



## APAREADOS Y DESAPAREADOS



Dirradicales: moléculas “rotas”, Juan Casado Cordón

La tabla periódica y la resonancia magnética nuclear, Fernando López Ortiz

La fascinante química que se esconde en una cerilla, Fernando Ignacio Prada Pérez de Azpeitia

## Entidades colaboradoras



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE  
MADRID

## Socios Corporativos



# Anales de Química

## Revista de la Real Sociedad Española de Química

### Editor General

Miguel Ángel Sierra  
*Universidad Complutense de Madrid*

### Comité Editorial

Fernando P. Cossío  
*Universidad del País Vasco Ikerbasque*

José Manuel Costa  
*Universidad de Oviedo*

Óscar Millet  
*CIC bioGUNE*

Gabriel Pinto  
*Universidad Politécnica de Madrid*

M.<sup>a</sup> Carmen Redondo  
*Colegio Estudio*

Elena Sáez  
*Universidad Complutense de Madrid*

María C. de la Torre  
*Instituto de Química Orgánica General, CSIC*

Gregori Ujaque  
*Universitat Autònoma de Barcelona*

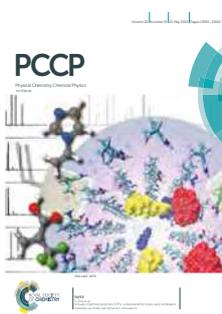
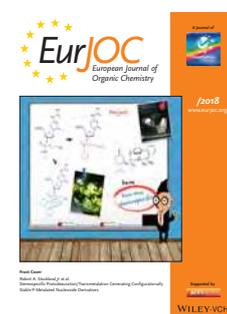
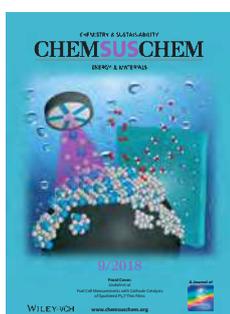
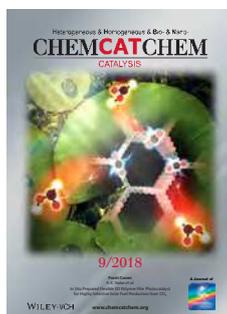
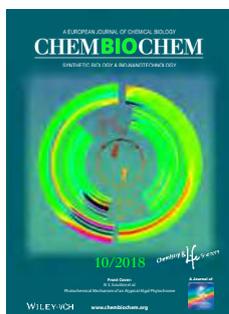
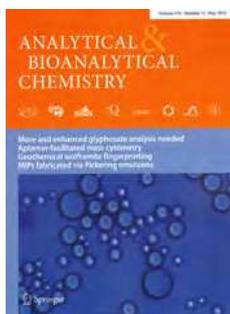
### Secretaría Editorial

Patricia Yáñez-Sedeño  
*Real Sociedad Española de Química*  
[www.rseq.org](http://www.rseq.org)

Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense Ciudad Universitaria.  
28040 Madrid  
Tel (+34) 913 944 356



## Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química



Sumario



© Agradecimiento al Decanato de la Facultad de Derecho de la Universidad de Málaga por la reproducción de la obra "El pensador Sesudo"

Composición y producción:

Moisés Fernández  
Edinnova Taller Editorial

<b>Editorial</b> .....	370
<i>Miguel Á. Sierra</i>	
<b>Investigación Química</b>	
Dirradicales: moléculas "rotas" .....	371
<i>Juan Casado Cordón</i>	
La tabla periódica y la resonancia magnética nuclear .....	381
<i>Fernando López Ortiz</i>	
2-oxa y 6-oxanortropanos: productos naturales, síntesis y actividades biológicas .....	389
<i>David Díez Martín, Alejandro M. Roncero, Alberto Esteban y M.<sup>a</sup> Ángeles Castro</i>	
La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos .....	399
<i>Marvin Chávez-Sifontes</i>	
<b>Enseñanza de la Química</b>	
La fascinante química que se esconde en una cerilla .....	408
<i>Fernando Ignacio Prada Pérez de Azpeitia</i>	
Todo es según el color del cristal con que se mira .....	414
<i>Juan José Serrano Pérez</i>	
Experimentos cuantitativos de química, con materiales de bajo coste, para alumnos de Bachillerato .....	421
<i>Antonio Tomás-Serrano y Jerónimo Hurtado-Pérez</i>	
Nuestra huerta. ¡Mucha química para comérsela! Una aproximación a la química de alimentos para estudiantes de ESO y Bachillerato .....	429
<i>Francisco Rojas Melgarejo</i>	
<b>Recordando a Científicos españoles</b>	
Aniversario del nacimiento de Miguel Catalán .....	435
<i>Gabriel Barceló</i>	
<b>Noticias</b> .....	439
<b>Reseñas de libros</b>	
<i>Atropisomerism and Axial Chirality</i> .....	451
<i>Contruyendo la tabla periódica</i> .....	452
<b>Radicales (muy) libres</b>	
Reciclaje .....	453
<i>Javier de Mendoza</i>	
<b>Normas de publicación</b> .....	455
<b>Índice de autores</b> .....	457

*Anales de Química* está disponible en versión impresa. Para más información, por favor contactar con [pyanezs@ucm.es](mailto:pyanezs@ucm.es)

Miguel Ángel Sierra

Bueno, pues han pasado otras elecciones y una vez más, independientemente de los resultados de las mismas, la política científica y educativa del país ha sido uno de los ejes pivotaes de la campaña electoral. Me ha resultado de lo más agradable escuchar a nuestros futuros representantes en el Congreso y en el Senado (éstos poco, será que tienen asumida su escasa relevancia), discutiendo sobre las mejores opciones para hacer que la educación a todos los niveles sea una prioridad en la futura legislatura. Se hablaba de pactos de estado para blindar durante los próximos 25 años nuestro sistema de enseñanza. Se proponían incrementos de hasta un 5% del PIB en la educación de nuestros jóvenes. Hubo incluso ocasiones, en el calor del debate, en las que algunos candidatos llegaron a proponer una reforma universitaria, ¡incluyendo una reforma de la gobernanza universitaria! Lo nunca oído.

Y que decir de las propuestas para la inversión en investigación. Iban a más según avanzaba la campaña. Yo creía que, después de las anteriores elecciones en la que no fue posible cuajar un gobierno (la generosidad de los partidos y su interés en el futuro de España era tan grande que no se pudo llegar a un acuerdo, todos querían poner más por el bien de los ciudadanos), esto era imposible. Me equivoqué. En un alarde sin precedentes, se propuso en los debates en televisión y se voceó en los diferentes mítines otro pacto de estado por la Ciencia. Un pacto para los próximos 30 años, con una firme intención de alcanzar el 4% del PIB de inversión real en ciencia en los próximos 4 años. La idea subyacente era recuperar el tejido científico del país con una clara propuesta de promoción de la calidad, y un apoyo al tejido científico de base que tan perjudicado había salido de la crisis. Hubo incluso un exaltado que llevo a proponer que, dentro de 15 años, nuestro país no solo debería tener si no que tendría un nivel de inversión en investigación similar al de Alemania.

Claro está que, de nuestros futuros representantes, siendo como son lo más granado que nuestra sociedad es capaz de ofrecer, tanto en inteligencia como en altruismo, no se podía esperar menos. Mentes tan preclaras no solo son capaces de ver el horizonte cercano en el que nos movemos los simples mortales, sino un futuro que no podrá ser si no se dedican los suficientes fondos a educación y a investigación. Ellos ven con una claridad cristalina que hay que reformar los sistemas educativos e investigadores del país, reformas que son tan necesarias como el comer. Por supuesto, saben que para salir del tercermundismo de este país de servicios (esto solo lo decimos los más negativos, los comunicados oficiales, independientemente del signo político, hablan de un futuro brillante para la cuarta economía de la UE) y transformarnos en una auténtica potencia científica y tecnológica, solo hay un camino: inversiones y reformas, no necesariamente por ese orden.

Y, oye, daba gusto escuchar en televisión y en la radio cómo, por muy distintas que fuesen las ideas de los todólogos en las tertulias, no solo apoyaban, sino que hacían una



fina disección de las implicaciones sociales y económicas que tendrían estos cambios radicales en la educación y la investigación. En un programa izquierdoso escuché incluso a un Rector hablar de un nuevo sistema de gobernanza de la universidad, que se estaba discutiendo en la CRUE a petición de distintos sectores sociales (me han recomendado no llamar a este excelso organismo “el Sanedrín”, así que no lo volveré a hacer). Mi sorpresa es que, al cambiar a una emisora derechosa, otro Rector decía que se iba a terminar la endogamia en la universidad española. La CRUE iba a hacer de ello su bandera, toda vez que el nuevo gobierno y la nueva oposición iban a establecer pactos claros de los que saldría una nueva educación en España. El apoyo de las fuerzas sindicales estaba garantizado por una comunión de objetivos, ya que no ideológica.

Por último, me estaba tomando una birra en el bar al que suelo ir y, sorpresa, una señora discutía con su marido sobre el tema. Le decía: “pues mira Paco yo con esto de la educación y la inversión en ciencia estoy completamente de acuerdo. Es más, el futuro de nuestros hijos depende de esto”. El marido le contestaba; “ya te lo decía yo y no me hacías caso. Esto es lo que hace falta y no lo que le dan a \*\*\*\*\* por dar patadas a un balón. Los colegios, las universidades y la investigación son el futuro de este país”.

En ese momento va el maldito despertador y se pone a pegar ese chirrido que tengo metido en el cerebro. ¡Qué desilusión! Es duro despertar.

Nada, voy a ver si dejo de ver películas de ciencia ficción sobre mundos distópicos, que luego me pasan estas cosas. También tengo que comprarme un despertador nuevo. Los hay que proyectan la hora en el techo y te despiertan con trinos de pájaros y sonidos de bosque. ¡Esto es innovación! El que tengo ahora, que es preconstitucional, va a terminar por causarme un ataque al corazón, además de devolverme cruelmente a la realidad de cada día.

Gracias por leer.

MIGUEL Á. SIERRA  
Editor General de *Anales de Química*

# Dirradicales: Moléculas “rotas”

Juan Casado

**Resumen:** Este artículo describe la naturaleza y propiedades electrónicas de dirradicales tipo kékulé con dos perspectivas principales: i) la formación del dirradical como producto de la ruptura secuencial de un enlace químico; y ii) la relación entre el carácter dirradical y el gap singlete-triplete (la magnitud observable o medible) a través de dos parámetros cuánticos,  $U$  (relacionado con la repulsión electrónica) y  $tab$  (relacionado con la estabilización por deslocalización electrónica). La relevancia de estos dirradicales se describe en el contexto de dirradicales análogos como los no-kékulé y los generados en estructuras antiaromáticas. Se describen 7 familias de oligómeros cuyo punto estructural común es la presencia de núcleos quinoides claves para la formación de las estructuras dirradialarias por ganancia de aromaticidad. El artículo concluye con la explicación del reciente interés de estas “moléculas rotas” en el campo de la electrónica orgánica.

**Palabras clave:** Dirradicales, índice dirradical, gap singlete-triplete, estructuras quinoides, electrónica orgánica.

**Abstract:** This article describes the nature and electronic properties of kékulé dirradicals from two main perspectives: i) the dirradical as the result of the sequential rupture of a chemical bond; and ii) the connection between the dirradical character and the singlet-triplet (observable magnitude) gap by means of two mechano-quantum parameters,  $U$  (related with the electronic repulsion) and  $tab$  (due to the electronic delocalization). The relevance of these dirradicals is addressed in the context of other dirradicals, such as non-kékulé and antiaromatic dirradicals. 7 families of oligomers are presented all of them sharing quinoidal core which promotes the formation of the dirradical by recovery of aromaticity. The paper closes with the explanation of the recent interest of these broken molecules in the field of organic electronics.

**Keywords:** Kekulé dirradicals, dirradical index, singlet-triplet gap, quinoidal oligomers, organic electronics.

## INTRODUCCIÓN

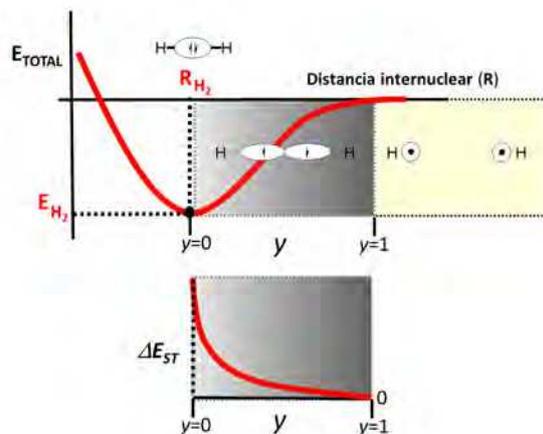
El enlace químico<sup>[1]</sup> es el objeto central de la Química y es exclusivo de nuestra disciplina científica. Uno de los enlaces químicos más “simples” es el que se establece entre dos átomos de hidrógenos. El enlace químico en el hidrógeno molecular,  $H_2$ ,<sup>[2]</sup> se forma cuando existe una región entre los núcleos de contorno de potencial constante en la cual las componentes de energía potencial y cinética se minimizan por contracción atómica la primera, y por deslocalización de los electrones en la región internuclear, la segunda (i.e., teorema del virial). En relación a esta descripción del enlace químico, uno de los tópicos “joya” de la Química Cuántica es acerca de



J. Casado

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Málaga-Andalucía Tech,  
Campus de Teatinos s/n 29071 Málaga, España  
C-e: [casado@uma.es](mailto:casado@uma.es)

Recibido: 27/08/2019. Aceptado: 25/11/2019.



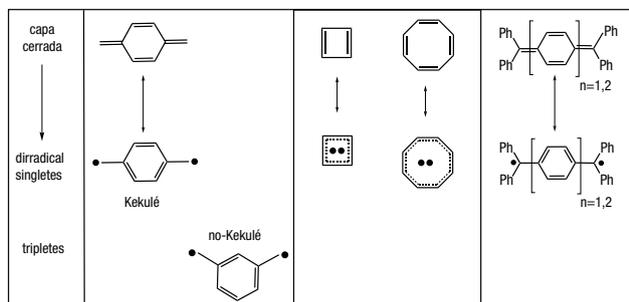
**Figura 1.** Curva de energía total de formación de la molécula de hidrógeno en función de la distancia inter-nuclear y correlación con el índice dirradical,  $y$ , y la diferencia de energía singlete triplete,  $\Delta E_{ST}$ , definida como  $\Delta E_{ST} = |E_s - E_t|$

la naturaleza del enlace químico en la molécula ión de  $H_2$ ,  $H_2^+$ , y sobre la dicotomía entre las contribuciones de energía cinética y potencial a la estabilidad del ion molecular.<sup>[3]</sup> Si desde la situación estable del  $H_2$  distanciamos los dos átomos de hidrógeno, existe una región de separación desde el mínimo ( $R_{H_2}$  en la Figura 1) hasta la disociación completa, en la que el enlace se debilita progresivamente. En esta región (zona gris, Figura 1) el

sistema diatómico define un *dirradical* e incrementa su carácter dirradicalario según se elonga el enlace sigma.

De acuerdo con la IUPAC,<sup>[4]</sup> la definición de *dirradical* es: “molecular species having two unpaired electrons, in which at least two different electronic states with different multiplicities, electron-paired (*singlet state*) or electron-unpaired (*triplet state*), can be identified” (o “especie molecular con dos electrones desapareados cuya interacción da lugar a estados electrónicos de distinta multiplicidad”). El oxígeno molecular, o dirradicales centrados en átomos como los nitrenos y carbenos (inestables debido a la desestabilización cinética del confinamiento) son de incuestionable importancia en Química. Otros dirradicales de gran relevancia son los ligados a moléculas anti-aromáticas (Esquema 1). En este sentido, la naturaleza del enlace  $\pi$  ha representado un crisol de teorías y experimentos de todo tipo en Química. La primera aproximación relevante al enlace  $\pi$ , y a las moléculas con múltiples enlaces  $\pi$ , la hace la Química Cuántica y la teoría de Hückel que desemboca en la comprensión de la estructura del benceno y el concepto de aromaticidad. Antes y después del benceno, en la serie de anulenos cíclicos, se sitúan el ciclo-butadieno y el ciclo-octa-tetraeno, típicos ejemplos de moléculas anti-aromáticas, en cuyas estructuras planas de mayor simetría, una forma estable de acomodar los electrones *pz* es como dirradical<sup>[5]</sup> (Esquema 1). Todos estos dirradicales son inestables y su comprensión representa un apasionante capítulo de la Teoría de Enlace en Química, y su detección un magnífico desafío experimental.

La IUPAC también reserva el término dirradicaloide<sup>[4]</sup> (“diradicaloid” o “diradical-like”) a lo que aquí denominamos simplemente dirradical dado que su definición es: “a species in which the two radical centers interact significantly” o “especie química con dos radicales entre los cuales existe una interacción relevante”. Ambos términos, dirradical y dirradicaloide, pueden usarse indistintamente en este artículo. Así, dirradicales que sean suficientemente “estables” y que se presten a análisis experimental van a ser intrínsecamente diferentes a los anteriores, es decir, necesitaremos disponer de dirradicales deslocalizados: en concreto, los tipos Kekulé (Esquema 1).<sup>[6]</sup> Lógicamente, éstos fueron los primeramente descritos en la literatura. En este artículo nos centraremos en los dirradicales kekulenianos



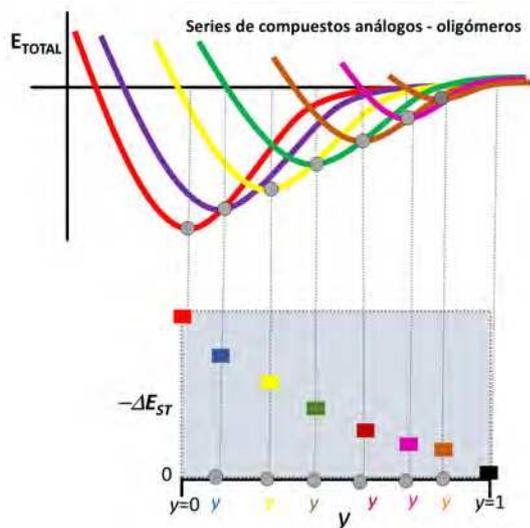
**Esquema 1.** Dirradicales típicos de hidrocarburos aromáticos tipo Kekulé o deslocalizados tales como el hidrocaburo de Thiele ( $n = 1$ ) o el de Tschitschibabin ( $n = 2$ ), junto a un hidrocarburo no-Kekulé o localizado. También se muestran dirradicales de compuestos anti-aromáticos (ciclo-butadieno y ciclo-octatetraeno)

dada la relación directa con la naturaleza del enlace químico. En el Esquema 1 se muestran algunos de estos, tales como los dirradicales de la molécula de Tschitschibabin<sup>[7]</sup> y de Thiele<sup>[8]</sup> que constituyen momentos de la síntesis química de indudable brillantez. El estudio de dirradicales no-Kékulé también representa un bonito capítulo del descubrimiento del ferromagnetismo en moléculas orgánicas, pero dado que su estado fundamental electrónico es de alto espín (triplete) no representan moléculas con relación directa a la formación o ruptura de enlaces  $\pi$ .

En estos casos paradigmáticos de dirradicales tipo Kékulé es evidente que la fuerza promotora del dirradical es la ganancia de aromaticidad en los bencenos centrales. Consideraciones energéticas aparte, la estructura capa cerrada de la molécula de Thiele tiene 4 dobles enlaces relevantes, mientras que en la forma dirradical, solamente 3. Por ello, este tipo de moléculas representa ejemplos que abren la puerta a indagar en la naturaleza del enlace químico (formación y ruptura de enlaces  $\pi$ ). He aquí la inspiración del título del presente artículo en el que los enlaces se rompen para dar lugar a “otras” moléculas con nuevas propiedades. Estas moléculas rompen o “descorchan” sus enlaces para mostrarnos sus mejores “aromas” moleculares, aromas a dirradical. A continuación, describiremos la estructura física de estos dirradicales y veremos las claves de su utilidad que, además de la perspectiva conceptual ya descrita, es fascinante en el área de electrónica orgánica y en el diseño de nuevos materiales funcionales.

## ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE UN DIRRADICAL: ÍNDICE DIRRADICAL

La Figura 1 muestra como la región dirradicalaria de disociación de  $H_2$  es amplia y engloba desde la distancia de enlace ( $RH_2$ ), donde el carácter dirradical es nulo, hasta la región de total disociación donde el carácter dirradical es máximo. En este caso el carácter dirradical, que cuantificaremos con el índice dirradical<sup>[9]</sup> y designaremos por “ $y$ ”, variará continuamente desde  $y = 0$  para la situación de capa cerrada a  $y = 1$  que es cuando los átomos de hidrógenos son independientes. Esta definición y discusión es extrapolable a las moléculas de Thiele y de Tschitschibabin, con uno y dos bencenos entre los centros dirradicalarios, respectivamente: la intuición química nos dice que dichos dirradicales son *distintos*,  $y_{thiele} \neq y_{tschitschibabin}$  (distinta distancia de separación entre electrones desapareados y diferente geometría del puente que los separa), pero *comparables* pues pertenecen a moléculas constitucionalmente análogas. Por ello, cuando se estudian series de moléculas ideadas como las de Thiele y Tschichibabin (en general nos referiremos a oligómeros quinoideos como en el Esquema 1), el análisis de la variación de  $y$  en dichas series de moléculas análogas nos abre la puerta a discutir la progresiva y secuencial ruptura de enlaces  $\pi$ . Mientras que el índice dirradical es un objeto teórico, el observable experimental más relacionado es la diferencia de energía entre el singlete fundamental y el primer estado excitado triplete, o  $\Delta E_{ST}$

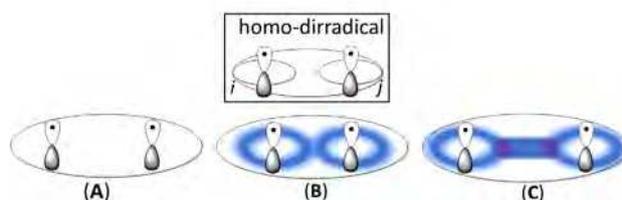


**Figura 2.** Curvas de energía total para oligómeros quinoides de tamaño creciente. Cada molécula se caracteriza por el mínimo en dicha curva, al que le corresponde un valor de  $\Delta E_{ST}$  y de  $y$

(muchos autores en castellano también se refieren al estado singlete como singlete). La Figura 2 muestra la evolución de  $\Delta E_{ST}$  para distintas moléculas de una serie de oligómeros quinoides análogos, cada una con un diferente  $y$  y donde la evolución de  $\Delta E_{ST}/y$  va a dar cuenta de la evolución del enlace  $\pi$  que se fractura.<sup>[10]</sup>

El índice dirradical también da cuenta del efecto de correlación electrónica (entre los electrones desapareados), concepto muy usado en Física, y que es mayor cuanto mayor es  $y$ . En detrimento de su utilidad está el hecho de que es un parámetro totalmente teórico (su definición debida a Yamaguchi<sup>[10]</sup>) y su traducción en parámetros experimentales no es trivial. En este artículo dicho índice lo relacionamos con otro parámetro que sí es observable y medible como es el gap singlete-triplete ( $\Delta E_{ST}$ , ver Figura 1):  $\Delta E_{ST}$  varía desde cero cuando  $y = 1$  (los electrones actúan independientemente y no existe diferencia de energía entre estados de alto y bajo espín) a un valor finito que dependerá de cada molécula. En el caso del  $H_2$  de la Figura 1,  $\Delta E_{ST}$  será cercano a su energía de disociación (el estado triplete del  $H_2$  es disociativo) mientras que en el caso de dirradicales como los de los de Thiele y Tschitschibabin,  $\Delta E_{ST}$  estará asociado a la energía de ruptura de un enlace  $\pi$ .

Es interesante notar que mientras que la disociación progresiva del enlace  $\sigma$  en la molécula de  $H_2$  es un experimento teórico, en el caso de las moléculas Thiele y Tschitschibabin, el experimento de separar paso a paso los electrones de un enlace  $\pi$  es "real" pues disponemos de una fuerza motriz progresivamente creciente (número de unidades crecientes de bencenos quinoides y su ganancia de aromaticidad) que provoca la secuencial ruptura del enlace (mayor número de unidades quinoides implica una separación mayor de los electrones y mayor  $y$ ). El diseño de series oligoméricas con unidades repetitivas de anillos quinoides nos va a dar la oportunidad de fotografiar la excisión secuencial del enlace  $\pi$  y sus implicaciones estructurales y electrónicas. Existen



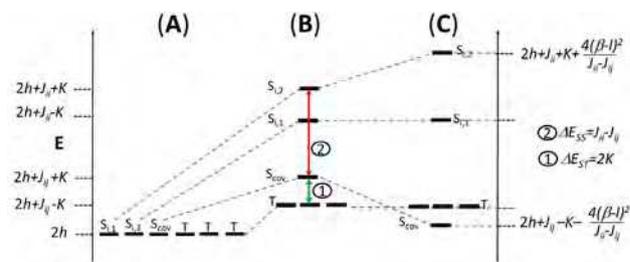
**Figura 3.** Homo-dirradical con los electrones desapareados,  $i$  y  $j$ , contenidos cada uno en un orbital  $p_z$ . Visualización gráfica de los casos: (A) sin repulsión electrónica entre los electrones desapareados, (B) con repulsión electrónica y (C) con repulsión y correlación electrónica entre ambos a través del puente de conexión

numerosas series oligoméricas quinoides con carácter dirradical variable. En este artículo se van a mostrar algunas de las series de moléculas estudiadas por el autor en los últimos años. Previo a esto, se introducirá su estructura física y, después, se discutirán algunas de sus aplicaciones.

## ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE UN DIRRADICAL: ENERGÉTICA

Un homo-dirradical, formado por dos átomos iguales con dos electrones desapareados, es el caso más simple para describir la estructura electrónica de un dirradical (ver Figura 3). Por ello, tomamos como referencia la configuración electrónica con los dos electrones desapareados.

El modo de combinar dos electrones en dos orbitales considerando su espín nos da lugar a 6 posibles funciones de onda. De estas, 4 se obtienen directamente, mientras que las otras dos requieren combinaciones lineales simétrica y antisimétrica. El resultado es la aparición de 6 estados que dan lugar a 4 términos electrónicos, 3 singletes y 1 triplete (formado por 3 estados). En estos estados, existen varias contribuciones a la energía total. En primer lugar, la interacción núcleos-electrón desapareado (en ausencia del otro electrón desapareado y que contiene las contribuciones de energía potencial y cinética), y se representa por  $h$  (energía del sistema mono-electrónico, Figura 4). Si obviamos la repulsión electrónica entre los dos electrones en cuestión (hamiltoniano de orden cero,  $H = H^0$ ) entonces los 6 estados son degenerados, de energía  $2h$  (Figura 4A).



**Figura 4.** (A) 6 estados (3 singletes y 3 tripletes) de un dirradical sin repulsión electrónica entre los electrones desapareados; (B) con repulsión electrónica donde  $J$  es la repulsión electrónica total ( $J_i$  entre los electrones en distintos orbitales, y  $J_j$  entre los dos electrones en el mismo orbital,  $J_j < J_i$ ) y  $K$  la repulsión electrónica en la zona de solapamiento. (C) con repulsión electrónica y correlación electrónica debida al acoplamiento con o a través de un puente. Los términos  $\beta$  y  $l$  son las repulsiones entre las zonas coloreadas que es la situación típica de dirradicales tipo Kekulé

Si consideramos la repulsión electrónica (hamiltoniano de primer orden,  $H = H^0 + 1/r_{ij}$ ) sólo entre los electrones desapareados, las integrales de Coulomb  $J$  y de intercambio  $K$  son no nulas y asumiendo que  $J_{ij} = J_{ji} < J_{ii} = J_{jj}$  entonces se rompe la degeneración ( $J_{ij}$  da cuenta de la repulsión coulombica entre los electrones desapareados en diferentes orbitales mientras que las  $J_{ii}$  y  $J_{jj}$  resulta de la ocupación del mismo orbital). En este escenario,  $K$  da cuenta de la fracción de la repulsión electrónica entre dichos electrones como resultado de que deben ser indistinguibles frente al intercambio, o de otro modo, al considerar sus espines. Debido a ello, ésta disminuye entre electrones del mismo espín (triplete, hueco de Fermi), y aumenta equivalentemente en el singlete. De este modo surge el diagrama de cuatro términos (habitualmente conocido como de cuatro estados, al que así nos referiremos en lo que sigue), compuesto de 1 triplete y 3 singletes todos de diferente energía (Figura 1B).<sup>[11]</sup> Ésta es la disposición energética habitual en dirradicales moleculares tipo no-kekulé, y obedecen a la regla de Hund de máxima multiplicidad. Se deduce que  $\Delta E_{ST}$  equivale a  $\Delta E_{ST} = 2K$ . Como se indicó en la Introducción, los dirradicales tipo no-kekulé se caracterizan por no tener interacción más allá de la coulombica por lo que la consideración de la repulsión electrónica siempre favorecerá la configuración de máxima multiplicidad (el triplete en el caso de dirradicales).

La situación es diferente en el caso de los dirradicales tipo kekulé. Para describirlos tomamos una segunda corrección del hamiltoniano que dé cuenta de la existencia de correlación electrónica (interacción de configuraciones). Esta situación es típica en dirradicales conectados adecuadamente por un puente molecular (Figura 4C). En este caso, la repulsión electrónica entre los electrones desapareados en el singlete disminuye gracias a la existencia de zonas de solapamiento (Figura 3C, zonas sombreadas) en las que la correlación electrónica reduce la repulsión. Comoquiera que el singlete es el único estado viable para dicha interacción de configuraciones (consideraciones de simetría molecular), éste se estabiliza respecto al triplete (no se afecta), produciéndose la inversión del orden de estados respecto al caso de la Figura 4B; así, el estado fundamental, ahora, es de naturaleza singlete (esto supone un caso especial de violación de la regla de Hund de máxima multiplicidad). Esta situación es análoga a la existencia de un enlace químico indirecto entre los electrones desapareados del dirradical a través del puente molecular que los conecta. Por ello, se le denomina estado singlete dirradical covalente ( $S_{cov}$  en Figura 4). Cuando este enlace "indirecto" se fortalece, el triplete se desestabiliza en paralelo  $y$ , en el caso último con solapamiento directo entre los orbitales, la configuración del estado fundamental es singlete capa cerrada (los dos electrones ahora ya se aparean para ocupar la misma región de espacio). Mientras que



Figura 5. Correlación electrónica y doble polarización de espín, DSP

el singlete covalente describe el estado fundamental, uno de los otros estados excitados singletes denominados iónicos ( $S_{ion,1}$  y  $S_{ion,2}$ ), también se reorganiza energéticamente como resultado de la correlación electrónica, dando lugar a una particular distribución energética de estados excitados singletes característica de dirradicales tipo Kekulé en la Figura 4C. Un modo cualitativo de ver la inversión del estado fundamental de triplete a singlete es a través del mecanismo de polarización de espín (doble polarización de espín)<sup>[12]</sup> que representa la interacción de configuraciones en el estado singlete con el puente molecular entre los radicales: así vemos gráficamente (Figura 5) que el singlete se estabiliza doblemente por deslocalización respecto al triplete.

El final de esta sección se dedica a describir cuantitativamente la relación entre  $\Delta E_{ST}$  e  $y$  en la Figura 6 en el contexto del modelo de dos sitios (two-sites model).<sup>[13]</sup> En estas expresiones aparecen tres parámetros cuánticos relevantes que son  $K_{ab}$  o integral de intercambio directo que en la representación de la Figura 6 consideramos pequeña,  $K_{ab} \approx 0$  (los radicales están físicamente alejados por el puente conector como es el caso de todos nuestros dirradicales),  $U$  (integral efectiva de coulomb que agrupa varias formas de las integrales de coulomb, y  $t_{ab}$  (integral de transferencia). Estos parámetros representan cantidades mecano-cuánticas, pero lo relevante es que son únicas para cada molécula y dependen sólo de su estructura química. La representación  $\Delta E_{ST}$ - $y$  se realiza en la Figura 6 para tres moléculas dirradicalarias diferentes asumiendo que  $K_{ab} \approx 0$ , donde observamos que difieren en  $\Delta E_{ST}(y=0)$  y coinciden en  $\Delta E_{ST}(y=1)=0$ . De esta representación se deduce que pueden existir moléculas con el mismo  $y$  pero diferente  $\Delta E_{ST}$ , y viceversa; y también que a medida que  $y$  crece,  $\Delta E_{ST}$  disminuye, lo que va a permitir el diseño molecular de propiedades en función de  $y$ .

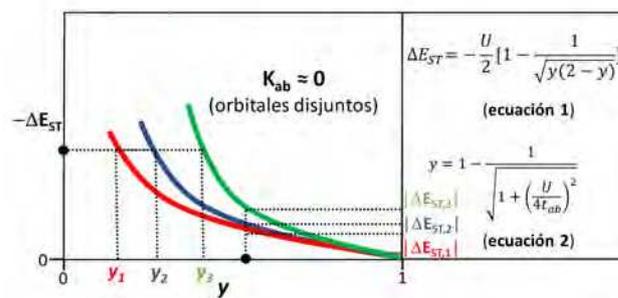


Figura 6. Relación cuantitativa entre  $\Delta E_{ST}$  e  $y$  y su representación gráfica en el modelo de dos sitios (two-sites model)

A continuación, vamos a presentar una serie de familias de oligómeros donde se transita desde oligómeros con estructura capa cerrada ( $\Delta E_{ST}(y=0) \gg 0$ ) a otros de cadena más larga donde  $y$  crece y toma valores intermedios,  $1 > y > 0$  mientras que  $\Delta E_{ST}$  se modula. De este modo, a lo largo de cada serie oligomérica se produce la ruptura fraccionada y

secuencial de un enlace  $\pi$  lo que nos revela su naturaleza y propiedades.

### SERIES DE DIRRADICALES KEKULÉ Y LA APROXIMACIÓN OLIGOMÉRICA

Varios motivos hacen que el estudio “preferido” de este tipo de dirradicales kekulé sea a través del análisis de series homólogas. Esta metodología recuerda a la denominada “aproximación oligomérica”<sup>[14]</sup> cuyo origen se sitúa en los primeros pasos de la investigación en polímeros conductores, y consiste en el estudio de las propiedades electrónicas de estos últimos por extrapolación a infinito de las propiedades de sus oligómeros de tamaño creciente. Por ejemplo, en el caso del politiofeno a través de los oligotiofenos (**A<sub>n</sub>**, Esquema 2). En estudios de dirradicales, el objetivo no es el sistema polimérico, si no la transición de capa cerrada a dirradicalaria mediante la repetición creciente de la unidad monomérica: por ejemplo, en el caso de los oligotiofenos tetraciano sustituidos (**Q<sub>n</sub>**, Esquema 2) u oligotiofenos quinoides.<sup>[15,16]</sup> En analogía con la anterior, la podemos denominar como “estrategia oligomérica”. En ésta, para la serie **Q<sub>n</sub>**, **Q2** presenta claramente una estructura tipo quinoido y capa cerrada ( $y = 0$ ) mientras que **Q6** tiene un marcado carácter dirradical y su estructura del estado fundamental es capa abierta.<sup>[17]</sup> Lógicamente entre **Q2** y **Q6** se ha producido la ruptura de un doble enlace y la formación progresiva del dirradical.

En el caso de la serie **Q<sub>n</sub>**,  $\Delta E_{ST}$  disminuye como se observa en la Figura 7 con el incremento del número de tiofenos quinoides. En todos los casos, el estado fundamental es singlete dada la interacción por doble polarización de espín a través del puente de tiofenos (eficientes transmisio-

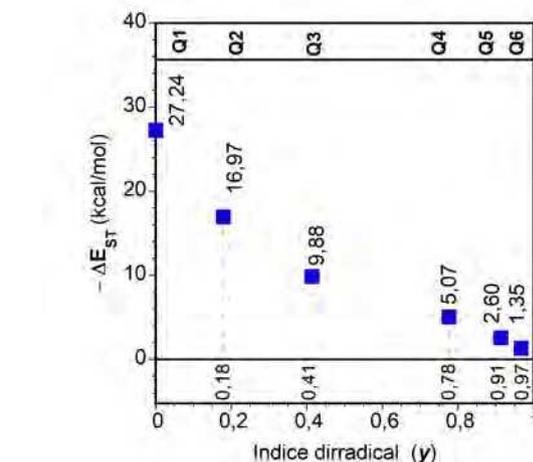
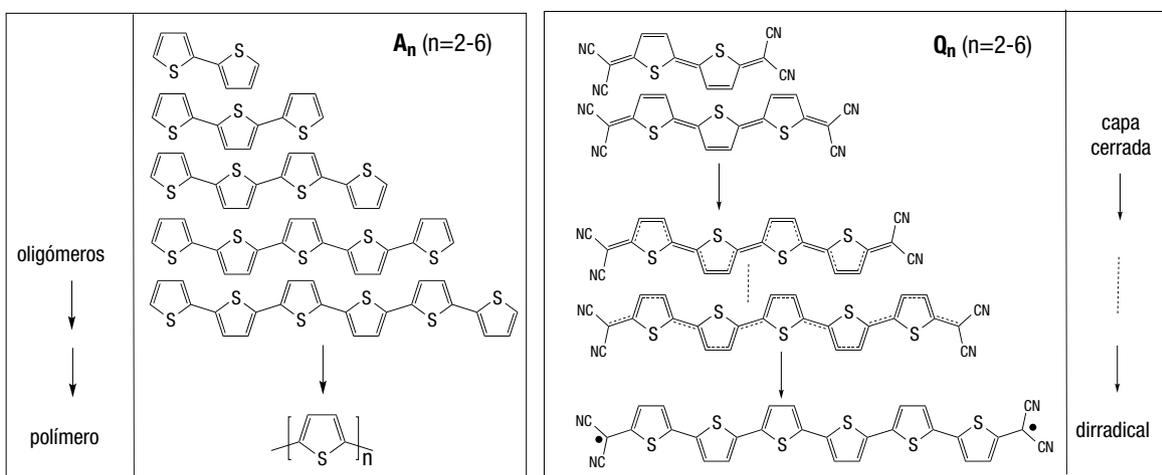


Figura 7. Representación y valores de  $\Delta E_{ST}$  (DFT/UB3LYP/6-31G\*\*)<sup>[16]</sup> e (DFT/LC-UBLYP/6-31G\*\*)<sup>[17]</sup> para los compuestos de la serie **Q<sub>n</sub>** ( $n = 1-6$ )

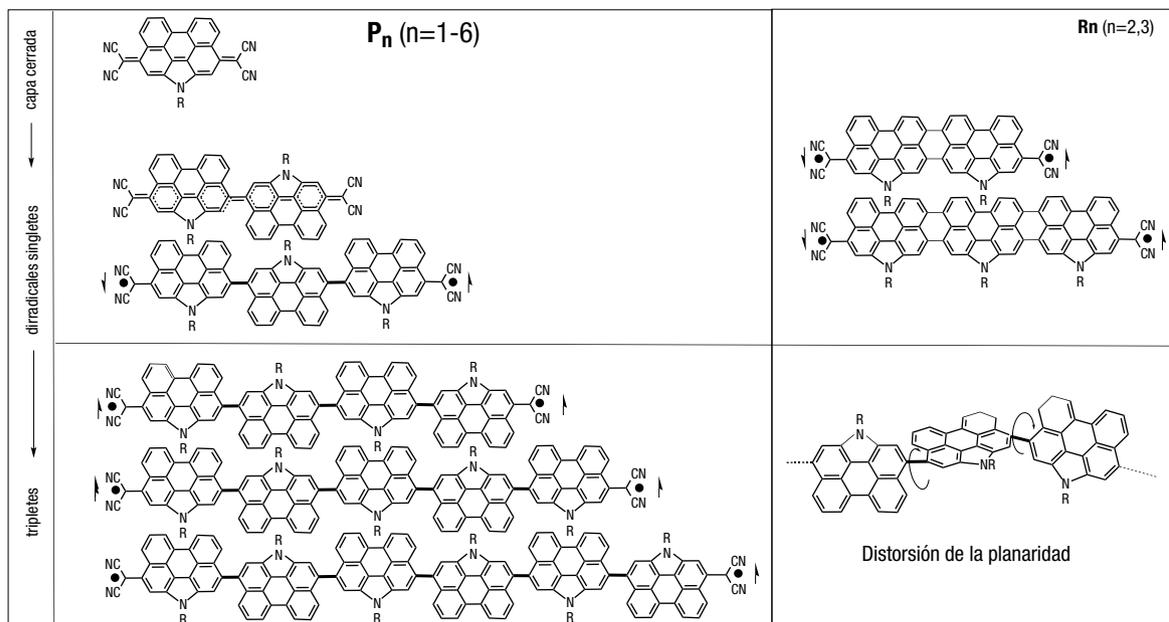
res de conjugación inter-anular). La situación del triplete, entorno a 2 kcal/mol en **Q5** y **Q6**, sobre el estado fundamental singlete, permite su acceso térmico resultando en una transición térmica de bajo espín a alto espín.

Otro ejemplo del uso de series oligoméricas para entender la naturaleza de la formación de dirradicales lo constituye la serie de oligoperilenos tetraciano sustituidos, **P<sub>n</sub>** (Esquema 3).

En el caso de **P<sub>n</sub>** y **R<sub>n</sub>**, la unidades quinoides son benzenoides por lo que la fuerza motriz para la formación del dirradical es mayor que en el caso de los derivados de tiofeno.<sup>[18,19]</sup> Esto justifica que la modulación de y sea muy baja: por ello, la unidad más pequeña, **P1**, es capa cerrada (dos benzenos quinoides) mientras que **P2** y **P3** son dirradicales con y cercano a 1 (Figura 8). La adición de pares de benzenos quinoides en **P2** y **P3** aumenta muy



Esquema 2. Izquierda: oligotiofenos aromáticos (**A<sub>n</sub>**,  $n$ : número de tiofenos) desde un dímero a un hexámero y el polímero ( $n \rightarrow \infty$ , aproximación oligomérica). Derecha: Evolución de la estructura en oligotiofenos quinoides (**Q<sub>n</sub>**) desde capa cerrada a capa abierta ( $n = 2 \rightarrow n = 6$ ), estrategia oligomérica)



Esquema 3. Izquierda: oligoperileno ( $P_n$ ,  $n=1-6$ , número de perileno) desde un monómero a un hexámero. Derecha: oligorrieno ( $R_n$ ,  $n=2,3$  número de rilenos). Nota: la unidad perileno tal y como se define no contiene el nitrógeno puente que sí muestran estos oligómeros

considerablemente la fuerza motriz, o ganancia por recuperación de aromaticidad, generando dirradicales de alto  $y$ . Como se ha mencionado, la menor aromaticidad del tiofeno provoca una variación menos abrupta de la fuerza motriz y con ellos conseguimos una modulación casi completa de  $y$  y del  $\Delta E_{ST}$ .

La serie de  $P_n$ , además, nos permite examinar no sólo los casos extremos de  $y$  en dirradicales singlete, sino también la transformación del estado fundamental electrónico en triplete, como es el caso de  $P_4$ ,  $P_5$  y  $P_6$ . Esta transición

se produce por la aparición de importantes distorsiones conformacionales entre las unidades de perileno ya aromatizadas (ver Esquema 3) a partir de  $P_3$  que provoca un bloqueo de la conjugación entre los dicianometileno externos a través de los anillos de perileno causando la desactivación de la doble polarización de espín (se reduce la efectividad de la correlación electrónica) y con ello la conversión del estado fundamental en triplete (restaurando la validez de la regla de Hund de máxima multiplicidad). Para profundizar en este aspecto conformacional de los dirradicales hemos estudiado dos derivados de rilenos (de perileno fusionados,  $R_2$  y  $R_3$  en el Esquema 3). En estos casos, comparables a  $P_2$  y  $P_3$ ,  $R_2$  es capa cerrada y no es hasta en  $R_3$  donde se expresa un carácter dirradical relativamente pequeño (en contraste con  $P_3$  que es un dirradical bien desarrollado) tal y como se observa en la Figura 8. La planaridad forzada de oligorrieno facilita la  $\pi$ -conjugación, la doble polarización de espín a través del puente molecular y la eficacia de la correlación electrónica lo que aumenta  $\Delta E_{ST}$  de oligoperileno a oligorrieno de mismo  $n$ .

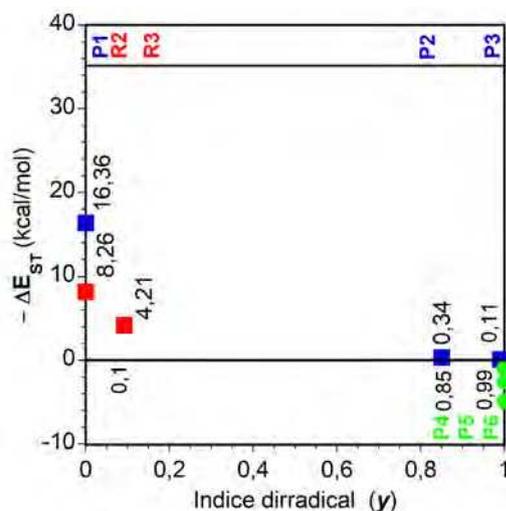
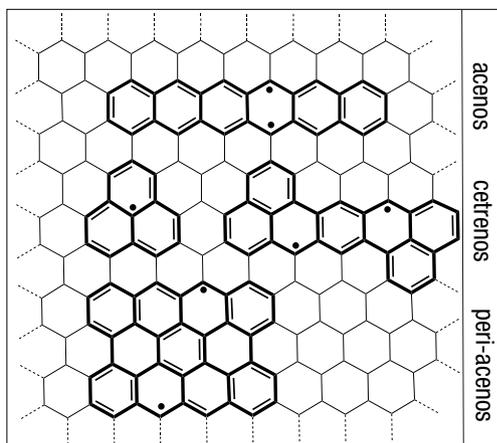


Figura 8. Representación y valores de  $\Delta E_{ST}$  (DFT/UB3LYP/6-31G\*\*) e  $y$  (UB3LYP/6-31G\*\*) para los compuestos de la serie  $P_n$  ( $n=1-6$ , en azul aquellos con estado fundamental singlete y en verde los que lo tienen con carácter triplete) y  $R_n$  ( $n=1-6$ , ambos en rojo)

### DIRRADICALES KEKULÉ BASADOS EN NANOGRAFENOS

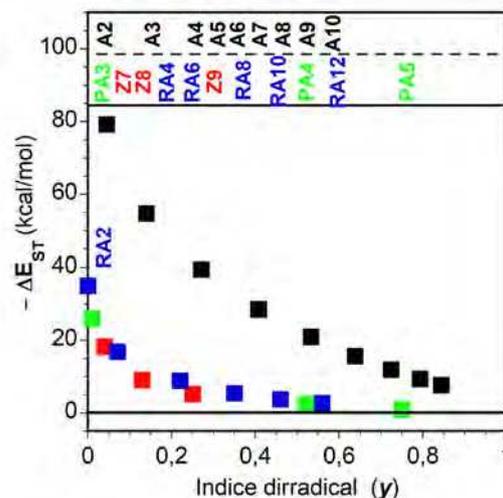
Las subestructuras moleculares de grafeno, nanografenos o grafenos moleculares, ofrecen una atractiva posibilidad de formar dirradicales. El Esquema 4 muestra en una estructura grafénica base, las estructuras de varios compuestos moleculares dirradicalarios, tales como acenos, cetenos, o peri-acenos.<sup>[20]</sup> La familia de los acenos, basados en bencenos fusionados,  $A_n$ , es paradigmática respecto a la



**Esquema 4.** Algunas estructuras dirradicalarias embebidas en la estructura reticular de grafeno denominados grafenos moleculares o nanografenos

estabilización de dirradicales. Desde benceno a pentaceno, todos son moléculas muy estables químicamente y están fundamentalmente descritas por estructuras singletes capas cerradas. A partir de hexaceno, y mayores, el cambio en la estabilidad química es súbito y nos encontramos con moléculas de difícil caracterización, sólo posible en derivados funcionalizados, y en matrices sólidas a baja temperatura.

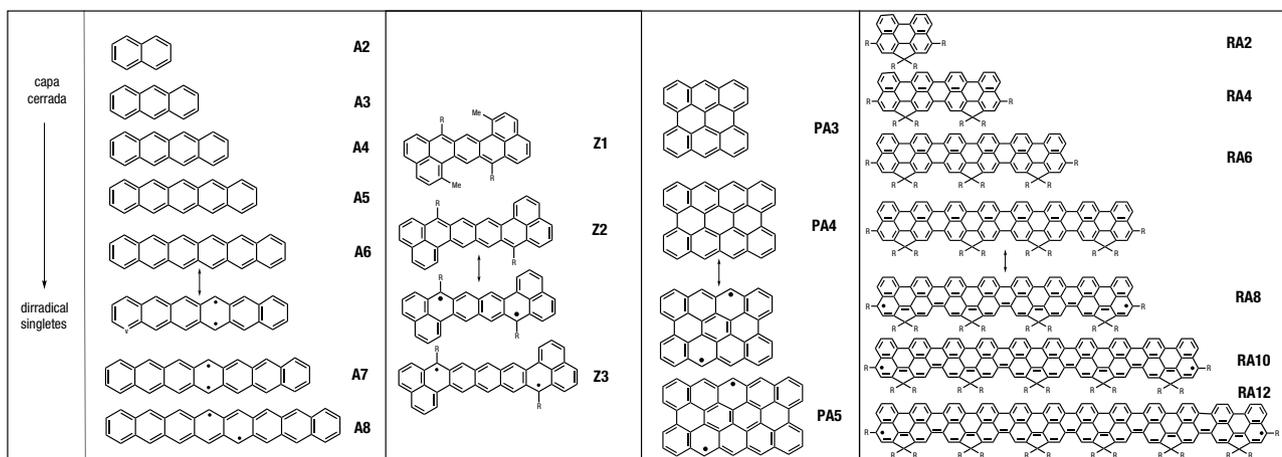
En los acenos, la ganancia de aromaticidad de un benceno adicional es parte de la fuerza promotora de la formación de la estructura dirradical (Esquema 5). Gracias a ello, se produce una modulación de  $y$  en prácticamente todo su rango 0-1: así naftaleno **A2** ( $y$ ) = 0.045 es capa cerrada mientras que decaceno **A10** ( $y$ ) = 0.848 es netamente dirradicalario (Figura 9).<sup>[21,22]</sup> Sin embargo, el  $\Delta E_{ST}$  es aún grande en **A10** comparado con la serie de **Qn** o **Pn**. Esto se debe a la distinta naturaleza de los orbitales magnéticos implicados (orbitales semi-ocupados, SOMO). Mientras



**Figura 9.** Representación de  $\Delta E_{ST}$  e  $y$  para los compuestos de la serie **An** ( $\Delta E_{ST}$  a nivel SF-NC-TDDFT PBE50/6-311G\* e  $y$  a nivel PUHF/6-311G\* para  $n=2-10$ , cuadrados negros), **Zn**<sup>[24]</sup> ( $\Delta E_{ST}$  e  $y$  a nivel RAS-SF/6-31G\*\* para  $n=1-3$ , cuadrados rojos), **PAn**<sup>[25]</sup> ( $\Delta E_{ST}$  e  $y$  a nivel UCAM-B3LYP/6-31G\*\*  $n=3-5$ , cuadrados verdes) y **RAn**<sup>[26]</sup> ( $\Delta E_{ST}$  a nivel UCAM-B3LYP/6-31G\*\* e  $y$  a nivel LC-UBLYP/6-31G\*\*  $n=2-12$ , solo los pares, cuadrados azules)

que en **An** éstos se acomodan en las estructuras laterales (zig-zag edges)<sup>[23]</sup> y son de naturaleza disjunta a lo largo del eje menor molecular, los primeros son disjuntos en las partes terminales del eje molecular mayor. Este cambio en la naturaleza de los SOMOs disminuye los términos repulsivos y de resonancia  $J_{ij}$ ,  $J_{ii}$ ,  $\beta$  y  $l$  (i. e., ecuación pertinente del Esquema 4) para los dirradicales tipo **Qn** o **Pn** (sobre eje molecular mayor) originando menores valores de  $\Delta E_{ST}$ .

