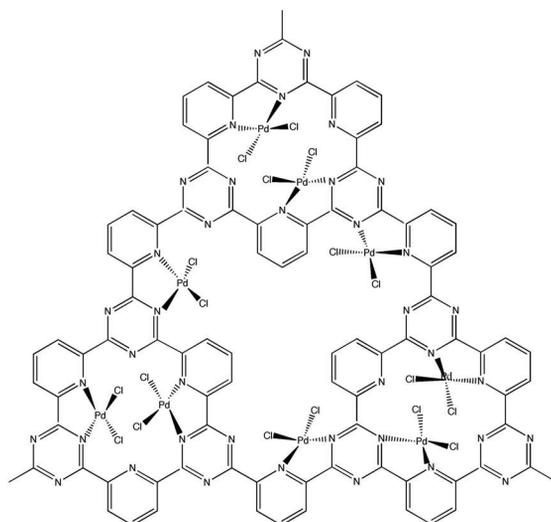


Figura 7. Científicos alemanes proponen un nuevo catalizador para la oxidación de metano a metanol basado en un esqueleto polimérico de triazina modificado con paladio.

Los autores observan que la precoordinaación del metal al esqueleto polimérico conduce a una mayor actividad por parte del catalizador en comparación a la registrada para la adición directa del complejo metálico a la mezcla de reacción, compuesta por metano y el material polimérico.

Compuestos de Pd(III): Un área emergente y prometedora

En el número anterior de la revista (*An. Quím.* **2009**, *105*, 250) se reseñó el artículo publicado por D. C. Powers y T. Ritter "Bimetallic Pd(III) complexes in palladium-catalyzed carbon-heteroatom bond formation" (*Nat. Chem.* **2009**, *1*, 302–309) dentro de esta misma sección. En la noticia se incluye la frase: "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". Como complemento a esa información, convendría resaltar que las especies de Pd(III) descritas en la literatura son escasas pero no inexistentes.

El primer compuesto de este tipo fué caracterizado por F. A. Cotton *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280) y, en el grupo del Prof. Lahuerta del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Valencia, recientemente se ha sintetizado con rendimiento alto una nueva familia de compuestos de Pd(III) (Figura 8) con estructura tipo "paddle-wheel" y fórmula general *cis*-Pd₂(C₆H₄PPh₂)₂(O₂CR)₂X₂ (X= Cl, Br; R= CH₃, CF₃, etc.) (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13674 y *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10648). Las cortas distancias Pd-Pd y el diamagnetismo que presentan los compuestos sugieren la presencia de un enlace simple Pd-Pd. Cálculos teóricos apoyan esta descripción.

Además, en el segundo de los trabajos mencionados en el párrafo anterior, se describe la primera aplicación de un compuesto dinuclear de Pd(III) como precursor en reacciones catalíticas de diboración/oxidación de estireno y vinilarenos. Junto a un compuesto relacionado de Pd(II), los complejos de Pd(III) han sido los primeros compuestos de paladio que han mostrado ser efectivos en la reacción "tandem single-pot diboración/Suzuki-Miyaura cross-coupling".

Estas publicaciones son anteriores al trabajo de D. C. Powers y T. Ritter, aunque lamentablemente, no fueron mencionadas por dichos autores, ni recogidas en la información que se dio en el número anterior de la revista.

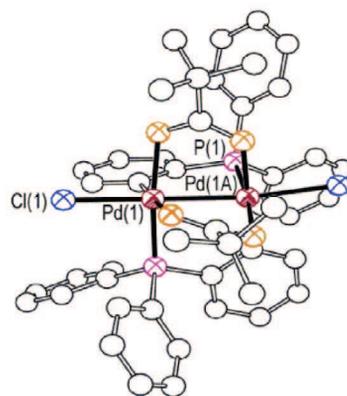
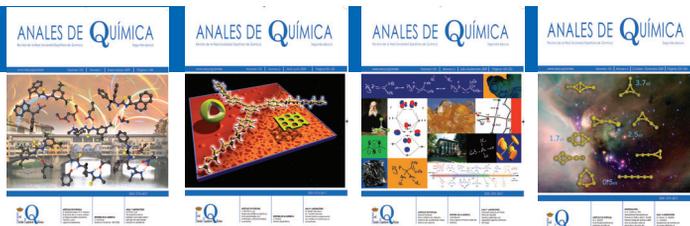


Figura 8. Estructura de *cis*-Pd₂(C₆H₄PPh₂)₂(O₂CCMe₃)₂Cl₂. No se muestran los átomos de hidrógeno.