Los cetrenos, **Zn** en el Esquema 5 tienen en común con los **An** el modo de fusión de los anillos bencénicos y en común con los oligómeros **Qn** y **Pn** la presencia de estructuras tipo quinoide. La conjunción de ambas estrategias permite una reducción mayor de  $\Delta E_{ST}$  (comparar **Z7** con **A7** y sucesivos) por la adicional ganancia de aromaticidad.



**Esquema 5.** Derivados de nanografenos de distintos tamaños moleculares: acenos (**An**,  $n = 1-10$ ) cetrenos (**Zn**,  $n = 1-3$ , o bien hepta-cetreno, octa-cetreno y nona-cetreno respectivamente donde el prefijo enumera el número total de anillos, mientras que  $n = 1-3$  enumera el número de anillos quinoideos), peri-acenos (**PAn**,  $n = 3-5$ , donde 3-5 enumera el número de anillos en un lateral) y oligorrilenos aromáticos (**RAn**,  $n = 2-12$ , solo los números pares). R describe una sustitución genérica que no afecta a la estructura  $\pi$ -electrónica y que el lector puede consultar en las referencias adecuadas

Por su parte, y en cetrenos es menor debido a que éstos sitúan sus orbitales disjuntos a lo largo de eje molecular mayor, contrariamente a los acenos (Figura 9).<sup>[24]</sup>

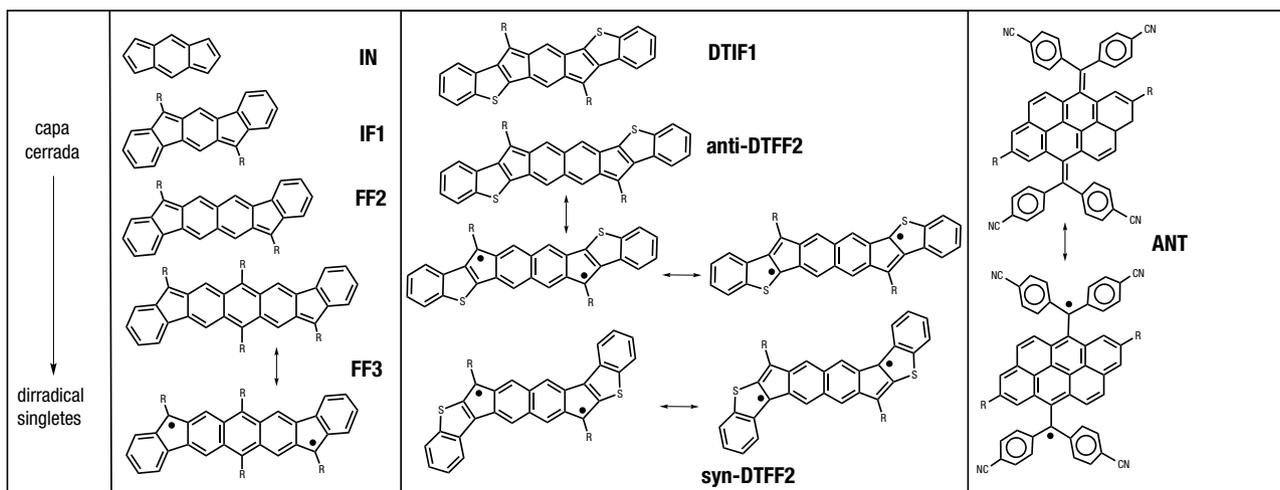
Otra variante en el diseño de dirradicales nanografénicos lo constituyen los peri-acenos (Esquema 5).<sup>[25]</sup> El derivado de antraceno, **PA3**, es capa cerrada con  $\gamma \approx 0$ . El siguiente en la serie, peri-tetraceno, **PA4**, es catalogable como dirradical singlete con  $\gamma \approx 0.5$  y un  $\Delta E_{ST}$  bastante pequeño (Figura 9). En comparación con la familia **An**, este comportamiento en peri-acenos se debe a la mayor ganancia de aromaticidad (un anillo de benceno más en **PA4** comparado con dos **A4**) lo que aumenta  $\gamma$ . En cambio, el menor  $\Delta E_{ST}$  respecto a los **An** está originado en la mayor separación de los orbitales disjuntos también localizados en la región de zig-zag pero separados por 2 filas de átomos de carbono frente a ninguna en **An**.

La serie de rilenos aromáticos<sup>[26]</sup>, **RAn** en el Esquema 5, constituye un caso extremo dentro de los compuestos policíclicos estudiados, dado que la formación de la estructura dirradicalaria no tiene ninguna fuerza promotora relacionada con la ganancia de aromaticidad. En cambio, la causa está relacionado con el desarrollo de estados electrónicos asociados a las estructuras tipo zig-zag laterales. Estas estructuras son típicas de grafeno y dan lugar a su actividad magnética y sus propiedades metálicas. La enorme reducción del gap HOMO-LUMO en los oligorrilenos de 8, 10 y 12 unidades está en el origen de la población de estos estados de separación de espín. En **RA12** el carácter dirradical no está muy desarrollado,  $\gamma \approx 0.56$ , como consecuencia de la ausencia de una fuerza motriz relevante (Figura 9). En **A8**, el  $\Delta E_{ST} = 11.2$  kcal/mol, en **PA4**, también con 8 anillos,  $\Delta E_{ST} = 2.5$  kcal/mol, mientras que **RA8**, con  $\Delta E_{ST} = 2.8$  kcal/mol, presenta un valor intermedio.

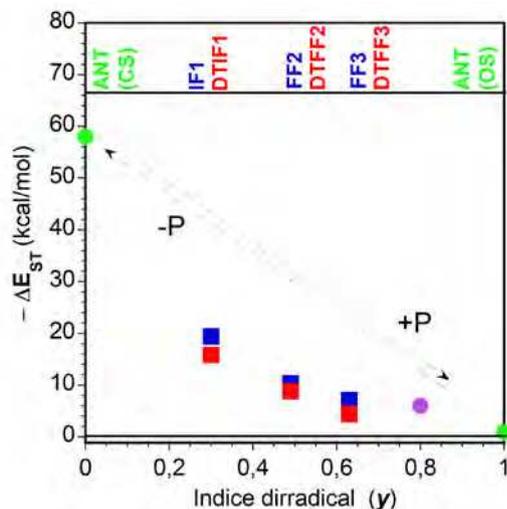
## DIRRADICALES DE BASE ANTIAROMÁTICA Y GENERADOS POR PRESIÓN

Otras variantes de dirradicales policíclicos las constituyen aquellas moléculas en las que se sustituyen anillos de seis miembros por anillos de cinco, siete, etc. Muchos de ellos son interesantes pues afloran propiedades de sistemas antiarómicos lo que añade un grado de libertad adicional al diseño molecular. Centramos nuestro interés en los derivados de indeno en el Esquema 6, y que se define como molécula policíclica con 12 electrones  $\pi$  dispuestos a lo largo de su periferia y por tanto formalmente anti-aromática,  $4n$ , de acuerdo con las reglas de Hückel.

Al pasar de **IF1** a **FF3**, y se duplica mientras que  $\Delta E_{ST}$  se reduce tres veces, con **FF3** representando un claro sistema dirradicalario (Figura 10).<sup>[27]</sup> Intentos de preparar **FF4** (análogo de **FF3** donde el antraceno quinoide central se reemplaza por un tetraceno quinoide) han sido infructuosos debido probablemente al acentuado carácter dirradical. La inserción de anillos de tiofeno (moléculas **DTIF1** Y **DTFF2** en Esquema 6) entre los bencenos externos y el anillo de cinco unidades provoca igualmente la reducción de  $\Delta E_{ST}$ . Sin embargo, es interesante comparar **FF3** con **anti-DTFF2** donde se mantiene constante el carácter dirradical y, y varía  $\Delta E_{ST}$ . La justificación de similar y, a diferente  $\Delta E_{ST}$ , se hace teniendo en cuenta que en **FF3** el diradical se deslocaliza sobre un antraceno central mientras que en **anti-DTFF2** la extensión de deslocalización es análoga pues ahora hay disponibles dos tiofenos a ambos extremos (ver Esquema 6). En cambio  $\Delta E_{ST}$  aumenta en **anti-DTFF2** respecto a **FF3** debido al efecto de la repulsión electrostática de los azufres sobre los electrones desapareados del diradical (ver el papel de  $U/t_{AB}$  en la ecuación 2 en la Figura 6). Comparando ahora el efecto de la isomería, **anti-DTFF2** frente a **syn-DTFF2**,  $\Delta E_{ST}$  disminuye e y aumenta al pasar



**Esquema 6.** Derivados de anillos de cinco o derivados del indeno (**IN**): indenofluoreno (**IF1** donde 1 indica un anillo de benceno quinoide), fluorenofluoreno (**FF2** donde 2 indica dos anillos de benceno quinoides), diindenoantraceno (**FF3** donde 3 indica tres anillos de benceno quinoide); indenodibenzotiofeno (**DTIF1**, donde 1 indica el número de bencenos quinoides), (**DTFF2**, donde 2 indica el número de bencenos quinoides con disposición relativa de los tiofenos respecto al ciclo de cinco unidades, bien anti- o syn-). **ANT** derivado del antantreno en sus versiones capa cerrada y dirradical junto a sus geometrías optimizadas al nivel descrito en la Figura 10)



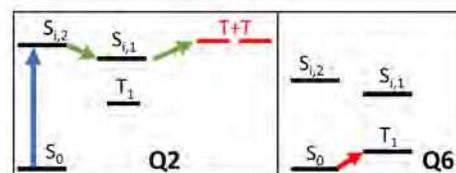
**Figura 10.** Representación de  $\Delta E_{ST}$  e  $y(\Delta E_{ST})$  a nivel SF-NC-TDDFT/PBE50/6-311G\*, e  $y$  a nivel PUHF/6-311G\*) para los compuestos de la serie de indeno y de antranteno

de **anti-DTFF2** a **syn-DTFF2** (Esquema 6 y Figura 10) debido a que la forma canónica relevante sitúa el electrón desapareado en **syn-DTFF2** más distante del azufre (menor repulsión y mayor  $y$ ).

En muchas de estas moléculas dirradicalarias la población del triplete desde el singlete se puede llevar a cabo térmicamente lo que implica un incremento del carácter dirradical (el triplete supone la desconexión de la interacción enlazante en el singlete). No obstante, un incremento importante del carácter dirradical manteniendo el carácter singlete del estado fundamental no es fácil de diseñar. En este caso, **ANT** en el Esquema 6, derivado de la antantreno (dibenzo-criseno o dibenzo-pireno)<sup>[28]</sup>, representa un sustancial incremento de  $y$  y reducción de  $\Delta E_{ST}$  con un incremento de la presión externa (ejercida sobre la celda unidad cristalina en estado sólido). Lo relevante de esta molécula es que, a presión ambiental, presenta una estructura molecular tipo mariposa o cóncava (ver geometría optimizada junto a la estructura capa cerrada en el Esquema 6) debido a la congestión estérica en la parte lateral ejercida por los grupos cianofenilenos, dando lugar a un sistema capa cerrada con un elevado  $\Delta E_{ST}$  y nulo  $y$ . Al someterla a alta presión, el impedimento estérico se relaja planarizando la estructura policíclica interna (ver geometría optimizada junto a la estructura tipo dirradical en el Esquema 6) y promoviendo la estructura tipo dirradical (Figura 10).

## EL DIAGRAMA DE 4 ESTADOS EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA

Aunque históricamente las especies químicas activas magnéticamente (estados de alto espín) han estado asociadas a complejos de iones metálicos, recientemente, este campo se ha diversificado hacia moléculas puramente orgánicas. No se pretende aquí hacer una descripción minuciosa de estos nuevos materiales y sus aplicaciones, pero sí destacar



**Figura 11.** Diagrama de 4 estados para **Q2** y **Q6** donde las flechas indican las transiciones relevantes manipuladas para cada molécula dependiendo del interés en fotónica o en magnetismo (azul: transición óptica, verde (transición no-radiativa), rojo (transición térmica))

a modo general su implementación en electrónica orgánica. En concreto en aplicaciones en las que el estado de espín molecular modula una propiedad eléctrica u óptica determinada; por ejemplo, en fotovoltaica, como válvulas de espín, en transistores de efecto campo, circuitos lógicos, en espintrónica, etc.

Como hemos visto, el diagrama de cuatro estados en la Figura 4 se caracteriza por tener una diferencia  $\Delta E_{ST}$  pequeña para dirradicales, lo que permite que el triplete sea accesible térmicamente desde el estado fundamental singlete dando lugar a una propiedad termo-magnética de interés (ver Figura 11 para **Q6**). Por otro lado, la excitación  $S_{cov} \rightarrow S_{ion,1}$  del mismo diagrama es en general ópticamente activa (tránsito entre estados de diferente simetría) y con una absorptividad molar elevada (los dirradicales pueden representar excelentes sensibilizadores de luz en el infrarrojo cercano gracias a estas fuertes absorciones emplazadas en la región NIR del espectro). Contrariamente, la excitación  $S_{cov} \rightarrow S_{ion,2}$  está prohibida por las reglas de selección ópticas (ambos estados son de la misma simetría), pero, a cambio, es fuertemente activa para procesos de absorción multi-fotónica (absorción de dos fotones).<sup>[29]</sup> En general, la diferencia de energía entre  $S_{ion,1}$  y  $S_{ion,2}$  es pequeña promoviendo su eficaz interconversión (conversión interna). Dado que  $S_{ion,2}$  tiene carácter multi-excitónico, éste puede describirse como constituido por 2 tripletes correlacionados que eventualmente puede fracturarse en dos tripletes independientes (Figura 11). Esta propiedad excitónica de dirradicales<sup>[30]</sup> ha sido explotada en fotovoltaica orgánica en la modalidad de fisión o excisión de singletes en la que un fotón es absorbido ( $S_{cov} \rightarrow S_{ion,1}$ ) y, tras procesos de conversión interna ( $S_{ion,1} \rightarrow S_{ion,2}$ ),  $S_{ion,2}$  produce dos tripletes que, cada uno por separado, pueden dar lugar a dos cargas en la celda fotovoltaica (1 fotón  $\rightarrow$  2 cargas). La fisión intramolecular de singletes ha sido demostrada en **Q2** (ver Figura 11) produciendo rendimientos fotovoltaicos que exceden los límites termodinámicos máximos de la fotovoltaica convencional (1 fotón  $\rightarrow$  1 carga).<sup>[31]</sup>

## CONCLUSIONES

Se ha pretendido convencer al lector de la importancia de los dirradicales kekulianos como moléculas donde podemos controlar la formación y ruptura de enlaces químicos e indagar en su naturaleza. Igualmente podemos mani-

pular el espín mediante diseño químico y por estímulos físicos. Todos estos estudios son posibles en series oligoméricas constituidas de unidades quinoideas donde los oligómeros más pequeños muestran configuración de capa cerrada y al aumentar el tamaño molecular se transforman en dirradicales por la acción de la fuerza motriz aromática. También hemos indagado en el origen de dirradicales en moléculas con gaps electrónicos muy bajos, o grafenoides. Se han explicado la estructura electrónica básica de dichos dirradicales, los mecanismos más relevantes que determinan su particular estructura electrónica y se han justificado las claves para su uso en electrónica orgánica. A modo de ejemplo se han mostrado varias series oligoméricas donde se analizan una rica variedad de circunstancias moleculares que determinan la estructura energética de dirradicales tipo Kékulé. Aunque el talón de Aquiles de los dirradicales lo representa la escasa robustez química (implícita a su carácter dirradical), el futuro de este tipo de especies químicas es prometedor tanto desde el punto de vista fundamental como en aplicaciones.

#### AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer la ayuda del profesor Masayoshi Nakano del "Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University", y del profesor David Casanova del "Donostia International Physics Center, Ikerbasque" por su ayuda desinteresada en proporcionarme algunos de los datos teóricos presentados. Varias de estas series de compuestos han representado la base del proyecto de investigación CTQ-2015 -69391-P y lo serán del actual PGC2018-098533-B-100.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Pauling, The nature of the chemical bond, Cornell University Press, **1960**.
- [2] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 445.
- [3] K. Ruedenberg, K.; *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326.
- [4] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>nd</sup> Ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1997.
- [5] R. Breslow, "Antiaromatic triplet ground state molecules: building blocks for organic magnets" in Magnetic properties of organic materials, P. M. Lathi, Ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [6] Una complete revision de estos dirradicales deslocalizados tipo Kékulé ver: Abe, M. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 7011. Z. Zeng, C. Chi, J.T. López Navarrete, J. Casado, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6578.
- [7] E. Tschitschibabin, *Chem. Ber.*, **1907**, *40*, 1810.
- [8] J. Thiele, H. Balhorn, *Chem. Ber.*, **1904**, *37*, 1463.
- [9] K. Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 330.
- [10] P. Mayorga Burrezo, J.L. Zafra, J.T. López Navarrete, J. Casado, *Angew. Chem Int. Ed.* **2017**, *56*, 2250.
- [11] *Diradicals* (Ed.: W. T. Borden) Wiley, New York, **1982**.
- [12] W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 109.
- [13] M. Nakano, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 47.
- [14] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley VCH, Weinheim, **1998**.
- [15] J. Casado, R. P. Ortiz, J. T. López Navarrete, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 5672.
- [16] R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, P. M. Viruela, E. Orti, K. Takimiya, T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 9057.
- [17] R. Kishi, M. Dennis, K. Fukuda, Y. Murata, K. Moritama H. Uenaka, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 21498.
- [18] Z. Zeng, M. Ishida, J. L. Zafra, X. Zhu, Y. M. Sung, N. Bao, R. D. Webster, B. S. Lee, R.-W. Li, W. Zeng, Y. Li, C. Chi, J. T. López Navarrete, J. Ding, J. Casado, D. Kim and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6363.
- [19] Z. Zeng, S. Lee, J. L. Zafra, M. Ishida, X. Zhu, Z. Sun, Y. Ni, R. D. Webster, R.-W. Li, J. T. López Navarrete, C. Chi, J. Ding, J. Casado, D. Kim, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 8561.
- [20] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7640.
- [21] M. Bendikov, H.M. Duong, K. Starkey, K.N. Houk, E.A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7416.
- [22] Y. Yang, E. R. Davidson, W. Yang, *PNAS*, **2016**, *113*, E5098–E5107.
- [23] T. Enoki, Y. Kobayashi, K.-I. Fukui, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *26*, 609.
- [24] R. Huang, H. Phan, T. Seng Herng, P. Hu, W. Zeng, S. Dong, S. Das, Y. Shen, D. Casanova, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10323.
- [25] Y. Ni, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, T. Seng Herng, S. Wu, Y. Han, J. Ding, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 9697.
- [26] W. Zeng, H. Phan, T. S. Herng, T. Y. Gopalakrishna, N. Aratani, Z. Zeng, H. Yamada, J. Ding, J. Wu, *Chem*, **2017**, *2*, 81.
- [27] J. J. Dressler, M. Teraoka, G. L. Espejo, R. Kishi, Shota Takamuku, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado, M. M. Haley, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1134.
- [28] M. Desroches, P. Mayorga Burrezo, J. Boismenu-Lavoie, M. Peña Álvarez, C. Gómez-García, J. M. Matxain, D. Casanova, J. F. Morin, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 16212.
- [29] J. E. Raymond, J. Casado, J. T. López Navarrete, K. Takimiya, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2179.
- [30] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
- [31] O. Varnavski, N. Abeyasinghe, J. Aragón, J. Serrano-Pérez, E. Orti, J. T. López Navarrete, K. Takimiya, D. Casanova, J. Casado, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 1375.

# La tabla periódica y la resonancia magnética nuclear

Fernando López Ortiz

**Resumen:** Prácticamente todos los elementos de la tabla periódica tienen al menos un isótopo natural activo en RMN. Aunque todos se rigen por los mismos fundamentos, la accesibilidad de la información de RMN está condicionada por las propiedades de cada núcleo. En este artículo se analizan esos condicionantes como punto de partida para mostrar la amplitud de aplicaciones asociadas al recorrido multinuclear de esta técnica espectroscópica a través de la tabla periódica sobre la base de una selección de ejemplos representativos en disolución.

**Palabras clave:** Tabla periódica, RMN, multinuclear, detección inversa, cuadrupolar.

**Abstract:** Almost all the elements in the periodic table have at least one natural isotope active in NMR. Although the same principles apply to all of them, accessing to the NMR information greatly depends on the properties of each nucleus. This article describes these issues as the starting point to show the breath of applications derived from the multinuclear approach of this spectroscopic technique across the periodic table based on representative selected examples in solution.

**Keywords:** Periodic table, NMR, multinuclear, inverse detection, quadrupolar.

## INTRODUCCIÓN

La resonancia magnética nuclear (RMN) se encuentra vinculada a la tabla periódica desde los orígenes de la técnica.<sup>[1]</sup> Para un gran número de elementos, sus átomos existen en forma de diferentes isótopos que contienen el mismo número de protones pero difieren en el número de neutrones. Esta característica es, a su vez, la esencia de la espectroscopía de RMN. Como su nombre indica, esta técnica espectroscópica se basa en la observación de núcleos. Unos núcleos con la particularidad de que su número cuántico de espín  $I$  sea distinto de cero. Las buenas noticias son que prácticamente todos los elementos de la tabla periódica tienen algún isótopo activo en RMN ( $I \neq 0$ ), y en ocasiones más de uno (Figura 1). La evolución de la instrumentación y los progresos metodológicos han convertido en rutina la medida de espectros de RMN de heteronúcleos, lo que en sus inicios era poco menos que una

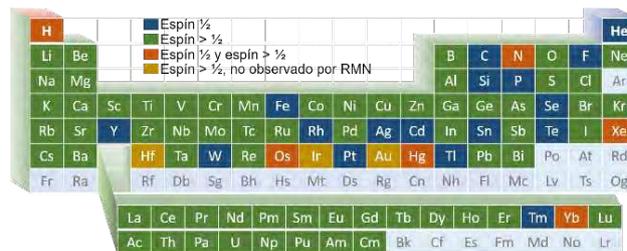


Figura 1. Tabla periódica de núcleos activos en RMN

heroicidad como se refleja en las primeras monografías sobre el tema.<sup>[2,3]</sup>

Una coletilla aparentemente inherente a todo artículo que describe algún aspecto relacionado con la espectroscopía de RMN hace mención a que es “...la técnica más potente de elucidación estructural”.

Dicho queda. Combinando esta premisa con la tabla periódica, se podría concluir que cuantos más núcleos se investiguen de un compuesto mediante RMN, más detalles sobre su estructura y reactividad se podrán obtener. Una aproximación más realista consiste en evaluar qué núcleos de las moléculas en estudio pueden proporcionar la información de RMN que se precise para resolver el problema de la manera más eficaz, teniendo en cuenta la dificultad de medida de los espectros de RMN de los núcleos objeto de interés. Este es el planteamiento de la resonancia magnética multinuclear. Este artículo preten-



F. López Ortiz

Universidad de Almería  
Centro de Investigación CIAIMBITAL  
Departamento de Química y Física  
Carretera de Sacramento, s/n, 04120 Almería  
C-e: [florenz@ual.es](mailto:florenz@ual.es)

Recibido: 18/08/2019. Aceptado: 14/10/2019.

de mostrar que el enfoque de la RMN en disolución a través de la tabla periódica se encuentra integrado en el trabajo estándar sobre esta espectroscopía. La perspectiva multinuclear de la resonancia magnética es igualmente aplicable al estado sólido. Sin embargo, la técnica presenta unas características propias cuyo desarrollo excede el alcance de este artículo.<sup>[4,5]</sup>

## ASPECTOS BÁSICOS

Bajo la influencia de un campo magnético los núcleos con  $I \neq 0$  originan  $2I + 1$  niveles energéticos correspondientes a las distintas orientaciones del espín nuclear en dicho campo. Esta es la clave de toda espectroscopía. Si existen niveles de diferente energía  $E$  será posible efectuar transiciones entre ellos utilizando una radiación electromagnética de frecuencia  $\nu$  adecuada, conforme establece la ecuación de Planck  $\Delta E = h\nu$ . En el caso de la RMN esas transiciones se originan utilizando ondas de radio con frecuencias del orden de los MHz, las menos energéticas del espectro electromagnético. (Figura 2b).

La condición de resonancia se cumple cuando  $\nu = (\gamma/2\pi)B_0$ , siendo  $\gamma$  la constante giromagnética, una magnitud característica de cada núcleo con unidades de  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$  en el Sistema Internacional, y  $B_0$  la inducción magnética expresada en unidades de Teslas (T), que indica la potencia del campo magnético externo empleado.

El hecho de utilizar radiofrecuencias para inducir las transiciones entre niveles de energía indica que las diferencias de energía son muy pequeñas. Las diferencias de poblaciones serán minúsculas y, por tanto, la intensidad de señal que se obtiene con cada excitación será asimismo muy pequeña. Una secuela adicional es que generalmente se precisa un tiempo relativamente elevado (asociado al tiempo de relajación longitudinal  $T_1$ ) para que se restauren las poblaciones originales. En consecuencia, para obtener espectros de RMN con una relación señal/ruido

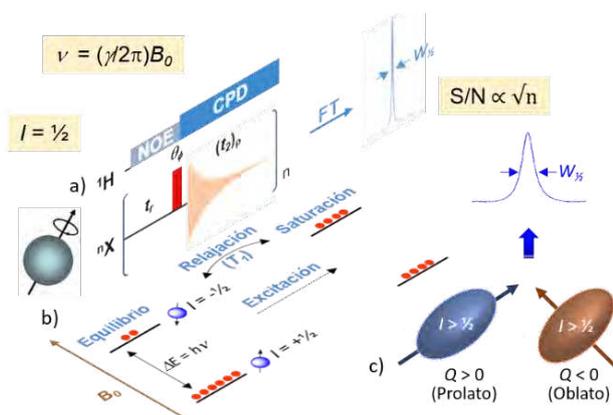
( $S/N$ ) aceptable habitualmente se precisa acumular varias excitaciones ( $n$  scans; la relación  $S/N$  aumenta en función de  $\sqrt{n}$ ) intercalando un tiempo adecuado entre ellas ( $t_r$  en Figura 2a). Es decir, la espectroscopía de RMN es una técnica poco sensible y lenta en comparación con la infrarroja y la ultravioleta.

Desde el punto de vista de la RMN la clasificación de los núcleos de la tabla periódica, en comparación con la de los elementos, es mucho más sencilla. No responde a una periodicidad de sus propiedades si no a la magnitud de  $I$ . Todo se reduce a dos grupos de núcleos: los de  $I = 1/2$  y los de  $I > 1/2$ , siendo  $I$  un número entero (1, 3, 4, 5, 6, 7) o semientero ( $3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ ). Los núcleos de  $I = 1/2$  poseen una simetría esférica que los convierte en prototípicos de espectros de RMN de alta resolución. En ausencia de efectos dinámicos o de relajación inusualmente rápida (tiempo de relajación transversal  $T_2$  corto), proporcionan señales estrechas (Figura 2). En cambio, en los núcleos de  $I > 1/2$  la distribución de carga no es simétrica originándose así un momento cuadrupolar eléctrico nuclear  $Q$ , razón por la cual estos núcleos se denominan cuadrupolares. Por convenio, valores positivos o negativos de  $Q$  se asignan a esferoides prolato y oblato, respectivamente (Figura 2c). La característica primordial de los núcleos cuadrupolares es la rápida relajación que experimentan.<sup>[6]</sup> Este mecanismo de relajación cuadrupolar es extremadamente eficaz y de ello se derivan señales cuya anchura (medida a media altura,  $W_{1/2}$ ) varía entre unos pocos Hz y varios KHz (Figura 2c).

Aunque los fundamentos de la espectroscopía de RMN son comunes a todos los núcleos, existen diferencias muy significativas entre ellos en cuanto a la facilidad para obtener sus espectros y la información que contienen. Solo un número muy reducido de núcleos forma parte de los estudios habituales de RMN:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ .<sup>[2]</sup> Esta situación trasciende a los demás núcleos activos en RMN hasta el punto de referirse a ellos como poco comunes, exóticos, de  $\gamma$  baja, cenicienta o, de manera genérica, *los otros*.

Es sencillo reconocer el carácter paradigmático de los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Carbono e hidrógeno constituyen, respectivamente, el esqueleto y la periferia de la estructura molecular de los compuestos orgánicos y sus parientes de coordinación y organometálicos. Aportan, por tanto, la mayor información sobre la arquitectura molecular. Este criterio de relevancia estructural explica la inclusión del resto de núcleos antes citados entre los privilegiados por la atención que reciben y pone de manifiesto también algunas ausencias significativas, como  $^{10}\text{B}$  y  $^{14}\text{N}$ , y no se incluye al  $^{17}\text{O}$ , a pesar de que el oxígeno es uno de los heteroátomos más comunes en los compuestos y ligandos orgánicos.

La intensidad de la señal de RMN de un núcleo se asocia a su receptividad  $D = (\gamma^3 x I(I + 1))$ , donde  $x$  representa la abundancia natural expresada como la fracción molar en %.<sup>[7]</sup> En el artículo se examinará la espectroscopía de RMN de núcleos en abundancia natural. Desde un punto de vista práctico, resulta más útil emplear receptividades relativas respecto a un núcleo conocido como el  $^{13}\text{C}$  ( $D^c$ ). Receptividades mayores ( $D^c > 1$ ) o menores ( $D^c < 1$ ) que la



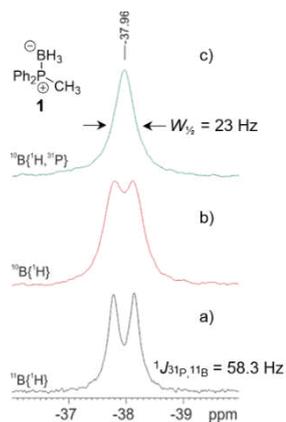
**Figura 2.** Representación de un experimento de RMN para heteronúcleos de  $I = 1/2$  mediante una secuencia de pulsos (a) y diagrama de poblaciones (b). (c) Representación de núcleos cuadrupolares.  $t_r$  = tiempo de recuperación;  $\theta$  = pulso de duración  $\theta$ ;  $t_a$  = tiempo de adquisición;  $\phi$  y  $\rho$  fases de pulso y receptor, respectivamente; NOE = efecto Overhauser nuclear; CPD = composite pulse decoupling; FT = transformación de Fourier

del  $^{13}\text{C}$  indican que la medida de los espectros de RMN de esos núcleos requerirá, respectivamente, menos tiempo o más tiempo que la del correspondiente espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (entre llaves se indica el núcleo desacoplado). Para los núcleos cuadrupolares es preciso, además, tener en cuenta el factor de anchura de la señal propio de su rápida relajación, que se comentará más adelante.

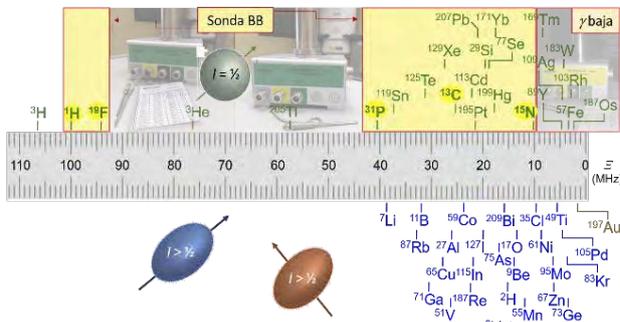
Si un elemento contiene más de un isótopo activo en RMN, ¿cuál se mide? La respuesta es sencilla. Se prefiere el que presenta una mayor receptividad y origina las señales más estrechas. Es decir, el de  $I = \frac{1}{2}$  frente al cuadrupolar (por ejemplo,  $^{15}\text{N}$  frente a  $^{14}\text{N}$ ), o el de menor momento cuadrupolar  $Q$  si ambos son de  $I > \frac{1}{2}$ . Este es el caso, por ejemplo, de  $^{10}\text{B}$  ( $Q = 8.459 \text{ fm}^2$ ) y  $^{11}\text{B}$  ( $Q = 4.059 \text{ fm}^2$ ). La Figura 3 pone de manifiesto la mayor resolución que se consigue en el espectro de RMN- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  de difenilmetilfosfino borano **1** respecto al de  $^{10}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , además la receptividad del  $^{11}\text{B}$  es 33.5 veces superior a la del  $^{10}\text{B}$ .

Una vez analizada la viabilidad de la medida de RMN de un núcleo, en un espectrómetro moderno se encuentran disponibles los archivos de parámetros apropiados que permiten proceder con el experimento. Sin embargo, muchos núcleos presentan un intervalo de desplazamientos químicos tan amplio que no se puede registrar completo en un solo experimento. A ello se añade la necesidad de definir una referencia adecuada para describir los desplazamientos químicos.

Afortunadamente, ambos problemas se solucionan utilizando la escala unificada de frecuencias  $\Xi$  (xi mayúscula en griego), que proporciona la frecuencia absoluta de un núcleo del compuesto de referencia en un campo magnético en el que la señal del protón del tetrametilsilano disuelto en  $\text{CDCl}_3$  es exactamente 100 MHz (Figura 4).<sup>[7]</sup> Debido a su significado,  $\Xi$  se expresa como un porcentaje,  $\Xi / \% = 100(\nu_X^{\text{obs}} / \nu_{\text{TMS}}^{\text{obs}})$ , donde  $\nu_{\text{TMS}}^{\text{obs}}$  es la frecuencia medida para el  $^1\text{H}$  del TMS. De esta manera es posible calcular la frecuencia absoluta de cualquier núcleo en cualquier campo magnético y comparar los desplazamientos químicos cuando se han utilizado referencias diferentes, algo muy aconsejable cuando las referencias descritas incluyen compuestos altamente venenosos (por ejemplo,  $\text{HgMe}_2$ ,  $\text{PbMe}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ , etc.).



**Figura 3.** Espectros de RMN- $^{10/11}\text{B}$  de difenilmetilfosfino borano medidos en diferentes condiciones de desacoplamiento: a)  $^{10}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (160.46 MHz), b)  $^{10}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (70.28 MHz), c)  $^{10}\text{B}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$



**Figura 4.** Frecuencias absolutas  $\Xi$  para los núcleos de  $I = \frac{1}{2}$  y para una selección de núcleos de  $I > \frac{1}{2}$

Como se ha indicado, en términos de estructura  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  son los núcleos de referencia. En cambio, el comportamiento químico de los compuestos lo determinan en gran medida los heteroátomos que contienen. Esta afirmación cobra especial sentido para los iones metálicos de los compuestos organometálicos y de coordinación. Su caracterización por RMN es una contribución medular en estudios de reactividad, mecanismos de reacción, procesos biológicos, contaminación ambiental, etc. A continuación se incluye una selección de estudios de RMN que ilustran estos aspectos, poniendo de manifiesto la importancia de la aproximación multinuclear en el marco de la tabla periódica. La descripción se hará atendiendo a las dos tipologías de núcleos en función de su espín nuclear. Existe una extensa bibliografía tanto en monografías como en artículos de revisión en la que es posible encontrar información de RMN detallada para todo tipo de núcleos.<sup>[8,9]</sup>

### RMN DE NÚCLEOS POCO COMUNES DE $I = \frac{1}{2}$

Los núcleos de espín  $\frac{1}{2}$  representan aproximadamente el 25% de la tabla periódica. En las sondas multinucleares estándar, el canal de banda ancha cubre los intervalos de frecuencias entre los núcleos de  $^{31}\text{P}$ - $^{15}\text{N}$  o  $^{31}\text{P}$ - $^{109}\text{Ag}$ . En estas últimas, para campos magnéticos de una magnitud  $\leq 9.4 \text{ T}$  ( $^1\text{H}$ , 400 MHz) aun es posible sintonizar los núcleos de menor frecuencia, excepto el  $^{187}\text{Os}$ . Algunas propiedades relevantes para una selección de núcleos se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades de una selección de núcleos de espín  $\frac{1}{2}$ .<sup>[7]</sup>

Núcleo	$\chi / \%$ [a]	$\Xi / \%$	$D^c$ [b]	Referencia
$^1\text{H}$	99.985	100.000000	5870	$\text{SiMe}_4$
$^{89}\text{Y}$	100	4.900198	0.700	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
$^{103}\text{Rh}$	100	3.186447	0.186	$\text{Rh}(\text{acac})_3$
$^{119}\text{Sn}$	8.59	37.290632	26.6	$\text{SnMe}_4$
$^{183}\text{W}$	14.31	4.166387	$6.31 \times 10^{-2}$	$\text{Na}_2\text{WO}_4$
$^{187}\text{Os}$	1.96	2.282331	$1.43 \times 10^{-3}$	$\text{OsO}_4$
$^{195}\text{Pt}$	33.832	21.496784	20.7	$\text{Na}_2\text{PtCl}_6$

[a] Abundancia natural [b] Receptividad relativa

Desde el punto de vista de la receptividad, el  $^{89}\text{Y}$  ( $D^c = 0.7$ ) define el límite para la observación directa mediante experimentos análogos a los de la medida de espectros de RMN- $^{13}\text{C}$ . Eso supone que la caracterización de  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{183}\text{W}$  y  $^{187}\text{Os}$  en tiempos razonablemente cortos se efectúa empleando métodos de detección indirecta, habitualmente  $^1\text{H}$  o  $^{31}\text{P}$ . Para los núcleos de menor  $\gamma$  se requiere utilizar sondas específicamente diseñadas para trabajar en el intervalo de frecuencias más bajas.

Los núcleos poco convencionales, en particular los metales de transición, presentan intervalos de desplazamientos químicos muy amplios ( $\approx 1.000 - 20.000$  ppm) y pequeños cambios en su entorno se reflejan en diferencias de  $\delta$  fácilmente detectables.<sup>[10]</sup> Entre ellos,  $^{195}\text{Pt}$ <sup>[11]</sup> y  $^{119}\text{Sn}$ <sup>[12]</sup> son dos de los más estudiados por la facilidad de medida y por sus aplicaciones en química (catálisis, mecanismos de reacción, determinación de excesos enantioméricos, etc.) y, en el caso del platino, en farmacología con el fin de evaluar posibles alternativas al anticancerígeno *cis*-platino. El modo de acción de este fármaco se sitúa a nivel del ADN. La espectroscopía de RMN- $^{195}\text{Pt}$  proporciona una forma sencilla de establecer la capacidad de coordinación de análogos del *cis*-platino observando los cambios de  $\delta(^{195}\text{Pt})$  que se producen como consecuencia de la unión a un sustrato. Así, el  $^{195}\text{Pt}$  del complejo **2** aparece a  $\delta(^{195}\text{Pt}) -2338$  ppm y la señal se desplaza a  $\delta(^{195}\text{Pt}) -2467$  ppm después de 24 h de tratamiento con guanosina (Gua) (Figura 5a).<sup>[13]</sup> La detección de una sola señal de  $^{195}\text{Pt}$  en el complejo **3** indica que los dos centros metálicos se han unido al nucleósido. Una vez suministrado un fármaco de platino es posible incluso efectuar su seguimiento *in vivo* mediante esta técnica espectroscópica.<sup>[14]</sup> Un aspecto importante en la RMN de los núcleos poco convencionales es su relajación, en particular para los metales de transición. El mecanismo de relajación dominante suele ser el de anisotropía del desplazamiento químico (CSA), que depende de la magnitud del campo magnético empleado,  $R_{1,2} \propto B_0^2$ . Para campos superiores a 11.74 T ( $^1\text{H}$ , 500 MHz) la relajación puede ser tan rápida que las señales lleguen a desaparecer. Esto es lo que ocurre

con los satélites de  $^{195}\text{Pt}$  en las señales de RMN- $^1\text{H}$  de los grupos metilo del DMSO del complejo **4** (Figura 5b, solo se muestra el más desapantallado).<sup>[15]</sup> A 250 MHz (5.87 T) las señales son anchas, pero se llega a distinguir el acoplamiento  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ . En cambio, a 600 MHz (14.09 T), las señales de los satélites no se detectan debido a la rápida relajación.

En la detección directa de  $^{119}\text{Sn}$  también ha de tenerse una precaución asociada a su relajación. A ésta contribuye significativamente el mecanismo dipolo-dipolo y, por tanto, se genera NOE. Pero es un NOE negativo ( $\gamma < 0$ ), con un valor máximo de -141%. En situaciones en las que el NOE real se aproxime a -100% se producirá una cancelación de la señal.<sup>[16]</sup> Por este motivo, resulta más conveniente utilizar técnicas de transferencia de población (INEPT, DEPT) para observar  $^{119}\text{Sn}$ , o mejor aun detectarlo indirectamente a través de experimentos de correlación con  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  o  $^{31}\text{P}$ .<sup>[17]</sup> Además de la ganancia de sensibilidad que proporcionan estos métodos, facilitan la conexión del núcleo metálico con el resto de la molécula, como se muestra en el bisestannano **6** (Figura 6). El compuesto **6** se preparó por intercambio Li/Sn(IV) como un equivalente del precursor dilitiado **5** estable al aire.<sup>[18]</sup> La identificación de los grupos  $\text{SnMe}_3$  en posiciones  $\text{C}_{\text{orto}}$  y  $\text{C}_\alpha$  respecto al fósforo se establece fácilmente mediante las correlaciones observadas en el espectro  $^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}$  HMQC con protones aromáticos y alifáticos, respectivamente.

La espectroscopía de RMN- $^{89}\text{Y}$  es una forma sencilla de determinar su esfera de coordinación frente a ligandos organofosforados, observando la multiplicidad de las señales.

Con un valor de  $D^c$  de 0.7, cabría esperar que la medida de este núcleo fuese equiparable a la de  $^{13}\text{C}$ . Sin embargo sus tiempos de relajación  $T_1$  son muy largos y la duración de los experimentos se sitúa en 1-2 días. Un "truco" para reducir estos tiempos consiste en dopar la muestra con una sustancia paramagnética como el radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-*N*-oxilo).<sup>[19]</sup> Un efecto análogo se puede conseguir sin contaminar la muestra, utilizando métodos de transferencia de polarización. El espectro

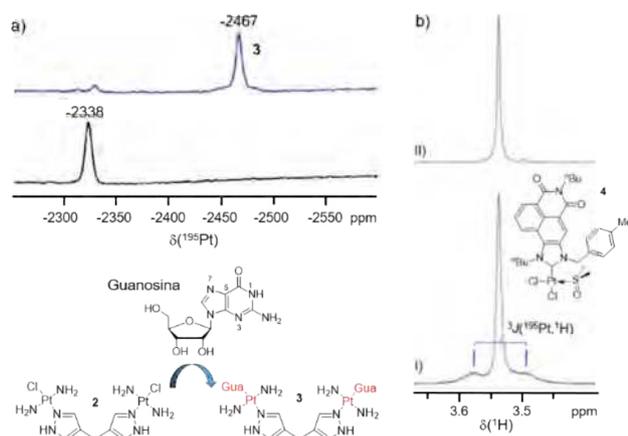


Figura 5. a) Espectros de RMN- $^{195}\text{Pt}$  (85 MHz) de los complejos **2** y **3** en  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  90:10. b) Expansiones de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  del complejo **4** en  $\text{CDCl}_3$ , mostrando una señal de los grupos metilo del DMSO medidos a 250 MHz (I) y 600 MHz (II)

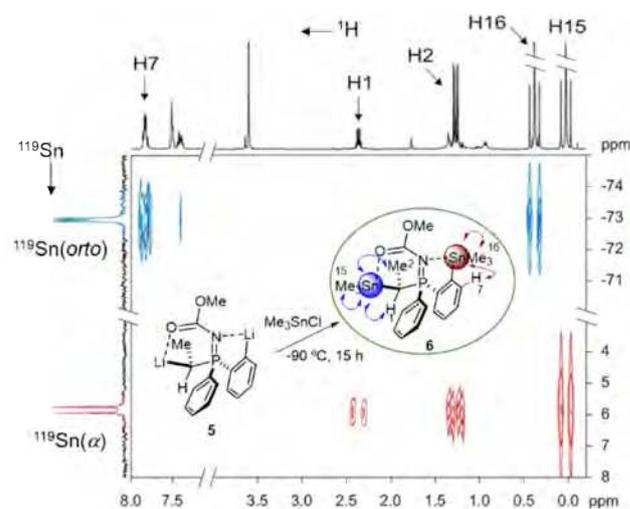
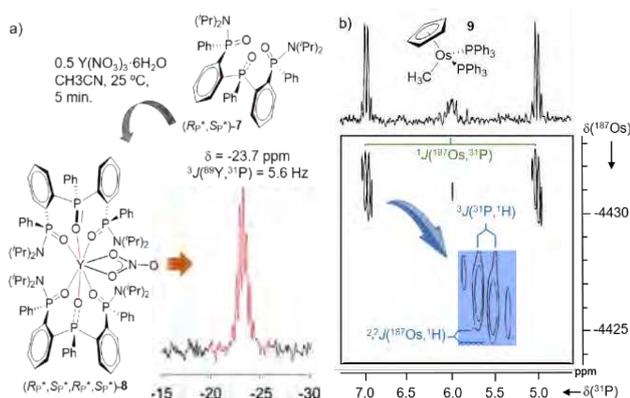


Figura 6. Espectro de correlación  $^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}$  HMQC (500 MHz) del bisestannano **6** en  $\text{THF}-d_4$

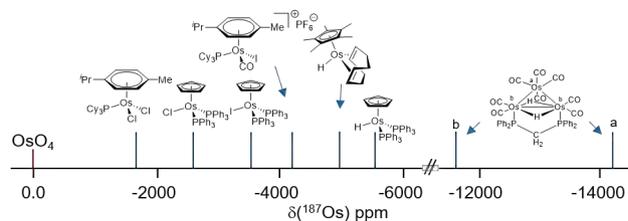
$^{89}\text{Y}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  DEPT medido al complejo **8** formado en la reacción del ligando **7** con 0.5 equivalentes de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en acetonitrilo durante 5 minutos muestra un septuplete a  $\delta(^{89}\text{Y})$  -23.7 ppm,  $^3J(^{89}\text{Y}, ^{31}\text{P}) = 5.6$  Hz (Figura 7a), lo que establece inequívocamente la unión del metal a dos ligandos **7**.<sup>[20]</sup> En estos experimentos el tiempo de recuperación ( $t_r$ ) lo determina el núcleo más sensible, el  $^{31}\text{P}$  en este caso, cuya relajación notablemente más rápida que la del  $^{89}\text{Y}$  permitió reducir la duración de la medida a 14 h.

Los métodos de hiperpolarización proporcionan aumentos de intensidad de señal mucho mayores.<sup>[21]</sup> Para  $^{89}\text{Y}$  se han descrito incrementos de intensidad de 65.000 mediante polarización nuclear dinámica (DNP).<sup>[22]</sup> La lenta relajación de este núcleo se convierte en una ventaja cuando se combina con la técnica de DNP por su aplicación en RMN *in vivo* y resonancia magnética (nuclear) de imagen (MRI). El alto valor de  $T_1$  del  $^{89}\text{Y}$  se traduce en una vida media larga del estado hiperpolarizado, favoreciendo así la observación de procesos biológicos de larga duración.

El  $^{187}\text{Os}$  es el núcleo de  $I = 1/2$  de menor receptividad ( $D^c = 1.43 \times 10^{-3}$ ) de la tabla periódica. Su frecuencia de resonancia es tan baja (Tabla 1) que para su medida ha de emplearse una sonda específica. La yuxtaposición de ambos factores permite comprender que hasta la segunda mitad de los años 80 el único dato de RMN- $^{187}\text{Os}$  descrito fuese el de una muestra pura de 15 mL de  $\text{OsO}_4$  fundido a 50 °C.<sup>[23]</sup> Con el advenimiento de los métodos de detección indirecta, la medida de  $^{187}\text{Os}$  mediante correlaciones bidimensional (2D) a través de  $^1\text{H}$  o  $^{31}\text{P}$  pasó a ser un experimento *overnight* aplicable a muestras diluidas en tubos de 5 mm.<sup>[24]</sup> El primer estudio sistemático de este núcleo sobre complejos neutros  $[\text{Os}(\eta^5\text{-Cp})(\text{L})_2(\text{R})]$  y catiónicos  $[\text{Os}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{L})_2(\text{R})]^+$  demostró la viabilidad del acceso a los datos de  $\delta(^{187}\text{Os})$ ,  $^nJ(^{187}\text{Os}, ^n\text{X})$  y  $T_1(^{187}\text{Os})$  a partir de correlaciones 2D  $^1\text{H}$ ,  $^{187}\text{Os}$ -HMQC y  $^{31}\text{P}$ ,  $^{187}\text{Os}\{^1\text{H}\}$ -HMQC.<sup>[25]</sup> Un ejemplo de la aplicación de esta metodología se recoge en la Figura 7b. El espectro  $^{31}\text{P}$ ,  $^{187}\text{Os}\{^1\text{H}_{\text{Ar}}\}$  HMQC del complejo **10** medido con desacoplamiento selectivo de los protones de los ligandos  $\text{Ph}_3\text{P}$  revela la existencia de un acoplamiento pasivo con



**Figura 7.** a) Espectro  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  DEPT (24.507 MHz) de una disolución 0.1 M en  $\text{CD}_3\text{CN}$  del complejo **8** (10240 scans, 14 h). b) Espectro de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{187}\text{Os}\{^1\text{H}_{\text{Ar}}\}$  HMQC (161.98 MHz) del complejo **9** en  $\text{THF-d}_6$ .



**Figura 8.** Escala de  $\delta(^{187}\text{Os})$  incluyendo ejemplos representativos de complejos caracterizados en disolución

los protones del grupo metilo que modula los picos de correlación tanto en F1 como en F2 a través de  $^2J(^{187}\text{Os}, ^1\text{H})$  y  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ , respectivamente, demostrándose así por primera vez la existencia de acoplamiento  $^2J(^{187}\text{Os}, ^1\text{H})$ .<sup>[25]</sup> La pendiente negativa de los picos de cruce indica, además, que los signos relativos de ambas constantes de acoplamiento son distintos. La serie de compuestos analizados abarcó un intervalo de  $\delta(^{187}\text{Os})$  de -2.500 a -5.500 ppm, correlacionándose las variaciones producidas por los ligandos con la combinación de efectos sobre la densidad de carga y sobre la diferencia de energía entre orbitales moleculares ocupados y vacantes. Estudios posteriores han ampliado notablemente los límites de la escala de  $\delta(^{187}\text{Os})$ , desde -1.700 hasta -14.200 ppm (Figura 8).<sup>[26]</sup> No obstante, el  $^{187}\text{Os}$  continúa siendo uno de los núcleos menos investigados debido a las dificultades experimentales que conlleva su medida.

El  $^{183}\text{W}$  es otro de los núcleos de  $I = 1/2$  que se sitúa en la zona de frecuencias de resonancia más bajas (Figura 4) y, por tanto, presenta una receptividad muy pequeña (Tabla 1). A pesar de esta desventaja, la detección directa de este núcleo en espectros de RMN- $^{183}\text{W}$  es una herramienta de gran utilidad en estudios estructurales de polioxowolfratos.<sup>[27]</sup> Su abundancia natural del 14.31% hace asequibles incluso experimentos de correlación 2D  $^{183}\text{W}$ ,  $^{183}\text{W}$  INADEQUATE en los que la comunicación entre núcleos se establece a través de acoplamiento  $^2J(^{183}\text{W}, ^{183}\text{W})$ . En ambos casos, son medidas de larga duración en las que se emplean muestras concentradas y tubos de RMN de 10 mm de diámetro.