Secciones

Contenido del Volumen 105
2ª Época de la Revista *Anales*

Aula y Laboratorio de Química

- **Abellán, Gonzalo**
Experiencias de Química en un museo didáctico e interactivo de Ciencias • 2009, 105(4), 300–304.
- **Carnicer, Jesús**
Véase Abellán, Gonzalo.
- **De Jesús, Ernesto**
Véase López-Mardomingo, Carmen
- **De Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio**
Química aplicada a la seguridad: agentes extintores de fuego • 2009, 105(3), 213–220.
- **Gordillo, Álvaro**
Véase López-Mardomingo, Carmen
- **Kelter, Paul B.**
A favor de la interacción con los alumnos en las clases universitarias • 2009, 105(4), 305–309.
- **Llorens Molina, Juan Antonio**
Véase Pinto Cañón, Gabriel.
- **López-Mardomingo, Carmen**
La arilación del ácido acrílico: una síntesis catalítica en agua adaptada para el laboratorio de prácticas • 2009, 105(2), 126–129.
- **Martín Sánchez, Manuela**
Estudio histórico-experimental de catálisis en enseñanza secundaria • 2009, 105(2), 120–125.
- **Martín Sánchez, María Teresa**
Véase Martín Sánchez, Manuela.
- **Martínez Pons, José Antonio**
La preparación de mermelada como recurso didáctico • 2009, 105(3), 221–226.
- **Nieves, Manuel**
Véase Abellán, Gonzalo.
- **Oliver-Hoyo, María T.**
Véase Pinto Cañón, Gabriel.
- **Pinto Cañón, Gabriel**
Fisicoquímica de las bebidas "autocalentables": ejemplo de aprendizaje basado en problemas • 2009, 105(1), 50–56.
- **Tudela, David**
Modelos moleculares con plastilina y palillos • 2009, 105(1), 57.

Historia de la Química

- **Álvarez, Santiago**
Música Alquimística • 2009, 105(2), 142–150.
- **Elguero, José**
Cómo ganar el Premio Nobel de Química (PNQ) • 2009, 105(3), 234–238.

- **Homburg, Ernest**
Química e Industria, 1500–2000 • 2009, 105(1), 58–66.
- **Illana Rubio, José C.**
Apuntes sobre la bioquímica en España • 2009, 105(4), 310–318.
- **Julve, Enrique**
Historia de la galvanotecnia y técnicas afines • 2009, 105(3), 227–233.
- **Martín, Ana Belén**
Véase Pérez-Pariente, Joaquín.
- **Pérez-Pariente, Joaquín**
La historia de la química a través de los libros conservados en bibliotecas españolas • 2009, 105(2), 130–141.
- **Simões, Ana**
Relaciones peligrosas o asociaciones inevitables: la química cuántica en la encrucijada de la química, la física y las matemáticas • 2009, 105(4), 319–327.

Investigación Química

- **Alcarazo, Manuel**
Iluros y bisiluros de carbono. Química de coordinación sobre átomos de carbono • 2009, 105(3), 173–179.
- **Alemán, José**
Nuevos horizontes en aminocatálisis asimétrica • 2009, 105(3), 189–197.
- **Aparicio, Fátima**
Véase Sánchez, Luis.
- **Aranberri, Ibon**
Estabilidad de las emulsiones de Pickering utilizadas en la elaboración de productos agroquímicos • 2009, 105(1), 13–17.
- **Cabrera, Silvia**
Véase Alemán, José.
- **Calisto, Bárbara M.**
Véase Fita, Ignacio.
- **Carmona, Ernesto**
El ferroceno y su importancia en el desarrollo de la Química Organo-metálica moderna • 2009, 105(2), 95–102.
- **Conejero, Salvador**
Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos • 2009, 105(1), 25–32.
- **Fernández, Gustavo**
Véase Sánchez, Luis.
- **Fita, Ignacio**
Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz y Ada E. Yonath. Premios Nobel de Química 2009: "por sus estudios sobre la estructura y función del Ribosoma" • 2009, 105(4), 286–289.