Nuevamente, la detección indirecta resulta mucho más ventajosa, cuando es posible su aplicación, como en el estudio del mecanismo de formación de las dihidroazepinas **12** por reacción de 4-amino-1-azabutadienos **10** con alquilcarbenos de wolframio **11** en THF a baja temperatura (Figura 9).<sup>[28]</sup> La regio y estereoquímica del producto obtenido son inconsistentes con la participación de un mecanismo tándem de ciclopropanación-reagrupamiento de Cope. El seguimiento de la reacción mediante resonancia magnética multinuclear reveló la participación secuencial en la transformación de 4 compuestos intermedios **A**, **B**, **C** y **D**. Los tres primeros retienen el metal unido a la estructura indicando que se trata de un proceso iónico. La posición de coordinación del metal al esqueleto orgánico se estableció mediante correlaciones 2D  $^1\text{H}$ ,  $^{183}\text{W}$  HMQC (Figura 9). La fortaleza de esta metodología queda reflejada en el hecho de que los espectros se midieron sin dificultad en

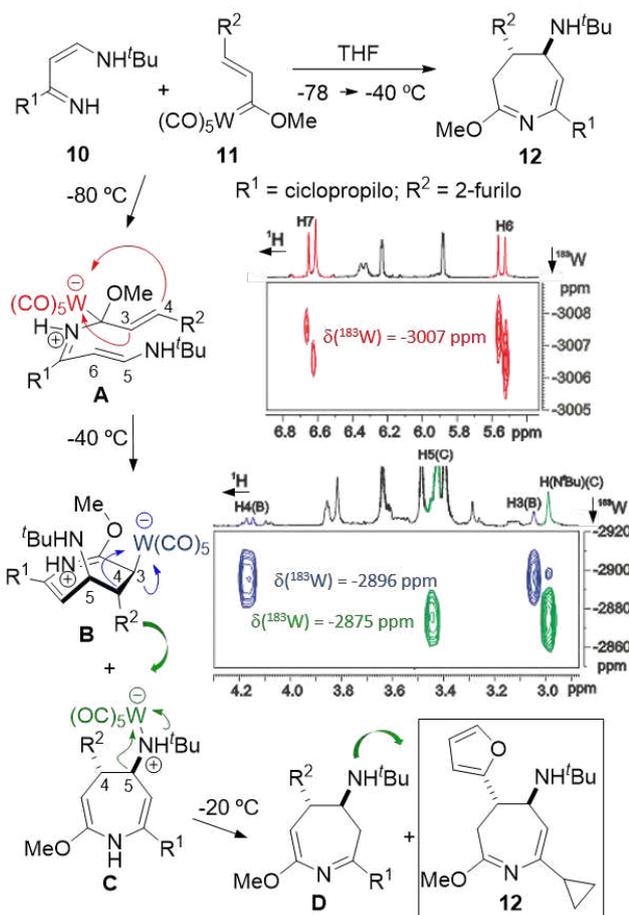


Figura 9. Mecanismo de reacción de la formación de 4,5-dihidro-3H-azepina 12 e identificación de especies intermedias de reacción mediante espectros  $^1\text{H}$ ,  $^{183}\text{W}$  HMQC (400 MHz) en  $\text{THF-d}_6$  y  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

una sonda en la que el  $^{183}\text{W}$  se situaba fuera de sus especificaciones, lo que determinó que la duración de los pulsos de  $90^\circ$  de  $^{183}\text{W}$  fuese anormalmente largo ( $\geq 50$  ms).

### RMN DE NÚCLEOS POCO COMUNES DE $I > \frac{1}{2}$

Como se ha mencionado anteriormente, los núcleos cuadrupolares representan aproximadamente el 75% de los activos en RMN y sus señales suelen ser anchas debido a la rápida relajación inducida por el mecanismo cuadrupolar. Las señales anchas introducen problemas tales como imprecisión en  $\delta$ , solapamientos, baja resolución que impide observar acoplamientos con otros núcleos y dificultad de detección hasta el punto de llegar a ser indetectable. Esa anchura ( $W_{1/2}$ ) depende del denominado factor de anchura  $\ell = Q^2(2I+3)/[I^2(2I-1)]$ , del gradiente de campo eléctrico  $q_{zz}^2$  y del tiempo de correlación  $\tau_c$ . En la práctica, puede ocurrir que un núcleo de baja receptividad resulte más favorable para las medidas de RMN por la menor anchura de sus señales respecto a otro de mayor  $D^C$ .<sup>[29]</sup> La dependencia de  $W_{1/2}$  de  $q_{zz}^2$  determina que para situaciones de elevada simetría (entornos de geometría cúbica, tetraédrica u octaédrica)

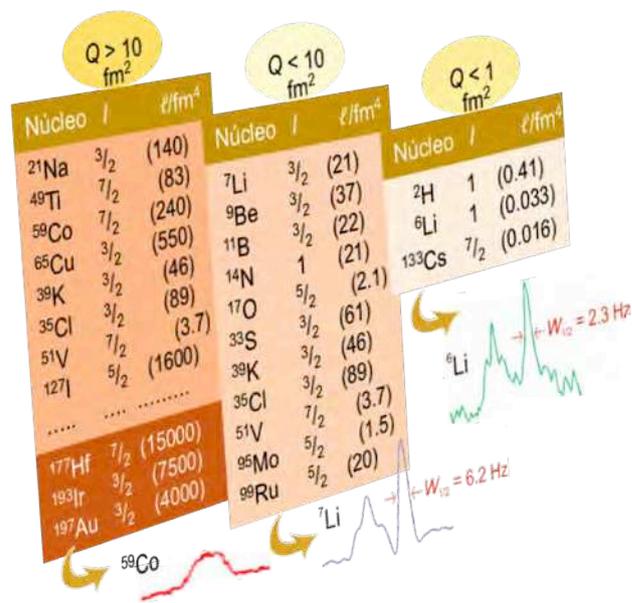
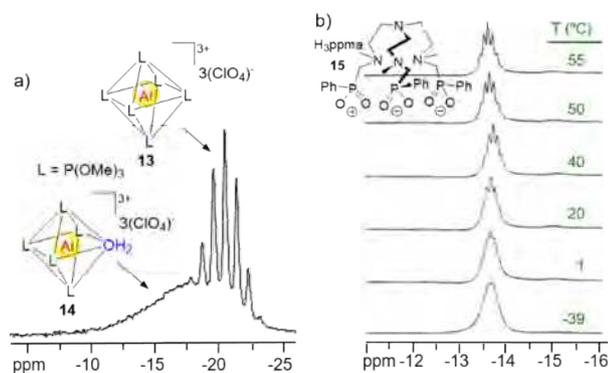


Figura 10. Espín nuclear, factor de anchura  $\ell$  y momento cuadrupolar relativo  $Q$  (en valor absoluto) de una selección de núcleos de  $I > \frac{1}{2}$

se obtengan señales estrechas. Lo mismo sucede si  $\tau_c$  disminuye, empleando disolventes de menor viscosidad o aumentando la temperatura.

De manera simplificada, los núcleos de  $I > \frac{1}{2}$  se pueden clasificar en tres grupos por su facilidad de medida directa basada en la magnitud de  $Q$  (Figura 10).<sup>[7]</sup> Para valores de  $Q < 1$  se comportan como si fuesen núcleos de  $I = \frac{1}{2}$  obteniéndose espectros de alta resolución, incluida la observación de  $^nJ(^m\text{X}, ^p\text{Y})$  (véase espectro de RMN- $^6\text{Li}$ ) y NOE. Es decir, parte de la relajación transcurre por el mecanismo dipo-dipolo. Cuando  $Q < 10$  el ensanchamiento de las señales puede ser notable ( $W_{1/2} \approx 5$  Hz a  $>100$  Hz) resultando difícil observar acoplamientos excepto en entornos de elevada simetría (véase espectro de RMN- $^7\text{Li}$ ). Para la mayoría de los núcleos cuadrupolares  $Q > 10$ . Originan señales muy anchas o indetectables (y ensanchando las de los vecinos) a menos que la geometría entorno al núcleo sea tetraédrica u octaédrica (véase espectro de RMN- $^{59}\text{Co}$ ).  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  y  $^{197}\text{Au}$  aglutinan todas las propiedades desfavorables para su detección por RMN, hasta el punto de que aun no se ha conseguido observar sus respectivos espectros. Para la mayoría de lantánidos y los actínidos el RMN tampoco es la herramienta apropiada de investigación debido a que los complejos que forman son paramagnéticos.

La detección núcleos de  $I > \frac{1}{2}$  puede verse dificultada, además, por factores externos. Los materiales de los tubos de RMN y las sondas de medida pueden introducir señales adicionales en espectros de  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e incluso  $^{63}\text{Cu}$ . Asimismo, la rápida repetición de pulsos típica de estos experimentos genera una onda acústica en las partes metálicas de la sonda (ruido acústico), que se suma a las señales del espectro, especialmente en la región de bajas frecuencias. Estos problemas son fácilmente identificables y el del



**Figura 11.** a) Espectro de RMN- $^{27}\text{Al}$  (22.63 MHz) de una mezcla de  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  y  $\text{P}(\text{OMe})_3$  en nitrometano acuoso a 25 °C. b) Espectro de RMN- $^{27}\text{Al}$  (78.2 MHz) de  $[\text{Al}(\text{H}_3\text{ppma})_2](\text{NO}_3)_3$  **16** en  $\text{CD}_3\text{OD}$

ruido acústico se puede corregir mediante secuencias de pulsos adecuadas.

El impacto de la simetría y el tiempo de correlación en los espectros de núcleos de  $I > 1/2$  se ilustra en la Figura 11. El espectro de RMN- $^{27}\text{Al}$  ( $Q = 14.66 \text{ fm}^2$ ,  $\ell = 69$ ) de una muestra de  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  en presencia de  $\text{P}(\text{OMe})_3$  en nitrometano acuoso permite identificar las especies presentes en disolución. A temperatura ambiente, el espectro contiene un septuplete bien resuelto para el  $\text{Al}^{3+}$  hexacoordinado a  $\text{P}(\text{OMe})_3$  **13** y un singlete muy ancho para el pentacoordinado **14**. El ensanchamiento refleja la pérdida de simetría por desplazamiento de un ligando fosforado por  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 11a).<sup>[30]</sup>

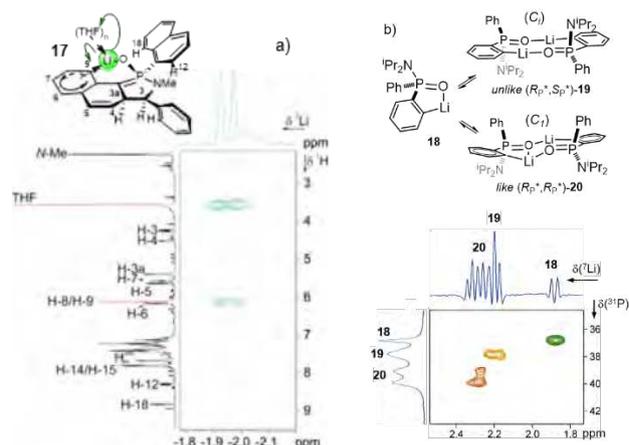
El efecto contrario se produce cuando se aumenta la temperatura de medida. En los estudios de complejación de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con el compuesto **15** ( $\text{H}_3\text{ppma}$ ) se identificó el producto obtenido a través de los espectros de RMN- $^{27}\text{Al}$  medidos en el intervalo de temperaturas de -39 °C a 55 °C (Figura 11b).<sup>[31]</sup> A 55 °C la señal del  $^{27}\text{Al}$  se resuelve en un septuplete indicativo de la formación del complejo  $[\text{Al}(\text{H}_3\text{ppma})_2](\text{NO}_3)_3$  **16** de geometría octaédrica. El aumento de temperatura reduce  $\tau_c$  y con ello se ralentiza la relajación favoreciendo la resolución del acoplamiento  $^2J(^{31}\text{P}, ^{27}\text{Al}) = 6.7 \text{ Hz}$ .

La Figura 11a ilustra adicionalmente la sensibilidad de  $\delta(^{27}\text{Al})$  a pequeños cambios en la esfera de coordinación del metal. Este hecho, común a la mayoría de los núcleos, es la base de las aplicaciones de la RMN en química (correlaciones  $\delta(\text{M})$ -estructura-reactividad)<sup>[32,33]</sup> y biología (diferencias de  $\delta$  inter e intracelular, interacciones con receptores, etc.), entre otras.<sup>[34]</sup> Un caso paradigmático es el  $^{59}\text{Co}$ . Aunque se ubica en el grupo de los núcleos problemáticos (Figura 10), su elevada receptividad ( $D^c = 1.640$ ) facilita notablemente su detección. El intervalo de  $\delta(^{59}\text{Co})$  abarca 18.000 ppm. Un estudio pionero en este campo dio origen a la correlación  $\delta(^{59}\text{Co})$ -reactividad encontrada en la síntesis de piridinas sustituidas a partir de alquinos y nitrilos catalizada por complejos de  $[\text{Co}(\text{R-Cp})(\text{COD})]$  (COD = 1,5-ciclooctadieno).<sup>[35]</sup> Se observó que la reactividad aumentaba con el incremento de la capacidad aceptora de R y la disminución del apantallamiento del  $^{59}\text{Co}$  conforme a

la ecuación:  $T(\text{K}) = 427.4 - 0.28 \times \delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ . Esta correlación empírica y otras análogas sirven para evaluar el potencial catalítico de otros complejos de cobalto simplemente a partir de la magnitud de  $\delta(^{59}\text{Co})$ .

La rápida relajación es un obstáculo generalmente insalvable para emplear métodos de correlación con núcleos de  $I > 1/2$ . Puede llevar a la desaparición de las señales durante los periodos de tiempo incluidos en las secuencias de pulsos, que han de ajustarse empíricamente. Los dos isótopos de litio,  $^6\text{Li}$  y  $^7\text{Li}$ , son la excepción a esta norma sobre los que se han aplicado los métodos 2D con más extensión.<sup>[17]</sup> El  $^6\text{Li}$  es el núcleo de menor momento cuadrupolar de la tabla periódica. Sus señales son estrechas incluso a muy baja temperatura y hasta un 40% de su relajación puede provenir del mecanismo dipolo-dipolo, indispensable para observar NOE. Pero su receptividad es unas 400 veces menor que la del  $^7\text{Li}$  debido a su baja abundancia natural y menor  $\gamma$  ( $\gamma(^7\text{Li})/\gamma(^6\text{Li}) = 2.64$ ), por lo que sus espectros de correlación se miden sobre muestras enriquecidas en  $^6\text{Li}$ . A pesar del factor de anchura desfavorable del  $^7\text{Li}$ , prácticamente las mismas secuencias de pulsos son aplicables a ambos isótopos. Engloban correlaciones basadas en  $J$ , homonucleares (COSY, TOCSY, INADEQUATE) y heteronucleares ( $^6\text{Li}/^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}/^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}/^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), intercambio (EXSY), relajación dipolo-dipolo ( $^1\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$  HOESY) y difusión ( $^6\text{Li}$  DOSY), amén de otros experimentos de alcance más específico.

Las correlaciones heteronucleares son particularmente útiles para conectar el litio con su entorno más próximo. Dos ejemplos representativos se muestran en la Figura 12. En el compuesto **17**, la posición del litio queda determinada por los NOEs observados entre el  $^7\text{Li}$  y los protones del grupo  $\text{CH}_2\text{O}$  del THF y  $\text{H}_9$ , junto con el desdoblamiento de su señal por acoplamiento con el  $^{31}\text{P}$  (Figura 12a).<sup>[36]</sup> Asimismo, en el espectro  $^7\text{Li}/^{31}\text{P}$  HMQC de **18** se identifican fácilmente las correlaciones  $^7\text{Li}/^{31}\text{P}$  para cada agregado presente en disolución, corroborando la existencia de un equilibrio entre el monómero **18** y los dímeros **19** y **20** (Figura 12b).<sup>[37]</sup> Otras aplicaciones puntuales de experimentos 2D con núcleos cuadrupolares incluyen  $^{11}\text{B}$  COSY,



**Figura 12.** a) Espectro  $^7\text{Li}/^1\text{H}$  HOESY (194.34 MHz) del compuesto desaromatizado **17** en  $\text{THF-d}_6$  a -30 °C,  $\tau_m = 200 \text{ ms}$ . b) Espectro  $^7\text{Li}/^{31}\text{P}$  HMQC (194.34 MHz) de **18** en  $\text{THF-d}_6$  a -100 °C

$^n\text{X}$  EXSY ( $^n\text{X} = {}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{59}\text{Co}$ ,  ${}^{133}\text{Cs}$ ),  ${}^{31}\text{P}$   $^n\text{X}\{^1\text{H}\}$  ( $^n\text{X} = {}^{17}\text{O}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{61}\text{N}$ ) y  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{17}\text{O}$  FUCOUP.<sup>[38]</sup> La viabilidad de las correlaciones a través de NOE heteronuclear  ${}^1\text{H}$ ,  $^n\text{X}$  HOESY se ha demostrado para  ${}^{133}\text{Cs}$ <sup>[39]</sup> ( $Q < 1$ , Figura 10) y recientemente para  ${}^{27}\text{Al}$ . Este último caso representa el primer ejemplo de detección de NOE en un núcleo cuadrupolar de  $Q > 10$ .<sup>[40]</sup> La muestra consistió en una disolución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  en un medio fisiológico a pH 3. La correlación  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$  observada refleja la geometría octaédrica del catión  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

## CONCLUSIONES

La espectroscopía de RMN es aplicable a la mayor parte de los elementos de la tabla periódica. La tecnología y metodología disponibles hacen de la medida de espectros de RMN en disolución de núcleos poco comunes una rutina análoga a la de los núcleos convencionales. Sólo en casos excepcionales se precisa un equipamiento especial. La asociación entre RMN y tabla periódica convierte a esta técnica espectroscópica en un apoyo fundamental a la investigación en química, física, biología, medicina, etc.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los colaboradores presentes y pasados del grupo de investigación que han contribuido con su esfuerzo y dedicación a hacer realidad la aplicación de la resonancia magnética multinuclear en el sentido más amplio que ofrece la tabla periódica.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. D. Becker, C. L. Fisk, C. L. Khetrpal, "The Development of NMR" en *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant, R. K. Harris, Eds., Wiley, Chichester, 1996, vol. 1. pp. 1-158.
- [2] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York, 1978.
- [3] P. Laszlo, Ed., *NMR of Newly Accessible Nuclei: Chemical and Biochemical Applications*, Academic Press, New York, 1983, vol. 1 y vol. 2.
- [4] K. J. D. MacKenzie, *Solid State Ionics*, **2004**, *172*, 383-388.
- [5] D. Grekov, T. Vancompernelle, M. Taoufik, L. Delevoye, R. M. Gauvin, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 2572-2590.
- [6] H. Günther, *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry, Third Edition*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [7] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 1795-1818.
- [8] C. Brevard, P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, John Wiley, New York, 1981.
- [9] <http://www.wiredchemist.com/nmr/bibliography>
- [10] P. S. Pregosin, Ed., *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [11] M. A. Fedotov, *J. Struct. Chem.*, **2016**, *57*, 563-613.
- [12] B. Wrackmeyer, "Germanium, Tin, and Lead NMR" en *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, R. K. Harris, R. E. Wasylshen, Eds., Wiley, Chichester, 2012, Vol. 3. pp. 1761-1771.
- [13] N. J. Wheate, B. J. Evison, A. J. Herlt, D. R. Phillips, J. G. Collins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 3486-3492.
- [14] M. Becker, R. E. Port, H.-J. Zabel, W. J. Zeller, P. Bachert, *J. Magn. Reson.*, **1998**, *133*, 115-122.
- [15] M. Dangalov, P. Petrov, N. G. Vassilev, *Bulg. Chem. Commun.*, **2017**, *49B*, 42-49.
- [16] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **1985**, *16*, 73-186.
- [17] J. A. Iggo, J. Liu, G. Overend, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **2008**, *63*, 179-262.
- [18] J. García-López, I. Fernández, M. Serrano-Ruiz, F. López-Ortiz, *Chem. Commun.*, **2007**, 4674-4676.
- [19] L. Deakin, W. Levason, M. C. Popham, G. Reid, M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2439-2447.
- [20] C. Popovici, I. Fernández, P. Oña-Burgos, L. Rocés, S. García-Granda, F. López-Ortiz, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 6691-6703.
- [21] P. Miéville, S. Jannin, L. Helm, G. Bodenhausen, *Chimia*, **2011**, *65*, 260-263.
- [22] L. Lumata, A. K. Jindal, M. E. Merritt, C. R. Malloy, A. D. Sherry, Z. Kovacs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8673-8680.
- [23] J. Kaufmann, A. Schwenk, *Phys. Lett.*, **1967**, *24A*, 115-116.
- [24] R. Benn, E. Jousen, H. Lehmkuhl, F. López-Ortiz, A. Ruffińska, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8754-8756.
- [25] R. Benn, H. Brenneke, E. Jousen, H. Lehmkuhl, F. López-Ortiz, *Organometallics*, **1990**, *9*, 756-761.
- [26] M. J. Stchedroff, V. Moberg, E. Rodríguez, A. E. Aliev, J. Böttcher, J. W. Steed, E. Nordlander, M. Monari, A. J. Deeming, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 926-937, y referencias allí citadas.
- [27] Y.-G. Chen, J. Gong, L.-Y. Qu, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 245-260.
- [28] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, R. J. Carbajo, F. López-Ortiz, S. García-Granda, P. Perierra, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 88-97.
- [29] R. Benn, A. Ruffińska, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 861-881.
- [30] J.-J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy, P. R. Rubini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3373-3379.
- [31] M. P. Lowe, S. J. Rettig, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10446-10456.
- [32] W. von Philipsborn, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 95-105.
- [33] B. Gierczyk, "Application of transition metals NMR in supramolecular chemistry" en *From Molecules to Functional Architecture Supramolecular Interactions*, V. I. Rybachenko, Ed., East Publisher House, Donetsk, Ucrania, 2012, pp 269-392.
- [34] L. Ronconi, P. J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 2239-2277.
- [35] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Ego, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *272*, 231-249.
- [36] G. Ruiz-Gómez, tesis doctoral, Almería, 2006.
- [37] I. Fernández, P. Oña-Burgos, J. M. Oliva, F. López-Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5193-5204.
- [38] J. A. Iggo, K. V. Luzyanin "Multi-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" en *Modern NMR Techniques for Synthetic Chemistry*, J. Fisher, Ed., CRC Press, Boca Ratón, USA, 2015, Cap. 5, pp 178-224, y referencias allí citadas.
- [39] W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7482-7489.
- [40] S. Berger, J. Nolde, T. Yüksel, W. Tremel, M. Mondeshki, *Molecules*, **2018**, *23*, 808/1-808/16.

## 2-oxa y 6-oxanortropanos: productos naturales, síntesis y actividades biológicas

Alejandro M. Roncero, Alberto Esteban, M.<sup>a</sup> Ángeles Castro y David Díez

**Resumen:** El esqueleto de tropano se encuentra presente en compuestos naturales como los alcaloides de solanáceas atropina o escopolamina; relacionado con este esqueleto está el de *nor*-tropano presente en calisteginas, alcaloides polihidroxilados aislados de los rizomas de plantas como *Calystegia sepium* o *Convolvulus arvensis* que presentan una importante actividad inhibidora de glicosidasas como  $\beta$ -glucosidasa y  $\alpha$ -galactosidasa entre otras. Estas enzimas están alteradas en diversas patologías relacionadas con el metabolismo de glúcidos como la enfermedad de Gaucher. Estas interesantes propiedades están haciendo que la síntesis de análogos oxigenados de *nor*-tropano esté despertando un gran interés. En esta publicación se recogen las últimas investigaciones sobre 2-oxa- y 6-oxa-nortropanos.

**Palabras clave:** Tropanos, calisteginas, oxa-nortropanos, alcaloides, glicosidasas.

**Abstract:** Tropane core is found in many natural compounds as Solanaceae alkaloids, atropine or scopolamine. In relation with this skeleton, *nor*-tropane core appears in calystegines, which are polyhydroxylated alkaloids isolated from rhizomes of plants as *Calystegia sepium* or *Convolvulus arvensis*. These compounds show an important glucosidase-inhibitory activity, inhibiting  $\beta$ -glucosidase and  $\alpha$ -galactosidase among others. These enzymes are altered in diverse metabolic pathologies as the Gaucher's disease. Synthesis of oxygenated analogues of these compounds are arising due to these pharmacological properties. In this review, 2-oxa- and 6-oxa-nortropanes last related researches are shown.

**Keywords:** Tropanes, calystegines, oxa-nortropanes, alkaloids, glycosidases.

### INTRODUCCIÓN

Entre la enorme diversidad de esqueletos carbonados presentes en la naturaleza, el sistema biciclo[3.2.1]octano es de especial importancia debido a su versatilidad y reactividad y a la actividad biológica de los compuestos que lo presentan.<sup>[1]</sup>

Entre ellos destacan los 8-azabicyclo[3.2.1]octanos como los alcaloides del tropano, cocaína, atropina y escopolamina (Figura 1).

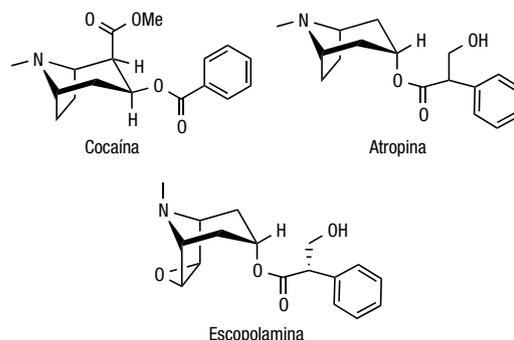


Figura 1. Alcaloides tropánicos



A. M. Roncero<sup>[a]</sup>

A. Esteban<sup>[a]</sup>

M. A. Castro<sup>[b]</sup>

D. Díez<sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas (Universidad de Salamanca), 37008 Salamanca (España).

<sup>[b]</sup> Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Área Química Farmacéutica, Facultad de Farmacia (Universidad de Salamanca), 37007 Salamanca (España).

C-e: ddm@usal.es

Recibido: 17/10/2019. Aceptado 18/11/2019.

Los 8-azabicyclo[3.2.1]octanos son biciclos formados por la unión de un anillo de pirrolidina con un anillo de piperidina. Los alcaloides con el esqueleto tropano son todos ellos 8-azabicyclo[3.2.1]octanos con el nitrógeno metilado. Este tipo de alcaloides pueden dividirse en dos clases, los derivados de tropana como atropina y escopolamina, compuestos con actividad anticolinérgica, y derivados de ecgonina cuyo representante principal es la cocaína, una de las principales drogas de abuso y que forma parte del grupo de los anestésicos locales. Actualmente están comercializados más de 20 fármacos que contienen la subunidad tropano en su estructura y que se utilizan como midriáticos, antieméticos, antiespasmódicos, anestésicos y broncodilatadores.<sup>[2,3]</sup>

Relacionado con este esqueleto está el de *nor*-tropano presente en calisteginas (Figura 2), alcaloides polihidroxilados aislados de los rizomas de plantas como *Cabystegia sepium* o *Convolvulus arvensis* que presentan una importante actividad inhibitora de glicosidasas como  $\beta$ -glucosidasa y  $\alpha$ -galactosidasa entre otras.<sup>[4,5]</sup>

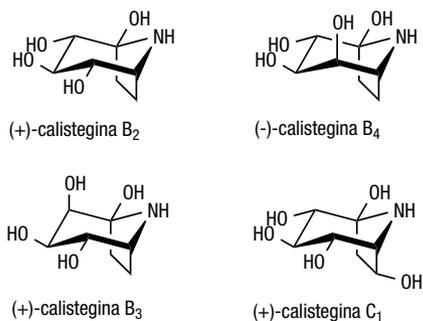


Figura 2. Estructura de algunas calisteginas naturales

Las glicosidasas son enzimas implicadas en numerosos procesos metabólicos que involucran a carbohidratos, por lo que los inhibidores selectivos de las mismas tienen interés como fármacos potenciales en el tratamiento de patologías como la diabetes, la enfermedad de Gaucher, el cáncer o enfermedades infecciosas.

Esta revisión quiere poner de manifiesto la importancia de dos subunidades estructurales análogas del esqueleto tropano, 6-oxa- y 2-oxa-8-azabicyclo[3.2.1]octanos (Figura 3), que están adquiriendo últimamente una gran importancia no sólo como unidades para moléculas con actividad biológica sino como precursores de este tipo de moléculas.

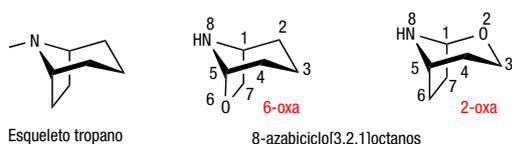


Figura 3. Esqueleto tropano y análogos 6-oxa y 2-oxa-8-azabicyclo[3.2.1]octanos

## 2-OXATROPANOS

### Productos Naturales

Este tipo de subestructura es poco frecuente en la naturaleza, siendo los alcaloides del género *Kopsia* los que incluyen un mayor número de compuestos. Así del extracto etanólico de *K. teoi* se han aislado varios alcaloides con estructura de tipo caja como son las kopsinitarinas A-D (1-4), así como las mersinginas A y B (6 y 7),<sup>[6]</sup> posteriormente de la misma planta se aisló kopsinitarina E (5) (Figura 4).<sup>[7]</sup>

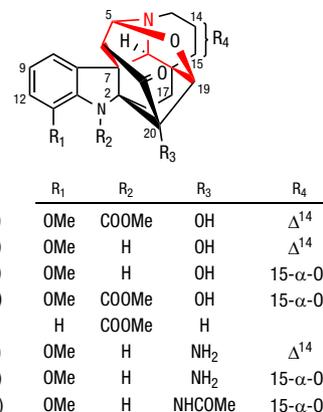


Figura 4. Derivados de 2-oxatropanos aislados de *Kopsia teoi*

Los propios autores que aislaron las mersinginas A y B (6 y 7), indican que podrían ser artefactos derivados de kopsinitarinas B y C (2 y 3),<sup>[8]</sup> cuyo método de aislamiento involucra el fraccionamiento mediante ácido diluido seguido de tratamiento con amoníaco concentrado. También se ha aislado otro artefacto como es el compuesto (8).

Diferentes alcaloides fueron aislados de un arbusto de Nueva Caledonia, denominado *Melodinus buxifolius* Baill, uno de ellos presenta la estructura que se muestra en la Figura 5 y que, como puede observarse, es una estructura parecida a las kopsinitarinas denominada buxomelina (9).<sup>[9]</sup>

Asimismo, de la esponja marina *Igernella notabilis* se han aislado dos alcaloides kimbasinas A y B (10 y 11), que incluyen en su estructura el mismo sistema bicíclico (Figura 5).<sup>[10]</sup>

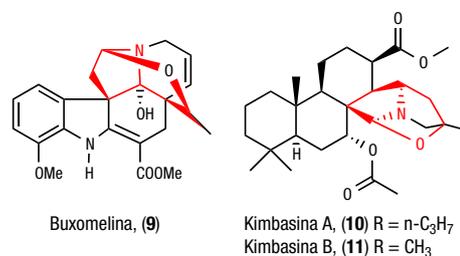


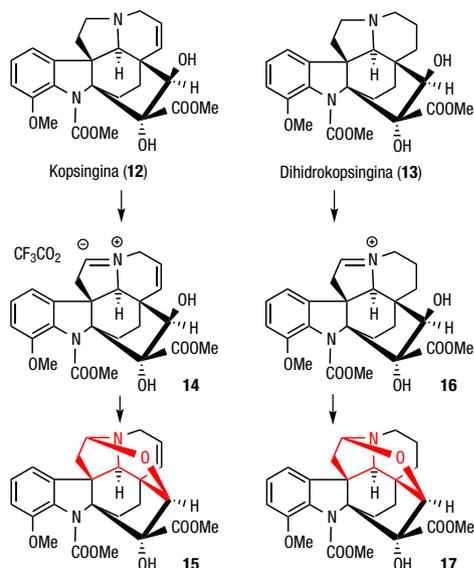
Figura 5. Derivados de 2-oxatropanos aislados de *M. buxifolius* y *I. notabilis*

### Síntesis del sistema 2-oxatropano

Hasta el momento no se conoce ninguna síntesis de un compuesto natural con esta subestructura, sin embargo, se han llevado a cabo numerosas síntesis del sistema 2-oxatropano mediante una variedad de métodos.

#### a) Oxidaciones

Entre los métodos de oxidación destaca la electrooxidación de productos naturales. La electrooxidación de kopsingina (12),<sup>[11]</sup> no da lugar a los correspondientes 2-oxatropanos, sin embargo, el tratamiento de la kopsingina mediante ácido meta-cloroperbenzoico y a continuación



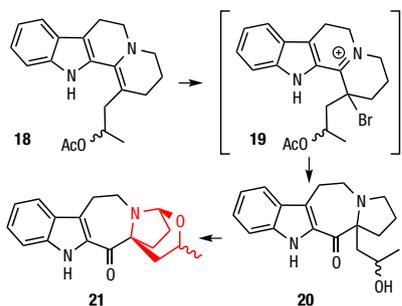
Esquema 1. Obtención del sistema 2-oxatropano mediante oxidaciones

con anhídrido trifluoroacético da lugar a un ión iminio, intermedio **14**, que cicla al correspondiente compuesto **15**, que posee la subestructura de 2-oxatropano (Esquema 1).<sup>[12]</sup> Cuando la kopsingina se hidrogena a la dihidro-kopsingina (**13**) y se somete a electrooxidación da lugar al correspondiente ión iminio **16** que se transforma en el correspondiente compuesto cíclico **17**, que también presenta el sistema de 2-oxatropano (Esquema 1).<sup>[11]</sup>

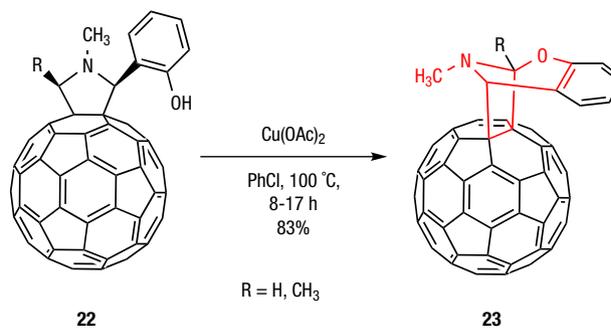
Laronze *et al.* tratan la indoloquinolizina **18** con un equivalente de bromo en THF seguido de una hidrólisis acuosa con hidróxido potásico dando lugar al compuesto **21** que contiene el sistema 2-oxatropano (Esquema 2).<sup>[13]</sup>

Recientemente Yang, Miao *et al.*, han descrito la reacción térmica de C60 con aldehídos aromáticos y aminas secundarias dando lugar a fulleropirrolidinas. Estas se hacen reaccionar con acetato de cobre (II) a 100 °C para que se produzca la ciclación del fenol sobre el carbono alfa de la pirrolidina, obteniéndose así la subestructura de 2-oxatropanos (Esquema 3).<sup>[14]</sup>

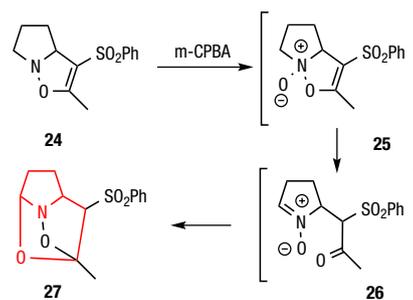
Padwa *et al.*, descubrieron que cuando se trata el compuesto **24** con ácido metacloroperbenzoico conduce al compuesto **27**, vía los intermedios que se muestran en el Esquema 4, obteniéndose el esqueleto de interés.<sup>[15]</sup>



Esquema 2. Obtención del sistema 2-oxatropano mediante el procedimiento del profesor Laronze



Esquema 3. Formación del esqueleto 2-oxatropano sobre C60



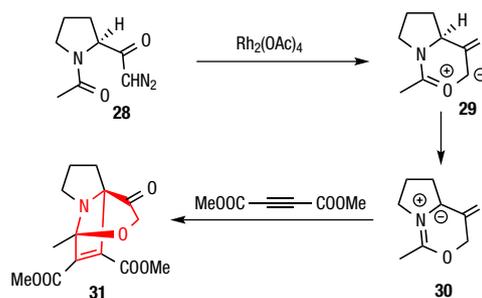
Esquema 4. Transformación de **24** a **27** obteniéndose el esqueleto 2-oxatropano

#### b) Cicloadiciones dipolares [3+2]

2-Oxatropanos han surgido como compuestos inesperados en los estudios de Padwa *et al.* sobre la transmutación de 1,3-dipolos.<sup>[16]</sup> Cuando la diazocetona **28**, reacciona con tetraacetato de rodio produce el correspondiente iluro de carbonilo **29** mediante ciclación intramolecular del cetocarbano en el oxígeno del grupo amida. La isomerización de **29** al iluro de azometino **30** seguido de la adición de dimetil acetilendicarboxilato (DMAD) da lugar al compuesto **31** que contiene el esqueleto de 2-oxatropano (Esquema 5).

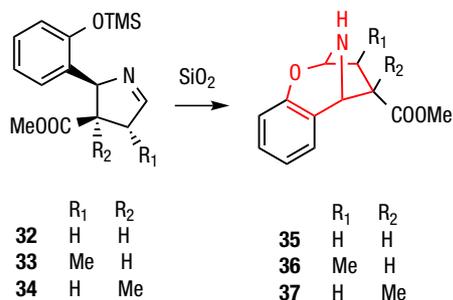
#### c) Ciclaciones con pirrolinas

Un método más lógico de obtención de este tipo de compuestos es la adición nucleofílica de un oxígeno sobre el doble enlace de una 1-pirrolina. En este sentido la des-



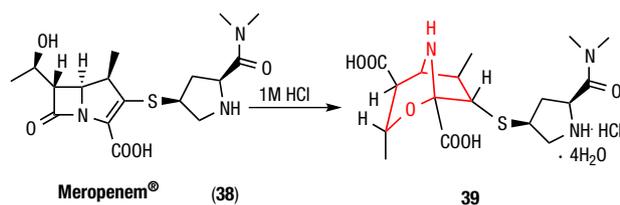
Esquema 5. Formación del esqueleto 2-oxatropano mediante cicloadiciones [3+2]

protección de un oxígeno en forma de sililderivado conduce al compuesto cíclico al reaccionar con la correspondiente pirrolina como se muestra en el Esquema 6.<sup>[17]</sup>



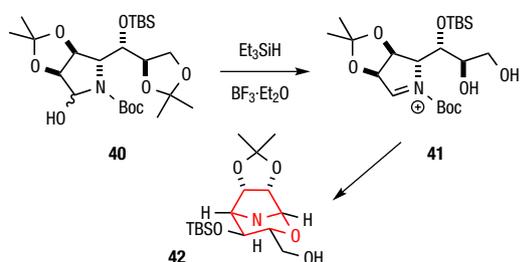
Esquema 6. Obtención del esqueleto de 2-oxatropano a partir de 1-pirrolina

Otro ejemplo es la cristalización de meropenem® (38), en una disolución de ácido clorhídrico 1M, que conduce al correspondiente 2-oxatropano (Esquema 7).<sup>[18]</sup>



Esquema 7. Formación del esqueleto 2-oxatropano a partir de meropenem®

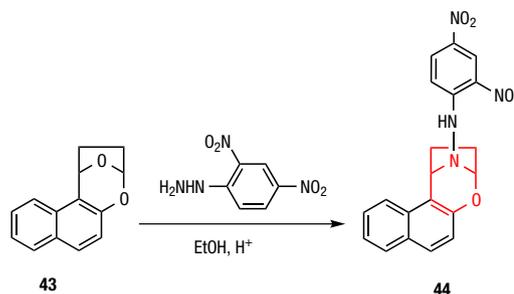
En la investigación de síntesis de pirrolidinas altamente funcionalizadas, cuando se trata el aminol 40 con hidruro de trietilsilano y trifluoruro de boro eterato produce el correspondiente ión pirrolinio que cicla al compuesto 2-oxatropano 42 (Esquema 8).<sup>[19]</sup>



Esquema 8. Transformación del aminol 40 en el esqueleto 2-oxatropano

#### d) Reacción de acetales

Los acetales son conocidos por producir fácilmente la forma estabilizada de los iones  $\alpha$ -alcoxi oxocarbonio. Con esta idea, Jonas y Forrest sintetizaron el sistema 2-oxatropano por reacción de un acetal con 2,4-dinitrofenilhidrazina en etanol acidificado (Esquema 9).<sup>[20]</sup>

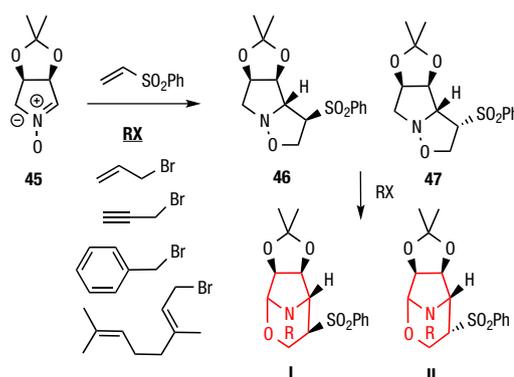


Esquema 9. Síntesis del sistema 2-oxatropano a partir de acetales

#### e) Reordenamientos

Recientemente nuestro grupo ha descrito una forma novedosa para la obtención de este tipo de compuestos.<sup>[21-23]</sup> La reacción de isoxazolidinas adecuadamente funcionalizadas con haluros alílicos y vinílicos o con Mo(CO)<sub>6</sub> da lugar a un reordenamiento que produce el esqueleto 2-oxatropano. Cuando la nitrona 45 se somete a una reacción de cicloadición dipolar [3+2] con vinilsulfona conduce a cuatro isoxazolidinas.<sup>[21]</sup> En un intento de romper el enlace nitrógeno-oxígeno con hexacarbonilmolibdeno se produce un reordenamiento para dar el esqueleto 2-oxatropano, únicamente con dos de las cuatro isoxazolidinas posibles.<sup>[22]</sup>

Cuando se hacen reaccionar las isoxazolidinas 46 y 47 con diferentes bromuros alílicos se produce el reordenamiento, dando lugar a diferentes 2-oxatropanos (Esquema 10) que dada la facilidad de ruptura del enlace aminal se transforman en diferentes pirrolidinas quirales con actividad biológica.<sup>[23]</sup>



Esquema 10. Formación de isoxazolidinas a partir de nitronas y posterior reordenamiento a oxazinas

El reordenamiento se puede explicar como una desprotonación con apertura de anillo seguido de ciclación sobre el correspondiente ion pirrolinio.<sup>[22]</sup>

## 6-OXATROPANOS

### Productos naturales

El sistema de 6-oxa-8-nortropano también es muy poco frecuente en la naturaleza. Hasta ahora se ha descrito en sólo tres metabolitos secundarios, y siempre formando parte de sistemas policíclicos más complejos como los que se muestran en la Figura 6.

Uno de ellos es solidalina (**48**), que fue aislado en la década de los años 70 del siglo xx de varias especies del género *Corydalis*<sup>[24,25]</sup> y para el que se ha postulado su interés como agente quimiopreventivo de cáncer al inhibir la activación del antígeno temprano del virus Epstein-Barr inducido por 12-*O*-tetradecanoilforbol-13-acetato (TPA) en células Raji.<sup>[25]</sup> La estructura de este alcaloide minoritario fue confirmada por semisíntesis a partir del cloruro de palmitina, un alcaloide de tipo protoberberina, mediante la introducción de un grupo hidroximetilo por fotoadición de metanol,<sup>[26,27]</sup> como se comentará más adelante (subepígrafe varios).

La melohenina A (**49**), es otro alcaloide donde se puede identificar el sistema de 6-oxa-8-nortropano y que fue aislado de *Melodinus henryi*, planta apocinácea usada para tratar meningitis en China y Tailandia. Melohenina A (**49**) es un inusual alcaloide indólico octacíclico de 24 carbonos. No mostró actividad citotóxica frente a varias líneas celulares, encontrándose valores de  $IC_{50} > 40 \mu M$ .<sup>[28]</sup>

El compuesto más recientemente descrito que contiene el sistema de 6-oxa-8-nortropano es zamamifidina A (**50**), un nuevo alcaloide heptacíclico aislado de una esponja del género *Amphimedon* sp. recolectada en Okinawa. Este alcaloide mostró cierta actividad antibacteriana y antifúngica, pero no actividad citotóxica.<sup>[29]</sup>

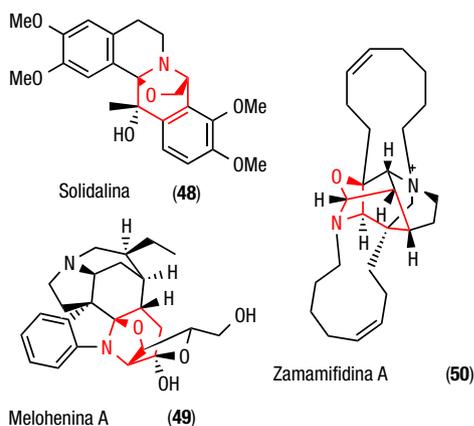


Figura 6. Compuestos naturales con sistema 6-oxatropánico

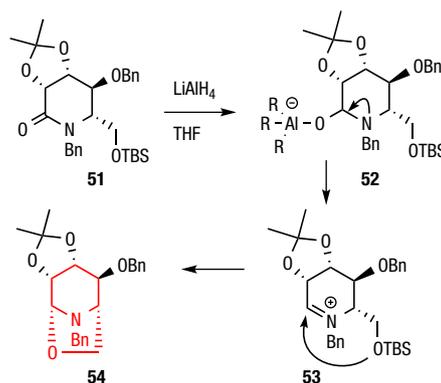
## SÍNTESIS DEL SISTEMA 6-OXATROPANO

### Reacción nucleófila

#### a) Mediante formación y captura de ión iminio cíclico

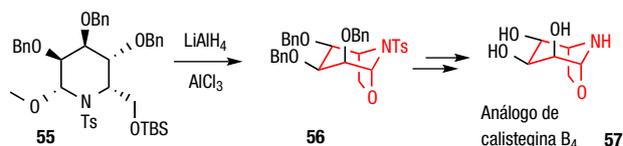
Este es el método más sencillo y directo de sintetizar el esqueleto oxatropánico. Se basa simplemente en generar una imina o un ión iminio *in situ* para después capturarlo con un hidroxilo convenientemente localizado en la molécula. Este proceso se puede realizar de diversas formas, algunas de las cuales se describen a continuación.

Ramsden *et al.*,<sup>[30]</sup> describen la transformación de la lactama **51** en la oxazolidina bicíclica **54** tras la reducción con  $LiAlH_4$  (Esquema 11).



Esquema 11. Mecanismo de formación y captura de iones iminio para formar 6-oxatropanos

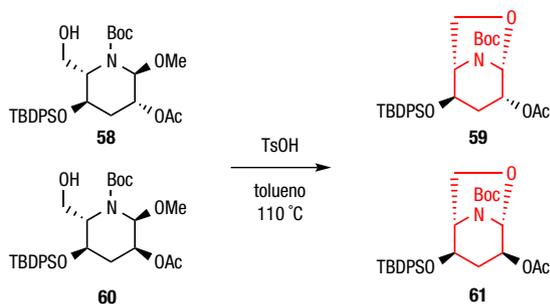
Koulocheri *et al.*, utilizan un procedimiento similar para la formación del análogo de calistegina **57** (Esquema 12).<sup>[31]</sup>



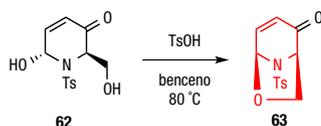
Esquema 12. Formación de un derivado de Calistegina B<sub>4</sub>

La formación de un ión iminio se puede llevar a cabo en medio ácido y posterior captura del mismo por el nucleófilo adecuado. Dondoni *et al.*,<sup>[32]</sup> realizan, mediante catálisis ácida, la transformación de los aza-azúcares **58** y **60** en los compuestos con estructura oxatropánica **59** y **61** (Esquema 13).

Más tarde, Ostrowski *et al.*, utilizan este procedimiento para obtener el análogo de iso-levoglucosenona **63** que posteriormente utilizan como intermedio para síntesis de iminoazúcares (Esquema 14).<sup>[33]</sup>

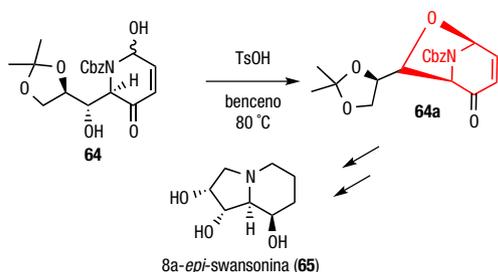


Esquema 13. Formación del bicyclo 6-oxatropánico por catálisis ácida



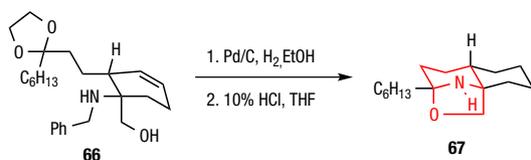
Esquema 14. Obtención de un análogo de iso-levoglucosena

En una de las síntesis de 8a-*epi*-swansonina (65), se utiliza esta metodología para una “protección” y posterior retirada de un hidroxilo de la molécula (Esquema 15).<sup>[34]</sup>



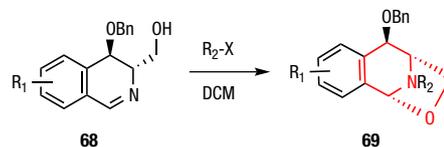
Esquema 15. Síntesis de 8a-*epi*-swansonina (65) a través de un intermedio oxatropánico

Otra variante es la formación de la sal de iminio *in situ*. Un aminoalcohol convenientemente funcionalizado se transforma en el bicyclo de interés vía hidrogenolisis del grupo bencilo y posterior desprotección del acetal para formar la sal de iminio, la cual es atacada por el alcohol formando la estructura oxatropánica correspondiente (Esquema 16).<sup>[35]</sup>



Esquema 16. Obtención de la estructura oxatropánica generando la sal de iminio *in situ*

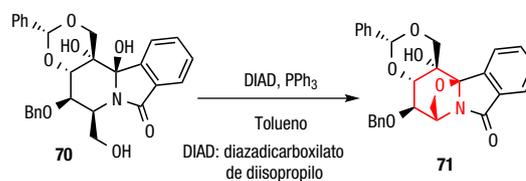
También se puede acceder al esqueleto oxatropánico desde una imina cíclica mediante la adición de un electrófilo con posterior ciclación intramolecular con un hidroxilo convenientemente localizado (Esquema 17).<sup>[36]</sup>



Esquema 17. Formación y captura de ión iminio

### b) Formación de éteres

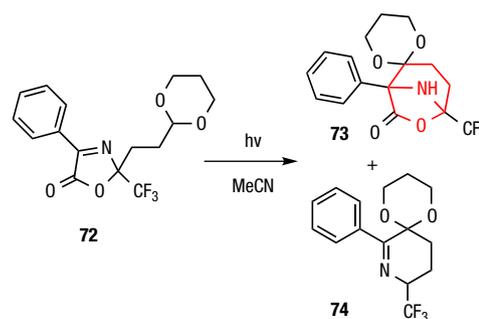
Chiara *et al.*,<sup>[37]</sup> generan el esqueleto bicíclico [3.2.1]octano mediante una reacción de Mitsunobu (Esquema 18).



Esquema 18. Formación del bicyclo en condiciones de Mitsunobu

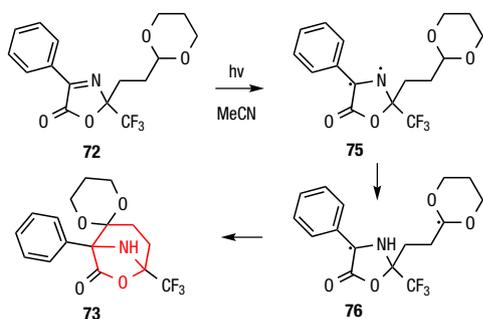
### Reacción fotoquímica

Lefebvre *et al.*,<sup>[38]</sup> sintetizan el esqueleto objetivo utilizando iminas cíclicas bajo condiciones fotoquímicas (Esquema 19).