Secciones

Contenido del Volumen 105 2ª Época de la Revista *Anales*

- **García Ruiz, Carmen**
Nitrocelulosa en explosivos: propiedades y caracterización química • 2009, 105(4), 265–270.
- **García, Fátima**
Véase Sánchez, Luis.
- **Herrera, Raquel P.**
Véase Marqués-López, Eugenia.
- **Isasi Marín, Josefa**
Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables • 2009, 105(4), 279–285.
- **Jiménez, Adrián**
Véase Vázquez, M. Eugenio.
- **López López, María**
Véase García Ruiz, Carmen.
- **Marcos, Mercedes**
Polímeros Dendríticos • 2009, 105(2), 103–110.
- **Marqués-López, Eugenia**
El renacer de un nuevo campo: la Organocatálisis Asimétrica. Tioureas como organocatalizadores • 2009, 105(1), 5–12.
- **Mascareñas, José L.**
Véase Vázquez, M. Eugenio.
- **Mas-Torrent, Marta**
Transistores de efecto de campo basados en moléculas orgánicas (OFETs) • 2009, 105(1), 18–24.
- **Merino, Estibaliz**
Véase Ribagorda, María.
- **Monge, Miguel**
Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas • 2009, 105(1), 33–41.
- **Moreno, Carlos Alonso**
Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes • 2009, 105(3), 198–204.
- **Pérez Estébanez, Marta**
Véase Isasi Marín, Josefa.
- **Rasines Ladero, Rubén**
Véase García Ruiz, Carmen.
- **Ribagorda, María**
Fotoisomerización de azobencenos: movimientos moleculares a la carta • 2009, 105(4), 290–299.
- **Rodríguez Diéguez, Antonio**
Diseño estructural de compuestos de coordinación poliméricos mediante la formación de ligandos *in situ* por vía hidrotermal • 2009, 105(4), 271–278.
- **Rovira, Concepció**
Véase Mas-Torrent, Marta.
- **Sánchez, Luis**
Moléculas anfifílicas orgánicas. Auto-ensamblajes con morfología y dimensionalidad moduladas • 2009, 105(2), 89–94.
- **Sánchez, Mateo I.**
Véase Vázquez, M. Eugenio.
- **Senent, María Luisa**
El rol fundamental de los métodos *ab initio* en Astroquímica • 2009, 105(4), 257–264.
- **Serrano, José Luis**
Véase Marcos, Mercedes.
- **Torre Roldán, Mercedes**
Véase García Ruiz, Carmen.
- **Vázquez, M. Eugenio**
Sensores fluorescentes de secuencias específicas de ADN de doble cadena • 2009, 105(3), 180–188.

Química y Medio Ambiente

- **Almendros, Patricia**
Véase Álvarez, José Manuel.
- **Álvarez, José Manuel**
Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento • 2009, 105(3), 205–212.
- **Buil, Belén**
Véase Torres, Elena.
- **Escribano, Alicia**
Véase Torres, Elena.
- **García Calvo-Flores, Francisco**
Parámetros para el análisis de las reacciones en Química Sostenible • 2009, 105(1), 42–49.
- **González, Demetrio**
Véase Álvarez, José Manuel.
- **Martín, Pedro Luis**
Véase Torres, Elena.
- **Torres, Elena**
Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos • 2009, 105(2), 112–119.
- **Turrero, María Jesús**
Véase Torres, Elena.

PLANES DE PENSIONES SANTANDER

“

Yo con
mi futuro
no arriesgo
¿Y tú?”

Ahora más que nunca, ponga su plan de futuro en manos de Banco Santander, mejor Banco de España según Euromoney. Venga al Santander y conozca el nuevo Plan Garantizado Santander 2009 Ibex, o infórmese de la amplia gama de Planes diseñada para adaptarse a su perfil inversor.

Además, podrá conseguir regalos¹ y entradas para el GP de Montmeló².

Asegure su futuro con el Santander.

Queremos
ser tu banco



 **Santander**

EL VALOR DE LAS IDEAS

bancosantander.es

PLANES DE PENSIONES: Entidad Gestora Santander Pensiones, E.G.F.P., S.A. Y Entidad Depositaria Santander INVESTMENT, S.A.

(1) Podrá obtener alguno de estos regalos en función de las aportaciones o traspasos que realice a su Plan de Pensiones / Previsión (EPSV). Consulte las condiciones en su Oficina. Promoción válida para aportaciones realizadas a Planes de Pensiones / Previsión (EPSV) individuales desde el 01/01/2009 hasta el 31/12/2009 y para traspasos externos desde otra entidad a Planes de Pensiones / Previsión (EPSV) individuales asentados desde el 01/10/2009 hasta el 15/01/2010. No tendrán derecho a regalo las operaciones de traspaso externo que se beneficien de otra promoción específica. No serán válidas las aportaciones o traspasos externos a Planes de Empleo gestionadas por Santander Pensiones EGFP. En caso de agotarse existencias el regalo se sustituirá por otro de iguales o similares características y de valor no inferior al actual. (2) Consulte bases notariales del sorteo disponibles en oficinas Santander.

Think Chemistry Think Aldrich First



Global Market Leader in Chemical Synthesis
sigma-aldrich.com