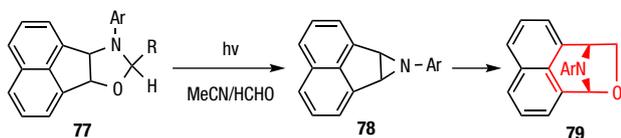
Esquema 19. Obtención de 6-oxanortropanos mediante una reacción fotoquímica

El mecanismo propuesto se basa en la ruptura homolítica del doble enlace imínico que posteriormente se reordena hacia el acetal buscando el radical más estable. La posterior ciclación intramolecular da como resultado el esqueleto oxatropánico (Esquema 20).



Esquema 20. Mecanismo de la reacción fotoquímica

Tsuge *et al.*,<sup>[39]</sup> consiguen la transformación del animal cíclico **77** en el biciclo oxatropánico **79** en condiciones fotoquímicas pasando a través de un intermedio tipo aziridina (Esquema 21).

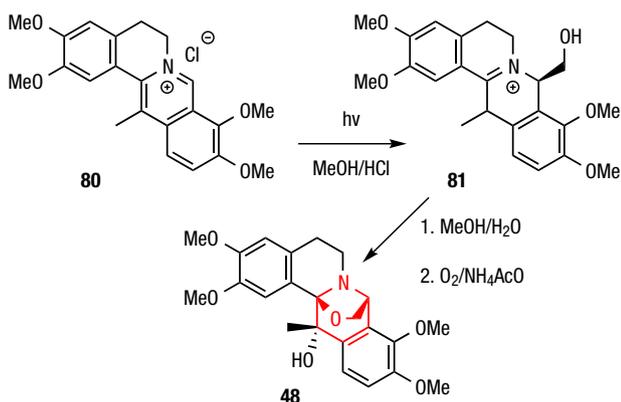


Esquema 21. Obtención del biciclo oxatropánico a través de un intermedio aziridínico

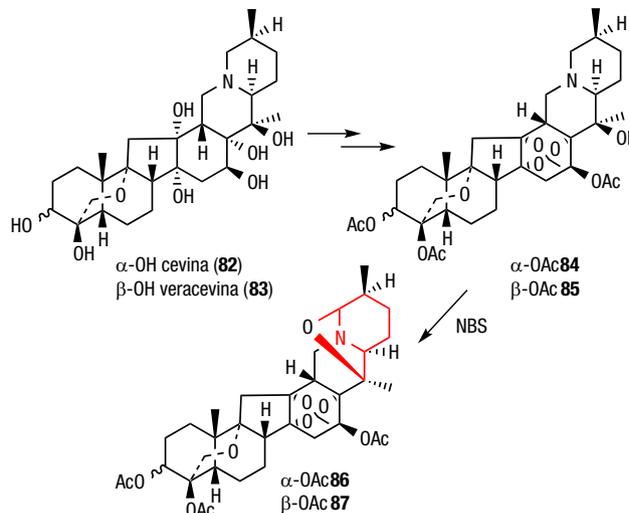
## Varios

Para la síntesis del compuesto natural solidalina (**48**), se utiliza una hidroximetilación fotoquímica para obtener el hidroxilo convenientemente localizado que, posteriormente, realizará el ataque nucleófilo al carbono del ión iminio (Esquema 22).<sup>[26,27]</sup>

La formación de este tipo de sistema bicíclico sirvió también para confirmar la estereoquímica de algunos alcaloides del género *Veratrum* como cevina y veracevina (**82** y **83**), después de oxidar los correspondientes ortoacetatos con NBS (Esquema 23).<sup>[40,41]</sup>



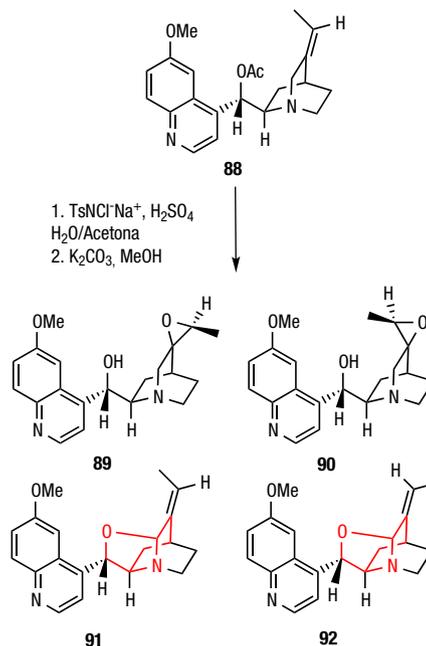
Esquema 22. Obtención de solidalina mediante hidroximetilación fotoquímica y posterior captura de la imina



Esquema 23. Oxidación de cevina (**82**) y veracevina (**83**)

## Desde quinidina

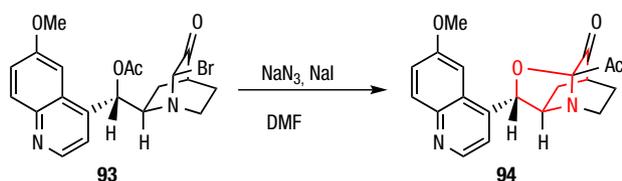
A partir del derivado de quinidina **88**, se consigue sintetizar el biciclo que nos ocupa además de otros compuestos (Esquema 24).<sup>[42]</sup>



Esquema 24. Síntesis del esqueleto 6-oxa-tropano a partir del derivado de quinidina **88**

Se intentó obtener el mismo biciclo a partir del compuesto **93** mediante una reacción con carbonato potásico en metanol para la desprotección del acetato y posterior ataque del OH sobre el Br, pero no funcionó. Sorpren-

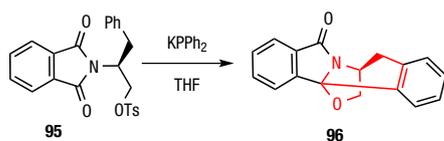
dentemente, la reacción con azida sódica e ioduro sódico si lo hizo, produciendo un reordenamiento del grupo acetilo (Esquema 25).<sup>[43]</sup>



Esquema 25. Tratamiento con azida sódica de 93, para la formación del esqueleto oxatropánico en 94

### Desde ftalimidas

Christoffers *et al.*, realizan un tratamiento con  $KPPh_2$  buscando una sustitución nucleófila de OTs y consiguen la ciclación obteniendo la estructura [3.2.1]octano (Esquema 26).<sup>[44]</sup>



Esquema 26. Obtención de la estructura [3.2.1]octano por Christoffers *et al.*

### Síntesis de análogos de calistegina

Aunque las calisteginas no presentan el sistema de 6-oxatropano, sí que han sido objeto de diversas investigaciones orientadas a obtener análogos con ese fragmento debido a sus interesantes propiedades biológicas como inhibidores de glicosidasas. En este sentido destacan los trabajos de García-Fernández *et al.*, del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla, que obtienen análogos de calisteginas con esqueleto de 6-oxanortropano en los que el átomo de nitrógeno forma parte de un grupo urea o carbamato. Las estructuras generales de estos compuestos se muestran de la Figura 7.

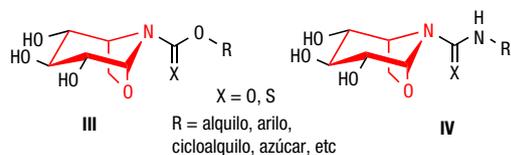
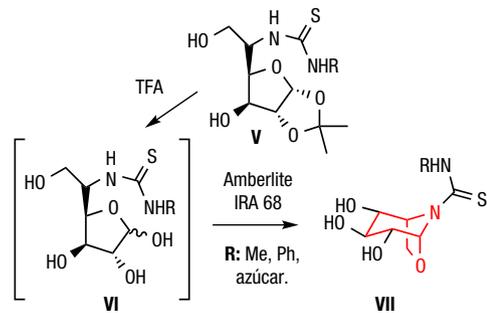


Figura 7. Estructura general de análogos de calisteginas sintetizados por García-Fernández *et al.*

García-Fernández *et al.*, transforman tioureidoazúcares en análogos de calisteginas mediante una reacción tándem de tautomerización-glicosilación (Esquema 27).<sup>[45-51]</sup>



Esquema 27. Formación de análogos de calisteginas a partir de tioureidoazúcares

En un trabajo posterior, consiguen sintetizar el esqueleto objetivo con el mismo procedimiento usando un carbamato, obteniendo el correspondiente derivado de calistegina sin sustitución en el nitrógeno.<sup>[52]</sup>

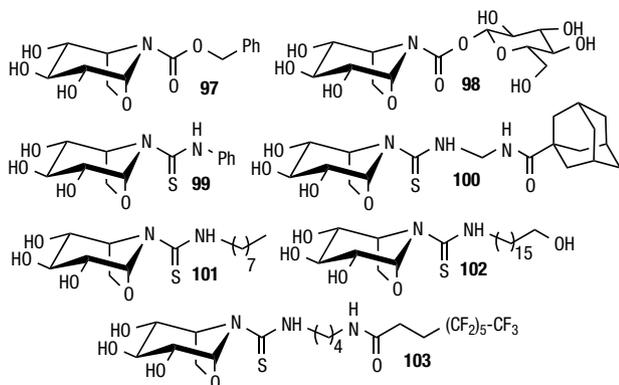
### ACTIVIDADES BIOLÓGICAS

Son muy pocos los estudios que hacen referencia a actividades biológicas para los compuestos con un fragmento de 2-oxatropano en su estructura. La citotoxicidad de kopsinitarina D (4),<sup>[53]</sup> y kopsinitarina E (5),<sup>7</sup> fue evaluada frente a células KB tanto sensibles como resistentes a vincristina, no mostrando actividad apreciable. Kopsinitarina E (5), fue incluida también en un estudio de docking con posibles dianas de *Leishmania* sin resultados reseñables, a pesar de que otros alcaloides relacionados del género *Kopsia* sí mostraron resultados interesantes como potenciales leismanicidas.<sup>[54]</sup>

Actividad antimicrobiana frente a *Staphylococcus aureus* y modesta fitotoxicidad frente al sorgo silvestre (*Sorghum halepense*) han sido descritas para kimbasina A (10), que también mostró inhibición diferencial de la citotoxicidad en cepas de *E. coli* deficientes en reparar ADN.<sup>[10]</sup>

El fragmento de 6-oxatropano está más estudiado desde el punto de vista biológico debido a su similitud con calisteginas. Como se ha comentado, García-Fernández *et al.*, han sintetizado numerosos análogos, algunos de los cuales fueron más potentes y selectivos como inhibidores de glicosidasas que los compuestos naturales. El puente oxigenado parece fundamental para que interaccionen con  $\beta$ -glucosidasas, y de forma selectiva frente a  $\beta$ -glucosidasas bovina, y no con  $\alpha$ -glucosidasas.<sup>[52]</sup>

La potencia inhibidora estaba condicionada por la naturaleza del sustituyente exocíclico y la configuración de los grupos hidroxilo en el anillo de piperidina. Se sintetizaron análogos de calistegina B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> y B<sub>4</sub> a partir de las hexosas D-glucosa, D-manosa, D-galactosa y L-gulosa, observándose que, al igual que ocurría con los compuestos naturales, los análogos de calistegina B<sub>2</sub>, que tienen todos los sustituyentes hidroxilos ecuatoriales, fueron los más potentes como inhibidores de glucosidasa/galactosidasa de mamíferos. Además, un sustituyente lipófilo sobre el ni-



**Figura 8.** Ejemplos representativos de 6-oxanortropanos con buena actividad inhibidora de glucosidasas

trógeno proporcionó mejores resultados de inhibición que sustituyentes hidrófilos (Figura 8).<sup>[47]</sup>

Estudios de rayos X del complejo resultante de la unión a una  $\beta$ -glucosidasa procedente de la bacteria hipertermófila *Thermotoga marítima* (TmGH1) con análogos de calistegina B<sub>2</sub>, que llevan cadenas alifáticas de hasta ocho carbonos sobre la tiourea, han puesto de manifiesto que estos compuestos, en el sitio activo, adoptan una conformación de silla para el anillo de piperidina con el puente oxigenado por debajo y la cadena alquílica dentro de un canal rico en aminoácidos hidrofóbicos.<sup>[49]</sup> Posteriormente, en base a estudios de docking y dinámica molecular, se han diseñado otros análogos con cadenas alquílicas largas con un nuevo grupo hidroxilo en el extremo que puede participar en uniones de puentes de hidrógeno adicionales en el receptor, encontrándose buenos inhibidores de  $\beta$ -glucosidasas con posible utilidad como chaperonas terapéuticas en el tratamiento de la enfermedad de Gaucher. Estos compuestos fueron capaces de recuperar la actividad enzimática *in vitro* de la  $\beta$ -glucosidasa que frecuentemente se encuentra alterada en la enfermedad de Gaucher.<sup>[50]</sup> La disfunción mitocondrial también es frecuente en este tipo de patología y recientemente se han obtenido resultados sinérgicos prometedores *in vitro* con la combinación del análogo de 6-oxanortropano que presenta un radical adamantilo, que mejora la actividad glucocerebrosidasa, y el coenzima Q<sub>10</sub>, que mejora la actividad mitocondrial.<sup>[51]</sup>

Cadenas polifluoradas en el sustituyente sobre el nitrógeno complejados con  $\beta$ -ciclodextrina, parece que contribuyen a mejorar la actividad de chaperonas terapéuticas del fragmento glicomimético con una recuperación enzimática significativa en fibroblastos de pacientes con variantes neuropáticas de la enfermedad de Gaucher.<sup>[51]</sup>

## CONCLUSIONES

Los sistemas bicíclicos de 2-oxatropano y 6-oxatropano son análogos oxigenados del tropano aunque mucho menos frecuentes en la naturaleza. Mientras el tropano forma parte de numerosos alcaloides farmacológicamente activos

como atropina, escopolamina y calisteginas, el sistema de 2-oxatropano está presente en unos pocos alcaloides y el de 6-oxatropano únicamente en tres compuestos naturales. En ambos casos siempre están formando parte de sistemas policíclicos más complejos.

Estos sistemas bicíclicos se han sintetizado mediante cicloadiciones dipolares, adición nucleofílica de un oxígeno sobre el doble enlace de una 1-pirrolina o un ion iminio cíclico, reordenamiento de isoxazolidinas convenientemente funcionalizadas o a partir de tioureidoazúcares entre otros.

Los trabajos sobre 6-oxatropanos tienen un gran futuro debido a su similitud con las calisteginas, compuestos inhibidores de glucosidasas, y a su posible aplicación en patologías relacionadas con el metabolismo de glúcidos como la enfermedad de Gaucher. Los análogos más interesantes son los que presentan cadenas lipófilas sobre el nitrógeno, lo que abre una nueva línea de investigación en este campo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Junta de Castilla y León, FEDER y MINECO (CTQ 2015-68175-R) y las becas FPU de AMR y AE.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Passet, Y. Coquerel, J. Rodríguez, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 525-595.
- [2] G. Gryniewicz, M. Gadzikowska, *Pharmacol. Rep.*, **2008**, *60*, 439-463.
- [3] K. L. Kohnen-Johannsen y O. Kayser, *Molecules* **2019**, *24*, 796.
- [4] a) M.S. Pino-Gonzalez, N. Oña, A. Romero-Carrasco, *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2012**, *12*, 1477-1484. b) A. Romera-Torres, R. Romero-González, J. L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich, *J. Chromatogr. A*, **2018**, *1564*, 1-15.
- [5] B. Dräger, *Nat. Prod. Rep.* **2004**, *21*, 211-223.
- [6] T.-S. Kam, K. Yoganathan, C. Wei, *J. Nat. Prod.*, **1996**, *59*, 1109-1112.
- [7] S.-H. Lim, K.-M. Sim, Z. Abdullah, O. Hiraku, M. Hayashi, K. Komiyama, T.-S. Kam, *J. Nat. Prod.*, **2007**, *70*, 1380-1383.
- [8] K. Yoganathan, W.-H. Wong, T.-S. Kam, *Nat. Prod. Lett.*, **1995**, *5*, 309-314.
- [9] A. Rabaron, M. Mehri, T. Sevenet, M. Plat, *Phytochemistry*, **1978**, *17*, 1452-1453.
- [10] J. H. Cardellina, R. L. Hendrickson, A. A. Stierle, G. E. Martin, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 2347-2350.
- [11] T.-S. Kam, T.-M. Lim, G.-H. Tan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2001**, *1*, 1594-1604.
- [12] C. Kan-fan, J. C. Quirion, H. P. Husson, *Nat. Prod. Lett.*, **1993**, *3*, 291-298.
- [13] E. Noé, D. Séraphin, Q. Zhang, F. Djabaté, J. Héning, J.-Y. Laronze, J. Lévy, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 5701-5704.
- [14] H.-T. Yang, Y.-C. Tan, J. Ge, H. Wu, J.-X. Li, Y. Yang, X.-Q. Sun, C.-B. Miao, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 11201-11209.

- [15] A. Padwa, D. N. Kline, J. Perumattam, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 913-916.
- [16] A. Padwa, D. C. Dean, L. Zhi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 593-601.
- [17] U. Kazunori, K. Shuji, T. Otohiko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 808-815.
- [18] Y. Takeuchi, T. Inoue, M. Sunagawa, *J. Antibiot.*, **1993**, 46, 827-832.
- [19] F. Zanardi, L. Battistini, M. Nespi, G. Rassu, P. Spanu, M. Cornia, G. Casiraghi, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 1167-1180.
- [20] J. Jonas, T. P. Forrest, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 836-838.
- [21] M. Flores, P. García, N. M. Garrido, C. T. Nieto, P. Basabe, I. S. Marcos, F. Sanz-González, J. M. Goodman, D. Díez, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2012**, 23, 76-85.
- [22] M. Flores, P. García-García, N. M. Garrido, I. S. Marcos, F. Sanz, D. Díez, *RSC Advances*, **2012**, 2, 11040-11048, una nueva propuesta ha sido enviada recientemente a *Tetrahedron*, 2019, XXXX.
- [23] M. Flores, P. García-García, N. M. Garrido, I. S. Marcos, F. Sanz-González, D. Díez, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 7068-7075.
- [24] R. H. F. Manske, R. Rodrigo, H. L. Holland, D. W. Hughes, D. B. MacLean, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.*, **1978**, 56, 383-386.
- [25] C. Ito, M. Itoigawa, H. Tokuda, M. Kuchide, H. Nishino, H. Furukawa, *Planta Med.*, **2001**, 67, 473-475.
- [26] R. Suau, F. Nájera, R. Rico, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 3575-3578.
- [27] R. Suau, F. Nájera, R. Rico, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 4019-4028.
- [28] T. Feng, X.-H. Cai, Y. Li, Y.-Y. Wang, Y.-P. Liu, M.-J. Xie, X.-D. Luo, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 4834-4837.
- [29] T. Kubota, Y. Kamijyo, A. Takahashi-Nakaguchi, J. Fromont, T. Gonoï, J. I. Kobayashi, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 610-612.
- [30] N. Ramsden, G. Fleet, S. Namgoong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1991**, 2, 1991-1993.
- [31] S. D. Koulocheri, E. N. Pitsinos, S. A. Haroutounian, *Synthesis*, **2002**, 1707-1710.
- [32] A. Dondoni, G. Fantin, M. Fogagnolo, P. Merino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 854-856.
- [33] J. Ostrowski, H.-J. Altenbach, R. Wischnat, D. J. Brauer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1104-1110.
- [34] J. Bi, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.*, **2008**, 120-122.
- [35] J.-H. Maeng, R. L. Funk, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 331-333.
- [36] A. K. Srivastava, M. Koh, S. B. Park, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4905-4913.
- [37] J. L. Chiara, Á. García, G. Cristóbal-Lumbroso, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4142-4151.
- [38] C. Lefebvre, C. Michelin, T. Martzel, V. Djou'ou Mvondo, V. Bulach, M. Abe, N. Hoffmann, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 1867-1875.
- [39] T. Otohiko, O. Koji, K. Noriyuki, *Chem. Lett.*, **1981**, 10, 1585-1588.
- [40] S. Kupchan, W. Johnson, S. Rajagopalan, *Tetrahedron*, **1959**, 7, 47-61.
- [41] S. Ito, J. Stothers, S. Kupchan, *Tetrahedron*, **1964**, 20, 913-928.
- [42] C. von Riesen, P. G. Jones, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 673-679.
- [43] P. Langer, J. Frackenpohl, H. M. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 1, 801-806.
- [44] J. Christoffers, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, 81, 845-852.
- [45] J. M. G. Fernández, C. O. Mellet, J. Benito, J. Fuentes, *Synlett*, **1998**, 9, 316-318.
- [46] M. I. García-Moreno, J. M. Benito, C. Ortiz-Mellet, J. M. García-Fernández, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7604-7614.
- [47] M. I. García-Moreno, C. Ortiz-Mellet, J. M. García-Fernández, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 1803-1819.
- [48] M. I. García-Moreno, C. Ortiz-Mellet, J. M. García-Fernández, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 7879-7884.
- [49] M. Aguilar, T. M. Gloster, M. I. García-Moreno, C. Ortiz Mellet, G. J. Davies, A. Llebaria, J. Casas, M. Egido-Gabás, J. M. García Fernández, *ChemBioChem*, **2008**, 9, 2612-2618.
- [50] P. Alfonso, V. Andreu, A. Pino-Angeles, A. A. Moya-García, M. I. García-Moreno, J. C. Rodríguez-Rey, F. Sánchez-Jiménez, M. Pocoví, C. Ortiz Mellet, J. M. García Fernández, P. Giraldo, *ChemBioChem*, **2013**, 14, 943-949.
- [51] M. I. García-Moreno, M. de la Mata, E. M. Sanchez-Fernandez, J. M. Benito, A. Díaz-Quintana, S. Fustero, E. Nanba, K. Higaki, J. A. Sanchez-Alcazar, J. M. García Fernandez, *J. Med. Chem.*, **2017**, 60, 1829-1842.
- [52] M. I. García-Moreno, J. M. Benito, C. Ortiz Mellet, J. M. García Fernández, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7604-7614.
- [53] T.-S. Kam, G. Subramaniam, K.-M. Sim, K. Yoganathan, T. Koyano, M. Toyoshima, M.-C. Rho, M. Hayashi, K. Komiyama, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1998**, 8, 2769-2772.
- [54] I. V. Ogungbe, J. D. Ng, W. N. Setzer, *Future Med. Chem.*, **2013**, 5, 1777-1799.
- [55] M. de la Mata, D. Cotán, M. Oropesa-Ávila, J. Garrido-Maraver, M. D. Cordero, M. Villanueva Paz, A. Delgado Pavón, E. Alcocer-Gómez, I. de Lavera, P. Ybot-González, A. Paula Zaderenko, C. Ortiz Mellet, J. M. G. Fernández, J. A. Sánchez-Alcázar, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 10903.

# La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos

Marvin Chávez-Sifontes

**Resumen:** La biomasa lignocelulósica es una materia prima renovable que ayudará a reducir la dependencia de las materias primas fósiles. Para poder aprovechar la biomasa es necesario aplicar procesos biológicos y termoquímicos para acceder a sus componentes principales. A partir de los componentes principales se pueden producir moléculas plataforma que sirven como materia prima para obtener productos químicos de interés industrial. La presente contribución expone las posibilidades de la biomasa lignocelulósica como materia prima para producir combustibles y productos químicos. Se pretende que el artículo sirva como un documento introductorio para el estudio de procesos para la transformación de la biomasa.

**Palabras clave:** biorefinería, celulosa, hemicelulosa, lignina, moléculas plataforma.

**Abstract:** Lignocellulosic biomass is a renewable raw material that will help to reduce dependence on fossil raw materials. In order to take advantage of the biomass it is necessary to apply biological and thermochemical processes to access its main components. From the main components, platform molecules can be produced which serve as raw material to obtain chemical products of industrial interest. This contribution presents the possibilities of lignocellulosic biomass as a raw material to produce fuels and chemical products. The paper is intended to serve as an introductory document for the study of processes for the transformation of biomass.

**Keywords:** biorefinery, cellulose, hemicellulose, lignin, platform chemicals.

## INTRODUCCIÓN

La sociedad actual tiene en los recursos fósiles (*i.e.* carbón, petróleo y gas natural) la materia prima dominante para la producción de combustibles y para la obtención de productos químicos útiles en diversas industrias (*i.e.* farmacéuticas, pigmentos, polímeros, etc.).<sup>[1,2]</sup> Además, la sociedad actual presenta como uno de sus principales problemas el elevado consumo energético y la dependencia de los recursos fósiles para satisfacer esta demanda.

La dependencia de los recursos fósiles es una problemática que puede ser analizada desde dos puntos de vista:

1. El económico, si se considera que son recursos cuya extracción cada vez es más complicada y además está previsto que sus reservas disminuyan con el paso de los años, incrementando su precio.<sup>[3]</sup>
2. El ambiental, ya que existe la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero debido a que producen un efecto perjudicial sobre el clima.<sup>[4]</sup>

En la actualidad el consumo de combustibles derivados de fuentes fósiles es una de las mayores fuentes generadoras de CO<sub>2</sub>, representando para el caso del sector transporte un 23% de las emisiones mundiales. Además, se estima que el uso de energía y las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes del sector transporte se incrementen en un 80% hacia el año 2030 con respecto a los niveles actuales.<sup>[5]</sup>

Diversos factores como la creciente demanda mundial de energía, la acumulación atmosférica de CO<sub>2</sub> y el consecuente aumento del efecto invernadero, las fluctuaciones de precios, la disminución de las reservas, las dificultades para explotar las reservas existentes, así como las nuevas legislaciones, han estimulado la búsqueda de materias primas alternativas impulsando la transición hacia una sociedad más sostenible basada en las materias primas y energías renovables.<sup>[6,7]</sup>

Considerando lo antes mencionado y teniendo en cuenta una visión de desarrollo sostenible desde hace varios años se están orientando recursos al desarrollo e implementación de tecnologías productoras de energía mediante fuentes renovables (*i.e.* biomasa, solar, eólica, geotérmica, etc.).<sup>[7,8]</sup> Así como también al desarrollo de procesos para la producción de combustibles y/o productos químicos a partir de materias primas de origen renovable (*i.e.* biomasa de tipo lignocelulósica).<sup>[9,10]</sup>

Dentro de las fuentes de materias primas renovables la biomasa lignocelulósica (biomasa vegetal) se presenta como una de las más promisorias para disminuir la dependencia de los recursos fósiles, ya que es la única fuente en la tierra que contiene carbono e hidrogeno combinados, y a partir de ésta se puede obtener energía, combustibles y productos químicos (Figura 1).



M. Chávez-Sifontes

Universidad de El Salvador  
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática  
Escuela de Química  
Final de Av. Mártires y Héroes del 30 Julio  
San Salvador (El Salvador)  
C-e: marvin.chavez@ues.edu.sv

Recibido: 23/01/2019. Aceptado: 25/09/2019.



Figura 1. Representación de un ciclo sostenible para la transformación biomasa lignocelulósica en productos químicos, combustibles y energía

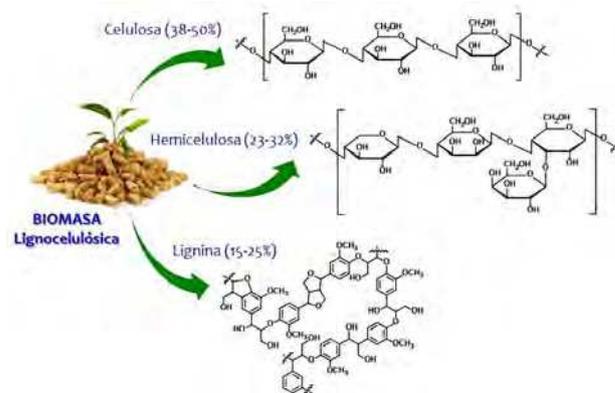


Figura 2. Biopolímeros que componen la biomasa lignocelulósica y los porcentajes comúnmente encontrados en la madera

De acuerdo con el concepto de biorefinería a partir de la biomasa podemos producir combustibles y productos químicos mediante un ciclo sostenible con un balance cero –o muy cercano a cero– con respecto al carbono, permitiendo así el desarrollo de una economía ambientalmente sostenible.<sup>[11,12]</sup> Según datos estadísticos, ya en 2012 la biomasa representaba el 75% de la contribución de todas las fuentes energéticas de tipo renovable y se estima que tiene el potencial de cubrir el 25% de la demanda energética mundial en el año 2035.<sup>[13]</sup>

La biomasa lignocelulósica es generada a partir del proceso de fotosíntesis que implica la combinación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O utilizando la radiación ultravioleta proveniente de la luz solar como fuente de energía, los productos primarios de este proceso son azúcares (*i.e.* C5-C6) con la subsecuente producción de O<sub>2</sub> como sub-producto.

La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 2), la composición y/o distribución de estos componentes varía dependiendo del tipo de planta. Por ejemplo, en el caso de madera los porcentajes comúnmente encontrados, son: 38-50% celulosa, 23-32% hemicelulosa y 15-25% lignina. La celulosa es un polisacárido lineal formado fundamentalmente por unidades de D-glucosa unidas a través de enlaces glicosídicos tipo β-1,4 y la hemicelulosa es un copolímero amorfo y ramificado que contiene unidades de glucosa, xilosa, galactosa y arabinosa. Estas cadenas de polisacáridos están protegidas mediante una envoltura de lignina, un biopolímero que está constituido por tres principales unidades básicas del tipo fenil-propano: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.<sup>[14,15]</sup>

Además de éstos componentes las plantas también son capaces de elaborar productos o componentes secundarios los cuales son particulares de cada especie de planta, entre ellos: ácidos grasos, alcaloides, terpenos, esteroides, etc.

La idea de utilizar biomasa lignocelulósica para la producción de productos químicos no es nueva, ya durante la década de 1930 William Jay Hale desarrolló la idea del aprovechamiento de los carbohidratos de origen

agroindustrial como materia prima para la obtención productos comerciales (*i.e.* plásticos, pinturas, gasohol, etc.), acuñando el término *chemurgy*. William J. Hale intentaba destacar como gracias a la relación entre química y agricultura ésta última dejaría de ser vista como una simple abastecedora de alimentos para el hombre y sería considerada como una potencial fuente para la obtención de una amplia gama de compuestos químicos para suplir diversas necesidades.<sup>[16,17]</sup> Se estima que aproximadamente un 10% de los productos químicos orgánicos son producidos a partir de biomasa, siendo la mayor parte compuestos de elevado peso molecular, como: oleo-químicos, ésteres derivados de celulosa, etc. Aunque el desarrollo de nuevos procesos ha permitido avanzar hacia la obtención de compuestos químicos de base (*bulk chemicals*) de menor peso molecular, como: etanol, ácido acético, acetato de etilo, furfural, etc.<sup>[18]</sup>

Mediante el presente artículo se pretende dar una visión general sobre las potencialidades de la biomasa lignocelulósica como fuente renovable de materias primas para la producción de combustibles y/o compuestos químicos de interés industrial. El documento ha sido escrito con el objetivo de introducir al lector en el área de investigación sobre el aprovechamiento de la biomasa y de los distintos procesos químicos que pueden ser desarrollados. Se presentan una amplia serie de referencias que ayudaran al lector para continuar profundizando sobre temas específicos relacionados con procesos catalíticos para el aprovechamiento de la biomasa.

## BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE LA BIOMASA

En las últimas décadas han sido desarrollados distintos proyectos de investigación orientados a incentivar el aprovechamiento de la biomasa, los cuales ha conseguido aplicar y poner en marcha una variada gama de procesos industriales. La mayor parte de estos procesos han sido orientados a la producción de biocombustibles; actualmente, podemos establecer una clasificación en generaciones dependiendo de la antigüedad y complejidad de

los procesos para su producción: biocombustibles de 1.<sup>ra</sup>, 2.<sup>da</sup>, 3.<sup>ra</sup> y 4.<sup>ta</sup> generación.<sup>[19]</sup>

Los biocombustibles de 1.<sup>ra</sup> generación son producidos empleando procesos como: la fermentación de azúcares y/o carbohidratos, la *trans*-esterificación de aceites y grasas, y la digestión anaerobia para el caso de los desperdicios orgánicos. Mediante éstos procesos se obtiene a partir de azúcares: etanol, metanol y *n*-butanol, a partir de los aceites vegetales y grasas: biodiesel; y a partir de los residuos orgánicos: bio-gas. Las ventajas de éstos biocombustibles son la relativa facilidad de procesamiento, sus bajos niveles en emisiones de gases de efecto invernadero. Pero, presentan como principal desventaja el desvío de cultivos alimenticios (*i.e.* caña de azúcar y maíz) hacia la producción de vectores energéticos.<sup>[20,21]</sup>

Para superar la principal desventaja que presentan los biocombustibles de 1.<sup>ra</sup> generación, han sido desarrollados procesos para la obtención de biocombustibles de 2.<sup>da</sup> generación cuyos insumos son residuos agrícolas y forestales (*i.e.* bagazo de caña de azúcar, rastrojos de maíz, paja de trigo, serrín, hojas y ramas secas de árboles, etc.), éstos materiales están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina.

Los procesos de producción tienen un nivel de complejidad mayor que los procesos de 1.<sup>ra</sup> generación, se puede citar el proceso de sacarificación/fermentación utilizado principalmente para la producción a gran escala de etanol y *n*-butanol, y el proceso Fischer-Tropsch. El proceso *Fischer-Tropsch* se basa en la producción de gas de síntesis –mezcla de CO + H<sub>2</sub>–, para posteriormente mediante procesos catalíticos sintetizar combustibles líquidos, como: el etanol o hidrocarburos en el rango de la gasolina.<sup>[22,23]</sup>

La ventaja principal de los biocombustibles de 2.<sup>da</sup> generación es que no se producen desviaciones de cultivos alimenticios hacia el sector energético. Sin embargo, su mayor desventaja es la escasa aportación en relación a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero, cuando se compara el procesado de los insumos con respecto al procesado de los insumos de los biocombustibles de 1.<sup>ra</sup> generación.<sup>[20,21]</sup>

En años recientes encontramos nuevos desarrollos para la producción de biocombustibles denominados de 3.<sup>ra</sup> generación, las materias primas en este caso son cultivos

no alimenticios de crecimiento rápido y con una elevada densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina “cultivos energéticos”. Entre estas especies vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas. En general, la mayoría de los procesos para la obtención de biocombustibles de 3.<sup>ra</sup> generación se encuentran en fase de investigación y desarrollo. Las ventajas de éstos biocombustibles son el secuestro de CO<sub>2</sub> para la producción de los insumos y un balance en economía de emisión de gases de efecto invernadero. Presentan incluso como ventaja la utilización de tierras con suelos pobres en nutrientes debido a los bajos requerimientos nutricionales de algunas especies de cultivos energéticos.<sup>[24]</sup>

Finalmente, existe una 4.<sup>ta</sup> generación de biocombustibles los cuales son producidos mediante el uso de bacterias genéticamente modificadas que emplean dióxido de carbono u otra fuente de carbono como materia prima. A diferencia de las generaciones previas en las que también se pueden emplear bacterias y organismos genéticamente modificados para realizar alguna etapa de los procesos, para esta 4.<sup>ta</sup> generación de biocombustibles la bacteria es la que efectúa la totalidad del proceso de producción. Actualmente, esta generación de biocombustibles se encuentra en fase de investigación, ya que implica desarrollar tecnologías que involucren la optimización de dispositivos y sistemas biológicos para producir biocombustibles de alta calidad (*i.e.* diseño y modificación genética de sistemas biológicos naturales).<sup>[25]</sup>

En la Figura 3 se presenta un resumen de las principales características de las cuatro generaciones de biocombustibles obtenidos a partir de la biomasa.

## PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE LA BIOMASA

Además de la producción de biocombustibles existe también un interés por parte de la comunidad científica y del sector industrial para el desarrollo de nuevos procesos de valorización de la biomasa y obtener productos químicos con aplicaciones industriales. Así, después de un tratamiento primario de la biomasa se pueden obtener una gran variedad de mezclas de productos (*i.e.* azúcares vía



Figura 3. Principales características de las generaciones de biocombustibles.<sup>[26]</sup>

hidrólisis o aceites vía pirólisis) y también productos de especial interés vía procesos fermentativos y de hidrólisis (*i.e.* ácido succínico, ácido levulínico, derivados furánicos, entre otros).

Los procesos de transformación de biomasa lignocelulósica pueden clasificarse en procesos primarios y secundarios (*downstream processes*). Los procesos primarios tratan la biomasa o sus distintas fracciones obteniéndose como productos intermedios mezclas de compuestos de interés. Estos intermedios son posteriormente procesados, es decir mejorados y aislados mediante procesos secundarios para así obtener los productos finales. Mientras que los procesos primarios de tratamiento de biomasa se encuentran en un estadio muy avanzado de desarrollo y aplicación a nivel industrial, los procesos secundarios en cambio tienen un menor grado de avance siendo la mayoría de ellos procesos adaptados de la industria del refino del petróleo.

Diferentes procesos primarios han sido utilizados para la transformación de biomasa lignocelulósica, entre ellos: tecnologías fermentativas o de bioconversión,<sup>[27,28]</sup> gasificación a elevada temperatura,<sup>[29]</sup> pirólisis térmica y/o catalítica,<sup>[30]</sup> licuefacción<sup>[31]</sup> y otros procesos catalíticos.<sup>[32,33]</sup> (Ver Figura 4).

Como puede observarse en la Figura 4 entre los procesos primarios para el procesado de la biomasa destacan, la gasificación proceso mediante el cual se obtiene una mezcla de gases denominada *syn gas* o gas de síntesis mayoritariamente compuesto por CO e H<sub>2</sub>, de manera análoga al *syn gas* obtenido mediante gasificación de carbón. Este gas de síntesis puede ser convertido a combustibles líquidos o compuestos químicos plataforma mediante procesos con tecnologías muy bien establecidas, por ejemplo: *Fischer-Tropsch* o síntesis de metanol. Sin embargo, además de las aplicaciones mencionadas ha sido reportado una intere-

sante alternativa al uso del gas de síntesis o bien mezclas de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> como materia prima en procesos para la producción de compuestos químicos mediante fermentación microbiana, una tecnología que está iniciando a comercializarse por, *inter alia*, Lanzatech y Coskata.<sup>[34]</sup>

La conversión hidrolítica de la biomasa lignocelulósica es otro de los procesos primarios mostrados en la Figura 4, este puede llevarse a cabo mediante catálisis homogénea con ácidos minerales a elevadas temperaturas o bien mediante catálisis enzimática a temperaturas moderadas. En el primero de los casos son formadas cantidades significativas de residuos inorgánicos como resultado de la neutralización del ácido mineral (*i.e.* cloruros o sulfatos), debido a lo anterior se están centrando esfuerzos en la investigación para el desarrollo de catalizadores ácidos de tipo heterogéneos. En el caso de hidrólisis enzimática suele necesitarse un pre-tratamiento del material mediante vapor de agua o mediante amoníaco para abrir las redes de la estructura lignocelulósica y exponer los enlaces glicosídicos al ataque de las enzimas.

Pueden considerarse tres tipos de estrategias como potencialmente aplicables para la transformación de la biomasa lignocelulósica:<sup>[35]</sup> 1) de biomasa a productos a través de moléculas degradadas tipo C1-C3 (*i.e.* procesos termoquímicos: gasificación y/o pirólisis),<sup>[36,37]</sup> 2) de biomasa a productos a través de moléculas plataforma tipo C5-C8, el concepto de biorefinería (*i.e.* proceso de despolimerización seguido de procesos catalíticos para obtener moléculas plataforma)<sup>[38-40]</sup> y 3) de biomasa a productos a través de reacciones en cascadas *one-pot* (*i.e.* combinación de proceso de despolimerización con procesos catalíticos para obtener productos químicos).<sup>[41-43]</sup>

Los procesos industriales que han sido desarrollados y optimizados para producir hidrocarburos y compuestos

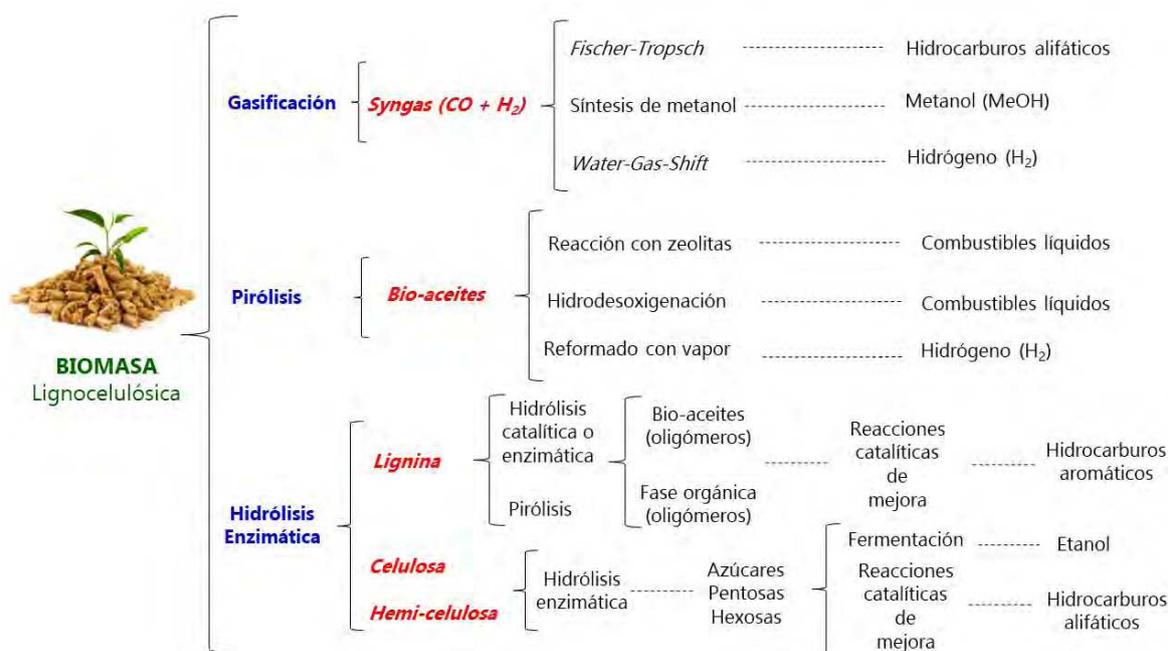


Figura 4. Diversos procesos para la transformación de biomasa lignocelulósica y posibles productos a obtener a partir de las distintas fracciones

químicos a partir de fracciones del petróleo no son adecuados para la transformación de fracciones orgánicas derivadas de la biomasa debido a que éstas últimas contienen compuestos altamente funcionalizados. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar procesos catalíticos para producir combustibles y productos químicos a partir de fracciones orgánicas derivadas de la biomasa.

## EL CONCEPTO DE BIOREFINERÍA

El concepto general de biorefinería ha ido evolucionando desde una planta para la producción de etanol mediante el procesado de un tipo de biomasa hasta concebirse como una instalación industrial capaz de procesar distintos tipos de biomasa (*i.e.* madera, pastos, etc.), separar sus componentes principales y aplicar distintos procesos (*i.e.* térmicos, biológicos y/o catalíticos) para convertirlos en productos de mayor valor: energía, combustibles y productos químicos.<sup>[44,45]</sup>

Una clasificación general permite identificar tres tipos de biorefinerías, el primero produce etanol vía fermentación de carbohidratos provenientes de maíz, trigo o caña de azúcar como materia prima. El segundo tipo utiliza los mismos tipos de materia prima, pero apunta a la producción de una gama más amplia de productos de mayor valor. El tercer tipo de biorefinerías utiliza como materia prima fracciones de biomasa (*i.e.* celulosa, hemicelulosa y lignina) para la producción de productos químicos y combustibles avanzados.<sup>[46]</sup>

Existe una clasificación más específica que permite identificar distintos tipos de biorefinería de acuerdo con aspectos como, la materia prima utilizada (*i.e.* biorefinería de cultivo completo, biorefinería lignocelulósica y bio-

refinería marina), el tipo de tecnología (*i.e.* biorefinería termoquímica o biorefinería biológica) y la madurez de la tecnología (*i.e.* biorefinerías de primera o segunda generación).

En una biorefinería típica se emplean diversos procedimientos para fraccionar la biomasa y convertir sus componentes en productos de mayor valor (Figura 5). Estos procesos se pueden clasificar en cuatro diferentes grupos: mecánicos (*i.e.* fraccionamiento, prensado y reducción del tamaño), bioquímicos (*i.e.* fermentación y conversión enzimática), térmicos (*i.e.* gasificación y pirólisis) y químicos (*i.e.* hidrólisis ácida y esterificación).<sup>[47]</sup>

Actualmente se está tratando de orientar el diseño de planta de las biorefinerías de manera análoga al diseño de las plantas petroquímicas, de manera que puedan aprovecharse las distintas fracciones de la biomasa lignocelulósica para producir combustibles en una de las líneas y productos químicos y/o polímeros en otra de las líneas.<sup>[48,49]</sup> Como primera etapa de los procesos para este tipo de biorefinería encontramos el pretratamiento de la biomasa, esta etapa es muy importante ya que involucra tratamientos físicos (*i.e.* reducción del tamaño de partícula), termo-químicos (*i.e.* hidrólisis ácida) y/o bioquímicos (*i.e.* hidrólisis enzimática).<sup>[50]</sup> El objetivo es separar los componentes principales del material de partida (*i.e.* celulosa, hemicelulosa y lignina) para continuar en planta con las distintas líneas de procesamiento y transformación.<sup>[15,51]</sup>

Según Wyman C. *et al.*,<sup>[52,53]</sup> las características más importantes a considerar para un proceso de pretratamiento de biomasa, son: 1) reactivos químicos de bajo costo, 2) mínima generación de residuos, 3) reacciones rápidas y reactivos no corrosivos para minimizar costos de mantenimiento de los reactores, 4) buenos rendimientos en la

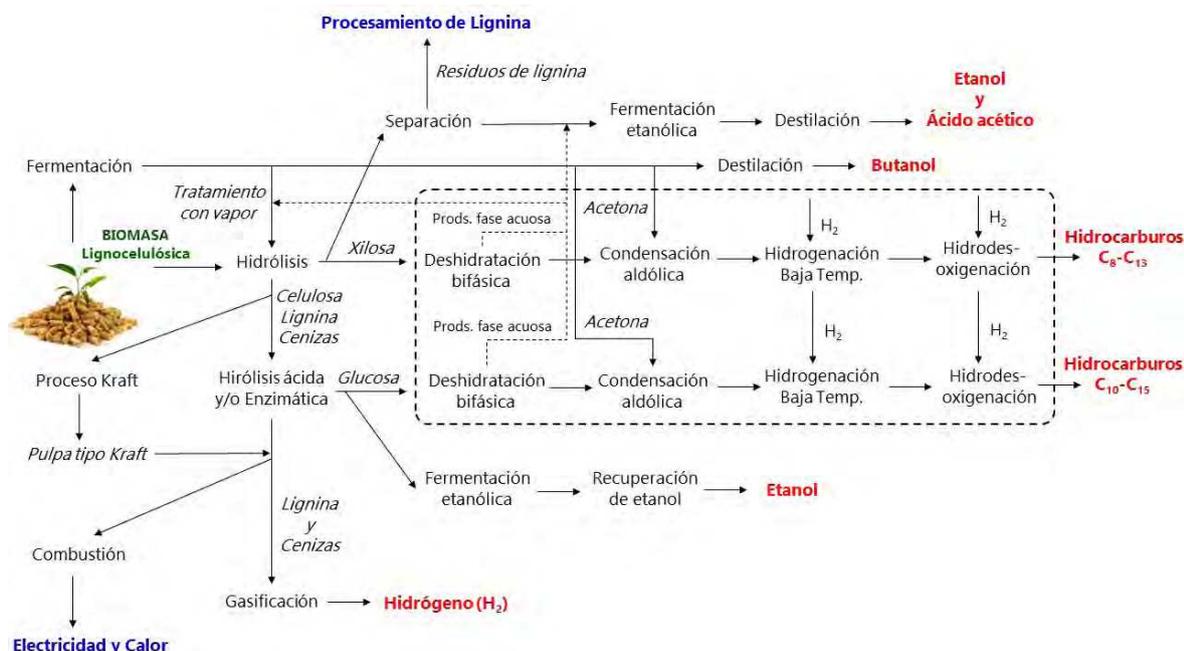


Figura 5. Esquema básico de una biorefinería para procesar biomasa lignocelulósica.<sup>[44,45]</sup>

etapa de hidrólisis ácida para minimizar los costos de la etapa enzimática, 5) facilitar la recuperación de la lignina como otra fracción valorable.

Para el pretratamiento de la biomasa han sido empleados diferentes disolventes, entre ellos:  $H_2O_2$ , etilenglicol, dioxano, etc., pero resultan demasiado costosos para un proceso a escala industrial. Por lo que, en función de la relación costo/efectividad resultan más viables, el pretratamiento con vapor de agua, el pretratamiento con ácido diluido o el pretratamiento con bases ( $NH_3$  o  $Ca(OH)_2$ ).<sup>[51]</sup>

Para una ampliación sobre los procesos de pretratamiento de biomasa, estudio de condiciones de operación, ventajas, desventajas y mecanismos de acción, se recomiendan los trabajos de Akhtar N. *et al.*,<sup>[54]</sup> Oh Y., *et al.*<sup>[55]</sup> y Kim J., *et al.*<sup>[56]</sup>

Una vez se lleva a cabo la etapa de pretratamiento cada una de las fracciones obtenidas (*i.e.* celulosa, hemicelulosa y lignina) pueden ser sometidas a procesos fermentativos y/o catalíticos para su transformación en compuestos químicos de interés. Estas transformaciones pueden dar lugar a productos con aplicación directa, como es el caso de los biocombustibles y en particular del etanol, o pueden generar una serie de compuestos intermedios o moléculas plataforma (*i.e.* compuestos furánicos, compuestos fenólicos, etc.) que constituyen la materia prima para procesos de producción de compuestos químicos con interesantes aplicaciones industriales.

## PRODUCTOS QUÍMICOS A PARTIR DE LA BIOMASA

Un compuesto químico plataforma –*chemical building block*– es una molécula que puede ser convertida en productos químicos intermedios o productos finales, cuando esta molécula

se obtiene a partir de la biomasa es conocida como biocompuesto químico plataforma –*bio-based chemical building block*–. Estos biocompuestos se pueden clasificar en dos tipos: 1) los que son idénticos a sus equivalentes de origen petroquímico y 2) los que son completamente nuevos y con características propias. El primer tipo de biocompuestos puede ser utilizado directamente y transformado mediante la infraestructura y procesos industriales existentes, mientras que el segundo tipo de biocompuestos supone el desarrollo de nuevos procesos industriales para su transformación en productos de utilidad. Los mercados más grandes para los biocompuestos químicos plataforma son la producción de polímeros, lubricantes, disolventes y fármacos.

En los años 2004 y 2007 el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE) presentó dos reportes en los cuales identificaba una serie de biocompuestos químicos plataforma, así como también los procesos y tecnologías necesarias para su producción a partir de carbohidratos obtenidos de fuentes renovables. Además, en estos documentos se describe como la conversión de éstos biocompuestos químicos plataforma abre la puerta hacia la producción de una amplia gama de productos químicos secundarios los que pueden ser incorporados en formulaciones de surfactantes, resinas, polímeros, adhesivos, etc.<sup>[57,58]</sup>

Las fracciones de celulosa y hemicelulosa son sometidas a procesos de hidrólisis ácida obteniendo así un grupo de azúcares (*i.e.* glucosa, fructosa, xilosa, arabinosa) a partir de las cuales y mediante la aplicación de diversos procesos químicos y/o biológicos pueden ser obtenidos una gran variedad de compuestos plataforma entre los que destacan: ácido levulínico, sorbitol, ácido glucónico y principalmente derivados furánicos, como: furfural y 5-hidroxiacetilfurfural, según se muestra en la Figura 6.<sup>[57]</sup>

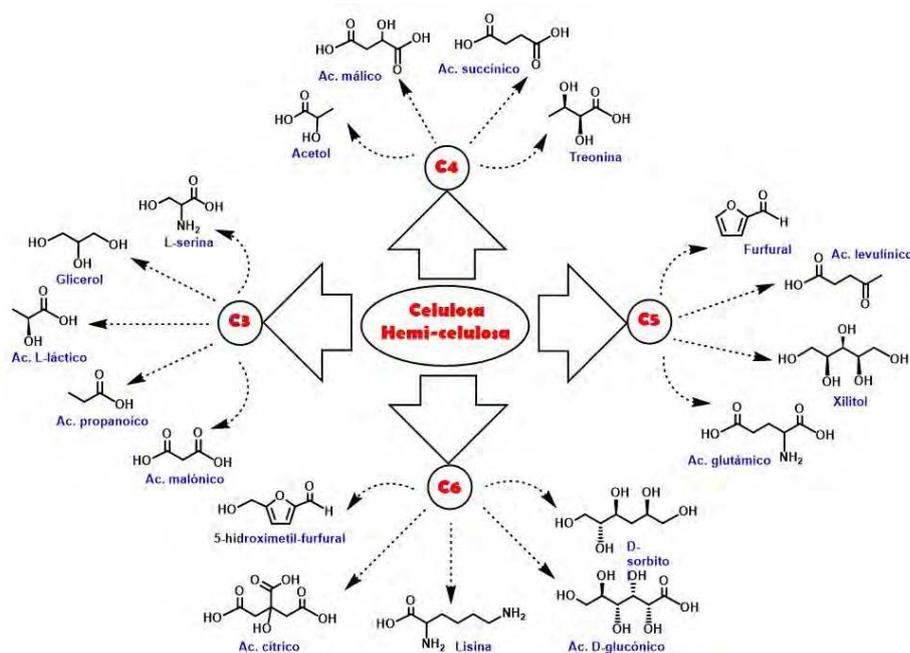


Figura 6. Esquema representativo de la variedad de compuestos que pueden ser obtenidos a partir de fracciones de celulosa y hemicelulosa.<sup>[58]</sup>

Diversos autores han escrito revisiones en las que se describen y detallan una variedad de procesos para la transformación de estos compuestos, en dichas revisiones destacan procesos primarios como la hidrólisis y deshidratación de los carbohidratos, además de procesos secundarios específicos como el reformado, condensaciones aldólicas, hidrogenación o hidrodeseoxigenación. La combinación de los distintos tipos de procesos dependerá de los compuestos finales que se deseen obtener.<sup>[10,35,38,59]</sup>

La lignina es otra de las fracciones que representa una fuente potencialmente valiosa para la obtención de compuestos químicos de tipo aromático.<sup>[58]</sup> Actualmente hay un interés en distintos procesos para la fragmentación de lignina (*i.e.* biológicos y catalíticos: despolimerización e hidrodeseoxigenación) y producir combustibles y/o productos químicos aromáticos tipo fenoles, catecoles, etc., así como se destaca en distintos artículos de revisión sobre el tema.<sup>[60-65]</sup>

En la Figura 7 se presenta un resumen de los procesos y transformaciones a las cuales puede ser sometida la lignina con el objetivo de producir compuestos químicos de mayor valor.

Además, la lignina presenta aplicaciones directas como es el caso de los lignosulfonatos polímeros aniónicos solubles en agua que son obtenidos como subproducto en la producción de pulpa de celulosa mediante el proceso de sulfito, estos son utilizados como dispersantes de pesticidas, emulsificantes y secuestradores de metales pesados. La lignina puede ser utilizada como copolímero en polímeros tipo poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc. Así también, la lignina puede modificarse químicamente (*i.e.* fenolización, desmetilación, etc.) y formar parte en formulaciones para mejorar las propiedades de desempeño de resinas o adhesivos.<sup>[60,62,66]</sup>

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En décadas recientes ha habido un mayor impulso hacia la transición desde una industria y economía basadas en materias primas no renovables (*i.e.* fuentes fósiles) hacia las fuentes de materias primas renovables.

La idea para la sustitución de las fuentes fósiles por fuentes renovables está enmarcada dentro de uno de los objetivos de la Química Verde,<sup>[67]</sup> filosofía que ha atraído el interés tanto de la comunidad científica como de la industria. Por lo que actualmente se encuentra considerado como una de las líneas prioritarias de investigación de cara a un desarrollo sostenible.

El presente artículo muestra un panorama general sobre la alternativa que se plantea a través del aprovechamiento de la biomasa mediante la aplicación de distintos tipos de procesos químicos para la obtención de productos de interés industrial.<sup>[68,69]</sup> Dentro de las fuentes renovables de materias primas destaca la biomasa lignocelulósica ya que es la única a partir de la cual se puede producir energía y además se pueden obtener fracciones orgánicas que servirán como materia prima para la producción de combustibles y de compuestos químicos con aplicaciones a nivel industrial.

Cabe destacar que para transformar materias primas como la biomasa lignocelulósica se necesita desarrollar procesos catalíticos eficientes (*i.e.* buenas conversiones y selectividades), de preferencia estos procesos deben involucrar catalizadores de tipo heterogéneo. Estos materiales deben ser activos y estables en fase acuosa, ya que los procesos primarios para transformar la biomasa implican el uso de agua como disolvente.<sup>[70,71]</sup>

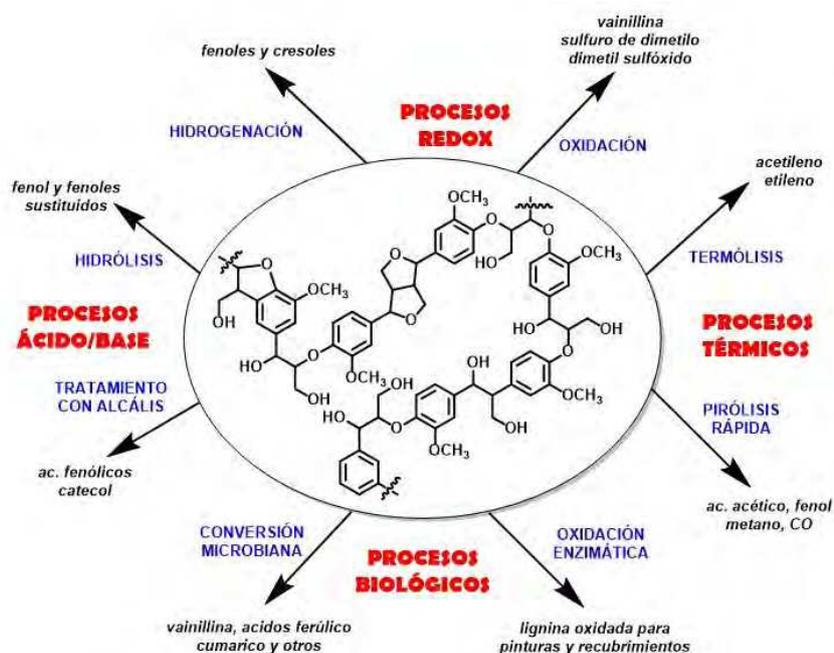


Figura 7. Esquema representativo de los diferentes procesos para transformar la lignina en compuestos químicos de interés.<sup>[68]</sup>

Además, se debe tener en consideración que dichos procesos generen la menor cantidad de residuos en relación a la cantidad de productos (factor E).<sup>[72,73]</sup>

Lo anterior será lo que permita e impulse la integración de los nuevos procesos con los ya existentes, así como también la progresiva sustitución de los métodos de producción antiguos por métodos de producción alternativos.

Es necesario remarcar que a pesar de las notables perspectivas para la producción de combustibles y productos químicos a partir de la biomasa lignocelulósica, actualmente los procesos que se emplean poseen ciertas limitaciones técnicas, por lo que es necesario continuar con la investigación y el desarrollo de nuevas metodologías industriales que operen con una elevada eficiencia para ser competitivos (*i.e.* procesos catalíticos, enzimáticos, o combinados).

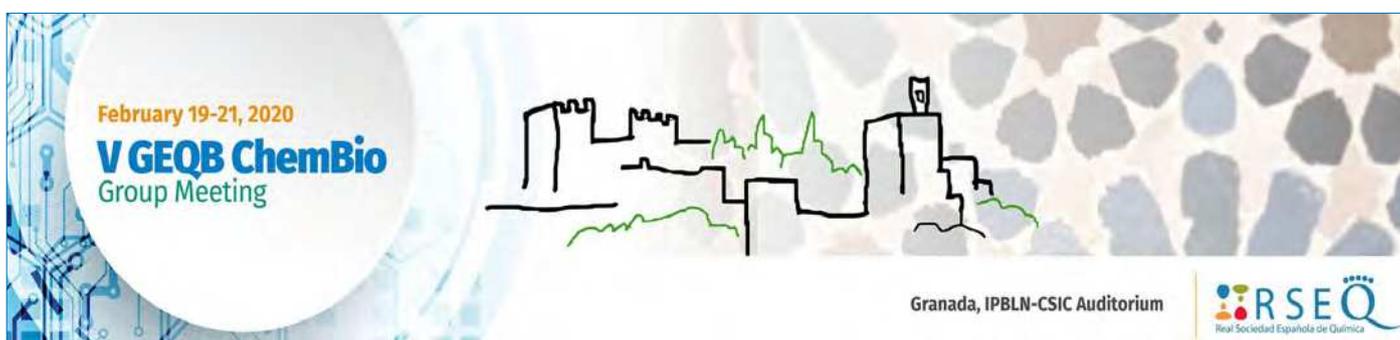
## AGRADECIMIENTOS

M. C-S. agradece a la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática por el financiamiento proporcionado y al ITQ-UPV/CSIC por las facilidades prestadas para realizar una estancia durante octubre/diciembre de 2018.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Matar, S.; Hatch, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2nd Ed.; Elsevier Inc., 2001.
- [2] Fahim, M.; Taher, A.-S.; Amal, E. *Fundamentals of Petroleum Refining*, 1st Ed.; Elsevier Science, 2009.
- [3] Shafiee, S.; Topal, E. *Energy Policy* **2009**, *37* (1), 181-189.
- [4] Greenhouse Gas (GHG) Emissions <https://www.epa.gov/ghgemissions> (accessed Sep 20, 2018).
- [5] Saboori, B.; Sapri, M.; bin Baba, M. *Energy* **2014**, *66*, 150-161.
- [6] Poliakoff, M.; Licence, P. *Nature* **2007**, *450* (December), 810-812.
- [7] Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (3), 1513-1524.
- [8] Hussain, A.; Arif, S. M.; Aslam, M. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71* (January), 12-28.
- [9] Huber, G. W.; Sara, I.; Corma, A. *Chem Rev.* **2006**, *2* (106), 4044-4098.
- [10] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411-2502.
- [11] Bisaria, V. S.; Kondo, A. *Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts*; Bisaria, V. S., Kondo, A., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [12] Gupta, V. G.; Tuohy, M.; Kubicek, C. P.; Saddler, J.; Xu, F. *Bioenergy Research: Advances and Applications*; Gupta, V. G., Tuohy, M., Kubicek, C. P., Saddler, J., Xu, F., Eds.; Elsevier B.V., 2014.
- [13] Kopetz, H. *Nature* **2013**, *493* (7435), 29-31.
- [14] Bajpai, P. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*; Springer Singapore, 2016.
- [15] Lange, J.; Solutions, S. G. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2007**, *1*, 39-48.
- [16] Elliott, D. C. *Encyclopedia of Energy*; Elsevier Inc., 2004; pp 163-174.
- [17] Caes, B. R.; Teixeira, R. E.; Knapp, K. G.; Raines, R. T. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (11), 2591-2605.
- [18] Kircher, M. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, *29*, 26-31.
- [19] Dutta, K.; Daverey, A.; Lin, J. G. *Renew. Energy* **2014**, *69*, 114-122.
- [20] Demirbas, A. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33* (1), 1-18.
- [21] Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14* (2), 578-597.
- [22] Nguyen, N.; Yegiyants, S.; Kaloostian, C.; Abbas, M. A.; DiFronzo, L. A.; Dry, M. E. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77* (1), 43-50.
- [23] Van Steen, E.; Claeys, M. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31* (5), 655-666.
- [24] Ho, D. P.; Ngo, H. H.; Guo, W. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 742-749.
- [25] Aro, E. M. *Ambio* **2016**, *45* (1), 24-31.
- [26] Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Anthony, E. *J. Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *61*, 189-248.
- [27] Brethauer, S.; Studer, M. H. *Chimia (Aarau)*. **2015**, *69* (10), 572-581.
- [28] Monlau, F.; Sambusiti, C.; Ficara, E.; Aboulkas, A.; Barakat, A.; Carrère, H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *5*, 2600-2621.
- [29] Molino, A.; Chianese, S.; Musmarra, D. *J. Energy Chem.* **2016**, *25* (1), 10-25.
- [30] Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 384-406.
- [31] Elliott, D. C.; Biller, P.; Ross, A. B.; Schmidt, A. J.; Jones, S. B. *Bioresour. Technol.* **2015**, *178*, 147-156.
- [32] Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboeckend, D.; Sels, B. F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 584-611.
- [33] Bhanja, P.; Bhaumik, A. *Fuel* **2016**, *185*, 432-441.
- [34] Sheldon, R. A.; Sheldon, R. *Green Chem.* **2014**, *16*, 950-963.
- [35] Gallezot, P. *Catal. Today* **2007**, *121* (1-2), 76-91.
- [36] Baus, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*; Elsevier Inc., 2010.
- [37] Brown, R. C. *Thermochemical Processing of Biomass. Conversion into Fuels, Chemicals and Power*; Brown, R. C., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [38] Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Sepúlveda-Escribano, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5266-5281.
- [39] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 516-547.
- [40] Saha, B.; Fan, M.; Wang, J. *Sustainable Catalytic Processes*; Saha, B., Fan, M., Wang, J., Eds.; Elsevier B.V., 2015.
- [41] Li, H.; Bhadury, P. S.; Riisager, A.; Yang, S. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (12), 4138-4168.
- [42] Luterbacher, J. S.; Martin Alonso, D.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2014**, *16* (12), 4816-4838.
- [43] Xia, Q.; Chen, Z.; Shao, Y.; Gong, X.; Wang, H.; Liu, X.; Parker, S. F.; Han, X.; Yang, S.; Wang, Y. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11162.
- [44] Cherubini, F. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51* (7), 1412-1421.
- [45] Xing, R.; Subrahmanyam, A. V.; Olcay, H.; Qi, W.; van Walsum, G. P.; Pendse, H.; Huber, G. W. *Green Chem.* **2010**, *12* (11), 1933-1946.

- [46] Luo, L.; van der Voet, E.; Huppel, G. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (13), 5023-5032.
- [47] Qureshi, N.; Hodge, D. B.; Vertès, A. A. *Biorefineries. Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels*; Qureshi, N., Hodge, D. B., Vertès, A. A., Eds.; Elsevier B.V, 2014.
- [48] Maity, S. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1427-1445.
- [49] Maity, S. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1446-1466.
- [50] Galbe, M.; Zacchi, G. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *46*, 70-78.
- [51] Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 673-686.
- [52] Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. R.; Lee, Y. Y. **2005**, *96*, 1959-1966.
- [53] Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. R.; Lee, Y. Y. **2005**, *96*, 2026-2032.
- [54] Akhtar, N.; Gupta, K.; Goyal, D.; Goyal, A. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2016**, *35* (2), 489-511.
- [55] Oh, Y. H.; Eom, I. Y.; Joo, J. C.; Yu, J. H.; Song, B. K.; Lee, S. H.; Hong, S. H.; Park, S. J. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32* (10), 1945-1959.
- [56] Kim, J. S.; Lee, Y. Y.; Kim, T. H. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 42-48.
- [57] Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; 2004.
- [58] Bozell, J. J.; Holladay, J. E.; Johnson, D.; White, J. F. *Top Value-Added Chemicals from Biomass. Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*; 2007.
- [59] Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (38), 7164-7183.
- [60] Lora, J. H.; Glasser, W. G. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10* (1), 39-48.
- [61] Stewart, D. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27* (2), 202-207.
- [62] Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A. *ChemSusChem* **2010**, *3* (11), 1227-1235.
- [63] Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (2), 259-276.
- [64] Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Buijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (29), 8164-8215.
- [65] Ventura, M.; Domine, M. E.; Chávez-Sifontes, M. *Curr. Catal.* **2019**, *8* (1), 20-40.
- [66] Gandini, A.; Belgacem, M. N. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Naceur Belgacem, M., Gandini, A., Eds.; Elsevier, 2008; p Chapter 11 (243-271).
- [67] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, 2000.
- [68] Luque, R. *An. Quím.* **2010**, *106* (4), 296-303.
- [69] Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R. *An. Quím.* **2011**, *107* (4), 383-389.
- [70] Hara, M.; Nakajima, K.; Kamata, K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (3), 034903.
- [71] Wu, K.; Wu, Y.; Chen, Y.; Chen, H.; Wang, J.; Yang, M. *ChemSusChem* **2016**, *9* (12), 1355-1385.
- [72] Sheldon, R. A. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 3-13.
- [73] Sheldon, R. A. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (4), 1437-1451.



# La fascinante química que se esconde en una cerilla

Fernando Ignacio Prada Pérez de Azpeitia

**Resumen:** En este artículo se expone un trabajo formado por una serie de indagaciones sobre un sencillo y útil ingenio como es la cerilla. Cada cuestión propuesta está vinculada a una sustancia química y/o a un proceso necesario para que la cerilla pueda ofrecernos fuego al instante.

**Palabras clave:** Cerillas, fósforos, fósforo, dióxido de azufre, lluvia ácida.

**Abstract:** This article presents a project that comprises a series of inquiries of such ingenious everyday items as the match. Each proposed issue is linked to a chemical substance and/or a process required to enable a match to provide fire instantly.

**Keywords:** Matches, phosphorus, sulphur dioxide, acid rain.

“You can’t start a fire without a spark”  
(*Dancing in the Dark*, Bruce Springsteen)

## INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes inventos que la historia debe a la química, sin ninguna duda ha sido la cerilla de fricción. Desde principios del siglo XIX, hasta nuestros días, permite al ser humano obtener fuego en cualquier lugar y de manera instantánea. Hace unos cien años, se fabricaban unos tres billones ( $3 \cdot 10^{12}$ ) de cerillas al año. Hoy en día, a pesar de la existencia de otros dispositivos alternativos para obtener fuego, como los encendedores, todavía se producen medio billón de cerillas por año.

Al instante de encender una cerilla, se ponen en marcha un conjunto de reacciones químicas deslumbrantes que desde hace dos siglos han servido para hacer fuego con facilidad. En las actuales cerillas de seguridad se utilizan más de una decena de sustancias químicas, cada una con una función específica, lo que hace de este ingenio sencillo y cotidiano un atractivo recurso didáctico para la enseñanza de la química aplicada.

Las cerillas son un recurso didáctico siempre a mano, económico y seguro, que posibilitan la realización de pequeñas, pero interesantes y fructíferas, investigaciones sobre los productos químicos y sus aplicaciones. El estudiante puede poner en práctica la formulación de hipótesis, y otras etapas del método científico, para así explicar las cuestiones que se le plantean. De esta forma, se pretende facilitar al alumnado la comprensión de conceptos y procesos fundamentales de la química, a la vez que aumentar su interés y afición por la ciencia.

El encendido de una simple cerilla (Figura 1), implica la puesta en marcha de una serie de procesos físicos y químicos encadenados, que propician la explicación de contenidos relacionados con el actual currículo de química, propios de cualquier nivel, como son: cambios físicos



F. I. Prada Pérez  
de Azpeitia

IES Las Lagunas. Departamento de Física y Química.  
Avda. Gabriel García Marquez, 1 (Rivas-Vaciamadrid)  
E-mail: fernando.pradaperez@educa.madrid.org

Recibido: 19/09/2019. Aceptado: 22/10/2019.



Figura 1. Compuestos químicos de una cerilla

y químicos, enlaces químicos y propiedades, combustibles y comburentes, triángulo y tetraedro del fuego, tipos de reacciones químicas, entalpía de reacción, diagramas de energía, velocidad de reacción, efecto de los catalizadores, ácidos y bases, medida de la acidez, oxidantes y reductores, química y sociedad, química y medio ambiente, etc.

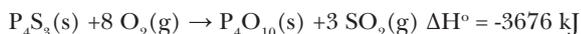
Este artículo nace como fruto del interés del profesorado mostrado tras una ponencia del autor titulada *Curiosidades de un elemento descubierto por casualidad*, expuesta durante la Jornada sobre “La Tabla periódica: una oportunidad para la didáctica y la divulgación de la ciencia”,<sup>[1]</sup> organizada por el Grupo Especializado de Didáctica e Historia, de la RSEF/RSEQ de Madrid, que tuvo lugar el 5 de julio de 2019 en la ETS de Ingenieros Industriales (UPM).

Para satisfacer la curiosidad de los docentes por la química que se esconde detrás de una cerilla, se muestran a continuación, algunas de las investigaciones y experiencias didácticas que pueden ser interesantes y provechosas para el profesorado de diferentes etapas educativas.

## ¿CONTIENEN FÓSFORO LOS FÓSFOROS?

Según la Real Academia Española, una cerilla consiste en una “varilla fina de madera con una cabeza de fósforo que se enciende al frotarla con una superficie adecuada”.<sup>[2]</sup> Esta definición se encuentra obsoleta, ya que se refiere a las cerillas de encendido universal (*strike anywhere*) que contienen sesquisulfuro de fósforo ( $P_4S_3$ ) y que no se fabrican desde finales del siglo XX en que se publicó una nueva normativa europea. Esta clase de fósforos se podían encender frotándolos contra la cinta de fricción del lateral de la caja, - formada por vidrio molido, arena y aglomerante -, o sobre cualquier otra superficie abrasiva, como se mostraba en las clásicas “películas del Oeste”. Ya hace doscientos mil años, los neardentales dominaban la fricción para hacer fuego frotando maderas o golpeando pedernales.<sup>[3]</sup>

Las cerillas de encendido universal se encienden al raspar sobre cualquier superficie abrasiva debido a la presencia de sesquisulfuro de fósforo. Este compuesto presenta un punto de ignición de 150°C, temperatura que se puede alcanzar fácilmente por fricción, y así se puede liberar una gran cantidad de calor al reaccionar con el oxígeno, según muestra la ecuación:



La facilidad de encendido este tipo de cerillas ha provocado incendios, a causa de la autoignición provocada por el rozamiento entre ellas mismas. Para evitar esta situación, han sido sustituidas por las actuales cerillas de seguridad, cuya cabezas contienen: un oxidante fuerte ( $KClO_3$ ), un combustible ( $Sb_2S_3$ ), y varios aditivos, como sílice, colorante, aglutinante, agua, etc.<sup>[4]</sup> El sulfuro de antimonio(III) presenta un punto de ignición tal, que impide su encendido al frotar sobre una superficie áspera. Para conseguirlo, es necesario raspar sobre el lateral de la caja que contiene fósforo rojo (punto de ignición 240°C). El fósforo presenta

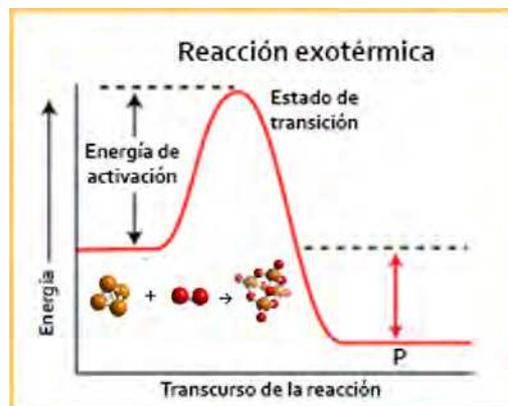


Figura 2. Diagrama energético: formación del  $P_4O_{10}$

básicamente dos formas alotrópicas, el P rojo (estructura amorfa) y el P blanco ( $P_4$ , estructura tetraédrica).

La transformación del trabajo de rozamiento en energía calorífica proporciona la energía de activación necesaria para que el fósforo rojo se transforme en fósforo blanco, de forma transitoria, ya que seguidamente reacciona con el exceso de oxígeno aportado por el oxidante de la cabeza (clorato de potasio), formando decaóxido de tetrafósforo,<sup>[5]</sup> como se muestra en las ecuaciones:



La entalpía de formación del óxido de fósforo (Figura 2) es tan elevada, que la energía desprendida es suficiente para emprender la combustión de la mezcla iniciadora presente en la cabeza y que se forme la llama.<sup>[6]</sup>

La grabación realizada por el autor con una cámara de video de alta velocidad, muestra con detalle cómo cuando la cerilla roza la cinta de fricción, se forman varias llamas producidas por la combustión del fósforo rojo existente en la caja (Figura 3), generándose el calor necesario para superar el punto de ignición del combustible de la cabeza y conseguir que esta arda.<sup>[7]</sup>

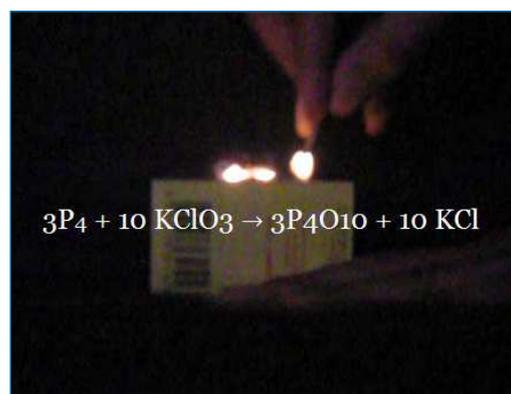


Figura 3. Combustión del fósforo rojo del rascador

Una evidencia de la existencia del fósforo en la cinta de fricción la podemos obtener mediante el siguiente experimento: cortamos una pequeña tira del raspador, sujetándola con una pinza la quemamos con un mechero y colocamos un trozo de papel indicador de pH humedecido sobre los gases formados durante su combustión. Observaremos que el papel se enrojece, como consecuencia de la formación de una sustancia con carácter ácido. Teniendo en cuenta que los únicos gases que se forman en la combustión del cartón de la cinta de fricción, principalmente dióxido de carbono y vapor de agua, no tienen la capacidad de enrojecer el papel pH humedecido, la sustancia responsable tiene que ser el fósforo, que al arder desprende vapores de óxido de fósforo  $P_4O_{10}$ . En el caso de la banda de fricción de una caja de cerillas, solo puede ser debido al fósforo que contiene, que al arder desprende vapores de óxido de fósforo  $P_4O_{10}$ . Debido a la gran afinidad de este óxido por el agua (es un poderoso deshidratante), se forma un ácido moderadamente fuerte, el ácido fosfórico,<sup>[8]</sup> que al disociarse aumenta la concentración de iones hidrógeno (oxónio) y, como resultado, produce el enrojecimiento del papel indicador.<sup>[9]</sup>



#### DEMOSTRACIÓN DE LA LLUVIA ÁCIDA A PARTIR DE UNA CERILLA

Una de las sustancias más empleadas en la elaboración de fósforos es el sulfuro de antimonio(III). Su principal función es la de ser el combustible que proporcione el suficiente calor para que la cabeza arda más tiempo y con más intensidad, a fin de que la llama se propague al vástago. Como se ha visto, para que la reacción tenga lugar es necesario el aporte previo del calor desprendido en la oxidación del fósforo del rascador.

Durante la combustión del sulfuro de antimonio(III) se libera un gas de olor fuerte, el dióxido de azufre, conforme la reacción exotérmica:



Además, como resultado de la combustión de la madera, se emiten dióxido de carbono y vapor de agua. El humo inicial que vemos al arder la cabeza de una cerilla, está formado por pequeñas partículas sin quemar procedentes de la combustión incompleta (Figura 4).

La actual normativa europea sobre las cerillas, dentro del apartado de requisitos ambientales y toxicológicos de las cerillas de seguridad, prohíbe que se liberen más de 7 mg de dióxido de azufre por gramo de la mezcla que forma la cabeza, por ser un gas irritante y tóxico.<sup>[10]</sup> Suponiendo que la cabeza contenga sulfuro de antimonio(III), haciendo los cálculos estequiométricos correspondientes, la cantidad máxima permitida sería de unos 12 mg por cabeza.

El dióxido de azufre desprendido al arder una cerilla, es el mismo que se libera a la atmósfera como resultado de la combustión de combustibles fósiles, en los que el azufre

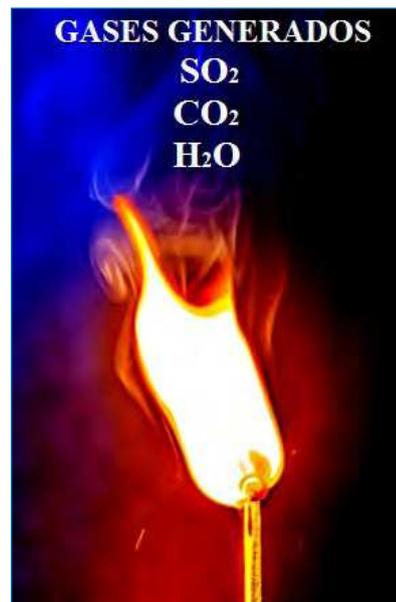


Figura 4. Gases generados al arder la lágrima de una cerilla

se encuentra como impureza. Durante este proceso, el  $SO_2$  se oxida a  $SO_3$  por la acción catalizadora de las partículas sólidas de la atmósfera y se combina con el agua para formar ácido sulfúrico, uno de los ácidos responsables de la lluvia ácida, junto al ácido nítrico, y que repercute negativamente sobre la vegetación, monumentos y ecosistemas acuáticos. Hay que recordar que la lluvia normal es ligeramente ácida, debido al dióxido de carbono de la atmósfera que se disuelve en agua para formar ácido carbónico, y que el término “*lluvia ácida*” se reserva para cuando el agua de lluvia tiene un pH inferior a 5,6.

Es posible comprobar si una cerilla contiene azufre y, a la vez, realizar una demostración a escala reducida de la formación de la lluvia ácida en la atmósfera. El procedimiento consiste en encender una cerilla sin friccionar con el fósforo rojo del raspador, por ejemplo, con la llama de un mechero, y colocar inmediatamente un trozo de papel pH humedecido en la cabeza humeante, para que se impregne de los gases emitidos. La aparición de una coloración rojiza en el papel indicador, indica la presencia de una sustancia ácida (Figura 5).

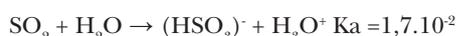


Figura 5. Efecto del humo de una cerilla sobre el papel pH

¿Qué compuesto químico es el responsable del cambio de color del indicador? La acidez debe proceder de alguna sustancia presente en la cabeza de la cerilla, como el sulfuro de antimonio(III), que reaccionaría con otro componente esencial en la cabeza, el oxidante clorato de potasio,<sup>[11]</sup> produciendo dióxido de azufre gas, según se indica en la ecuación:<sup>[12]</sup>



Dado que la constante de disociación ácida del  $\text{SO}_2$  es  $1,7 \cdot 10^{-2}$ , una pequeña cantidad disuelta de  $\text{SO}_2$  podría aumentar considerablemente la acidez. El  $\text{H}_2\text{SO}_3$  formado es muy inestable y se oxida con facilidad a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Además, parte del  $\text{SO}_2$  es capaz de reaccionar con el oxígeno y generar  $\text{SO}_3$ , que al combinarse con el agua formaría  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>[13]</sup> Estas reacciones explicarían el cambio de color observado:



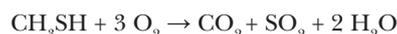
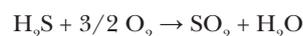
Otra posible explicación sería que el responsable es el ácido carbónico, procedente del  $\text{CO}_2$  emitido durante la combustión del palillo. Pero, al repetir el experimento y quemar solo el vástago, se observa que no enrojece el papel indicador. Esto se debe a que la constante de disociación ácida del  $\text{CO}_2$  es de  $4,45 \cdot 10^{-7}$ , unas 40.000 veces menor que la del  $\text{SO}_2$ , por lo que la variación de pH que origina el dióxido de carbono disuelto en agua es mucho menor que la del dióxido de azufre. Como conclusión, el ácido que origina el cambio del color en el papel pH procede del  $\text{SO}_2$  desprendido en la combustión de la cerilla.<sup>[14]</sup>

Una demostración semejante, se puede realizar utilizando en vez de papel pH un vaso de precipitados con una disolución de naranja de metilo, que se tapa para recoger los vapores de la combustión de la cerilla. Los gases desprendidos originan una variación del color de la disolución, que vira de amarillo a rojo.

## ¿NEUTRALIZAN LAS CERILLAS EL MAL OLOR?

El  $\text{SO}_2$  es un gas irritante y tóxico, con un olor muy fuerte y característico, fácilmente detectable, dependiendo de la sensibilidad de la persona, siendo percibido a partir de 3 ppm. A concentraciones de 10 ppm es irritante para los ojos y provoca tos, siendo muy peligroso en exposiciones superiores a 150 ppm durante algunos minutos.<sup>[15]</sup> El olor típico que se percibe al encender una cerilla se debe a este óxido de azufre, no a compuestos de fósforo como algunos creen.

Existe un remedio tradicional que consiste en encender una cerilla después de ir al baño para suprimir el mal olor producido por la emisión de pequeñas cantidades de gases generados durante la descomposición bacteriana de proteínas que contienen azufre.<sup>[16]</sup> Los principales responsables de los olores fecales desagradables son el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ , con olor a huevos podridos, umbral de olor de 1 ppm) y el metilmercaptano ( $\text{CH}_3\text{SH}$ , con olor a repollo podrido, umbral de olor de 1 ppb). Otros gases emitidos, son el dióxido de carbono y el metano, pero estos no son tan fétidos. ¿En que se basa esta práctica? Se podrían establecer varias hipótesis, por ejemplo: la llama de la cerilla quemaría los gases de olor desagradable, o el olor de la cerilla podría enmascarar el mal olor de los gases emitidos. Respecto a la primera hipótesis, ambos gases son inflamables, y podrían reaccionar de forma explosiva al encender una cerilla, conforme muestran las ecuaciones:



Sin embargo, para que esto sucediera, tendrían que superar el límite de explosividad. Es decir, el aire del baño debería contener un porcentaje en volumen entre 3,9% y 45,5%,<sup>[17]</sup> de  $\text{H}_2\text{S}$ , y entre 3,9% y 21,8 de  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,<sup>[18]</sup> concentraciones que no se alcanzan ni de lejos en la visita al inodoro. De hecho, antes de alcanzar dichos niveles, habríamos perdido el conocimiento y sufrido una intoxicación mortal. Como resultado, el efecto no se debe ni a la combustión del sulfuro de hidrógeno ni a la del metilmercaptano.

La explicación del efecto ambientador de la cerilla radica en que el dióxido de azufre emitido al empezar a arder, produce un olor que encubre el olor desagradable de las moléculas generadas como productos de la digestión. Actúa igual que un ambientador, neutralizando los malos olores. No hay una reacción entre el dióxido de azufre y las moléculas malolientes que producimos, siguen estando presentes aunque no las podemos percibir.

En un episodio del programa de divulgación científica *Cazadores de Mitos*, se midió la concentración de dichos gases antes y después de encender una cerilla, comprobándose que no había variación, lo que indica que los gases malolientes ni se consumen ni se eliminan.<sup>[19]</sup>

## ¿SON FERROMAGNÉTICAS LAS CERILLAS?

Para comprobar si una cerilla es ferromagnética, basta con acercar un potente imán de neodimio a la cabeza de un fósforo y observar que no se produce ningún efecto magnético. Sin embargo, si acercamos el imán después de que la cabeza haya sido quemada, constataremos que ahora sí es atraída por el imán (Figura 6). Este curioso



Figura 6. Ferromagnetismo de una cerilla quemada

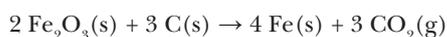
fenómeno se debe a una sustancia que los fabricantes añaden a la cabeza del fósforo, el óxido de hierro(III).

Es conocida la función que tiene el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalizador en la descomposición del clorato de potasio, iniciando el proceso a una temperatura inferior a su punto de fusión:<sup>[20]</sup>

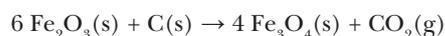


No obstante, la función principal de este aditivo en las cerillas es la de proporcionar el color marrón-rojizo característico de la *lágrima* de la cerilla. Este pigmento de color ladrillo, que en la naturaleza aparece como mineral hematita, se ha usado desde épocas prehistóricas, como por ejemplo, en las pinturas de las cuevas de Altamira.

Para explicar el ferromagnetismo de la cabeza quemada, algunas fuentes indican que se debe a la presencia de óxido de hierro(III), que es reducido por el carbono formado en la combustión de la madera, transformándose en hierro metálico, un material ferromagnético que es atraído por el imán de neodimio:<sup>[21]</sup>



Sin embargo, el análisis basado en espectroscopía Fe Mössbauer, ha identificado los compuestos de hierro antes y después de que arda la cabeza de la cerilla. Los resultados indican que el compuesto de hierro presente antes del encendido es  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sustancia antiferromagnética) y el compuesto detectado en el residuo de la ceniza, después de la combustión, es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sustancia ferromagnética que es atraída por el campo magnético creado por el imán. Para que tenga lugar la reducción del óxido de hierro(III) es necesaria la presencia de carbono, originado al quemarse la madera del palillo, que consume oxígeno de la hematita, según la ecuación:<sup>[22]</sup>



En el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  el hierro presenta dos estados de oxidación,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , formando una mezcla de  $\text{FeO}$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que en la naturaleza se encuentra formando el mineral denominado magnetita.

## ¿POR QUÉ SE IMPREGNAN LAS CERILLAS CON ADITIVOS DE EFECTOS CONTRARIOS?

Al principio del proceso de fabricación, el palillo que formará el vástago de la cerilla, se sumerge en un baño de una disolución acuosa de dihidrógenofosfato de amonio  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .<sup>[23]</sup> Seguidamente, se secan y elimina el agua hasta que el nivel de humedad sea inferior al 5%. A continuación, el palito se baña en parafina a 150°C. Paradójicamente, se pueden considerar como aditivos de efectos opuestos, ya que por un lado la parafina es un combustible que favorece el fuego, pero por otro lado, el dihidrógenofosfato de amonio es una sustancia ignífuga que lo dificulta.

La cerilla se sumerge en cera de parafina, formada por una mezcla de hidrocarburos saturados, para facilitar que la llama creada en la cabeza se propague por el palillo de una manera más controlada y conseguir que aumente el tiempo que está encendida la cerilla. Si se observa detalladamente el frente de la llama, se puede ver la fusión y vaporización de la parafina mientras la llama va progresando a través del vástago de madera.

El dihidrógenofosfato de amonio es un aditivo retardante que se añade para, una vez extinguida la llama, evitar la incandescencia residual y reducir la cantidad de humo. Este compuesto es uno de los agentes extintores más eficaces para extinguir fuegos y el más utilizado en los actuales extintores de polvo químico polivalente.<sup>[24]</sup> Según el Anexo A de la normativa vigente (EN1783:1997), después de la inflamación de la cabeza de la cerilla, la llama debe pasar al vástago sin que se rompa ni desprendan ascuas. Y cuando se la apaga soplando, después de dejarla quemar horizontalmente hasta la mitad de la longitud de la varilla, la cerilla no debe permanecer incandescente durante más de cuatro segundos.

## CONCLUSIONES

Las cerillas no solo son uno de los ingenios cotidianos más útiles y sencillos para obtener fuego, sino que además, son un excelente recurso didáctico para explicar los fascinantes procesos químicos y físicos que tienen lugar, en cadena y en una fracción de segundo, para crear una llama.

Las cuestiones que se proponen en este trabajo son útiles y aprovechables para el profesorado, en diferentes espacios y situaciones: durante las clases, como demostraciones didácticas, en el laboratorio, como investigaciones experimentales o más allá del aula, como trabajos de indagación.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Pinto, *Anales de Química*, 2019 115 (4), 332-343.
- [2] Real Academia Española, 2019, <https://dle.rae.es>
- [3] J. Krim, Rozamiento a escala atómica. *Investigación y Ciencia*, 1996 243, 47.

- [14] D. Corbridge, *Phosphorus; Chemistry, Biochemistry and Technology*, 2013, CRC.
- [15] M. Golden, Phosphorus Flamethrower, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87* (11) 1154-1158.
- [16] B. Rohrig, Matches. Striking Chemistry at your fingertips. *ChemMatters* **2002** *20* (4) 14-16. American Chemical Society, Washington, DC.
- [17] F. Prada. [https://youtu.be/f\\_XL6fqPJ5I](https://youtu.be/f_XL6fqPJ5I)
- [18] R.W. Parry. *Química. Fundamentos experimentales*. Ed. Reverté, Barcelona, 1973, 571.
- [19] Raymond Chang, *Química*, McGraw-Hill Interamericana Editores, 2003, 848.
- [10] AENOR, *Cerillas*, Norma Europea EN 1783:1997.
- [11] R. Siegel, Ignition of the safety match. *J. Chem. Educ.* **1940**; *17* (11), 515.
- [12] J. Emsley, *The Shocking History of Phosphorus*, Pan Books, Londres, 2001, 71.
- [13] J. Wright. *Environmental Chemistry*, Routledge, Londres, 2004, 256.
- [14] F. Wai, A demonstration of acid rain, *Asia-Pacific Forum on Science Learning and Teaching*, **2004**, vol. 5, issue 1, article 4, 1.
- [15] P. Baxt, *Hunters diseases of occupations*. Tenth edition. CRC Press. Taylor and Francis Group. G. B. 2010, 287.
- [16] R. Chang, *Química*. McGraw-Hill Interamericana Editores, 2003, 854.
- [17] Gobierno de España. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. ICSC: 0165 Sulfuro de dihidrógeno, 2017.
- [18] IPCS, Ficha Internacional de Seguridad Química, Metilmercaptano, ICSC:0299, 2005.
- [19] Discovery Channel, *Mythbusters, Wind Special. Facts about flatulence*. Cap. 62, 2006.
- [20] M. Garric, *Química general*, Ed. Reverté, 1979, 319.
- [21] Nuffield Foundation and the Royal Society of Chemistry, 2015, <https://rsc.li/310MX4Y>
- [22] J. Lindén *et al.* Magnetic safety matches. *European Physical Society*, **2017**, *38*, 045503.
- [23] E. Hermoso, Las cerillas de madera, *Revista de las industrias de la madera AITIM*, **1999**, 200.
- [24] F. Prada, Química aplicada a la seguridad: Agentes extintores de incendios, *Anales de Química* **2009**, *105* (3), 218.

# Submit to your society's journals

[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)



The advertisement features a collection of journal covers from ChemPubSoc Europe, including CHEMISTRY A Journal, CHEMPUBSCHEM, Chemistry OPEN, ChemViews, EurJOC, EurJIC, CHEMBIOCHEM, CHEMBOCHEM, CHEMFOCHEM, CHEMCATCHEM, CHEMPHYSICHEM, and CHEMTECHCHEM. A logo for RSEQ (Real Sociedad Española de Química) and ChemPubSoc Europe is also displayed.

# Todo es según el color del cristal con que se mira

Juan José Serrano Pérez

**Resumen:** Se suele decir que “para gustos, los colores”. Este adagio pone de manifiesto, de forma metafórica, que al igual que nuestros gustos, el color está en nuestra mente. Esos colores, que han inspirado a artistas de toda índole, tienen su origen en la interpretación que hace nuestro cerebro de la energía luminosa que llega a nuestros ojos. A su vez, esa luz interacciona de una forma determinada con el objeto, según su composición química, y el color percibido también podría cambiar en diferentes condiciones de iluminación. Tras analizar todos estos factores, se pondrá de manifiesto que el color de las cosas no es tan simple como parece “a primera vista”.

**Palabras clave:** Color, espectroscopía, mecánica cuántica, interacción radiación-materia, fisiología.

**Abstract:** It is usually said in Spanish that “para gustos, colores” (in English: one man’s meat is another man’s poison). This adage highlights metaphorically that the perception of colours is in our mind. Such colours, which have inspired so many artists and have a great influence in our mood, have their roots in how the brain responds to the stimuli that are produced when incoming light reacts with the several types of photoreceptor cells in the eye. On the other hand, light interacts with a given object in a specific way which depends on its chemical composition, and the perceived colour may also change under different lighting conditions. After analysing all these variables, it would be clear that the colour of things is not as straightforward as it might appear “at first glance”.

**Keywords:** Colour, spectroscopy, quantum mechanics, interaction of radiation with matter, physiology.

## INTRODUCCIÓN

El poeta Ramón de Campoamor escribió en su poema *Las dos linternas* (1846): “Y es que en el mundo traidor/nada hay verdad ni mentira;/todo es según el color/del cristal con que se mira”. Estos versos, en términos fisicoquímicos, ponen de manifiesto que el color de las cosas no es tan obvio como parece a simple vista, ya que depende de tres factores: de la radiación electromagnética puesta en juego, de la estructura microscópica del objeto, y de la interpretación por parte de nuestro cerebro. En la percepción del color tanto los factores fisiológicos como psicológicos desempeñan un papel importante, más allá de la física y la química.



J. J. Serrano Pérez

Generalitat Valenciana  
Conselleria de Educació, Cultura y Deporte  
IES Juan de Garay, c/Juan de Garay, 25, 46017 Valencia  
C-e: serrano\_juaper@gva.es/jjserpe@gmail.com

Recibido: 06/09/2019. Aceptado: 13/11/2019.

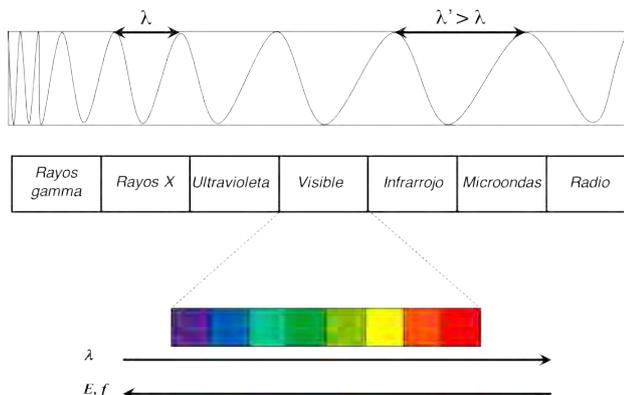
## LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La luz presenta una naturaleza *dual* onda-partícula.<sup>[1-7]</sup> se propaga por el espacio como una onda (experimentando fenómenos de reflexión, refracción, polarización, interferencia, difracción, etc.) e interacciona con la materia como un conjunto de partículas (efecto fotoeléctrico, efecto Compton).

Desde la perspectiva ondulatoria, la luz es una onda electromagnética<sup>[1,8-12]</sup> que se puede caracterizar a partir de ciertas magnitudes, como la **longitud de onda** ( $\lambda$ ), que es la distancia que separa dos puntos idénticos de la perturbación (verbigracia: dos máximos sucesivos, ver Figura 1), o la **frecuencia** ( $f$ ), inversamente proporcional a la anterior, que es el número de veces que un determinado punto repite cierto estado de la perturbación por unidad de tiempo. Matemáticamente, se cumple que  $f = c/\lambda$ , siendo  $c$  la velocidad de la luz en el vacío.

El conjunto de los tipos de ondas electromagnéticas se denomina *espectro electromagnético*.<sup>[10,13,14]</sup> Según el rango de energía considerado, las zonas del espectro reciben diferentes denominaciones, tal y como se aprecia en la Figura 1.

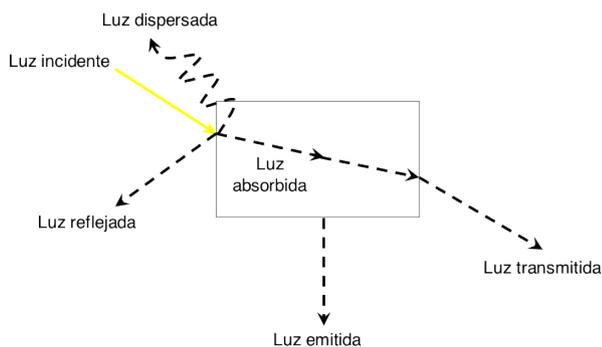
Por otro lado, desde la perspectiva corpuscular, la luz se comporta como si estuviera constituida por un conjunto de partículas denominadas *fonones*, de energía directamente proporcional a su frecuencia, tal y como concluyó Albert Einstein en 1905 para explicar el *efecto fotoeléctrico*, basándose en las ideas de la *mecánica cuántica* que había propuesto Max Planck en 1900. Según esta teoría,<sup>[7,10,11,15]</sup>



**Figura 1.** Se denomina *espectro electromagnético* a la distribución del conjunto de las ondas electromagnéticas según su longitud de onda  $\lambda$ , su frecuencia  $f$  o su energía  $E$ . La radiación visible es la única que detecta el ojo humano

la energía de cualquier sistema físico está *cuantizada*: aunque en el mundo cotidiano podemos suponer, por ejemplo, que la energía cinética de un coche puede adquirir cualquier valor posible, ya que puede avanzar a cualquier velocidad dentro de los límites que le impone su motor, esta aproximación no es válida en el mundo microscópico, ya que en realidad la energía es una magnitud discreta, como lo es el número de hojas de un árbol o el número de goles que puede marcar un jugador de fútbol (un delantero no puede marcar dos goles y medio: o marca dos o marca tres). La energía de cada cuanto de radiación es  $E = h \cdot f$ , siendo  $h$  la constante de Planck y  $f$  la frecuencia. Es decir, a mayor frecuencia, mayor energía de la radiación. En definitiva, “la energía asociada a una radiación electromagnética de una determinada frecuencia solamente puede tener valores que son múltiplos de un cuanto elemental que es proporcional a la frecuencia de la radiación” ( $E = h \cdot f = h \cdot c / \lambda$ ).

La luz puede interactuar con un cuerpo de diferentes formas y experimentar, como consecuencia, diferentes fenómenos que pueden dar lugar al color que percibimos (v. Figura 2): reflexión, dispersión, transmisión, emisión...



**Figura 2.** La luz puede interactuar con un cuerpo de diferentes formas (dependiendo de la estructura microscópica del material y del tipo de radiación incidente) y experimentar, como consecuencia, diferentes fenómenos que pueden dar lugar al color que percibimos

Por esta razón un determinado material se puede ver de un color determinado a la luz del día, pero bajo luz ultravioleta (UV) su color cambia, debido a la emisión de luz visible que experimentan sus moléculas tras ser excitadas precisamente con la luz correspondiente al ultravioleta, como ocurre con minerales como la calcita, la willemita o el ópalo.<sup>[10]</sup> La luz emitida es casi siempre de menor energía (mayor longitud de onda) que la luz excitante. Toda emisión de luz<sup>[4,10,11,13,14,16-19]</sup> por parte de un material que no se deba a un aumento de temperatura se denomina *luminiscencia*. Según la causa de la excitación distinguimos entre:

- Fotoluminiscencia: si una sustancia es excitada por luz y, seguidamente, emite luz.
- Electroluminiscencia: si el material emite luz cuando la electricidad pasa a su través.
- Quimioluminiscencia: en algunas reacciones químicas, parte de la energía que se libera lo hace en forma de luz, al formarse productos en estado excitado. Se llama *bioluminiscencia* si el proceso ocurre en un sistema biológico, como ocurre en el caso de las luciérnagas.

En cambio, se denomina *incandescencia* a la emisión de radiación térmica en el rango del visible,<sup>[10,20-22]</sup> cosa que sólo ocurre a muy altas temperaturas, aproximadamente a partir de 800 K (unos 527°C), como le pasa a nuestro Sol o a las placas de una cocina, que entre 600 y 700°C están “al rojo” y brillan con una luz débilmente rojiza.

## COLOR Y LUZ

Isaac Newton empezó a interesarse por los fenómenos ópticos hacia 1664. En 1704 se publicó su obra *Opticks*, en la que exponía sus ideas sobre la naturaleza de la luz.<sup>[2-4]</sup> Su genial intuición fue considerar que la luz no era homogénea, como se admitía hasta entonces, sino compuesta por tantos “rayos” coloreados como ángulos de refracción diferentes hubiera. Así, hacia 1666 llevó a cabo sus famosos experimentos,<sup>[2,23,24]</sup> demostrando que al incidir un rayo de luz sobre un prisma obtenía una imagen de forma oblonga, con los colores dispuestos en bandas horizontales, con el color azul y el rojo en los extremos. Como el índice de refracción depende de la longitud de onda, y cada color se caracteriza por una longitud de onda diferente, cada uno experimentará su refracción particular en distinto ángulo (v. Figura 3). De este modo, como el índice de refracción es mayor para el violeta y el azul, y menor para el rojo, los colores que más se desvían son los dos primeros, los de longitud de onda más corta. Esto se debe a que cada color viaja a distinta velocidad dentro del prisma, siendo el rojo el que menos cambia su velocidad. De esta manera, al atravesar el prisma y sufrir una segunda refracción en su otra cara, los colores aparecen claramente divididos, obteniéndose el *espectro visible*. Posteriormente, a través de un segundo

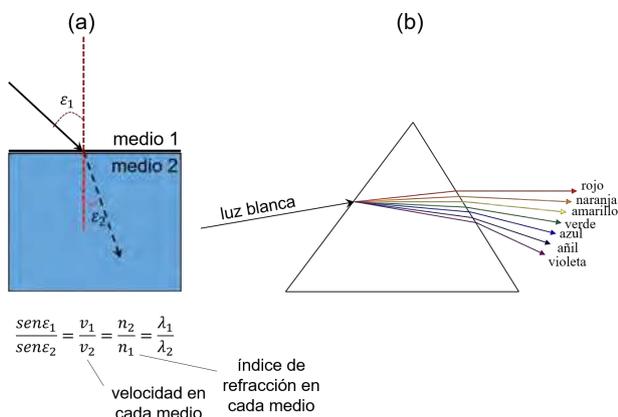


Figura 3. a) Refracción. b) Un haz de luz blanca que incide sobre un prisma de vidrio se dispersa en sus colores componentes

prisma, los colores se vuelven a agrupar en la luz blanca original. A partir de Newton se abolió la diferencia entre color y luz, puesto que la luz contenía todos los colores.

La formación del arcoíris<sup>[1,10,25-27]</sup> tiene una explicación similar, y en este caso el fenómeno se debe a la dispersión cromática de la luz solar por reflexión y refracción en el interior de cada gota de agua (actuando como un diminuto prisma) suspendida en la atmósfera.

## LA MATERIA

El estudio de la interacción entre la radiación y la materia es una de las aplicaciones más importantes de la mecánica cuántica. Los fenómenos derivados de dicha interacción dependen del tipo de radiación empleada, pero principalmente de la estructura microscópica de la sustancia. Así, la interacción de la luz con una molécula puede provocar cambios en su estructura electrónica,<sup>[1,13,14,16,28-30]</sup> lo cual puede provocar que la molécula pase de su *estado fundamental*, el más estable, a un *estado excitado* de mayor energía, tal y como se representa en la Figura 4. Básicamente, lo que ocurre es que un fotón luminoso interacciona con un electrón de la molécula, y este electrón se excita pasando a un estado de energía superior. La molécula en estado excitado tenderá a relajarse y regresar al estado fundamental (el electrón volverá a ocupar su lugar original), y puede hacerlo, entre otras vías, emitiendo luz, cuyo color, en caso de emitir en el rango del visible, dependerá de la separación entre los estados permitidos de energía.

En otras palabras, los diferentes estados permitidos de energía determinan las propiedades físicas y químicas de las sustancias, incluyendo su color. De hecho, las causas del color son muy diversas,<sup>[28,31]</sup> pero todas ellas tienen el mismo origen: la interacción de los fotones de la luz con los electrones de la materia. Según la naturaleza del compuesto podemos analizar los posibles tránsitos electrónicos en un átomo o en una molécula. Como excepción, en el caso del color azul del agua entran en juego, en cambio, las vibraciones moleculares.<sup>[28,32]</sup>

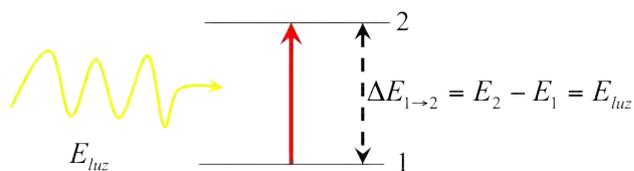


Figura 4. Cuando incide radiación electromagnética de la energía adecuada, correspondiente a la diferencia de energía entre dos estados, la molécula absorbe la radiación y se excita pasando del estado 1 (estado fundamental) al estado 2 (uno de los posibles estados excitados)

Asimismo, como el color de una sustancia depende de su estructura microscópica, no poseerá el mismo color una sustancia que una mezcla. Por ejemplo, los colores de la esmeralda, el rubí y el zafiro se deben a la presencia de impurezas metálicas (cromo en los dos primeros casos y titanio en el tercero), sin las cuales serían tan transparentes como el diamante.<sup>[1,26]</sup> Por este motivo muchos pigmentos que se utilizan para fabricar pinturas son compuestos que contienen metales de transición.

Otro ejemplo es el caso de la célebre *copa de Licurgo*,<sup>[33-35]</sup> fabricada en Roma hacia el siglo IV y que presenta diferentes coloraciones cuando se ilumina desde el exterior (a la luz diurna, la copa muestra tonos verdosos) o desde el interior (al colocar una pequeña fuente de luz dentro de la copa, esta muestra tonos rojos). Esta propiedad se debe a la presencia de diminutas nanopartículas de oro y de plata. Los efectos de las nanopartículas sobre la coloración también fueron aprovechados en la Edad Media por los célebres ceramistas de Manises mediante la adición de pequeñas cantidades de cobre y plata a las pinturas.<sup>[36,37]</sup> A la luz de estos fenómenos (¡nunca mejor dicho!), los versos de Campoamor trascienden claramente lo metafórico.

Asimismo, también existen colorantes orgánicos, cuya estructura molecular es clave en su color. De este modo, los pigmentos y tintes suelen ser compuestos orgánicos conjugados (con enlaces carbono-carbono simples y dobles alternados). Cada nuevo doble enlace conjugado en un sistema incrementa la longitud de onda de la luz que se absorbe.<sup>[38]</sup> Es decir, a mayor conjugación, mayor es la longitud de onda máxima de absorción: con unos pocos dobles enlaces conjugados un compuesto puede absorber en el UV y, si este número aumenta, la absorción tendrá lugar en el visible.

## ABSORCIÓN SELECTIVA

Cuando un haz de rayos luminosos paralelos se refleja en una superficie lisa, como un espejo, todos los rayos salen en la misma dirección (*reflexión especular*). Sin embargo, la mayoría de las superficies son rugosas y, como resultado, la luz se refleja prácticamente en todas las direcciones (*reflexión difusa*).<sup>[11,12,39]</sup> Puesto que la reflexión difusa envía la luz en todas direcciones, podemos ver los objetos iluminados desde cualquier dirección. La mayoría de los objetos reflejan algunas longitudes de onda de la luz más

que otras, y esa es una de las razones de los colores que percibimos.

Así, cuando un material iluminado con luz blanca presenta un determinado color, es porque ha absorbido todas las demás radiaciones, salvo la correspondiente a ese color, que o bien es reflejada (si el material es opaco) o es transmitida (si es transparente) hasta emerger por el lado opuesto. A este proceso se le denomina *absorción selectiva*. Así, *el color observado, reflejado o transmitido, es el complementario del color absorbido*. Cuando la absorción del espectro visible es total, el objeto aparece de color negro; si rechaza todas las radiaciones, reflejándolas, es de color blanco.

De este modo, las zanahorias y las hojas rojas en otoño son de color naranja porque contienen caroteno, una molécula que absorbe en la zona azul del espectro visible, reflejándose la luz que resulta de la absorción de las “frecuencias azules”. Tenemos otro ejemplo con el oro y el cobre, los únicos metales que no exhiben ese característico color metálico porque absorben luz azul y violeta, quedando el amarillo. Del mismo modo, una disolución de un colorante alimentario rojo tiene este color porque el colorante absorbe luz cian (azul-verdoso) y transmite rojo. Asimismo, si mezclamos un pigmento rojo con uno amarillo lo veremos naranja porque en esa mezcla se absorben todos los colores excepto el rojo y el amarillo, cuya combinación da como resultado el color naranja.

**Tabla 1.** Zona visible del espectro electromagnético

$\lambda$ de luz absorbida (nm)	Color de la luz absorbida	Color visible
400-420	Violeta	Verde-amarillento
420-450	Violeta-azulado	Amarillo
450-490	Azul	Naranja
490-510	Azul-verdoso	Rojo
510-545	Verde	Púrpura
545-580	Verde-amarillento	Violeta
580-630	Naranja	Azul
630-720	Rojo	Azul-verdoso

Sin embargo, no solo la absorción de luz determina el color de las cosas. El color azul del cielo tiene su origen en la *dispersión o esparcimiento* de la luz.<sup>[1,8,20,24-26,39-42]</sup> Ya hemos visto que si un fotón de la energía adecuada (correspondiente a la diferencia de energía entre dos estados permitidos por las reglas de la mecánica cuántica) interacciona con una molécula, esta se excita y pasa a un estado excitado. Pero si un fotón interacciona con una molécula y su energía no es suficiente para producir la excitación, entonces la molécula permanece en su estado fundamental, y el fotón se dispersa. Como el fotón incidente y el fotón dispersado tienen la misma energía, se

dice que la dispersión es *elástica*, lo que se conoce como *dispersión Rayleigh*.<sup>[1,9,10,26,40]</sup> Si la longitud de onda de la luz incidente (luz solar) es grande comparada con el tamaño de la molécula (como ocurre con las moléculas que constituyen los gases de la atmósfera), la intensidad de la luz dispersada es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia. Por tanto, la intensidad dispersada correspondiente al azul y al violeta es considerablemente mayor que la del rojo (porque la luz roja, al ser de mayor longitud de onda, tiene menor energía y, por ende, menor frecuencia), y por eso vemos el cielo de color azul (y si no lo vemos violeta es porque la sensibilidad del ojo al violeta es mucho menor que al azul). De no haber atmósfera, veríamos el cielo de color negro.

Análogamente, el color rojo de los amaneceres y atardeceres se debe a que, en esos momentos, cuando el Sol está bajo, los rayos solares nos llegan tras un largo camino a través de la atmósfera después de haber sufrido mucha dispersión, y al haberse dispersado más la luz azul que la roja, esta última es capaz de atravesar más distancia (la luz azul “se queda por el camino”, al ir rebotando los “fotones azules” por la atmósfera). Por el contrario, cuando las partículas dispersoras son mayores que la longitud de onda, como ocurre con las aglomeraciones de gotitas de agua que forman las nubes, la dispersión es de tipo acromático, ya que afecta a todos los colores por igual, y por eso las nubes son blancas.

## ADICIÓN Y SUSTRACCIÓN DE COLORES

La radiación reflejada o transmitida por un objeto es captada por nuestros ojos e interpretada en el cerebro como distintos colores. Cuando sobre una pantalla se proyectan diferentes haces de luces, vemos que cada haz aporta sus características propias, es una mezcla aditiva, y la conjunción de los colores primarios, rojo, verde y azul, da blanco. En cambio, al combinar pigmentos o filtros coloreados, la mezcla es sustractiva, porque cada color actúa como un filtro que sustrae a la luz una parte de sus radiaciones, y la superposición de los tres colores primarios da lugar al negro (en realidad, más bien a un gris oscuro).

En el caso de luces se produce una *mezcla aditiva*.<sup>[9,23,26,28,31]</sup> En este caso, la tríada rojo (R) - verde (V) - azul (A), conocida también como RGB (*Red, Green, Blue*) se considera idealmente como el conjunto de *colores primarios* de la luz, ya que, con ella, se puede representar una gama muy amplia de colores visibles; la adición de los tres en iguales intensidades resulta en grises claros, que tienden idealmente al blanco ( $V + A + R = B$ ). Los *colores secundarios* son los que se producen por combinación de dos colores primarios, y son amarillo ( $AM = R + V$ ), cian ( $C = V + A$ ) y magenta ( $M = A + R$ ). Cada color secundario es un color complementario de uno de los colores primarios: el cian (C) es el color complementario del rojo (R); el magenta (M) del verde (V); y el amarillo (AM) del azul (A). Cuando se mezclan un color primario y su color complementario, el resultado es *luz blanca*.

Sin embargo, si bien la mezcla de luces es aditiva, la mezcla de pigmentos (por ejemplo, sobre un papel) es sustractiva, y por eso no tenemos cartuchos de R, V y A en nuestras impresoras. En la mezcla sustractiva de color,<sup>[9,28,31,43]</sup> algunas de las longitudes de onda de la luz blanca son eliminadas por absorción, y la luz reflejada (por ejemplo, desde una superficie pintada o un tejido coloreado) o la luz transmitida (como se ve a través de un cristal o de una disolución) es coloreada. Esta síntesis sustractiva es la que tiene lugar al imprimir documentos en color, y los tres colores primarios son la tríada cian (C) - magenta (M) - amarillo (AM), a los que se une el color negro, lo que se conoce como modelo CMYK (*Cyan, Magenta, Yellow, black*). En este caso, los colores secundarios son verde ( $V = C + A$ ), azul ( $A = M + C$ ) y rojo ( $R = M + A$ ). Si un material absorbe los tres colores primarios, no queda prácticamente luz para ser reflejada o transmitida y el material se muestra *negro* o casi negro ( $C + M + A = N$ ). El negro generado por la mezcla de colores primarios sustractivos no es tan profundo como el color negro puro (uno que absorbe todo el espectro visible). Por ello, al sistema CMY original se le añade el cartucho negro en las impresoras, lo cual genera un mejor contraste.

El color que vemos en una pantalla de ordenador difiere del mismo color obtenido a través de una impresora, precisamente porque los modelos RGB y CMY(K) son distintos.

## PERCEPCIÓN DEL COLOR

Decir que el color es energía electromagnética comprendida dentro del espectro visible es correcto desde un punto de vista físico, pero desde un punto bioquímico, fisiológico y psicológico esta definición es demasiado simple.

En última instancia, lo que denominamos “color” es un atributo psicológico de la luz. La relación entre luz y visión ya fue estudiada por los pensadores griegos,<sup>[1,44]</sup> pero hubo que esperar hasta el siglo XI para que Alhacén formulara una teoría científicamente útil del problema. Actualmente, sabemos que la *percepción visual* se genera en nuestro cerebro al interpretar las señales nerviosas que le envían los fotorreceptores<sup>[1,9,20,24,31,39,45]</sup> de la retina del ojo (conos y bastones), que realizan una transducción de luz en voltaje. Por un lado, los *conos* son los responsables de la visión de los colores (visión cromática). Por otro, los *bastones* son responsables de la visión en condiciones de baja luminosidad, aunque se saturan en condiciones de mucha luz y no detectan los colores. La sensación luminosa que percibimos puede cambiar según las condiciones del medio:<sup>[1,9,26]</sup> se ha establecido que la máxima sensibilidad espectral del ojo humano en condiciones diurnas (visión *fotópica*) tiene lugar a una longitud de onda de 555 nm (amarillo-verdoso, zona en la que son más sensibles los conos), mientras que en condiciones nocturnas (visión *escotópica*) el pico se desplaza a 507 nm (azul-verdoso, donde son más sensibles los bastones). Este desplazamiento se conoce como *efecto Purkinje*.<sup>[9,26]</sup>

Estas células fotorreceptoras son sensibles a la luz porque contienen moléculas de unos fotopigmentos denominados *opsinas*, de naturaleza proteica, que son capaces de absorber la luz en el espectro visible y producir cambios químicos que se traducen en señales nerviosas. En definitiva, el color se debe a la existencia de *procesos fotoquímicos* en la retina,<sup>[20,24,31,45]</sup> algo que analizaron en el siglo XIX los fisiólogos Franz Böll y Wilhelm Kühne, trabajo que culminaría ya en el siglo XX George Wald, que fue galardonado con el premio Nobel en 1967 por sus trabajos sobre los fotopigmentos.

La molécula fotorreceptora de los bastones es la rodopsina, que absorbe luz de forma muy eficiente en torno a los 500 nm, que coincide de forma muy adecuada con la radiación solar. El color de la rodopsina y su respuesta a la luz depende de la presencia del *cromóforo* (parte de la molécula responsable de la absorción), que en este caso es el 11-cis-retinal (molécula adherida a las opsinas),<sup>[20]</sup> que no por casualidad es un polieno con enlaces simples y dobles alternados. La absorción de luz induce una isomerización del 11-cis-retinal, lo cual es clave en el proceso de la visión.

Por otro lado, existen tres tipos diferentes de conos, y cada uno de ellos es sensible de forma selectiva a la luz de una longitud de onda determinada: verde, roja y azul. Esta sensibilidad específica se debe a la presencia de tres opsinas diferentes, que también utilizan el 11-cis-retinal como cromóforo: eritropsina (sensible al rojo), cloropsina (sensible al verde) y cianopsina (sensible al azul). Estas opsinas cambian de forma cuando interaccionan con la luz a la que son sensibles, lo cual es registrado por el nervio óptico y es traducido por nuestro cerebro como color. Cuando percibimos la luz solar como blanca, reflejada sobre una superficie, se están estimulando los tres tipos de receptores a la vez. Y cuando un objeto refleja ondas azules y rojas, nuestro ojo no percibe el color verde, sino que recrea un color magenta o púrpura (v. Tabla 1), resultado de la mezcla que hace el cerebro tras el estímulo de esas longitudes de onda.

Por otro lado, cuando el sistema de conos y bastones de una persona no es el correcto se pueden producir problemas en la percepción del color,<sup>[9,24,31,46,47]</sup> lo que comúnmente se denomina *ceguera al color* o *daltonismo*. Así, la ceguera dicromática, uno de los diferentes tipos de daltonismo, proviene de la ausencia de uno de los tres pigmentos de los conos.

La visión del color se puede reducir a leyes matemáticas que fueron formuladas en 1853 por Hermann Grassmann.<sup>[46]</sup> De las tres leyes de Grassmann del color, la que más nos interesa es la primera, que indica que el ojo humano normal solo percibe tres atributos de la luz: brillo, saturación y matiz<sup>[9,46]</sup> (fijémonos en que también existen tres clases de pigmentos en los conos). Es decir, *dos imágenes tienen el mismo color si tienen el mismo matiz, brillo y saturación*. El matiz es el atributo que distingue un color de otro. El brillo depende de la intensidad del haz luminoso, y la saturación se refiere a la pureza del matiz (verbigracia: al superponer un haz blanco y un haz rojo, el resultado será una imagen rosa, y al aumentar la cantidad relativa de luz blanca, disminuye la saturación). Como cada color tiene solo tres atributos, se puede igualar un color de muestra

mezclando en cantidades apropiadas tres colores *primarios*. En el caso más simple, podemos decir que el color de una muestra se especifica por las intensidades  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  de los colores primarios necesarios para igualar su color.<sup>[9,46]</sup>

Sin embargo, en la percepción del color también influyen otros factores, como el *lenguaje*: existen lenguas en las que no se diferencian algunos de los colores, como por ejemplo azul y verde, o naranja y amarillo.<sup>[24]</sup> Por tanto, se podría decir que hay un sesgo cultural en la percepción del color. También se ha demostrado que nuestra percepción puede depender de nuestra *memoria*,<sup>[20,24]</sup> así, un plátano nos puede parecer igual de amarillo bajo la luz solar o bajo la luz de una lámpara, aunque las longitudes de onda sean muy diferentes en cada caso, porque nosotros recordamos que el plátano es amarillo. Dicho de otro modo, luces con diferente espectro (diferente intensidad relativa de la luz frente a la longitud de onda) pueden ser percibidas por el ojo como si fueran del mismo color. De hecho, la mayor parte de la luz que percibimos está formada por más de una longitud de onda.<sup>[46]</sup> Así, el análisis espectral de la luz reflejada en un libro azul mostraría que contiene todas las longitudes de onda, aunque habrá mayor intensidad de luz procedente del extremo azul del espectro, y por eso identificamos el libro como “azul”. Asimismo, también influye el *contexto*: sin un contexto adecuado, personas diferentes percibirán un mismo color en una fotografía de forma distinta, porque sus cerebros tenderán a “verlo” con luz de mañana o luz de tarde (según el momento del día en que la persona vea la foto). Esto fue lo que pasó con el famoso debate<sup>[24]</sup> a través de las redes sociales sobre el color de un vestido en 2015 ([https://verne.elpais.com/verne/2015/02/27/articulo/1425025733\\_797891.html](https://verne.elpais.com/verne/2015/02/27/articulo/1425025733_797891.html)) que para algunos era blanco y dorado, y para otros negro y azul.

## CONCLUSIONES

En la percepción del color de un objeto determinado intervienen tres factores: el tipo de luz, la composición química del objeto y el observador, que interpreta una determinada composición espectral en términos de color, y en dicha interpretación puede haber efectos tanto fisiológicos como psicológicos.

Teniendo en cuenta estos factores, y habiendo visto algunos de los muchos y variados fenómenos que pueden contribuir al color de las cosas, parece claro que la típica pregunta “¿de qué color es?” es mucho más complicada de responder de lo que parece a primera vista.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Barbero, S.; Dorronsoro, C.; Gonzalo, J. *La Luz: Ciencia y Tecnología*; CSIC y Los Libros de la Catarata: Madrid, 2015.
- [2] Sánchez Ron, J. M. *El Jardín de Newton: La Ciencia a Través de Su Historia*; Editorial Crítica: Barcelona, 2009.

- [3] Udías Vallina, A. *Historia de La Física. De Arquímedes a Einstein.*; Editorial Síntesis: Madrid, 2004.
- [4] Gamow, G. *Biografía de La Física*; Alianza Editorial: Madrid, 1980.
- [5] Serrano Pérez, J. J. La Ciencia de La Luz: En La Frontera Entre La Física y La Química. *Rev. Española Física* **2013**, *27* (3), 35-42.
- [6] Marhuenda, P. G. *La Naturaleza de La Luz: Breve Historia Bibliográfica*; Publicacions de la Universitat de València: Valencia, 2018.
- [7] De León, M.; Timón, Á. *Las matemáticas de la luz*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Los libros de la Catarata: Madrid, 2017.
- [8] Socorro Leránoz, A. B. *Destellos de Luz*; Universidad Pública de Navarra: Pamplona, 2015.
- [9] Catalá, J. *Física*; Fundación García Muñoz: Madrid, 1988.
- [10] Tipler, P. A. *Física Para La Ciencia y La Tecnología*, 4.ª edición; Editorial Reverté: Barcelona, 2001; vols. I y II.
- [11] Rex, A. F.; Wolfson, R. *Fundamentos de Física*; Pearson: Madrid, 2011.
- [12] Serway, R. A.; Jewett, J. W. *Física Para Ciencias e Ingeniería*, 7.ª edición; CENGAGE Learning: México DF, 2009.
- [13] Requena, A.; Zúñiga, J. *Espectroscopía*; Editorial Pearson Prentice-Hall: Madrid, 2004.
- [14] Levine, I. N. *Espectroscopia Molecular*; Editorial AC: Madrid, 1980.
- [15] Miret Artés, S. *Mecánica cuántica*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Los libros de la Catarata: Madrid, 2015.
- [16] Atkins, P. W. *Química Física*, 6.ª edición; Editorial Omega: Barcelona, 1999.
- [17] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5.ª edición; Editorial McGraw-Hill: Madrid, 2000.
- [18] Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*; Grupo Editorial Iberoamérica: México DF, 1992.
- [19] Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 5.ª edición; Editorial McGraw-Hill: Madrid, 2004; Vol. I y II.
- [20] Martínez-Bordiu, M.; Oliart, S.; Hernando, A. El Color: Estética y Ciencia. *Rev. Española Física* **2019**, *33* (3), 23-30.
- [21] Fidalgo, J. A.; Fernández, M. R. *Física General*, 8.ª edición; Editorial Everest: León, 2000.
- [22] Conkling, J. A. *Pirotecnia. Investig. Cienc.* **2002**, *Temas 27 El Color*, 48-55.
- [23] Roque, G. Color y Luz. *Investig. Cienc.* **2002**, *Temas 27 E*, 4-7.
- [24] Martínez Ron, A. *El Ojo Desnudo*; Editorial Crítica: Barcelona, 2016.
- [25] Lewin, W.; Goldstein, W. *Por Amor a La Física*; Debolsillo: Barcelona, 2012.
- [26] Frova, A. *Por Qué Sucede Lo Que Sucede*; Alianza Editorial: Madrid, 1999.
- [27] Moysés Nussenzeig, H. Teoría Del Arco Iris. *Investig. y Cienc. Temas 6 La Cienc. la luz* **2001**, *6*, 2-14.
- [28] Nassau, K. Las Causas Del Color. *Investig. y Cienc. Temas 27 El Color* **2002**, *27*, 8-25.
- [29] Chang, R.; Goldsby, K. A. *Química*, 12.ª edición; McGraw-Hill: Madrid, 2017.
- [30] Casabó, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*; Editorial Reverté: Barcelona, 1996.

- [31] García Bello, D. *Todo Es Cuestión de Química*; Paidós: Barcelona, 2016.
- [32] Braun, C. L.; Smirnov, S. N. Why Is Water Blue? *J. Chem. Educ.* **1993**, *70* (8), 612.
- [33] Miranda, R. Efectos de Tamaño Cuántico y Su Importancia Para La Reactividad y Estabilidad de Nanoestructuras. *Rev. madri+d (Nanociencia y nanotecnología II)* **2006**, *35* (marzo-abril).
- [34] Oliva, J. M. Copa de Licurgo: Cuando Ciencia y Arte Se Dan La Mano Para Hacer Historia. *MoleQla Rev. Ciencias la Univ. Pablo Olavide* **2013**, *11*.
- [35] Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, *40* (4), 270-277.
- [36] Serena Domingo, P. A. *La nanotecnología*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Los libros de la Catarata: Madrid, 2010.
- [37] García, J. V. *Las moléculas: cuando la luz te ayuda a vibrar*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Los libros de la Catarata: Madrid, 2014.
- [38] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*; Oxford University Press: Nueva York, 2001.
- [39] Calle, D. *¿Cuánto Pesan Las Nubes? Y Otras Sencillas Preguntas y Sus Respuestas Científicas.*; Plaza & Janés, Ed.; Barcelona, 2018.
- [40] Walker, J. Difusión Óptica. *Investig. y Cienc. Temas 27 El Color* **2002**, *27*, 26-29.
- [41] Bohren, C. F.; Fraser, A. B. Colors of the Sky. *Phys. Teach.* **1985**, *23* (5), 267-272.
- [42] Young, A. T. Rayleigh Scattering. *Phys. Today* **1982**, *35* (1), 42-48.
- [43] Roque, G. Color y Luz. *Investig. y Cienc. Temas 27 El Color* **2015**, *27*, 4-7.
- [44] Barbero, S. *Cómo funcionan nuestras gafas*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Los libros de la Catarata: Madrid, 2014.
- [45] Stryer, L.; Berg, J. M.; Tymoczko, J. L. *Bioquímica*, 5.ª edición; Editorial Reverté: Barcelona, 2003.
- [46] Cromer, A. H. *Física Para Las Ciencias de La Vida*, 2.ª edición; Editorial Reverté: Barcelona, 1981.
- [47] Mulet, J. M. *¿Qué Es La Vida Saludable?*; Ediciones Destino (Editorial Planeta): Barcelona, 2019.



# Experimentos cuantitativos de química, con materiales de bajo coste, para alumnos de Bachillerato

Antonio Tomás-Serrano y Jerónimo Hurtado-Pérez

**Resumen:** Una de las razones por las que no se realizan las suficientes prácticas en bachillerato es la deficiente dotación de material de los laboratorios de los centros de enseñanza públicos. Para intentar paliar este problema, han sido y son muchos los intentos de utilizar materiales caseros, reciclados o adquiridos a través de internet, tratando de acercar el trabajo experimental a los estudiantes. No obstante, la mayoría de estos planteamientos se centran en los aspectos cualitativos de los fenómenos físico-químicos. En el presente artículo realizamos una propuesta, que va más allá, con ejemplos concretos de experimentos cuantitativos, usando materiales de bajo coste, en los que los estudiantes deben realizar medidas, interpretar datos y utilizar sencillos programas informáticos para analizar los resultados obtenidos y presentar sus conclusiones.

**Palabras clave:** Enseñanza de la química; Experimentos cuantitativos; Materiales de bajo coste.

**Abstract:** Quantitative chemistry experiments, with low-cost materials, for Non-Compulsory Secondary Education students. One of the reasons that explain why there is not enough practice for non-compulsory secondary education students is the low provision of laboratory material public high schools. To try to relieve this problem, there have been and there are many attempts to use homemade, recycled or acquired materials through the internet, trying to bring experimental work to students. However, most of these proposals focus on the qualitative aspects of physical-chemical phenomena. In this article we make a proposal, which goes further, with concrete examples of quantitative experiments, using low-cost materials, in which students must take measurements, interpret data and use simple software programs to analyze the results obtained and present their findings or conclusions.

**Keywords:** Teaching chemistry; Quantitative experiments; Low-cost materials.

## INTRODUCCIÓN

Aunque el trabajo experimental se ha considerado desde siempre una característica esencial de la actividad científica, no fue hasta finales del siglo XIX cuando comenzaron a incorporarse, de forma sistemática, las prácticas de laboratorio en la formación de los estudiantes de ciencias. Desde entonces, la forma en que esta actividad se materializa en los planes de estudio ha estado, y sigue estando, sujeta a continuas controversias y revisiones.<sup>[1-4]</sup>

No obstante, hoy día, existe un amplio consenso en que los trabajos prácticos de laboratorio son necesarios e incluso

irreemplazables, para complementar las explicaciones del profesor y sus demostraciones en el laboratorio.<sup>[5,6]</sup>

Sin embargo, la realidad de las aulas de nuestros institutos suele ser muy diferente. En general, las visitas al laboratorio son un hecho aislado, casi festivo y anecdótico, y, como tal, carente de relevancia para la formación científica de los estudiantes.

Las razones por las que ocurre esto son muy variadas. En el caso de Bachillerato, la realización de prácticas de laboratorio se ve dificultada por factores tales como el elevado número de alumnos por aula, la amplitud de los programas de contenidos, la escasez y heterogeneidad del material de laboratorio y que, en definitiva, en la evaluación de estos alumnos, rara vez se tiene en cuenta su nivel de competencia experimental, tal y como se puede constatar al analizar los contenidos de las pruebas de acceso a la universidad (incluso en algo tan específico como las olimpiadas de química no se realizan pruebas prácticas).<sup>[7]</sup>



A. Tomás-Serrano<sup>1</sup>



J. Hurtado-Pérez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física y Química, IES Vega del Táder, E-30500 Molina de Segura, Murcia, España.

<sup>2</sup> Departamento de Física y Química, Museo de Ciencias MUDIC, E-03160, Orihuela, Alicante, España.

C-e: [atserrano@gmail.com](mailto:atserrano@gmail.com) [jeronimoh@gmail.com](mailto:jeronimoh@gmail.com)

Recibido: 2/09/2019. Aceptado: 29/10/2019.

## ¿POR QUÉ USAR MATERIALES DE BAJO COSTE?

Como parece difícil que los condicionamientos citados cambien a corto plazo –apenas lo han hecho en los últimos 50 años–, quizás sea necesario buscar alternativas fáciles de implementar. Una de ellas podría ser el uso de materiales de bajo coste, entendiendo por ello materiales caseros, materiales reciclados y otros que se pueden adquirir a pre-

cios asequibles en comercios convencionales o a través de internet.

De este modo se podría paliar, en parte, la escasez de material de laboratorio y facilitar que se pueda llevar a cabo un mayor número de trabajos experimentales. Además, la realización de experimentos con materiales que los estudiantes pueden encontrar en su entorno contribuye en gran medida al aumento de la motivación y del espíritu crítico.<sup>[8]</sup>

El empleo de estos materiales para presentar la ciencia a los estudiantes (y, al público, en general) no es un hecho nuevo: aparece ya en las primeras publicaciones de Gaston Tissandier,<sup>[9]</sup> en cuyas *Recreaciones Científicas* (hacia 1880) muestra una amplia colección de experimentos de física y de química que se pueden ejecutar sirviéndose de «vasos, botellas de mesa..., y otros objetos insignificantes que todo el mundo puede hallar a la mano».

Es evidente que estos materiales presentan muchas limitaciones y que nunca podrán desplazar al instrumental específico de laboratorio, pero sí pueden complementarlo o sustituirlo en determinadas circunstancias. De hecho, la gran mayoría de trabajos experimentales que se realizan en secundaria y Bachillerato se pueden efectuar con material de vidrio ordinario e, incluso, con instrumental de laboratorio fabricado con materiales sintéticos (tales como el polietileno, polipropileno, etc.), sin que esto afecte significativamente a los resultados obtenidos.

Por otra parte, se puede disponer de un conjunto de aparatos de medida que, a pesar de su bajo coste, presentan una calidad acorde al grado de precisión que se puede exigir en Bachillerato. Como ejemplo, podemos citar que las medidas de pequeños volúmenes de líquidos (del orden de 0,1 cm<sup>3</sup>) efectuadas con una jeringa de insulina, o de temperatura con un termómetro digital para acuario (resolución de ± 0,5 °C), o de presión con un manómetro de balones (± 0,02 bar) o de tiempo con la función cronómetro de un teléfono móvil (± 0,01 s), tienen una incertidumbre equiparable a las medidas que se pueden llevar a cabo con el equipamiento ordinario de un laboratorio escolar.

El problema más importante podría ser la medida de masas, un aspecto fundamental en los experimentos cuantitativos de química. Pero esta limitación, que era insalvable hace unas décadas, ha ido desapareciendo en los últimos años gracias al desarrollo que ha experimentado la tecnología y al consiguiente abaratamiento de costes; de hecho, en la actualidad es posible adquirir, por menos de 10 €, balanzas digitales que aprecian la centésima de gramo. En la Figura 1 se muestra un conjunto básico, de este tipo de instrumental.

La disponibilidad de los reactivos necesarios para llevar a cabo estos experimentos es también otro factor a tener en cuenta, sobre todo, si nos limitamos a las sustancias que encontramos en el botiquín casero (alcohol, agua oxigenada o tintura de yodo), o a las que podemos obtener a partir de algunos productos de alimentación (vinagre, aceite, bicarbonato, sal, azúcar, col lombarda, frutos rojos, etc.), a partir de productos de limpieza para

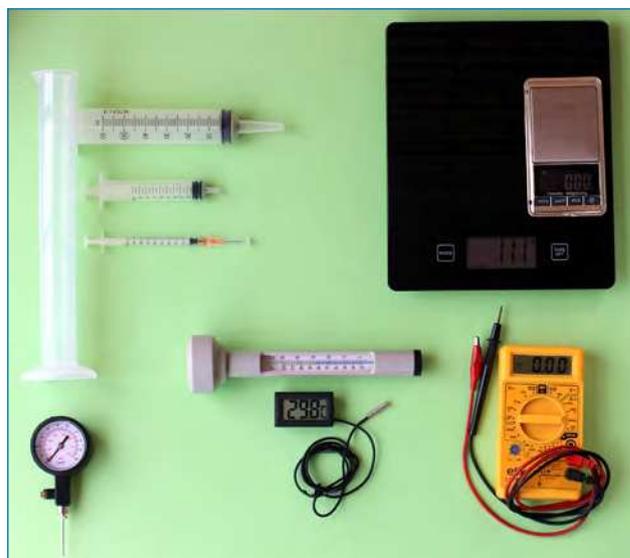


Figura 1. Instrumental de bajo coste. De arriba hacia abajo y de izquierda a derecha: probeta y jeringas, manómetro para balones, diferentes tipos de termómetros (analógico y digital con sonda de temperatura), balanzas de distinto rango de medida y sensibilidad y polímetro

el hogar (sulfumán, vinagre concentrado, sosa cáustica, lejía, limpiador amoniacal, blanqueador para la ropa, etc.), de productos que se pueden adquirir en hipermercados y ferreterías (pilas, lana de acero, tornillos galvanizados, gas para recargar encendedores, abonos, fungicidas, productos para controlar el pH del agua de las piscinas, etc.) y farmacias (agua oxigenada al 30 %, comprimidos de yoduro de potasio, de vitamina C, etc.).

A pesar de esta limitación, con las sustancias presentes en los productos citados y con algunas otras que podemos obtener haciéndolas reaccionar entre sí (tales como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO, NH<sub>4</sub>Cl, FeCl<sub>3</sub>, etc.), se pueden llevar a cabo más de un centenar de experimentos relacionados con casi la totalidad del temario de Química de Bachillerato.

## EXPERIMENTOS CUANTITATIVOS CON MATERIALES DE BAJO COSTE

Si bien hay una gran cantidad de referencias bibliográficas y de internet relativas a experimentos de química con materiales de bajo coste, la inmensa mayoría de los experimentos que podemos encontrar en estas fuentes tienen un enfoque cualitativo.<sup>[10-15]</sup>

Nuestra propuesta va un poco más allá y pretende mostrar que con el instrumental básico presente en cualquier laboratorio escolar, con los instrumentos de medida y productos que hemos reseñado en el apartado anterior, con la ayuda de los modernos dispositivos móviles y el *software* de libre acceso (hoja de cálculo, procesador de textos, etc.), también se pueden efectuar trabajos cuantitativos, en los que los estudiantes tienen que hacer medidas, buscar datos, realizar gráficas, estimar errores, analizar resultados y comunicarlos.

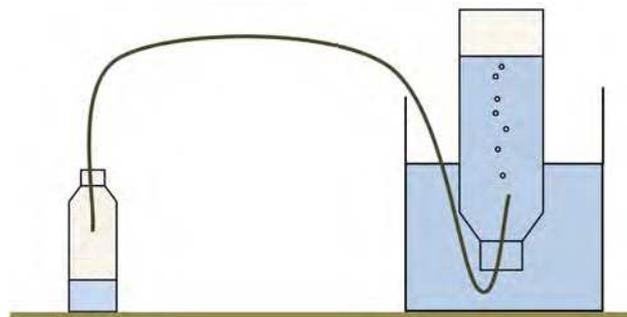
Como ejemplo, presentamos a continuación una breve descripción de algunos experimentos clásicos de química que se pueden llevar a cabo exclusivamente con materiales de bajo coste.

Estos experimentos presentan, además, la ventaja de basarse en reacciones químicas de baja peligrosidad para las personas y el medio ambiente. Por otra parte, los procedimientos de trabajo son sencillos y, en su mayor parte, familiares para el alumnado de Bachillerato, y los resultados cuantitativos son similares a los obtenidos con material convencional de laboratorio. En la Tabla 1 indicamos los procedimientos de trabajo seguidos para realizar las medidas directas, así como las correspondientes incertidumbres.

En cuanto a la estimación de la incertidumbre en medidas indirectas deberemos tener presentes las limitaciones derivadas del bagaje matemático del alumnado y lo que establece el propio currículo para esta etapa educativa. A efectos prácticos, esto significará tomar como incertidumbre relativa total la suma de las incertidumbres relativas en las medidas directas de las que depende y expresar los resultados numéricos con el número de cifras acorde a dichas incertidumbres.

### Experimento n.º 1 Determinación de la constante universal de los gases

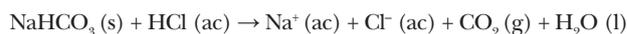
Uno de los procedimientos más sencillos para determinar la constante universal de los gases  $R$  consiste en producir, mediante una reacción química, diferentes cantidades de un gas y medir su volumen  $V$  recogiéndolo sobre agua a presión  $p$  y temperatura  $T$  ambiente (v. Figura 2). Si el



**Figura 2.** Montaje experimental, realizado con materiales caseros, para recoger un gas sobre agua. El volumen del gas se obtiene a partir de la masa de agua necesaria para volver a llenar la botella que contiene el gas que se ha recogido

gas se comporta idealmente, la representación gráfica del volumen del gas, frente a su número de moles  $n$  debe ser una línea recta de pendiente  $RT/p$ .

En la mayoría de manuales de prácticas se propone la utilización del hidrógeno obtenido mediante la reacción entre magnesio y una disolución de un ácido fuerte, pero, como se muestra en esta propuesta, se pueden obtener resultados aceptables con dióxido de carbono, generado mediante bicarbonato de sodio y un exceso de sulfamán (para que el reactivo limitante sea el hidrogenocarbonato de sodio  $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{NaHCO}_3}$ ):



La reacción puede llevarse a cabo en una pequeña botella, a cuyo tapón se le acopla un trozo de tubería delgada de PVC flexible (v. Figura 3). Para evitar que la

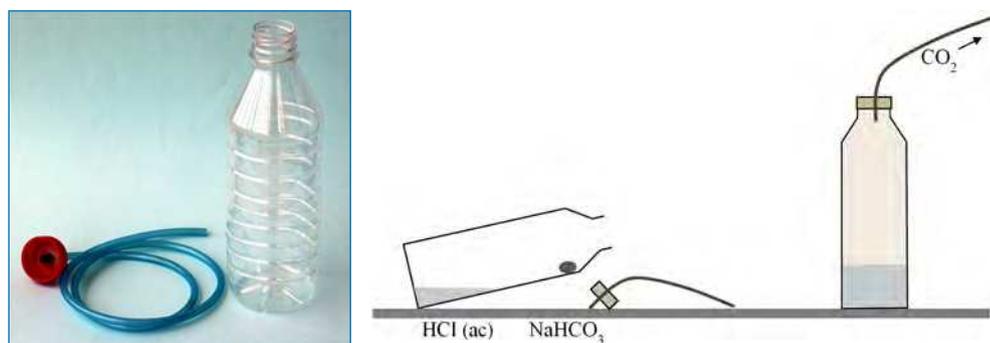
**Tabla 1.** Incertidumbres asociadas a los procedimientos de medida empleados en los experimentos que se describen

Magnitud	Instrumento de medida	Procedimiento	Incertidumbre <sup>[a]</sup>
Masa	Balanza digital (resolución $\pm 0,01$ g)	Pesada directa	$\pm 0,01$ g
		Diferencia de pesadas	$\pm 0,02$ g
Volumen	Báscula digital de cocina (resolución $\pm 1$ g)	Diferencia de pesadas <sup>[b]</sup>	$\pm 2$ cm <sup>3</sup>
Temperatura	Termómetro digital (resolución $\pm 0,5$ °C)	Lectura directa	$\pm 0,5$ °C
		Incremento de temperatura	$\pm 1$ °C
Presión	--- (Consulta en internet)	Medida de presión atmosférica	$\pm 1$ hPa
		Gas recogido sobre agua <sup>[c]</sup>	$\pm 2$ hPa

<sup>[a]</sup> Tomaremos como incertidumbre la resolución del aparato de medida. No se considerarán posibles errores de dispersión, salvo en las representaciones gráficas.

<sup>[b]</sup> La forma más sencilla y precisa para medir el volumen de un gas con este tipo de instrumental consiste en medir la masa de agua correspondiente al volumen que ocupa el gas (teniendo en cuenta la densidad del agua a la temperatura de trabajo).

<sup>[c]</sup> Para no tener en cuenta la corrección debida a la presión hidrostática, se procurará que el nivel del agua dentro y fuera del recipiente, en el que se recoge el gas, sea el mismo.

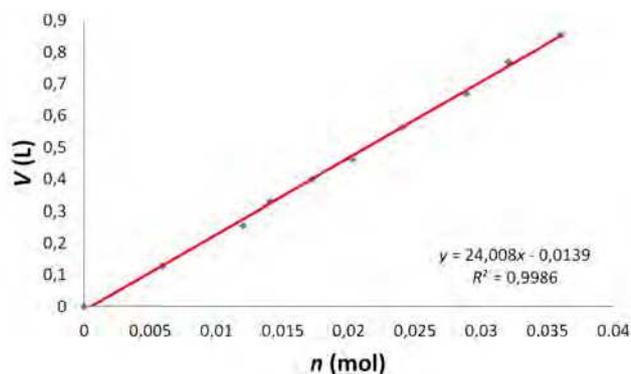


**Figura 3.** *Izqda.*: Detalle del recipiente, en el que se lleva a cabo la producción de dióxido de carbono, y del tubo acoplado a su tapón. *Dcha.*: Disposición de los reactivos para evitar que la reacción comience antes de cerrar la botella

reacción ocurra antes de cerrar la botella, los reactivos están separados inicialmente como se muestra en la parte derecha de la Figura 3, de modo que el bicarbonato, que está envuelto en un trocito de papel de cocina, no entra en contacto con la disolución ácida hasta que se coloque la botella en posición vertical.

La temperatura ambiente  $T$  se puede considerar constante durante el tiempo que dura el experimento (aproximadamente, una hora) y se puede medir con un termómetro digital. Como la presión  $p$ , que ejerce el gas, también debe permanecer constante durante el experimento, la recogida del dióxido de carbono se lleva a cabo procurando que la altura del nivel del agua, respecto del nivel en la cubeta externa, sea siempre la misma; si ese desnivel es cero, entonces la presión que ejerce el gas será la diferencia entre la presión atmosférica  $p_0$  y la presión de vapor de agua  $p_{H_2O}$  a la temperatura de trabajo ( $p = p_0 - p_{H_2O}$ ). Los valores de estas magnitudes se pueden consultar en internet.<sup>[16,17]</sup>

Como puede observarse en la Figura 4, la representación gráfica del volumen de dióxido de carbono frente a su cantidad de sustancia, para un experimento similar al descrito —realizado por los autores—, se ajusta bien a una línea recta (con un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,9986$ ) y proporciona un valor para la constante de



**Figura 4.** Representación gráfica del volumen  $V$  de  $CO_2$  frente a su cantidad de sustancia  $n$ . En el ejemplo mostrado en esta figura (pendiente =  $24,0 \pm 0,6$  L/mol,  $T = 297,0 \pm 0,5$  K,  $p_0 = 1012 \pm 1$  hPa,  $p_{H_2O, 297 K} = 30 \pm 1$  hPa), se obtiene un valor de  $R = 24 \cdot 0,970 / 297 = 0,078 \pm 0,002$  atm·L·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

los gases inferior en un 5 % al valor aceptado (esta desviación se debe, en parte, a la solubilidad del dióxido de carbono en agua).

### Experimento n.º 2

#### Contenido en peróxido de hidrógeno del agua oxigenada usada como antiséptico

Se puede calcular el porcentaje de peróxido de hidrógeno que contiene el agua oxigenada del botiquín (normalmente, un 3 % en masa de  $H_2O_2$ ), recogiendo sobre agua, a presión y temperatura ambiente, el oxígeno que desprende una cantidad conocida de agua oxigenada al descomponerse espontáneamente el peróxido de hidrógeno:



Como este proceso es muy lento en condiciones ordinarias, debe utilizarse un catalizador. A tal efecto, se puede usar una pequeña cantidad de dióxido de manganeso extraído de una pila salina agotada (v. Figura 5).

La temperatura  $T$ , la presión  $p$  y el volumen de oxígeno  $V_{O_2}$  liberado se miden como se indica en el experimento



**Figura 5.** El dióxido de manganeso es uno de los componentes de la pasta negra que rodea al electrodo central de grafito de una pila ordinaria

n.º 1. Una vez medido este volumen, se calcula la masa de peróxido de hidrógeno a partir de la estequiometría de la reacción de descomposición y de la ecuación de estado del gas ideal ( $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2n_{\text{O}_2}$ , siendo  $n_{\text{O}_2} = pV_{\text{O}_2}/RT$ ). El resultado obtenido con este método no se diferencia en más de un 4 % de lo indicado en la etiqueta del agua oxigenada del botiquín.

### Experimento n.º 3 Masa molar de un gas

Como la mayoría de los gases se comportan casi idealmente en un amplio rango de valores de presión y temperatura, el procedimiento más sencillo para determinar su masa molar  $M$  se basa en medir la masa  $m$  de un volumen  $V$  del gas problema a presión  $p$  y temperatura  $T$  ambiente ( $M = mRT/pV$ ).

No obstante, como en este caso debemos considerar el empuje que ejerce la atmósfera, se recurre a medir la diferencia entre la masa  $\Delta m$  de un recipiente de capacidad  $V$  conocida, lleno del gas problema, y la masa del mismo recipiente lleno de aire en las mismas condiciones de presión y temperatura ( $M = \Delta mRT/pV + M_{\text{aire}}$ ).

En la Figura 6 se muestra el procedimiento para obtener dióxido de carbono y transferirlo a otro recipiente. También se puede usar el butano que se emplea en los sopletes para soldar cobre o para recargar encendedores de gas (v. Figura 6-dcha.). Si se miden las masas con una balanza que aprecie centésimas de gramo y la temperatura y presión se hallan como se ha indicado en los experimentos anteriores, los valores obtenidos para la masa molar de estos gases no se diferencian en más de un 2 % de los valores aceptados.

No obstante, con estos materiales caseros es prácticamente imposible determinar, con un error inferior al 10 %, la masa molar de gases menos densos que el aire (tal como el amoníaco), ya que resulta difícil evitar que

en el recipiente haya restos de otros gases (como aire o vapor de agua).

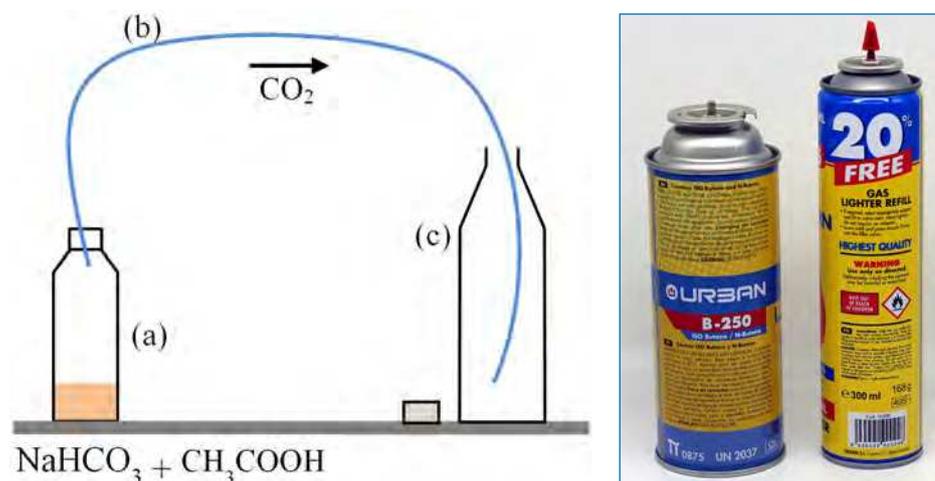
Este procedimiento tampoco es adecuado para gases cuya masa molar esté próxima a la del aire (incluyendo el propio aire). En la Referencia [18] se indica otro método simple, aplicable a cualquier gas, que utiliza una jeringa de 50 cm<sup>3</sup> y una balanza capaz de apreciar milésimas de gramo.

### Experimento n.º 4 Medidas de entalpías de disolución y de neutralización ácido-base

La variación de entalpía de disolución  $\Delta H_{\text{sol}}$  de una sal se puede hallar, con un error inferior al 10 %, utilizando una balanza digital que aprecie décimas de gramo, un calorímetro elemental (construido con materiales caseros) y un termómetro digital de bajo coste (v. Figura 7).

El procedimiento experimental es rápido y sencillo. En esencia, se trata de medir la variación de temperatura  $\Delta T$  de una masa  $m$  conocida de agua, cuando se disuelve en ella una cantidad dada de la sal problema. A partir del calor que absorbe o libera el agua y del número de moles  $n$  de la sal que se ha disuelto, se calcula la correspondiente variación de entalpía ( $\Delta H_{\text{sol}} = -m \cdot c \cdot \Delta T/n$ , siendo  $c$  el calor específico del agua). Dado que la determinación del equivalente en agua del calorímetro requiere utilizar un termómetro más preciso del que se considera en esta propuesta, se puede omitir esta corrección en una primera aproximación.

Para minimizar el error en la medida de la temperatura, es conveniente emplear sales cuya entalpía de disolución sea relativamente alta; se obtienen buenos resultados con bicarbonato de sodio, para uso alimentario (proceso endotérmico), y con carbonato de sodio, del empleado para incrementar la alcalinidad de las piscinas (proceso exotérmico). Alternativamente, puede utilizarse sosa cáustica, pero en este caso la varilla de agitación debe ser de un



**Figura 6.** Izqda.: El CO<sub>2</sub> se forma en un recipiente estanco (a) y se conduce, mediante un tubo delgado de PVC flexible (b) a otro recipiente (c), que debe estar abierto para que el CO<sub>2</sub> desplace al aire (menos denso). Dcha.: El gas que se utiliza normalmente para soldadura de cobre o para recargar encendedores suele ser una mezcla de butano e isobutano



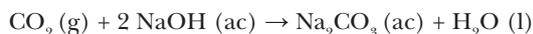
**Figura 7.** *Izqda.*: Calorímetro construido con un pequeño termo, un termómetro de acuario y una varilla. *Centro.*: Para efectuar una medida rápida, se puede sustituir el termo por un conjunto de tres vasos de plástico, encajados uno dentro de otro, ya que el calor intercambiado con la atmósfera es despreciable si el proceso de disolución es rápido. *Dcha.*: Materiales para medir la entalpía de neutralización del ácido clorhídrico con hidróxido sódico

material no metálico para que no reaccione con la disolución de hidróxido sódico; por la misma razón, la sonda del termómetro debe mantenerse el mínimo tiempo posible en contacto con dicha disolución.

Con estos materiales también se obtienen resultados aceptables en la determinación de la entalpía de neutralización del ácido clorhídrico con hidróxido sódico. Las correspondientes disoluciones se pueden obtener a partir de salfumán y sosa cáustica, respectivamente, teniendo en cuenta la información que consta en sus etiquetas sobre concentración y pureza (v. Figura 7-*dcha.*).

#### Experimento n.º 5 Disminución de presión en un recipiente en el que reacciona CO<sub>2</sub> y NaOH

Si se llena un recipiente con dióxido de carbono a presión atmosférica y, a continuación, se añade una disolución de hidróxido sódico y se cierra la vasija, ocurrirá una disminución de la presión en su interior a medida que avance la reacción:



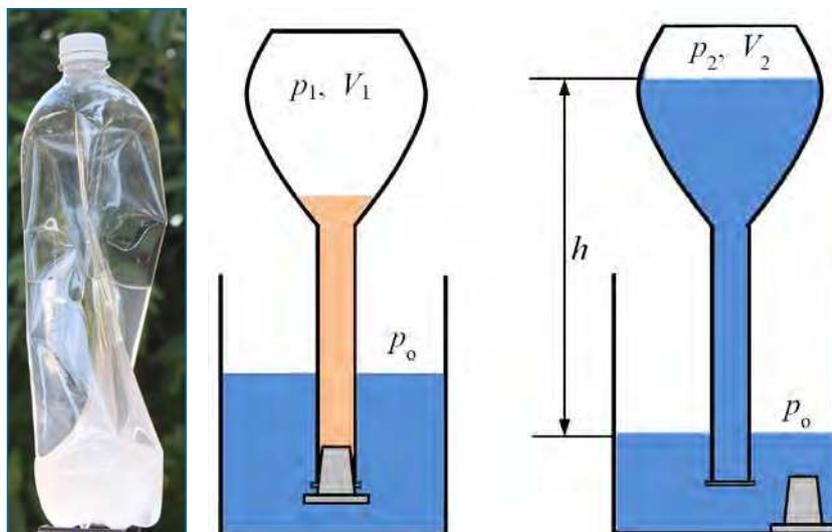
Como este procedimiento permite reducir la presión hasta en un 80 % de su valor inicial, la intensidad de la fuerza ejercida por la atmósfera es tal que aplastará el recipiente si sus paredes no son lo suficientemente rígidas (v. Figura 8).

Aunque la medida de la presión final requeriría emplear instrumental más complejo del que estamos considerando en esta propuesta, se puede hacer una estimación razonable del valor de dicha presión. Para ello habría que efectuar la reacción en un matraz (que, a efectos prácticos, se puede reemplazar por una botella de vidrio ordinario) y dejar que el matraz, una vez finalizada la reacción, absorba

agua hasta que la presión interior sea prácticamente igual a la atmosférica (v. Figura 8-*dcha.*). De este modo se puede medir, de forma aproximada, el volumen final que ocupa el dióxido de carbono que no ha reaccionado y estimar, mediante la ley de Boyle, el valor de la presión en el interior del recipiente una vez finalizada la reacción.

En las páginas anteriores hemos descrito brevemente cinco experimentos cuantitativos, adaptados al empleo de materiales de bajo coste, pero es posible llevar a cabo bastantes más. Como ejemplo podemos citar la determinación de la masa molar de un gas (una variante del experimento n.º 3 que utiliza una jeringa de 50 cm<sup>3</sup>) o la medida de las variaciones de entalpía y de entropía en la evaporación del agua,<sup>[18]</sup> la determinación del cero absoluto y la medida de la masa molar del gas contenido en un encendedor de bolsillo (recogiéndolo sobre agua),<sup>[19]</sup> la determinación de la constante de Avogadro mediante electrólisis,<sup>[20]</sup> o la estimación de la energía de activación en la disolución de comprimidos efervescentes.<sup>[21]</sup> Si, además, incorporamos a nuestro instrumental un matraz aforado, una pipeta y una bureta, se pueden llevar a cabo algunas determinaciones volumétricas tales como el contenido en ácido acético en un analgésico, o el porcentaje de ácido acético en un vinagre o de amoníaco en un limpiador doméstico,<sup>[22]</sup> la medida de la acidez total del vino, la determinación de ácido ascórbico en pastillas de vitamina C y jugos de frutas,<sup>[23]</sup> el análisis del contenido en hierro de un medicamento,<sup>[24]</sup> etc.

Dado que los materiales que se emplean para llevar a cabo estos experimentos se pueden conseguir fácilmente y su manejo apenas entraña peligrosidad, algunos de los trabajos anteriores se pueden plantear como *prácticas caseras* en las que los estudiantes, con el apoyo de un guion, previamente discutido en el aula, y con el consentimiento y supervisión de los padres, pueden realizar la mayor parte del trabajo experimental en casa.



**Figura 8.** *Izqda.*: Estado final de una botella de plástico PET tras reaccionar el dióxido de carbono con el hidróxido sódico y resultar aplastada por la acción de la atmósfera. *Dcha.*: Si la reacción se lleva a cabo en un matraz cerrado y se mide posteriormente el volumen  $V$  de agua que absorbe el matraz, a presión y temperatura ambiente, se puede estimar el valor de la presión  $p$  en el interior del recipiente

## CONCLUSIONES

Hemos intentado mostrar que, a pesar de las deficientes dotaciones de material de los laboratorios escolares, es posible desarrollar un programa básico de experimentación que abarque los aspectos cuantitativos (y, por supuesto, los cualitativos) de la química que se estudia en Bachillerato.

Si los experimentos que se realizan están correctamente diseñados, se pueden obtener resultados reproducibles y que no se limitan únicamente a aspectos cualitativos. En las propuestas que hemos mostrado en este artículo hay ejemplos de determinaciones cuantitativas de un componente de una mezcla sencilla, de comprobación experimental de leyes, de determinación de masas molares y de constantes físico-químicas, etc., en los que la diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el valor aceptado puede llegar a ser inferior al 5 %.

A pesar de que las características de los materiales de bajo coste no son equiparables a las del material de laboratorio y de que su empleo conlleva muchas limitaciones, estos materiales presentan las innegables ventajas de su fácil adquisición y reposición, así como de la sencillez y bajo riesgo en su manejo.

Pero, por encima de todo, la ventaja principal de trabajar con estos materiales es que los profesores (y nuestros alumnos) acabamos comprendiendo que –parafraseando a Tissandier<sup>[9]</sup> no es necesario disponer de un gabinete de química para exponer los principios de esta ciencia.

## BIBLIOGRAFÍA

<sup>[1]</sup> D. Hodson, Hacia un enfoque más crítico del trabajo de laboratorio, *Enseñanza de las ciencias*, **1994**, 12 (3), 299-313.

<sup>[2]</sup> M. Miguens, R. M. Garrett, Prácticas en la enseñanza de las ciencias. Problemas y posibilidades, *Enseñanza de las ciencias*, **1991**, 9 (3), 229-236.

<sup>[3]</sup> M. R. Prat, C. Ballesteros, G. M. Lescano, “La previa”: una estrategia de aprendizaje en las prácticas de química, *Educación química*, **2018**, 29 (4), 18-27.

<sup>[4]</sup> J. Flores, M. C. Caballero, M. A. Moreira, El laboratorio en la enseñanza de las ciencias: una visión integral en este complejo ambiente de aprendizaje, *Revista de Investigación*, **2009**, 68 (33), 75-111.

<sup>[5]</sup> M. B. Séré, La enseñanza en el laboratorio, ¿Qué podemos aprender en términos de conocimiento práctico y de actitudes hacia la ciencia?, *Enseñanza de las ciencias*, **2002**, 20 (3), 357-368.

<sup>[6]</sup> O. Barberá, P. Valdés, El trabajo práctico en la enseñanza de las ciencias: una revisión, *Enseñanza de las ciencias*, **1996**, 14 (3), 365-379.

<sup>[7]</sup> UCM: <https://www.ucm.es/modelos-de-examen-y-criterios-generales-de-evaluacion->.

<sup>[8]</sup> G. Pinto, Didáctica de la Química y vida cotidiana, *Anales de Química*, **2003** 1, 44-52.

<sup>[9]</sup> G. Tissandier, *Recreaciones científicas*. Alta Fulla, Barcelona, 1981.

<sup>[10]</sup> G. Schwedt, *Experimentos con productos de supermercado*. Acribia, Zaragoza, 2009.

<sup>[11]</sup> J. Haan, *Ciencia en tus manos*. Encuentro Editorial, Barcelona, 1991.

<sup>[12]</sup> S. Heredia, Experiencias sorprendentes de química con indicadores de pH caseros, *Rev. Eureka Ens. Divul. Cienc.* **2006**, 3 (1), 89-103.

<sup>[13]</sup> J. Corominas, Fiesta química: licores que no lo son, bebidas que no hay que beber y alguna cosa de comer, *Rev. Eureka Ens. Divul. Cienc.* **2017**, 8, 454-459.

- [14] S. Esteban, El botiquín en casa: una forma de aprender química, *Rev. Eureka Ens. Divul. Cienc.* **2017**, *1* (3), 224-232.
- [15] M. L. Prolongo, Trabajos experimentales de química y de física con un estropajo de acero, *Anales de Química*, **2013**, *109* (1), 45-52.
- [16] AEMET: <https://datosclima.es/Aemethistorico/Meteosingle-day.php>.
- [17] Vaxa Software: [http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/pvh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/pvh2o.pdf).
- [18] T. Lister (The Royal Society of Chemistry), *Experimentos de Química clásica*. Ed. Síntesis, Madrid, 2002.
- [19] B. Z. Shakhshiri, *A handbook for teachers of Chemistry*. The University Wisconsin Press, Wisconsin, 1992.
- [20] A. Tomás, R. García, Determinación de la constante de Avogadro mediante un experimento de electrólisis realizado con productos de bajo coste, *Anales de Química*, **2017**, *113* (1), 47-53.
- [21] G. Pinto, Experimenting with a fizzy tablet, *Education in Chemistry* **2000** *37*, 71-81.
- [22] V. López, *Técnicas de laboratorio*. Edunsa, Barcelona, 1991.
- [23] A. González, C. Urzúa, Experimentos químicos de bajo coste: un aporte desde la microescala, *Rev. Eureka Ens. Divul. Cienc.* **2012**, *9* (3), 401-409.
- [24] M. L. Prolongo, J. Corominas, G. Pinto, Química de los medicamentos de hierro: propuestas educativas contextualizadas, *Anales de Química*, **2014**, *110* (3), 218-224.

¿Quieres ser socio de una de las  
sociedades científicas más  
importantes de España?



Si tienes menos  
de 25 años,  
hazte socio de la  
RSEQ por 5 EUR

  
Real Sociedad Española de Química  
[www.rseq.org](http://www.rseq.org)

# Nuestra huerta. ¡Mucha química para comérsela!

## Una aproximación a la química de alimentos para estudiantes de ESO y Bachillerato

Francisco Rojas Melgarejo

**Resumen:** Utilizamos una fruta de temporada (membrillo), y estudiamos la química de uno de sus hidratos de carbono (pectinas), para explicar los procedimientos, técnicas y tecnologías necesarias para obtener un producto natural, saludable y de fácil conservación de forma sencilla, segura, económica y reproducible (dulce de membrillo). Las propiedades ácidas del jugo de limón y las propiedades higroscópicas de sacarosa favorecerán las interacciones intercadena y la gelificación de pectina. La inversión de sacarosa será determinante para mejorar la palatabilidad del producto final. Las sustancias responsables del color y aroma característicos aparecerán durante la caramelización de la fructosa generada.

**Palabras clave:** Membrillo, pectinas, alto metoxilo, gelificación, inversión de sacarosa.

**Abstract:** We use a seasonal fruit (quince), and we study the chemistry of one of its carbohydrates (pectins), to explain the procedures, techniques and technologies necessary to obtain a natural product, healthy and easy to keep in a simple, safe, economical and reproducible way (quince jelly). The acidic properties of lemon juice and the hygroscopic properties of sucrose will favor the interchain interactions and the gelation of pectin. The inversion reaction of sucrose will be decisive to improve the palatability of the final product obtained. The substances responsible for the colour and fragrant characteristic will appear during the caramelization process of the fructose generated.

**Keywords:** Quince, pectins, high methoxyl, gelation, inversion of sucrose.

### INTRODUCCIÓN

Este trabajo se enmarca en las actividades propuestas por el departamento de Física y Química del IES Dos Mares de San Pedro del Pinatar (Murcia) para conmemorar el Año Europeo del Patrimonio Cultural en 2018: celebración de la diversidad y la riqueza de nuestro patrimonio europeo. En este proyecto pretendemos poner el acento sobre la importancia de nuestra huerta como patrimonio cultural y natural de nuestra tierra, su importancia en el desarrollo de nuestra sociedad, influencia sobre nuestra educación y definición de nuestra forma de ser, así como en la necesidad de conservarla pues guarda un fino equilibrio con el mantenimiento estable de todo nuestro ecosistema local y regional. Además queremos poner énfasis en la importancia de nuestros ascendientes más recientes (abuelos, abuelas y bisabuelos, bisabuelas) en la transmisión de todo este acervo cultural.

En este trabajo utilizaremos una fruta de temporada de nuestra huerta, el membrillo, y estudiaremos uno de sus hidratos de carbono constituyentes, las pectinas, para explicar la química que hay en ellos así como la química necesaria para el procesado de esta fruta con el fin de obtener un producto completamente natural, saludable y de fácil conservación. Las pectinas son una familia de complejos polisacáridos que sirven como cemento en las paredes celulares de todos los tejidos de las plantas. Consisten en ésteres metilados del ácido poligalacturónico, y están formadas por cadenas de 300 a 1.000 unidades de ácido D-galacturónico (Figura 1) conectadas por enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ .<sup>[1,2,3,4]</sup> El grado de esterificación (GE)<sup>[1,3]</sup> afecta a las propiedades gelificantes de la pectina. Una pectina con un 60 % de esterificación se define como pectina GE60. La pectina es un ingrediente importante para conservas de frutas, jaleas, mermeladas y en nuestro caso en la elaboración del dulce de membrillo. Destacan sus efectos beneficiosos en la salud de humanos,<sup>[4,5,6]</sup> de ahí la importancia del consumo de frutas que como el membrillo presentan un alto contenido de este componente



F. Rojas Melgarejo

Universidad de Murcia  
Grupo de Química de Carbohidratos, Polímeros y Aditivos  
Industriales E047-01  
Calle Campus Universitario, 11  
30100 Murcia  
C-e: [projasme@um.es](mailto:projasme@um.es)  
IES Dos Mares. San Pedro del Pinatar (Murcia)  
C-e: [francisco.rojas@murciaeduca.es](mailto:francisco.rojas@murciaeduca.es)

Recibido: 16/07/2019. Aceptado: 02/12/2019.

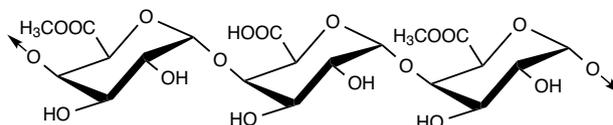


Figura 1. Cadena de pectina

(1,4-1,8 %).<sup>[6]</sup> Sin embargo, su escaso uso entre la población la hacen una perfecta desconocida entre las frutas de temporada.<sup>[5,6]</sup>

## FUNDAMENTACIÓN DIDÁCTICA Y PEDAGÓGICA

Este trabajo ha sido realizado por estudiantes de 4º-ESO que cursaron la asignatura de Física y Química durante el curso escolar 2017-2018. Se trata de estudiantes que por primera vez, de forma voluntaria, deciden cursar una asignatura de carácter científico, por lo que resulta de interés mostrarles las diferentes etapas del método científico. El laboratorio de química permite trabajar de forma integrada las diferentes competencias básicas del currículo recogidas en la normativa educativa en curso, y en la actualidad desglosadas en los diferentes estándares de aprendizaje que concretan los criterios de evaluación que deben regir el proceso educativo de estos alumnos. Este trabajo de laboratorio permitirá a los estudiantes comprobar cómo conceptos que impartimos en clase, están presentes en nuestro entorno y en los procesos de transformación de la materia prima que de él obtenemos. Mostramos cómo la ciencia trata de comprender el funcionamiento de nuestro entorno y lo expresa en forma de postulados, teorías y leyes, que son transmitidas de generación en generación para que sirvan de punto de partida para que las sucesivas investigaciones científicas abiertas en los diversos campos de la ciencia, permitan ampliar nuestro conocimiento y comprensión de los fenómenos que ocurren en la naturaleza.

Por otro lado nuestro propósito es acercar a nuestro alumnado toda la tradición atesorada en nuestra tierra desde hace más de cincuenta años en la elaboración de un producto artesanal (dulce de membrillo) a partir de una fruta desconocida entre la mayor parte de nuestra población. Profundizaremos en la base química que explica los pasos seguidos, las propiedades y funciones de cada componente añadido y de los productos de reacción obtenidos en cada etapa de la reacción química realizada durante la elaboración de este producto, así como los beneficios que para la salud en humanos conlleva su consumo, todo ello de una manera sencilla, segura, económica y reproducible.

## MATERIALES

Membrillo natural (*Cydonia oblonga*) recogidos directamente de una huerta de la localidad de Cieza en la comarca natural de la Vega Alta del Segura. Exprimidor BRAUN citromatic MPZ-2, batidora de vaso UFESA BS4798, medidor de pH Checker®Plus HI98100, con electrodo de pH HI1271, placa de inducción portátil BRANDT TI1FSOFT (2000 wats), waterproof digital multi thermometer TP3001, cronómetro de laboratorio KKF002 y azúcar blanco de Pfeifer & Langen GmbH & Co. KG.

## METODOLOGÍA

El membrillo es una fruta de temporada (septiembre-diciembre)<sup>[6]</sup> con alto contenido en pectina.<sup>[5,7]</sup> junto con manzanas verdes o ácidas, moras o zarzamoras verdes, limones, lima, manzanas silvestres, arándanos, grosellas, ciruelas (no variedad italiana) o uva de la variedad *Eastern Concord* de Estados Unidos. Su alto contenido en pectina permite la no adición de una cantidad extra de pectina para lograr el grado de gelificación deseado.<sup>[1,3]</sup> Además, el membrillo presenta una pectina con alto contenido de metoxilo (GE  $\geq$  50 %) <sup>[2,3,4]</sup> que desaconseja la utilización de iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) <sup>[1,2,3]</sup> para conseguir su gelificación. En nuestro caso será necesaria la utilización de una cantidad de aproximadamente el 80 % en masa de sacarosa <sup>[2,3,4,6,8]</sup> con respecto a la masa de fruta utilizada, para conseguir este efecto. Mientras que en frutas con pectina de bajo contenido de metoxilo, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  constituyen puentes de calcio <sup>[2,9]</sup> entre dos grupos funcionales de ácido carboxílico pertenecientes a restos de ácido D-galacturónico <sup>[2]</sup> próximos para conseguir la gelificación del producto (Figura 2), en el caso de frutas con pectina de alto contenido de metoxilo, se requiere utilizar un medio ácido <sup>[1,4]</sup> para garantizar que la mayor parte de los grupos carboxilo no metoxilados se encuentren en forma no ionizada <sup>[1,3,4]</sup> para facilitar la formación de puentes de hidrógeno entre grupos funcionales carboxílicos pertenecientes a cadenas diferentes de pectina. <sup>[4]</sup> Esto se conseguirá mediante la adición al medio de ensayo de un volumen de 100 mL de jugo de limón que aportará dichas propiedades ácidas mediante el ácido cítrico <sup>[3,6]</sup> que contiene. Además se requiere utilizar las propiedades higroscópicas <sup>[3,8,10,11]</sup> (retención de agua) de la sacarosa, para disminuir la actividad de agua en el medio de reacción y evitar la formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua, con lo que se disminuye el agua de solvatación en las cadenas de pectina <sup>[4]</sup> favoreciendo las interacciones intercadena. El proceso de caramelización <sup>[8,11]</sup> que tendrá lugar durante la elaboración de nuestro producto, liberará al medio de reacción protones <sup>[12]</sup> que contribuirán a mantener un pH ácido y a los grupos carboxilo en forma no ionizada. Se utilizó azúcar blanco

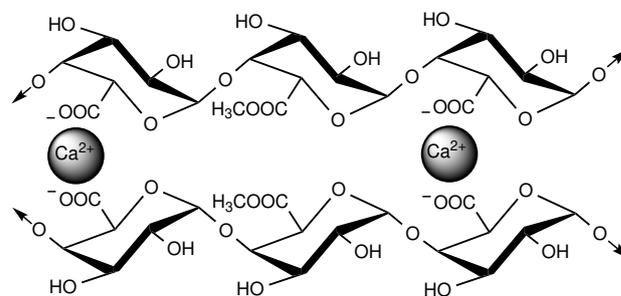


Figura 2. Puentes de calcio entre cadenas de pectina de bajo metoxilo

para no aportar una coloración extra a nuestro producto final, el cual vendrá determinado por las tonalidades marrón aparecidas durante el proceso de caramelización. Todo esto, en conjunto, facilita la interacción intercadena<sup>[3]</sup> mediante la formación de puentes de hidrógeno y de intensas interacciones hidrofóbicas<sup>[1,4,9]</sup> favorecidas, estas últimas, por el hecho de tratarse de largas cadenas lineales hidrocarbonadas en las que las fuerzas de dispersión de London tienen su máximo protagonismo. De esta manera se conseguirá el mismo efecto de gelificar la pectina de la fruta que el obtenido con el uso de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en pectinas de bajo metoxilo.<sup>[1,9,13]</sup>

### Preparación de la materia prima

Como fruta de temporada que es, los membrillos utilizados para este trabajo se recogieron el día 25 de noviembre de 2017 y fueron guardados en el frigorífico a una temperatura de 5 °C para su correcta conservación hasta que fueron utilizados (Figura 3, izquierda). Se eligieron aquellos membrillos que mejor presentación externa presentaban y que en épocas pasadas servían para el “careo” de los envases que eran llevados a las lonjas de los pueblos. Se utilizaron tres piezas de membrillo con una masa que osciló entre 420-505 gramos y un calibre entre 100-110 milímetros. Los membrillos se lavaron a fondo con agua del grifo para eliminar la capa vellosa<sup>[6]</sup> superficial protectora que caracteriza a esta fruta. Una vez limpios y secos se procedió a eliminar cualquier punto negro presente en la piel para evitar que aparezcan irregularidades a la vista y al paladar en el producto final procesado. Con la ayuda de un cuchillo cada membrillo se cortó en cuatro trozos aproximadamente iguales, para facilitar su posterior proceso de cocción. La dureza de este fruto desaconseja cualquier manipulación adicional para eliminar el corazón de pepitas de su interior, pues el riesgo de corte con el cuchillo o cúter es extremadamente alto. Además los membrillos serán procesados provistos de su piel para aprovechar al máximo el contenido de pectina de este fruto.<sup>[3,4]</sup>

### Proceso de cocción de la fruta

Los trozos de membrillo cortados se cubrieron con agua del grifo y se sometieron a un proceso de cocción durante 40 minutos mediante una placa de inducción a niveles de potencia con una secuencia de 1.000-800-500 vatios, para alcanzar una temperatura de cocción entre 95-100 °C, pero evitando que un intenso burbujeo del medio de cocción produjera derrames sobre la placa de calentamiento. La dureza de la fruta se fue comprobando con la ayuda de un cuchillo a intervalos de tiempo hasta que se alcanzó el punto de reblandecimiento deseado. Tras este tiempo, los trozos de fruta se separaron del agua de cocción y se dejaron enfriar a temperatura ambiente (20 °C) durante diez minutos. El agua de cocción filtrada se recogió y guardó

en el frigorífico (2,5 °C) hasta nuevo uso. Una vez que los trozos de membrillo pudieron ser manipulados, se eliminó el corazón de pepitas y se comprobó la ausencia de cualquier resto leñoso. Los trozos de fruta a procesar provistos de su piel, se pesaron en una balanza con un resultado de 723 gramos.

### Obtención de ácido cítrico

Varios limones de nuestra huerta (2-3 limones) fueron cortados y utilizados sin almacenado previo para ser exprimidos con la ayuda de un exprimidor BRAUN citromatic MPZ-2 para obtener 100 mL de jugo de limón. El jugo fue convenientemente colado para eliminar restos de pulpa, granillos y otra materia sólida que pudiera contener y que no pueden estar presentes en nuestro producto final. El pH fue medido con un medidor de pH Checker®Plus HI98100, previamente calibrado mediante calibración automática en dos puntos con disoluciones tampón de pH 4,01 y 7,01, obteniendo para nuestra disolución un valor de pH 2,47. El pH de esta disolución permitirá que la mayor parte de los grupos carboxilo no metoxilados de los restos de ácido D-galacturónico no se encuentren ionizados, favoreciendo el proceso de gelificación de la pectina. Además la acidez del ácido cítrico favorecerá la inversión de la sacarosa,<sup>[10,11]</sup> que se hidrolizará para dar lugar a cantidades equimoleculares de glucosa y fructosa. La glucosa y fructosa obtenidas favorecerán la no cristalización de la sacarosa<sup>[11]</sup> en la masa de nuestro producto final y mejorará convenientemente su palatabilidad.

### Homogeneización de la fruta

Los 723 gramos de membrillo se homogeneizaron en una batidora de vaso UFESA BS4798 hasta alcanzar el grado de homogeneización deseado. Para ello se añadió la fruta en trozos pequeños, poco a poco, con intervalos de intensa agitación entre adición y adición. Finalmente se añadió los 100 mL de jugo de limón para lograr la completa homogeneización de la masa de fruta que quedó finamente troceada y con un agradable color crema. La jarra de la batidora con la masa de fruta homogeneizada se almacenó en el frigorífico, durante toda la noche, a una temperatura de 2,5 °C. La baja temperatura y el ácido cítrico presente actuarán de conservantes<sup>[14]</sup> durante todo este tiempo de almacenado.

### Gelificación de la pectina

Tras 24 horas de almacenado en el frigorífico, la masa de fruta se trasvasó a un recipiente donde tendría lugar la gelificación de la pectina de membrillo. No se observó aumento de la coloración de la masa de fruta después del tiempo de almacenado. La masa de fruta homogeneizada

se puso a calentar lentamente a una potencia de 500 vatios para alcanzar una temperatura próxima a los 100 °C.<sup>[3]</sup> Durante el calentamiento se añadió 580 gramos de sacarosa, correspondiente a aproximadamente un 80 %<sup>[6]</sup> de la masa de fruta empleada y se mezcló vigorosamente hasta conseguir una mezcla homogénea. A esta temperatura de trabajo se garantiza que la caramelización de sacarosa no se inicia ( $T > 120$  °C)<sup>[12]</sup> antes de conseguir que la mezcla haya sido completa. La presencia del ácido cítrico ( $\text{pH} = 2,47$ ) a temperaturas próximas a los 100 °C provocará la inversión de sacarosa<sup>[10]</sup> que se hidrolizará dando lugar a glucosa y fructosa, lo que permitirá obtener un doble efecto beneficioso sobre nuestro producto final. Por un lado no se producirá la cristalización de sacarosa<sup>[11]</sup> y además se podrá iniciar la caramelización<sup>[8,11]</sup> de fructosa que requiere menor temperatura de caramelización<sup>[11,15]</sup> que sacarosa o glucosa, sobre todo en las condiciones de pH y de temperatura de trabajo,<sup>[11]</sup> y que dará lugar a las sustancias responsables del color y aroma característicos de este proceso,<sup>[11,12]</sup> similares, en algunos casos, a los obtenidos en la reacción de Maillard,<sup>[11]</sup> pero evitando, gracias a las bajas temperaturas empleadas, que esta tuviera lugar hasta etapas muy avanzadas que podrían dar lugar a productos de reacción no saludables<sup>[11,12]</sup> y que aportarían a nuestro producto final elaborado unas propiedades organolépticas no adecuadas.<sup>[11]</sup> Además no perderemos el poder edulcorante de la sacarosa, puesto que fructosa presenta mayor poder edulcorante que sacarosa,<sup>[11]</sup> y tampoco perderemos sus propiedades higroscópicas, puesto que fructosa también presenta esta propiedad de retención de agua.<sup>[11]</sup> El poder antioxidante de los productos resultantes de la caramelización de fructosa ayudará a la conservación de nuestro producto final elaborado.<sup>[11]</sup> Las bajas temperaturas de reacción empleadas impedirán la descomposición del ácido cítrico ( $T_d = 175$  °C),<sup>[16]</sup> lo que garantiza la conservación de las mismas condiciones de reacción durante todo el tiempo de procesado de nuestro producto. El producto final así obtenido, se dejó enfriar durante 5 minutos, lo suficiente para evitar quemaduras pero no demasiado para facilitar su manejabilidad. Se trasvasó a un recipiente de polipropileno y se guardó en el frigorífico a una temperatura de 2,5 °C hasta que estuvo listo para ser servido.

#### Presentación de nuestro producto final elaborado

Después de seis días de almacenado en el frigorífico a 2,5 °C, se sacó del molde de polipropileno y se cortó en trozos de tamaño adecuado para ser comidos de un solo bocado (Figura 3, derecha). La primera degustación fue realizada por el grupo de trabajo y una vez comprobado que estaba en su punto adecuado de textura y sabor se procedió a emplatarse. Para hacer más agradable la presentación de nuestro producto, el grupo fue a un supermercado para buscar algún otro alimento que pudiera acom-



Figura 3. (Izquierda) Membrillo natural (*Cydonia oblonga*). (Derecha) Producto final elaborado: dulce de membrillo

pañarlo. Se decidió por la compra de diferentes tipos de quesos así como de nueces que convenientemente fueron cortados y colocados sobre nuestra base de taquitos de dulce de membrillo. Una vez preparado, presentamos nuestro producto final a los miembros de nuestro centro, desde el equipo directivo, miembros del claustro, personal de administración, conserjes y cafetería.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nuestro dulce de membrillo no resulta pesado al paladar. Es probable que la eliminación de sacarosa debido a su hidrólisis en medio ácido sea responsable de este efecto. Presenta un agradable sabor dulce que es suave en boca estando libre de partículas gruesas o con diferente color (puntos negros). Se aprecia un ligero sabor ácido que es coherente con el sabor inicial de la fruta y puede indicar que el ácido cítrico del jugo de limón no descompone durante el tiempo de reacción gracias a las bajas temperaturas mantenidas, garantizando unas condiciones de reacción similares a lo largo de todo el procesado de la fruta. Su textura resulta perfecta debido al correcto procesado de la fruta y homogeneización de su pulpa y, además, probablemente debido a la disminución de la cantidad de sacarosa tras su hidrólisis que impide su posterior cristalización en el producto final elaborado.

Nuestro producto final, además de ser valorado por toda nuestra comunidad educativa como se indica al final del apartado anterior, ha merecido la valoración positiva por parte de personas cualificadas en el sector agroalimentario como D. Fulgencio Marín Iniesta, Catedrático del área de Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Murcia e investigador principal del grupo Biotecnología de Alimentos-BTA (E098-06), así como de D. Juan Luis Cánovas Pérez, investigador en el Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y la Alimentación de Molina de Segura (2006-2016).

## CONCLUSIONES

El trabajo aquí propuesto y los contenidos que engloba pueden ser trabajados y desarrollados en los niveles correspondientes a segundo ciclo de Educación Secundaria Obligatoria así como en Bachillerato dependiendo del grado de concreción y profundización que de estos contenidos el profesor quiera conseguir. Nos introducimos en la química de alimentos para conocer sus mecanismos, entender los procesos de fabricación actuales para, mejorarlos, resolver problemas planteados y, en su caso, proponer mejores procesos de fabricación y obtención de nuevos productos finales.

En nuestro fruto, el membrillo, destacamos la importancia de un medio ácido y sacarosa para favorecer las interacciones entre sus cadenas de pectina. El inicio y desarrollo de la reacción favorecerá el mantenimiento de estas condiciones. Las bajas temperaturas de cocción empleadas, evitan reacciones secundarias que darían lugar a productos de reacción no saludables y aportarían a nuestro producto propiedades organolépticas no adecuadas a la vez que provocaría la descomposición del ácido cítrico, perdiendo las propiedades que aporta al medio de reacción y a la conservación de nuestro producto final. La caramelización, responsable del aspecto y propiedades de nuestro producto debe ser atribuida a la fructosa obtenida por hidrólisis ácida de sacarosa, capaz de desempeñar el mismo papel que sacarosa en facilitar las interacciones entre las cadenas de pectina y proporcionar las propiedades a nuestro producto final, a la vez que reducimos la cantidad de edulcorante empleado. Concluimos, por tanto, en la importancia de controlar la acidez del zumo de limón empleado, usar bajas temperaturas de cocción y la posibilidad de sustituir sacarosa por fructosa, al menos en una cantidad, en masa, equivalente a la presente en la sacarosa empleada en este trabajo, que haría a este producto apto para ser consumido por aquellas personas que deben reducir la ingesta de sacarosa.

Nuestro proyecto inicial se convirtió en todo un proyecto multidisciplinar en el que participaron todos los departamentos de nuestro centro así como otros sectores de nuestra comunidad educativa, como parte activa de su desarrollo y obtención de las conclusiones finales. Críticas realizadas a nuestro producto final coinciden en destacar la frescura y suavidad de su sabor. La conclusión final de todos fue que el resultado del proyecto estaba muy bien ejecutado y en general que “esta química sí que nos gusta”.

Este trabajo pone de manifiesto la arraigada tradición popular de nuestra huerta como factor determinante de nuestros hábitos alimenticios que han dado lugar a la denominada dieta mediterránea y que han repercutido positivamente sobre una población especialmente longeva y con alta calidad de vida. La selección natural de las especies que ha explicado la evolución de los individuos y las especies a las que pertenece desde tiempos remotos, debe necesariamente ir acompañada de la selección

natural del conocimiento aprendido. Sólo aquellos individuos que logran alcanzar un conocimiento adecuado de la naturaleza, de sus recursos y procesos, alcanzan la supervivencia individual, así como la de su especie si son capaces de transmitirla correctamente. Además, sólo el conocimiento de nuestra huerta y de sus tradiciones nos obligará moral y sentimentalmente a su cuidado y preservación para las generaciones futuras como mecanismo de preservar el medioambiente y los ecosistemas que en él se interrelacionan. Es importante dar a conocer las cualidades beneficiosas del fruto que aquí presentamos como estrategia necesaria para la recuperación de sabores y saberes tradicionales de nuestra tierra. No debemos olvidar que el sector primario es la base del ciclo natural de los seres vivos, de ahí su relevancia más allá de los aspectos económicos que el desarrollo reciente de las poblaciones humanas conlleva aparejados.

## AGRADECIMIENTOS

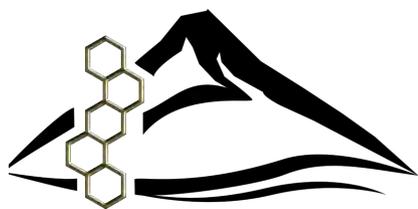
A mis alumnos y alumnas T. Alejandre Ezzoubeiri, L. A. Cristea, P. García Martínez, J. García Pérez, A. C. Ion, J. J. Lozano Pérez, M.<sup>a</sup> J. Mañogil Fernández, A. I. Munteanu, E. G. Naranjo Zapata, M. Rodríguez Sáez, L. Sánchez Celadrán, L. Sánchez Espín y A. M.<sup>a</sup> Zmau, que han dedicado su tiempo de descanso diario y otros períodos no recogidos en su horario semanal al desarrollo de este proyecto. A mis compañeros de trabajo que han contribuido a su formación y al equipo directivo del IES Dos Mares por facilitar nuestra tarea en todas aquellas cuestiones solicitadas. A D. Fulgencio Marín Iniesta y D. Juan Luis Cánovas Pérez por su generosa contribución a la evaluación de nuestro producto. Al Excmo. Ayuntamiento de San Pedro del Pinatar (Murcia) por su continuo apoyo a nuestra labor docente.

“A Antonio Rojas Ortega y Gloria Melgarejo Guirao, a Ángel Olmos Mateo y M.<sup>a</sup> Ángeles López Zapata, unos abuelos que siguen cultivando las tradiciones de nuestra huerta y han sabido transmitirlas a sus hijos e hijas y ahora a sus nietos y nietas”.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. A. Baker, N. Berry, Y. H. Hui and D. M. Barrett. *Fruit Preserves and Jams. Processing Fruits: Science and Thechnology*, Segunda Edición de CRC Press LLC., 2005, Capítulo 6.
- [2] Y. Kakino, Y. Hishikawa, R. Onodera, K. Tahara and H. Takeuchi. Gelation Factors of Pectin for Development of a Powder Form of Gel, Dry Jelly, as a Novel Dosage Form. *Chem. Pharm. Bull.* **2017**, 65(11), 1035-1044.
- [3] J. A. Martínez-Pons. La preparación de mermelada como recurso didáctico. *An. Quím.* **2009**, 105(3), 221-226.
- [4] B.R. Sharma, L. Naresh, N.C. Dhuldhoya, S.U. Merchant and U.C. Merchant. An Overview on Pectins. *Times Food Processing Journal* **2006**, June-July, 44-51.

- [5] T. Dzhan. The study of fatty and organic acids composition in quince leaves and fruits (*Cydonia Oblonga Mill.*). *Eureka: Life Sciences* **2016**, 5, 39-44.
- [6] R. Sharma, V. K. Joshi and J. C. Rana. Nutritional composition and processed products of Quince (*Cydonia oblonga Mill.*). *Indian Journal of Natural Products and Resources* **2011**, 2(3), 354-357.
- [7] S. A. Mir, S. M. Wani, T. A. Wani, M. Ahmad, A. Gani, F. A. Masoodi and A. Nazir. Comparative evaluation of the proximate composition and antioxidant properties of processed products of quince (*Cydonia oblonga Miller*). *International Food Research Journal* **2016**, 23(2), 816-821.
- [8] K. R. Goldfein and J. L. Slavin. Why Sugar Is Added to Food: Food Science 101. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2015**, 14, 644-656.
- [9] B. R. Thakur, R. K. Singh and A. K. Handa. Chemistry and uses of pectin-A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **1997**, 37(1), 47-73.
- [10] Sacarosa. Ficha de información técnica. Acofarma distribución, S. A.
- [11] T. Barclay, M. Ginic-Markovic, P. D. Cooper and N. Petrovsky. The chemistry and sources of fructose and their effect on its utility and health implications. *J. Excipients and Food Chem.* **2012**, 3(2), 67-82.
- [12] L. W. Kroh. Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry* **1994**, 51, 373-379.
- [13] D. Gawkowska, J. Cybulska and A. Zdunek. Structure-Related Gelling of Pectins and Linking with Other Natural Compounds: A Review. *Polymers* **2018**, 10, 762.
- [14] Citrinox (Ácido cítrico). Ficha técnica. Laboratorios López Valero, S. L.
- [15] M. Hurtt, I. Pitkänen and J. Knuutinen. Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose. *Carbohydrate Research* **2004**, 339, 2267-2273.
- [16] Ácido cítrico. Hoja de seguridad. Fujian Shan, S. A., 2009.



**XXVIII Reunión Bienal  
de Química Orgánica**  
Santa Cruz de Tenerife  
10 - 12 junio de 2020



# Aniversario del nacimiento de Miguel A. Catalán

Gabriel Barceló Rico-Avello

**Resumen:** En el CXXV aniversario del nacimiento de Miguel A. Catalán Sañudo, que coincide con el centenario de la publicación de su primer libro y del inicio de su estancia como becario en Inglaterra, en los laboratorios del Imperial College (1919-1921), recordaremos la figura de este ilustre químico. Fue uno de los protagonistas de la “Edad de Plata” de la Ciencia Española, al convertir la espectroscopia en el instrumento más avanzado para la investigación de la estructura de la materia, de aquel momento. También concibió una original tabla periódica de los elementos.

**Palabras clave:** Miguel A. Catalán, “Edad de Plata” de la Ciencia en España, Estructura Atómica, Modelo atómico.

**Abstract:** On the CXXV anniversary of the birth of Miguel A. Catalán Sañudo, on the centenary of the publication of his first book and the beginning of his stay as a fellow in England, in the laboratories of Imperial College (1919-1921), we will remember the figure of this illustrious chemist. He was one of the protagonists of the “Silver Age” of Spanish Science, by turning spectroscopy into the most advanced instrument for the investigation of the structure of matter, at that time. He also conceived a periodic table of the elements.

**Keywords:** Miguel A. Catalán, “Silver Age” of Spanish Science, Atomic Structure, Atomic Model.

## INTRODUCCIÓN

En el año de 2019 se ha celebrado el CXXV aniversario del nacimiento de un excepcional científico aragonés, Miguel A. Catalán (Zaragoza, 9 de octubre de 1894-Madrid, 11 de noviembre de 1957), que destacó desde muy joven. Estudió en su ciudad natal la licenciatura en Ciencias Químicas, se doctoró en Madrid en análisis químico espectrográfico, y fue el físico español más conocido internacionalmente de su época, siendo unos de los principales protagonistas de la “Edad de Plata” de la Ciencia Española. En palabras de Luis Bru:

Moles fue el verdadero modernizador de la Química en España. Su tesón, entrega y capacidad de organización han constituido una meta que, en vano, hemos tratado de alcanzar los jóvenes que entonces le rodeábamos.

Miguel A. Catalán ha sido nuestro físico más internacional. Su contribución al desarrollo de la espectroscopia fue de primer orden. También, en condiciones precarias, descubrió los célebres múltipletes que llevan su nombre y cuya interpretación aclaró muchos aspectos de la estructura de los átomos [...].

Su fama ha salido de nuestro planeta y alcanzado la Luna. Uno de los cráteres de su cara oculta lleva su nombre.<sup>[1]</sup>

En 2013, con ocasión del centenario de su licenciatura en ciencias químicas en Zaragoza, publicamos en esta misma revista una breve biografía.<sup>[2]</sup> Con ocasión del CXXV aniversario de su nacimiento, ADANAE ha publicado una nueva biografía de quien fue mi profesor.<sup>[3]</sup> En este nuevo texto sobre Miguel A. Catalán se describe su trayectoria como investigador y descubridor, pero también su vocación de docente, siendo un pedagogo especialista en la enseñanza de las ciencias, actuando como profesor y catedrático de Instituto, profesor del Instituto Escuela, profesor del Colegio Estudio y catedrático de Universidad, siendo también numerosos sus textos de enseñanza sobre física y química.

Miguel A. Catalán se trasladó a Madrid en 1915, para realizar su doctorado en los laboratorios de la JAE, bajo la dirección de Ángel del Campo. Como en sus estudios de bachillerato y de licenciatura, obtuvo notas de excelencia en su doctorado, lo que le permitió solicitar de la JAE una beca de ampliación de estudios en Inglaterra.



G. Barceló Rico-Avello

Dinámica Fundación  
Pedro de Valdivia 31. M28006  
C-e: [ggestor@dinamicafundacion.com](mailto:ggestor@dinamicafundacion.com)

Recibido: 20/09/2019. Aceptado: 14/11/2019.

## INVESTIGADOR EN EL IMPERIAL COLLEGE

En los laboratorios del Imperial College, Catalán sigue las instrucciones de su director, Alfred Fowler, pero también da continuidad a sus propias investigaciones sobre el espectro del manganeso, siguiendo su propio instinto. Fowler era profesor de astrofísica, pero había hecho ya también importantes contribuciones en espectroscopia, por lo que su laboratorio era uno de los centros de investigación más destacados en este campo.

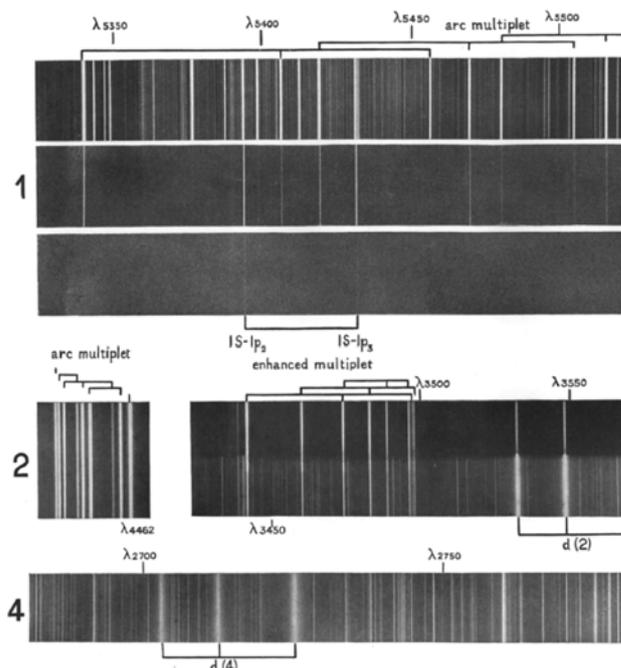
Pero también, en sus horas libres de su estancia en Londres, estudia los métodos utilizados en los centros de enseñanza anglosajones, realizando visitas personales, y convirtiéndose en un experto en pedagogía de la enseñanza de las ciencias.

Una noche, a la cinco de la madrugada, encuentra unas regularidades en el espectro del manganeso (v. Figura 1), las fotografía, y deduce una ley reiterativa de comportamiento de ese espectro. Estudia los resultados obtenidos, y termina de descifrar el espectro de ese elemento, define un nuevo patrón de referencia para el manganeso, y crea un nuevo método de investigación en espectrografía: el de los *multiplétes*, demostrando que el estudio de estos permitía una mejor comprensión de los estados energéticos de los electrones atómicos. Generalizando sus descubrimientos, propuso que el espectro óptico de los átomos complejos contenía grupos de líneas antes desconocidas, entre las que existían regularidades características, que dedujo procedían de las excitaciones de los electrones del átomo.

Utilizó el concepto de valencia química en su deducción, realizando un paso de gigante en la comprensión de la estructura de la materia, y en la interpretación de la corteza atómica.

Sus múltiples descubrimientos simultáneos son rápidamente difundidos. En la revista *Nature* del 28 de julio de 1921 aparece referido su nombre por primera vez en lengua inglesa, en un artículo del científico indio Megnad Saha, también investigador, con Catalán, en aquel momento, en el laboratorio del Imperial College de Londres. Este texto tiene gran difusión internacional, de tal forma que el profesor norteamericano Henry Norris Russell, director del observatorio de la Universidad de Princeton, que había visitado a Fowler mientras Catalán estaba en su laboratorio, recomienda a F. A. Saunders, en un escrito del 1 de diciembre de 1921, que se abstenga de seguir estudiando el espectro del manganeso, “pues ya ha sido trabajado” por Catalán.

El joven investigador español Miguel A. Catalán, es ya referencia en la comunidad científica internacional, mucho antes de que su trabajo haya sido publicado en inglés en la memoria anual de la Royal Society of London, con los resultados de su investigación.



**Figura 1.** Representación del espectro de manganeso, con indicación de los multiplétes, en la memoria publicada por Catalán: “Series and other regularities in the spectrum of manganese”, en *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* como resumen de su trabajo (1922)

## IMPACTO DE SUS DESCUBRIMIENTOS

La comunidad científica internacional, inmersa en la exploración de la estructura de la materia, incorpora a Catalán como a uno de los prescriptores de este proyecto de investigación común:

¡Cuatro de los más importantes científicos del momento: Fowler, Böhr, Russell y Sommerfeld, reconocen sus méritos y propagan internacionalmente sus descubrimientos y su nuevo método de los *multiplétes*!<sup>[4]</sup>

Aunque nuestro protagonista era químico de formación, fue reconocido internacionalmente como investigador en física, y podemos asegurar que ningún otro físico español había conseguido antes tal repercusión mundial en la comunidad científica. Catalán (v. Figura 2) fue uno de los mejores científicos que tuvo este país, y una de las figuras más sobresalientes en la ciencia española del primer tercio de siglo pasado. Ya se decía en 1925 que: “El nombre del señor Catalán es uno de los más conocidos hoy en el mundo científico”.<sup>[5]</sup>

Miguel A. Catalán aceptó que el espectro de un elemento puro estuviese formado por la representación de las excitaciones de los distintos electrones de las distintas capas del



Figura 2. Miguel A. Catalán en casa de sus suegros en Madrid

átomo, y de ahí esas regularidades en el espectro, que él denominó Multipletes. Identifica un primer triplete que asigna a los dos electrones de valencia química, y al primer electrón de la siguiente capa. Así define una correlación física para cada elemento entre la estructura del átomo y los Multipletes observados en su espectro. De esta forma, la identificación de los Multipletes del espectro de cada elemento permitía deducir la estructura de ese átomo, y confirmar el número de electrones y protones de ese elemento. Su descubrimiento permitía un gran avance en el conocimiento de la estructura de la materia y en la física en general.

Con sus descubrimientos Catalán había aportado la prueba experimental que los físicos teóricos, como Sommerfeld y Böhler necesitaban para definir el modelo definitivo de la estructura del átomo:

- Establece un nuevo procedimiento de interpretación de los espectros de los elementos complejos.
- Confirma la causalidad física de la supuesta correlación entre cada elemento y su espectro, al relacionar las regularidades descubiertas en el espectro, con las posiciones de los electrones del átomo.

Esta fue la aportación más valorada de Catalán a la ciencia, en concreto a la espectrografía y a la física atómica, pero no fue la única.<sup>[6]</sup>

Su profesor y mentor, el profesor Fowler, en su autobiografía reconocía el mérito de su descubrimiento, y de

esta forma se refería a nuestro profesor: “[...] un brillante hombre que realizó un descubrimiento de importancia fundamental para el análisis de los espectros”.<sup>[7]</sup>

En un discurso que pronunció como presidente de la Sección de Ciencias Físicas y Matemáticas del Congreso de la British Association for the Advancement of Sciences, celebrado en Oxford en 1926, declaraba:

[...] No se consiguió una clave para la estructura de espectros complejos hasta las investigaciones que en 1922 realizó Catalán, que estaba trabajando entonces en el Imperial College. Catalán realizó el primero un amplio estudio del espectro del manganeso (para el que ya Kaiser y Runge había desentrañado parcialmente la estructura de series de tripletes de un carácter bastante peculiar), y descubrió que..., las series principal y neta consistían cada uno de nueve líneas en lugar de las seis que hasta entonces se había considerado que caracterizaba un “triplete” difuso.

[...] Además de líneas que forman series regulares, Catalán también identificó varios grupos complejos que denominó “multipletes”, uno de los cuales incluía nada menos que catorce líneas. En cada multiplete, las líneas eran de carácter similar y generalmente de la misma clase en la clasificación de temperatura de King, y se podía disponer las líneas según un sencillo plan para mostrar la regularidad de su distribución.

El rasgo esencial del trabajo de Catalán fue el descubrimiento de que en los espectros de arco y de chispa del manganeso y en el espectro de arco del cromo, existían términos de mayor complejidad que los triples términos conocidos hasta entonces. Fue este descubrimiento el que abrió el camino para el análisis de los espectros complejos en general. Ha sido continuado con extraordinario éxito por el propio Catalán, por Walters, Laporte, Meggers, Sommerfeld y otros, y se han obtenido los principales rasgos de la estructura de muchos espectros tan complicados como el hierro.<sup>[8]</sup>

Catalán no había realizado un único descubrimiento, había conseguido obtener unos resultados múltiples, a favor de la ciencia: había encontrado unas regularidades características en el espectro del manganeso, y a partir de su análisis, mediante una deducción razonada, definió una ley reiterativa empírica, que le ha permitido terminar de descifrar el espectro del manganeso, definiendo un nuevo patrón de referencia para este elemento. Como resultado de ese estudio, creó el método científico de los *multipletes*, como nueva herramienta para el análisis espectro-químico, abriendo la vía para interpretar los espectros de elementos complejos. Pero principalmente, introdujo una lógica deducción en su investigación que le permitió avanzar en

el discernimiento de la estructura de la materia, y en la interpretación de la corteza del átomo.

Combinó sus conocimientos de química con la espectrografía física, al intuir que las regularidades observadas correspondían a los electrones que constituyen la valencia química del elemento. De esta forma confirmó la interpretación de la estructura electrónica del átomo y la correlación entre los cambios de niveles de energía de los electrones y las líneas del espectro.

De esta forma, consiguió que la espectroscopia pase a ser una disciplina física experimental, además de un método de análisis químico. A partir del descubrimiento de los multipletes, los físicos utilizarán la espectroscopia para desentrañar la verdadera naturaleza del átomo, y encontrar nuevos horizontes en la física.

### MODELO ATÓMICO B-S-C

En la reunión bienal de la RSEF celebrada en Zaragoza, en julio de 2019, ha sido recordado el CXXXV aniversario del nacimiento de Miguel A. Catalán, en el seno del *Symposium S2, Didactics and History of Physics (GEDH)*, con una Mesa Redonda y una ponencia.

Personalmente me referí en este simposio a su preocupación por la clasificación de los elementos químicos, y su propuesta de un nuevo modelo de **Tabla Periódica**,<sup>[9]</sup> publicada en 1949, por el *National Bureau of Standards*, en EE. UU., al mismo tiempo que en el libro de física de Juan Cabrera, en España.

También me referí al hecho de que en 2019 se cumplían cien años desde la publicación, precisamente en Zaragoza, del primer libro de Catalán: *Ejercicios Prácticos de Química*, en cuyo prólogo expresaba: “Con objeto de que cada alumno se acostumbre a pensar y a discurrir por sí mismo, interpretando lo mejor posible los resultados...”<sup>[10]</sup> Con este texto iniciaba su labor documental, como pedagogo en la enseñanza de las ciencias, que venía ejerciendo desde que terminó su licenciatura en Zaragoza.

Pero, especialmente, me referí reiteradamente a la aportación personal de Miguel A. Catalán en el diseño de la estructura de la materia, proponiendo que debería tener un reconocimiento expreso, aunque fuese cien años después:

Por todo ello, quiero aquí hacer pública la vindicación de los profesores del IES Miguel A. Catalán de Zaragoza, consistente en proponer que el modelo atómico de Bohr-Sommerfeld, sea recordado como Modelo Atómico de Bohr-Sommerfeld-Catalán, dada la personal contribución de Miguel A. Catalán a estas conclusiones, reconocida por los otros dos investigadores.

Por tanto, la generalización relativista del modelo atómico de Bohr realizada por Sommerfeld, y que cristaliza en un nuevo modelo atómico concreto y más

elaborado, debe ser recordado en base a los resultados de los estudios espectroscópicos de Catalán.<sup>[11]</sup>

Sugerimos que esta labor científica del doctor en Ciencias Químicas Miguel A. Catalán para definir la verdadera estructura del átomo, sea debidamente recordada pues, en rigor, el modelo B-S debería denominarse B-S-C, reconociendo así la labor de Catalán en el desarrollo de este modelo.

Aunque aquí en España posiblemente sea poco conocido, muy pocos españoles tienen, como Miguel A. Catalán, un reconocimiento mundial, como el grupo de cráteres de la Luna,<sup>[12]</sup> con el que la Unión Astrofísica Internacional, en su congreso de agosto de 1970, celebrado en Sídney, decidió recordarle, y al que, como hemos comentado, ya se refería el profesor Bru.

En razón a sus méritos, el CSIC fundó en su memoria el Centro de Física Miguel Antonio Catalán (CFMAC). La Comunidad Autónoma de Madrid concede anualmente en su memoria, los Premios de Investigación “Miguel A. Catalán” en Ciencias, desde el año 2005.

Los Institutos que llevan su nombre en Zaragoza y en Madrid, como la propia Universidad de Zaragoza, ADANA-E y Fundación Ramón Menéndez Pidal, tienen también previsto actos, en recuerdo del CXXXV aniversario del nacimiento de Miguel A. Catalán.

### BIBLIOGRAFÍA

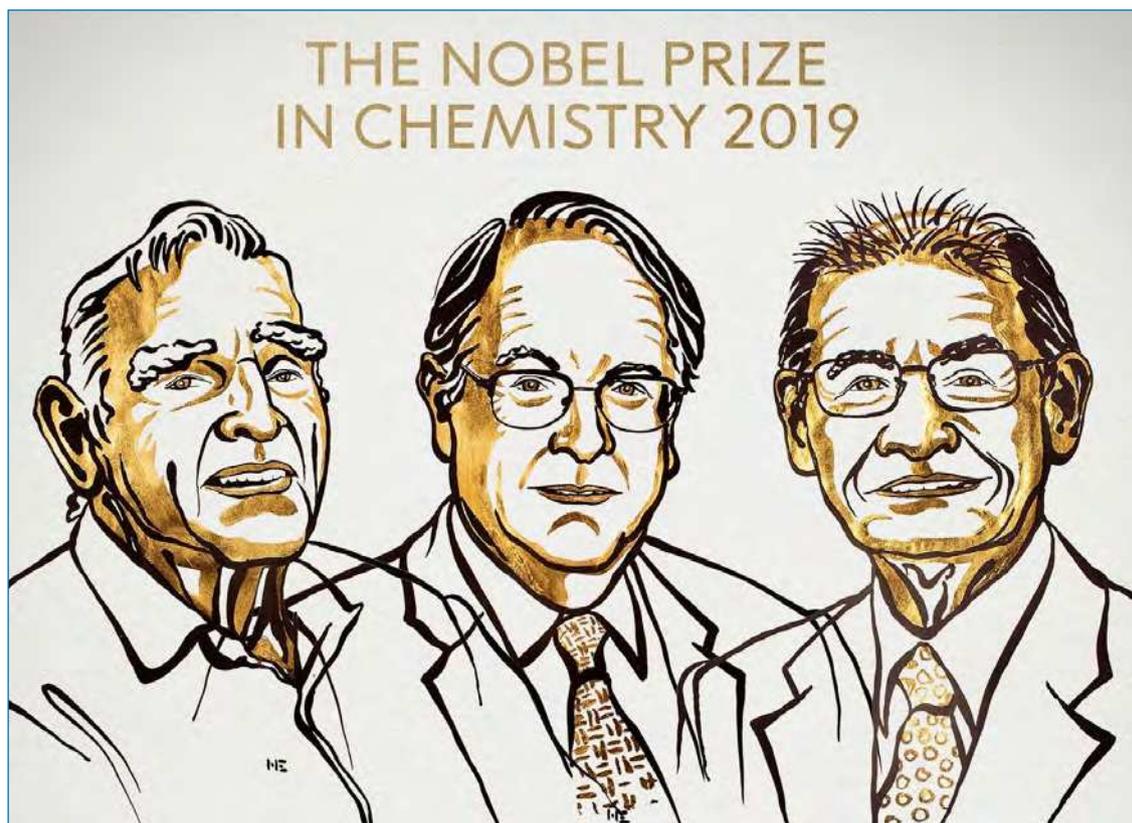
- [1] Bru, Luís: Ya se fueron todos, adiós al último *ABC*, 2 junio de 1988.
- [2] Barceló, Gabriel: En recuerdo de Miguel A. Catalán Sañudo. *An. Quím.* **2013**, 109(4), 1-6.
- [3] Barceló, Gabriel: *Miguel A. Catalán. CXXXV Aniversario*. ADANA-E, 356 págs., 2019. <https://www.adanae.com/nueva-biografia-de-miguel-catalan/>
- [4] López Martínez, José Damián: *La enseñanza de la Física y Química en la educación secundaria en el primer tercio del siglo XX en España*, pág. 520. Universidad de Murcia, 1999.
- [5] Archivo Junta de Ampliación de Estudios. Expediente de Miguel A. Catalán. Residencia de Estudiantes. Caja 34-439. <http://www.archivovirtual.org/primer.htm>. Memorias de la JAE, <http://www.JAE.es/>
- [6] Barceló, G.: *Miguel A. Catalán Sañudo. Memoria Viva*, Editorial Arpegio, 2012, 183.
- [7] Sánchez Ron, José M.: *Miguel A. Catalán. Su obra y su mundo*, Fundación Menéndez-Pidal y CSIC, Madrid 1994, 150.
- [8] Sánchez Ron, José M.: *Miguel A. Catalán. Su obra y su mundo*, Fundación Menéndez-Pidal y CSIC, Madrid 1994, 150.
- [9] Velasco, Rafael: Espectros, átomos y estrellas. *Revista Luz* **1961** 3.
- [10] Catalán, Miguel: *Ejercicios prácticos de Química*, Tipografía de G. Casal, Zaragoza, 1919, 223.
- [11] Barceló, G.: *Miguel A. Catalán Sañudo*. Ponencia presentada en la Bienal XXXVII de la RSEF, en Zaragoza, julio de 2019.
- [12] <https://planetarynames.wr.usgs.gov/Feature/1053>.

## Premio Nobel de Química, 2019

La concesión del premio Nobel de Química en 2019 a tres investigadores “por el desarrollo de las baterías de iones de litio” ha supuesto un reconocimiento esperado durante muchos años a la labor pionera y ejemplar de los tres laureados, Prof. **John B. Goodenough**, nacido en Alemania y titular de la Cátedra Virginia H. Cockrell de Ingeniería en la Univ. de Texas en Austin (EE. UU.), Prof. **M. Stanley Whittingham**, nacido en Reino Unido y Profesor distinguido en la Universidad de Binghamton, Univ. Estatal de Nueva York (EE. UU.), y Prof. **Akira Yoshino**, miembro honorario de la Corporación Asahi Kasei, Tokyo y Profesor en la Univ. de Meijo, Nagoya (Japón). El galardón afecta a los niveles académico y empresarial, e implica un reconocimiento indirecto a los esfuerzos de un buen número de científicos y tecnólogos que han desarrollado su labor en este campo de investigación desde los años 70 del pasado siglo xx hasta el presente.

A pesar de la constante actividad en la búsqueda de sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, el número de productos comerciales resultantes es bastante reducido. Las baterías de iones de litio son uno de los ejemplos más exitosos, que “han revolucionado nuestras vidas” “creando un mundo recargable” y “sentando las bases de una sociedad inalámbrica y libre de combustibles fósiles”, que puede salvar al mundo del cambio climático. Su gestación estuvo marcada por diferentes etapas, que se resumen a continuación.

De 1970 a 1990, las baterías de litio primarias y recargables florecieron debido a la alta densidad de energía proporcionada por el bajo peso y el potencial extremadamente negativo del litio metálico. El desarrollo simultáneo de la química de intercalación descubrió numerosos sólidos anfitriones en los que los iones de litio podrían insertarse. En este punto, la actividad del Prof. Whit-



De izquierda a derecha: John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham, Akira Yoshino

Todas las noticias deberán enviarse a Elena Sáez Barajas [elenasz@ucm.es](mailto:elenasz@ucm.es)  
Su publicación es discrecional al Comité Editorial de *Anales*.

tingham se considera uno de los pilares que permitieron el desarrollo de materiales de electrodo que presentan una intercalación electroquímica reversible de litio. Puede destacarse un trabajo visionario que Whittingham desarrolló en Exxon (EE. UU.), en el que estudió al sulfuro de titanio (IV) como electrodo frente al litio, concluyendo que el  $TiS_2$  tiene una alta densidad de energía y buen comportamiento a distintas cinéticas cuando se combina con un ánodo de litio, debido a una alta conductividad eléctrica y un mecanismo de carga-descarga que implica la intercalación de litio entre las láminas de la estructura cristalina, lo que permite una reversibilidad prolongada.<sup>[1]</sup> Desafortunadamente, el uso de litio metálico en este sistema u otros relacionados como el disulfuro de molibdeno, que condujo a las primeras baterías recargables con ánodo de litio, se ve afectado por un fenómeno común a otros metales, como Zn o Na: la escasa reproducibilidad de su superficie durante la carga de la batería. Como resultado, se produce el crecimiento de dendritas en ciclos prolongados, lo que puede dañar el separador y alcanzar el cátodo, con el consiguiente cortocircuito, sobrecalentamiento y explosión de la celda completa, también favorecida por el disolvente orgánico del electrolito. Los accidentes resultantes provocaron la caída de las baterías de los ánodos de litio y la búsqueda de tecnologías alternativas.

Entre 1980 y 1989, Bruno Scrosati y otros, introdujeron el término de batería “mecedora”.<sup>[2]</sup> En este concepto pionero, ambos electrodos intercalan el litio de forma reversible y muestran un movimiento de ida y vuelta de sus iones de litio durante la carga y descarga de la batería. El requisito básico es la existencia de dos compuestos de intercalación/inserción reversible que sean estables en un rango de potencial diferente para proporcionar voltajes de la batería completa suficientemente grandes. Por supuesto, el peso total aumenta mientras que el voltaje final disminuye respecto al uso de litio metal. Sin embargo, la densidad de energía resultante puede ser satisfactoria, siempre que se encuentre una combinación adecuada de materiales de electrodos y electrolitos compatibles. Simultáneamente, la investigación básica realizada por Goodenough proporcionó uno de los materiales catódicos más exitosos, el óxido mixto con estructura laminar  $LiCoO_2$ .<sup>[3]</sup> Además de describir los voltajes de circuito abierto de 4-5 V para las celdas  $Li_xCoO_2/Li$  y su interpretación basada en el par  $Co(IV)/Co(III)$ , Goodenough hizo la sugerencia visionaria de que los altos voltajes permitirían dos configuraciones de celdas posibles: (a) un compuesto de inserción de baja función de trabajo para el electrodo negativo y un electrolito líquido, y (b) un electrolito sólido estable a alto voltaje.

Con respecto a los materiales anódicos, la intercalación electroquímica de litio en grafito en electrolitos orgánicos se afirmó en un estudio premonitorio por Rashid Yazami y Philippe Touzain.<sup>[4]</sup> En este artículo, los autores escribieron una conclusión visionaria: “Se puede contemplar el  $LiC_6$  como electrodo negativo para reemplazar al litio en baterías secundarias”. En este momento, surgen los estudios plasmados en forma de patente<sup>[5]</sup> por Yoshino y cola-

boradores, en los que varios desarrollos clave permitieron finalmente la primera comercialización exitosa a principios de los años 90 de la batería recargable, pequeña y liviana de iones de litio (*Li-ion, LIB*) por SONY EnergyTech. Entre los logros de Yoshino cabe destacar la combinación de un material carbonoso para el ánodo, con una estructura cristalina particular para eliminar los problemas de durabilidad y seguridad durante el ciclado, con el  $LiCoO_2$  para el electrodo positivo, proporcionando un concepto completamente nuevo de batería recargable con un voltaje de trabajo mayor o igual a 4 V, que se monta descargada. También ideó la tecnología para la fabricación de electrodos, incluido un colector de corriente de papel de aluminio, que junto al diseño de electrodos de película delgada mediante recubrimiento permitieron obtener grandes corrientes de descarga. Finalmente, desarrolló una membrana separadora que se funde para interrumpir la operación a temperatura anormal, proporcionando excelentes características de seguridad.<sup>[6]</sup>

Con cerca de 30 años de existencia, las baterías de iones de litio pueden considerarse una tecnología madura. Con el paso del tiempo, su aplicación se ha ido extendiendo progresivamente a diferentes territorios, desde dispositivos electrónicos portátiles (ordenadores, teléfonos, etc.), herramientas eléctricas, transporte (vehículos eléctricos e híbridos, drones, etc.), almacenamiento de energía de fuentes sostenibles intermitentes (sol, viento, etc.), redes de distribución de electricidad y baterías para el hogar. Todas estas aplicaciones son muy exigentes y han supuesto mejorar constantemente el rendimiento, seguridad y sostenibilidad de las baterías. Los avances continuos se han logrado gracias a la intensa actividad de un número cada vez mayor de investigadores en todo el mundo.

En relación con el cátodo, debido al precio excesivo, baja abundancia relativa y toxicidad del cobalto, se han considerado muchos otros óxidos laminares y sus soluciones sólidas por Jeff Dahn en Canadá y Claude Delmas en Francia. Un enfoque más reciente desarrollado por M. M. Thackeray, K. Amine y D. Abraham en los Laboratorios Argonne (USA) implica la presencia simultánea de Ni, Mn y Co en las estructuras del óxido, y la sustitución de litio en las láminas de metal de transición, materiales denominados NMC ricos en Li. Otros cátodos exitosos se relacionan con la espinela  $LiMn_2O_4$  estudiada por Jean Marie Tarascon y Goodenough, quién también es el artífice de otro cátodo presente en baterías comerciales, el olivino  $LiFePO_4$ .<sup>[7]</sup>

En cuanto al electrolito, Michel Armand, Premio Catalán-Sabatier 2012, y actualmente trabajando en el CIC-Energigone, ha aportado contribuciones sobresalientes e inspiradoras en el campo de la electroquímica de baterías, destacando los electrolitos poliméricos en estado sólido para baterías comerciales de iones de litio-polímero (*LiPo*). En Israel, Emanuel Peled y Doron Aurbach también han realizado grandes aportaciones al campo de los electrolitos.

En el caso del ánodo, las dificultades para reemplazar el grafito económico y sostenible son difíciles de superar, habiendo sido estudiado por diferentes investigadores, como T. Nagaura, K. Kinoshita, K. Zaghbi y Z. Ogumi. Los

principales inconvenientes son su capacidad limitada a 372 mAh/g ( $\text{LiC}_6$ ) y un potencial de solo unas pocas decenas de mV por encima del litio, lo que plantea serios riesgos de galvanoplastia, con consecuencias similares al uso del litio metálico. Un concepto relativamente antiguo, el uso de aleaciones y compuestos intermetálicos de litio, también encontró un lugar en el campo anódico. El sistema de Li-Sn proporciona capacidades elevadas, aunque está penalizado por los cambios extremos de volumen durante la litación/deslitación que comprometen la integridad mecánica del electrodo, los contactos eléctricos y la retención de la capacidad. Sin embargo, al menos dos productos comerciales surgieron del uso de ánodos a base de estaño: óxido de estaño amorfo de FujiPhoto Film Co. y estaño nanoestructurado en la batería Nexelion<sup>TM</sup> 2005 de Sony. Más recientemente, el silicio, con la capacidad específica teórica más alta conocida, ha tomado la delantera, especialmente con los trabajos de Yi Cui sobre la nanoestructuración para evitar cambios de volumen colosales. El óxido  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  de cero tensiones según Tsutomu Ohzuku es también un material de inserción adecuado al ánodo. Un último grupo de materiales anódicos potenciales son los electrodos de conversión desarrollados por Tarascon partiendo de óxidos de metales de transición, que se convierten reversiblemente en metales nanoestructurados y óxido de litio. Tarascon fue Premio Catalán-Sabatier en 2016, y consiguió aglutinar la actividad investigadora europea en la Red de Excelencia ALISTORE en 2003.

En resumen, la comunidad científica especializada en el campo de las baterías de iones de litio y sistemas relacionados está de enhorabuena. Esperemos que en el futuro se siga premiando la actividad investigadora de excelencia sobre el almacenamiento electroquímico de energía.

- [1] M. S. Whittingham. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* 192 (1976) 1126.
- [2] B. Di Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati. On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries. *J. Power Sources* 8 (1982) 289.
- [3] K. Mizushima, P.C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 783.
- [4] R. Yazami, Ph. Touzain. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources* 9 (1983) 365.
- [5] A. Yoshino, K. Sanekika, T. Nakajima. Secondary battery. US Patent 4,668,595 (1987).
- [6] A. Yoshino. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5798.
- [7] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.

JOSÉ L. TIRADO

Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUNAN, Universidad de Córdoba



## Entrega de Premios y Distinciones 2019 de la RSEQ

El pasado día 20 de noviembre tuvo lugar la ceremonia de entrega de los Premios de la RSEQ correspondientes a la edición anual 2019, en sus modalidades de Medalla de la RSEQ, Premios a la Excelencia Investigadora, Premios reconocimiento a carreras investigadoras distinguidas y Premio a las tareas educativas y divulgativas de enseñanza preuniversitaria. Asimismo se entregaron también las distinciones a los socios con cuarenta y cinco años de vinculación a la RSEQ. La Secretaria General de la RSEQ, Dña. Sonsoles Martín Santamaría, se encargó de la guía del acto que tuvo lugar en el Centro de Investigaciones Biológicas del CSIC, en Madrid.

El acto fue presidido por el Director del CIB-CSIC, D. Enrique de la Rosa, el Presidente de la RSEQ, D. Antonio M. Echavarren, y la Vicepresidenta de la RSEQ, Dña. Concepción Gimeno. En primer lugar tomó la palabra el Dr. Echavarren que destacó la posición duodécima de España en el ámbito de la investigación a nivel internacional, especialmente gracias a la química “que ocupa la posición séptima y es la más destacada de las áreas de conocimiento”. Por su parte la Dra. Gimeno extendió la enhorabuena a todos los galardonados “en un jornada muy especial que llevamos celebrando varios años y que esperamos mantener” y también a los patrocinadores del evento. En nombre de Bruker Española asistió Víctor García Pidal; por Janssen-Cilag, José Ignacio Andrés; por Cepsa, Salvador García Claros; por BASF estuvieron presentes José María Carracedo, Fernando Montil, José Ignacio Anaya e Iván Albertos; y por UCB pharma, Teresa de Haro.

En su turno de intervención, el Dr. de la Rosa, destacó las aportaciones de la química en otros campos de las ciencias y apuntó: “para las sociedades científicas, la colabora-



Medalla de la RSEQ a Miquel À. Pericàs Brondo, entregada por Víctor García Pidal (Bruker Española) y Antonio M. Echavarren (Presidente de la RSEQ)

ción público-privada, en este caso de patrocinadores de la industria, es esencial”, concluyó.

En esta edición 2019, la **Medalla de la RSEQ** fue para el Dr. Miquel À. Pericàs Brondo, del Instituto de Investigación Química de Cataluña, que mencionó que “nos movemos por dos fuerzas contrapuestas, el deseo de investigación a corto plazo y el deseo de trascendencia. Una contradicción presente en cada día de nuestra vida: hacer lo que nos gusta y hacer lo que tenemos que hacer. Bueno, en mi caso considero que vivo aceptablemente feliz en este marco de contradicciones. Yo he sido feliz trabajando”.

La Dra. Rosario Fernández Fernández, de la Universidad de Sevilla fue primera en recoger el **Premio a la excelencia investigadora**, “me gustaría acordarme de una persona en especial, José María Lassaletta, que ha sido



Mesa Presidencial. De izquierda a derecha: Antonio M. Echavarren (Presidente de la RSEQ), Enrique de la Rosa (Director del CIB-CSIC) y Concepción Gimeno (Vicepresidenta de la RSEQ)



**Premios RSEQ a la Excelencia Investigadora.** Arriba - izquierda: Rosario Fernández Fernández, premio entregado por Salvador García Claros (Cepsa) y Antonio M. Echavarren; derecha: Leticia González Herrero, premio entregado por Teresa de Haro García (UCB Pharma) y Enrique de la Rosa. Abajo - izquierda: José Ramón Galán Mascarós, premio entregado por José M. Carracedo Zorita (BASF Española) y Concepción Gimeno; derecha: Vicente Moliner Ibáñez, premio entregado por José Ignacio Andrés (Janssen-Cilag) y Enrique de la Rosa

un pilar en la investigación de estos años”. La Dra. Leticia González Herrero, de la Universidad de Viena, “este premio es muy especial porque me lo otorga España y estando fuera, emociona mucho” y finalizó “quiero agradecer a mis profesores, estudiantes y mi familia todo el esfuerzo y la paciencia”. El Dr. José Ramón Galán Mascarós, del Instituto de Investigación Química de Cataluña, destacó que “nuestro trabajo es colaborativo, así que mi agradecimiento a los cientos de personas con las que he trabajado. Especialmente me dirijo a mi grupo porque ellos son también parte de este premio”. Y en último lugar, el Dr. Vicente Moliner Ibáñez, de la Universidad Jaime I, “para mí es como ganar

la Champions y ya sabéis que la gana un equipo, así que felicitaciones a todos” y además reivindicó que “tenemos demasiados *realities* y deportes en la televisión y muy poca ciencia. La sociedad tiene que estar convencida de que parte de sus impuestos, si se invierten en ciencia, es para el bienestar de todos”.

En cuanto a los **Premios reconocimiento a carreras investigadoras distinguidas**, acudieron a recoger su galardón el Dr. Enrique Guitián Rivera, de la Universidad de Santiago de Compostela “es un trabajo realizado en equipo, así que es un premio compartido con todos ellos”, y la Dra. M.<sup>a</sup> Ángeles Monge Bravo, del Instituto de Ciencia de Materiales de



**Premios reconocimiento a carreras investigadoras distinguidas.** A la izquierda, Enrique Guitián Rivera y, a la derecha, M.<sup>a</sup> Ángeles Monge Bravo, acompañados de Antonio M. Echavarren y Concepción Gimeno



Premio a las tareas educativas y divulgativas de enseñanza preuniversitaria a Aureli Caamaño Ros, entregado por Enrique de la Rosa (Director del CIB-CSIC) y Antonio M. Echavarren (Presidente de la RSEQ)



Reconocimiento a los socios con 45 años en la RSEQ, acompañados de Enrique de la Rosa (Director del CIB-CSIC), Antonio M. Echavarren (Presidente de la RSEQ) y Concepción Gimeno (Vicepresidenta de la RSEQ)



Reconocimiento a los patrocinadores. Arriba - izquierda: Salvador García Claros (Cepsa), centro: Víctor García Pidal (Bruker Española) y derecha: Teresa de Haro García (UCB pharma). Abajo - izquierda: Fernando Montil (BASF Española) y derecha: José Ignacio Andrés (Janssen-Cilag), acompañados de Antonio M. Echavarren y Concepción Gimeno

Madrid, ICMM-CSIC que destacó la presencia femenina en las labores de investigación, “es una necesidad para mantener el crecimiento sostenible de la ciencia”.

El Premio a las tareas educativas y divulgativas de enseñanza preuniversitaria recaló en D. Aureli Caamaño Ros, Profesor (retirado) de Enseñanzas secundaria de física y química. Recordó sus primeras participaciones en jornadas, congresos y revistas, “este premio me llega cumplidos los 70 años y es un estímulo para seguir trabajando”

Una emocionada Dña. M.<sup>a</sup> Luisa Lucero de Pablos, pronunció unas palabras en nombre de los socios con 45 años de servicios a la RSEQ, “la química está en todo, está en este momento. Hoy es un día en el que la dopamina está muy arriba”, bromeó “en estos 45 años se han inventado 12 nuevos elementos químicos, así que verdaderamente podemos decir que hemos avanzado mucho”.

Además, en el acto se reconoció el papel de los patrocinadores, como pilar fundamental de los premios concedidos anualmente por la RSEQ, acreditándoles como “Socios Corporativos de la RSEQ”.

La sesión finalizó con la conferencia “Proceso de pintura de vehículos por electrodeposición catódica” impartida por el Dr. José Ignacio Anaya Sanz de BASF Española.



Premiados y patrocinadores de los Premios RSEQ 2019

## Entrega Premio Madinaveitia-Lourenço 2019

La presidenta de la Sección Territorial de Valencia de la RSEQ hizo entrega del diploma acreditativo de la concesión del premio Madinaveitia-Lourenço 2019 a la profesora Maria João Ramos, de la Universidad de Oporto (Portugal). Dicho premio lo otorgan conjuntamente la Real Sociedad Española de Química y la Sociedad Portuguesa de Química.

La profesora Ramos impartió una serie de conferencias en diferentes ciudades españolas patrocinadas por los Grupos Especializados de “Química y Computación”, “Química Biológica” y la Sección Territorial de Valencia.

ELENA SÁEZ



De izquierda a derecha: Carmen Ramírez de Arellano (presidenta de la ST de Valencia), Maria João Ramos e Iñaki Tuñón (presidente del GE de Química y Computación)



### EurJOC

#### Virtual Symposium

26 February 2020, 3pm (CET)  
[bit.ly/EurJOCVirtualSymposium2020](http://bit.ly/EurJOCVirtualSymposium2020)

**Hosts**  
 Burkhard König (Univ. Regensburg)  
 Anne Nijs (EurJOC)  
 Charlotte Gers-Panther (EurJOC)

**Speakers**  
 Nuno Maulide (Univ. Wien)  
 Geraldine Masson (ICSN, Gif-sur-Yvette)







## Entrega del XXVII Premio San Alberto Magno. “Día de la Química”

El 15 de noviembre, dentro de los actos del “Día de la Química” con motivo de la celebración de la festividad de San Alberto Magno, La Sección Territorial de Alicante de la Real Sociedad Española de Química, entrega el XXVII Premio “San Alberto Magno” a la mejor tesis doctoral en el campo de la Química.

El jurado, presidido por el Dr. Vicente Montiel Leguey (Catedrático del Departamento de Química Física y Director del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante) ha otorgado el premio a la Dra. Paula Sebastián Pascual por su tesis doctoral “Surface Influence on the First Stages of Metal Electrodeposition in Ionic Liquids” dirigida por el Dr. Juan Miguel Feliu Martínez y la Dra. Elvira Gómez Valentín.

El accésit de esta edición ha correspondido al Dr. Carlos Sánchez Rodríguez, por su tesis “Development of New Methodologies Based on ICP Techniques for the Elemental and Isotopic Analysis of Bioethanol and Related Samples”, dirigida por el Dr. José Luis Todolí Torró y el Dr. Charles Philippe Lienemann.

JUANA D. JORDÁ

Secretaria de la Sección Territorial de Alicante



De izquierda a derecha: Juana D. Jordá, Secretaria de la Sección Territorial de Alicante, Carlos Sánchez, accésit, Vicente Montiel, Presidente de la Sección Territorial de Alicante, Paula Sebastián, premio, y Rafael Chinchilla, Vicepresidente de la Sección Territorial de Alicante

## Habla la Tabla

El día 27 de septiembre en el Salón de Actos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Salamanca, con motivo de la celebración del 150 aniversario de la tabla periódica, se celebró la jornada “Habla la Tabla”. La Sección Territorial de la RSEQ organizó este acto junto con la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Salamanca.

En esta jornada los conferenciantes trataron diversos temas relacionados con la Tabla, como el impacto en la sociedad por el Prof. Bernardo Herradón, la presencia en la literatura por la Prof. Yolanda Pérez, así como recurso para la didáctica y la divulgación de la Ciencia, por el Prof. Gabriel Pinto. La Prof. Adela Muñoz presentó una ponencia sobre las mujeres en la tabla periódica y la clausuró con los elementos del crimen.

El acto contó con la presencia del Vicerrector de Planificación Académica, Prof. Enrique Cabero el Decano de la Facultad de Ciencias Jose Miguel Roco y el Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Salamanca, David Díez, coordinador de la Jornada.



Coordinador del Acto y algunos conferenciantes

MARÍA DEL PILAR GARCÍA SANTOS  
Secretaria de la ST de Salamanca de la RSEQ

## UK-Spain Organometallic Chemistry Symposium (USOCS2019)

**E**n el Rectorado de la Universidad de Alcalá de Henares, del 17 al 19 de septiembre, se celebró el primer “UK-Spain Organometallic Chemistry Symposium” (USOCS2019). Asistentes de diferentes Universidades y centros de investigación españoles y británicos participaron en esta primera edición. Esta reunión constituyó un foro donde científicos en distintos momentos de sus carreras científicas pudieron compartir su investigación e iniciar nuevas colaboraciones, que permitan reforzar los lazos entre ambos países.

Las conferencias invitadas que corrieron a cargo de los Profs. Robert Mulvey, (Univ. Strathclyde), Ana Albéniz (Univ. Valladolid), José Goicoechea (Univ. Oxford), Dominic S. Wright (Univ. Cambridge), Concepción Gimeno (Univ. Zaragoza), Lucía Riera (CSIC. Univ. Oviedo), Miguel Costas (Univ. Girona), Eva Hevia (Univ. Strathclyde), Richard Layfield (Univ. Sussex), María Giménez (CiQUS, Univ. Santiago de Compostela), Debbie Kays (Univ. Nottingham), Jesús Campos (CSIC IIQ, Univ. Sevilla), Charlotte Willans (Univ. Leeds) y Pedro Pérez (Univ. Huelva).

Los investigadores más jóvenes presentaron su investigación a través de ponencias orales y flash, así como pos-

ters. Durante todo el simposio quedó reflejado la gran diversidad de la química organometálica, incluyendo la química de metales de todos los bloques de la tabla periódica, así como los distintos aspectos de los derivados organometálicos, desde reactividad a catálisis, de materiales a usos en bioinorgánica.

El primer día de la reunión tuvo lugar la entrega del premio Lord Lewis 2018, concedido por la RSC, al Prof. Luis Oro, que impartió una conferencia plenaria donde recordó los importantes lazos que unen a las comunidades de Química Organometálica española y británica desde hace décadas.

Queremos agradecer a nuestros patrocinadores, en especial a la RSEQ, RSC y la Universidad de Alcalá su apoyo, y a todos los asistentes que hicieron de esta reunión un gran éxito. Esperamos volver a encontrarnos de nuevo en la próxima edición que tendrá lugar en la Universidad de Oxford en el 2022.

MARTA ELENA GONZÁLEZ MOSQUERA  
Universidad de Alcalá de Henares



Asistentes al simposio

## Autumn GERM NMR Day: NMR and the Periodic Table. Marta Bruix in NMR

El pasado viernes 29 de noviembre, el Grupo Especializado de Resonancia Magnética Nuclear (GERMN) de la RSEQ organizó un simposio para conmemorar el año internacional de la Tabla Periódica. En el acto se hizo entrega de los premios a las mejores tesis doctorales en el ámbito de la RMN, que este año recayeron en los doctores: Miguel Arbesú (Universidad

de Barcelona) y Francesc Puig (Universidad de Barcelona). En esta jornada, también se rindió homenaje a la Prof. Marta Bruix por su contribución al desarrollo de la RMN en España así como a la formación del GERMN.

ÁNGELES CANALES MAYORDOMO  
Vocal GERMN



Ignacio Alfonso y Francesc Puig



Ignacio Alfonso y Miguel Arbesú



Marta Bruix con algunos de sus doctorandos

## Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ-Sigma Aldrich (Merck)

Las instalaciones del Campus de Vera de la Universidad Politécnica de Valencia albergaron del 4 al 7 de noviembre el Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ-Sigma Aldrich (Merck). El objetivo de esta cita anual de referencia para jóvenes científicos de química es fomentar la divulgación de la investigación química y promover las relaciones entre investigadores jóvenes para incentivar las colaboraciones y sinergias entre grupos.

La XVI edición del congreso contó con la participación de los jóvenes investigadores premiados por la RSEQ, Suschem y Reaxys 2019:

Premios Jóvenes Investigadores de la Real Sociedad Española de Química:

- Gonzalo Abellán Sáez, Universitat de València.
- Araceli González Campaña, Universidad de Granada.
- Jordi Burés Amat, University of Manchester.
- María Escudero Escribano, University of Copenhagen.

Premio ChemPubSoc Joven Investigador de la Real Sociedad Española de Química:

- Rubén D. Costa, Instituto IMDEA Materiales.

Premios SusChem Jóvenes Investigadores Químicos.

• Zhaofeng Wang, Institut Català d'Investigació Química (Premio SusChem Postdoc).

• Andreu Tortajada, Institut Català d'Investigació Química (Premio SusChem Predoc).

Asimismo, la compañía Elsevier y la RSEQ entregaron los galardones correspondientes al en reconocimiento al trabajo de jóvenes investigadores que utilizan una base de datos científica como Reaxys.

Premios Reaxys RSEQ Early Career Researcher Award:

• José Enrique Gómez Pulido, Institut Català d'Investigació Química.

- Alberto Fernando Garrido Castro, UAM.

- Iñaki Bastida Saiz, CIC bioGUNE.

ELENA SÁEZ



Fotos de la entrega de premios

## Inauguración Escultura dedicada a la Tabla Periódica en la Facultad de Química de la UCM

Con motivo del Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM ha organizado entre otras actividades, un concurso en colaboración con la Facultad de Bellas Artes para diseñar una escultura o grupo escultórico que estuviera relacionado con los elementos químicos descubiertos por españoles. El primer premio correspondió a Dña. Iria Groba Martín y a D. Miguel Pozas Pérez, alumnos de Máster de la Facultad de Bellas Artes. El grupo escultórico se ha realizado en acero corten y consta de tres piezas cada una de ellas con el símbolo del elemento químico Pt, V y W, con las correspondientes configuraciones electrónicas en forma de perforación. Además, grabado en cada pieza, aparecen los números atómicos y el nombre de los descubridores.

FRANCISCO ORTEGA GÓMEZ  
Decano de la Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid



Javier Moreno, FYA Fotógrafos

## XVII Premios Lilly 2019

El pasado 25 de octubre en la sede de Lilly (Alcobendas, Madrid) se entregaron los XVII Premios de Investigación 2019 para Alumnos de Doctorado. Estos premios se otorgan de manera anual por la empresa farmacéutica junto con la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y la



De izquierda a derecha: Silvia Osuna, Esther Sánchez Tirado, José Enrique Gómez Pulido, Ana García Herráiz y Sonsoles Martín Santamaría secretaria general de la RSEQ

Sociedad Española de Química Terapéutica (SEQT). Este año han sido galardonados Ana García Herráiz y José Enrique Gómez Pulido, ambos del Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), y Esther Sánchez Tirado, del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid. En este mismo acto, Clara Herrera Arozamena, del Instituto de Química Médica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC, Madrid), ha recibido el Premio Lilly para Investigadores Noveles.

La Dra. Silvia Osuna, investigadora en el Instituto de Química Computacional y Catálisis (IQCC) de la Universidad de Girona y Premio Lilly Joven de Investigación en este año 2019, ha impartido la conferencia "Computational enzyme evolution". Este premio distingue anualmente la excelencia en la calidad científica y la trayectoria profesional de jóvenes promesas españolas menores de 40 años.

La jornada se clausuró con la ponencia de la Profesora Carmen Nájera Domingo, catedrática de Química Orgánica de la Universidad de Alicante "1,3-Dipolar cycloadditions of azomethine ylides: Synthetic applications".

ELENA SÁEZ

## Chemophobia in Europe and reasons for biased risk perceptions

Michael Siegrist and Angela Bearth (*Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1071-1072)

Recientemente, en un artículo aparecido en *Nature Chemistry* (*Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1071-1072) los autores Michael Siegrist y Angele Bearth (Consumer Behaviour, Institute for Environmental Decisions, ETH Zurich, Zurich, Switzerland) comentaban una encuesta sobre la percepción del riesgo de los consumidores respecto a las sustancias químicas, y el conocimiento que tenían de las mismas. Participaban en la misma 8 países europeos (Austria, Francia, Alemania, Italia, Polonia, Suecia, Suiza y el Reino Unido, con un total de 5.631 participantes, aproximadamente 700 por país). A preguntas como “¿Es la estructura de la sal común, NaCl, preparada sintéticamente idéntica a la que se encuentra en el mar?” un 32% de los encuestados afirmaban que no, un 50% no lo sabía y sólo un 18% daba la respuesta correcta. Todavía más preocupante era la respuesta a preguntas como “Hago todo lo posible para evitar la exposición a productos químicos en mi vida diaria”. Un 40% respondía tajantemente que sí, mientras que un 42% afirmaba que siempre que era posible. El resto de las preguntas se encuentra, junto a sus respuestas, en el artículo original. No tienen desperdicio.

De acuerdo con los autores el ciudadano medio usa tres métodos simples para evaluar las sustancias químicas:

- Lo “natural es mejor”
- El boca a boca.
- La verdad aprendida sin base científica.

La falta de conocimiento y el usar estos métodos simples de evaluación, causa desazón o, incluso miedo, en el público frente a sustancias químicas presentes en el ambiente, es decir la quimiofobia.

Esta sensación lleva al público en los países occidentales a considerar que lo natural es mejor, con una preferencia por “comidas naturales”, y una percepción negativa de las sustancias químicas sintéticas sobre aquellas de origen natural. Esta manera de pensar produce la impresión sesgada sobre productos etiquetados como “eco”. Así, el ciudadano medio evalúa un limpiador en seco “eco” como mucho más seguro que uno normal, sin importar que ambos productos tengan ingredientes muy similares y las mismas etiquetas de riesgos.

El artículo se desarrolla en estos términos para concluir que la expansión social de la quimiofobia puede resultar en decisiones políticas inapropiadas, además de inhibir la innovación.

Al igual que tantas veces se ha dicho desde la RSEQ y desde las páginas de Anales de Química, el artículo concluye que tanto los químicos como los toxicólogos deben intentar enseñar a tanta gente como sea posible que la distinción entre lo natural y lo sintético carece de sentido. Este conocimiento deberá, esperamos, reducir la quimiofobia y llevar a mejores (y mejor informadas) decisiones.

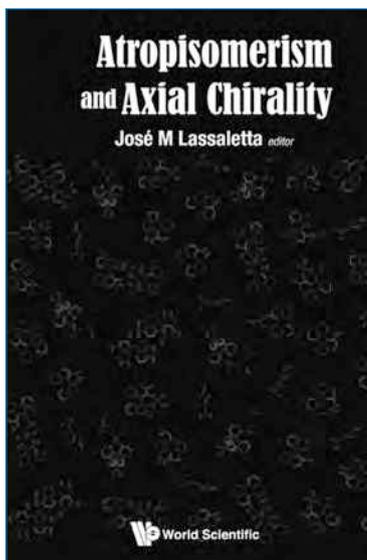
Sirva este excelente artículo como una llamada de atención sobre la obligación que tenemos, como químicos, de educar a la sociedad y así evitar que la quimiofobia pase de ser un problema social emergente a una crisis de nivel internacional.

MIGUEL A. SIERRA (UCM)  
ANTONIO M. ECHAVARRÉN (ICIQ)

PUBLICA EN  
**PCCP**  
(PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS)



## Atropisomerism and Axial Chirality



Prof. José María Lassaletta (Ed.)  
 Instituto de Investigaciones Químicas  
 CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla (España)  
 World Scientific Publishing Europe Ltd  
 London (Reino Unido)  
 doi.10.1142/q0192 | June 2019  
 676 páginas  
 Cursiva: GBP175  
 Electrónico: GBP140

El libro *Atropisomerism and Axial Chirality*, editado por José María Lassaletta reúne en un solo volumen el panorama más actual de una parte fascinante de la química: los compuestos que contienen en su estructura elementos de quiralidad axial. Esta amplia definición incluye biarilos, heterobiarilos, alenos, espiranos y otros derivados no biarílicos que presentan atropisomería. El libro se centra en las metodologías actuales para su preparación, sus aplicaciones en catálisis, incluyendo su papel como ligandos de catalizadores basados en metales de transición y organocatalisis para terminar con su papel presencia como componentes

esenciales de en muchos productos naturales y compuestos con actividad biológica.

La monografía consta de 9 capítulos escritos por expertos mundiales. Cada capítulo contiene una introducción a su temática específica, seguido de una revisión exhaustiva y excepcionalmente bien referenciada del área de investigación. Es importante resaltar que la lista de referencias al final de cada capítulo contiene el título de cada una de ellas. Este detalle, aunque pueda parecer irrelevante, sirve de ayuda a la hora de decidir la consulta o no del artículo original.

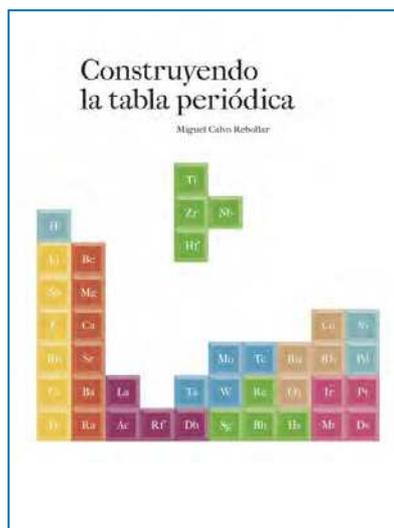
Todos los capítulos son interesantes, aunque hay que resaltar el capítulo 1 (síntesis asimétrica de arilos y heteroarilos con quiralidad axial), escrito por el editor y algunos de sus colaboradores, el capítulo 7 (atropoisómeros no biarílicos, anilidas, amidas y lactamas) escrito por Mukund P. Sibi y otros, y, por supuesto el último capítulo dedicado a productos naturales y compuestos bio-activos con quiralidad axial, escrito por Paul A. Keller y sus colaboradores. Menciono estos temas probablemente influenciado por mis preferencias personales, pero la química reunida, tanto en estos capítulos como en el resto del libro, será una referencia en quiralidad axial en todos sus aspectos.

Tengo que decir que, cuando acepté alegremente hacer una reseña de este libro, lo hice eso alegremente, sin saber el esfuerzo que me iba a costar. La obra es tan extensa como rigurosa y sus casi 700 páginas contienen prácticamente todo el conocimiento actual de esta área. Después de leer (no puedo decir leer exhaustivamente, eso me hubiera llevado varias semanas a tiempo completo) este libro, he aprendido y he disfrutado. Además, ahora tengo en mi mesa una obra de referencia esencial. Aunque resulte llamativo no he encontrado ningún otro libro que reúna en un solo volumen todos los conceptos y avances en este campo de investigación fascinante.

Finalmente, esta monografía está dirigida a investigadores trabajando en síntesis y catálisis (en todos sus aspectos), y a posgraduados con curiosidad por entrar en el increíble mundo de la estereoquímica más allá del centro estereogénico.

MIGUEL Á. SIERRA  
 Universidad Complutense

## Construyendo la Tabla Periódica



Prof. Dr. Miguel Calvo Rebollar  
Facultad de Veterinaria.  
Universidad De Zaragoza  
Prames S. A.  
ISBN: 978-84-8321-908-9  
Septiembre de 2019  
407 páginas  
Bolsillo: 22,95 €

Uno de mis primeros recuerdos de química es un libro sobre Robert Oppenheimer y el desarrollo de la bomba atómica, que inopinadamente estaba en una de las estanterías de casa. A través de este relato, que me pareció una gran aventura, descubrí el uranio y vislumbré lo que era una reacción en cadena, la radioactividad y alguna de sus aplicaciones, o la producción masiva de energía. Este precario conocimiento me “enganchó” para siempre a la química. Un poco más tarde, en tercer curso del bachillerato que nunca debería haber desaparecido, la profesora de química nos presentó la “Tabla Periódica de los Elementos”, ¡eso sí que fue un descubrimiento! La memorizamos entera, de arriba abajo literalmente, por grupos, solo nos dejamos los elementos de transición interna. Aprendimos, también de manera muy elemental, lo que era un átomo y cómo se podía predecir su configuración electrónica en función del número atómico. El trabajo ya estaba hecho, las bases de la Química establecidas. A mis ojos, el orden de los elementos era tan perfecto y tan lógico que entonces pensaba que

la Tabla Periódica era el principio de todo conocimiento y no la culminación de la historia de la Química hasta el momento de su postulación.

*Construyendo la Tabla Periódica* es un fantástico recorrido por la historia de la Química, más allá de la Tabla Periódica. Esta monografía del profesor Calvo Rebollar narra el uso de los elementos y sus minerales “naturales” desde nuestros ancestros hasta los nuevos y efímeros elementos sintéticos. La descripción cronológica de los elementos según su descubrimiento permite al autor mostrar a la vez el avance del conocimiento de la química y cómo este conocimiento ha facilitado la identificación y aislamiento de nuevos elementos, incluso la predicción de la existencia de alguno de ellos.

El libro se divide en siete capítulos. En el Capítulo “Los primeros elementos. Una larga historia” se describen los primeros elementos usados por la humanidad, los dos no metales carbono y azufre, y los metales oro, cobre, plata, mercurio, plomo, hierro y estaño. Mientras que el oro, el cobre y la plata se encuentran en forma nativa, el uso de plomo, mercurio, hierro y estaño requirió el desarrollo de la metalurgia para su aislamiento. La tenacidad de los alquimistas en la búsqueda de la “piedra Filosofal” o el “Elixir de la Vida Eterna” condujo al aislamiento de los elementos arsénico, bismuto, antimonio y fósforo. El establecimiento de la Química como disciplina, desde la primera definición moderna de elemento químico debida a Boyle en 1661, fue largo. Fue necesario cuestionar la teoría del flogisto, lo que no sucedió hasta la década de 1770 gracias a los trabajos de Pierre Payén y Antoine Lavoisier. A partir de este momento comienza la búsqueda sistemática de nuevos elementos químicos lo que permitió finalmente su organización en función de sus propiedades.

La lectura de *Construyendo la Tabla Periódica*, es tan apasionante, como la historia que relata. El libro está magníficamente ilustrado con grabados y fotografías de los científicos protagonistas de la historia, minerales, monedas y bellísimos objetos históricos. El libro, en sí mismo, es un bonito objeto de gran calidad, encuadernado en un formato de fácil manejo.

En mi opinión este libro es recomendable para los enamorados de la Química, porque sin duda encontrarán placer volviendo a los orígenes del conocimiento, y para los que todavía no lo están porque descubrirán una de las historias más apasionantes de la humanidad.

MARÍA DEL CARMEN DE LA TORRE EGIDO  
Instituto de Química Orgánica General  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

# Reciclaje

Javier de Mendoza

Desde siempre, la combustión ha sido uno de los métodos más empleados para deshacernos de los residuos orgánicos que generamos. Mediante la incineración la materia orgánica puede transformarse limpiamente en dióxido de carbono y vapor de agua, liberando calor y dejando tan sólo unas cenizas de elementos no combustibles. Podríamos preguntarnos si el *fuego purificador* es una solución inteligente. Como químico pienso que no, que es una solución estúpida, más allá de la obviedad de que enviar a la atmósfera dióxido de carbono y calor no contribuye precisamente al sostenimiento del planeta. Intentaré razonarlo.

Los compuestos carbonados existen en diversos niveles de oxidación, desde el más bajo de los hidrocarburos, hasta el más alto del dióxido de carbono (anhídrido carbónico). En nuestro organismo, los compuestos químicos se transforman unos en otros mediante complejas secuencias de reacciones, y la energía que necesitamos para sobrevivir se logra mediante procesos de oxidación que liberan energía. Como no es posible quemar dióxido de carbono, o sea, oxidarlo más, en la respiración eliminamos este gas a medida que se produce. Desde el nivel del dióxido de carbono resulta energéticamente muy costoso bajar su estado de oxidación, eso lo hacen las plantas a través de la fotosíntesis, un complicado ciclo que requiere luz (el sol), tiempo y, sobre todo, muchas plantas, que también nos gusta quemar. Reducir el dióxido de carbono en un laboratorio sería poco rentable, por lo que parece mejor reciclar que quemar, por fin nos vamos dando cuenta, y así reciclar se ha convertido en la palabra de moda. Por supuesto, la naturaleza, que ha tenido millones de años para *pensar* (lo llamamos evolución), lo sabe y reutiliza constantemente moléculas, las originales o fragmentos de las mismas, para volver a construir otras biomoléculas funcionales. Parece lógico. No me imagino a un niño que, cuando se harta de su construcción de *Lego*, la incinere, sino que la desmonta para hacer luego otra cosa con los bloques recuperados.



J. de Mendoza

Catedrático jubilado de Química Orgánica  
(Universidad Autónoma de Madrid).  
Profesor Emérito, Instituto Catalán de Investigación Química  
(ICIQ, Tarragona).  
C-e: [jmendoza@iciq.es](mailto:jmendoza@iciq.es)

Con las moléculas de la vida pasa lo mismo. Tomemos como ejemplo las proteínas. Cuando una ya no sirve y debe ser destruida, primero es marcada con otras proteínas, llamadas ubiquitinas, y cuando ya lleva varios marcajes sobre su espalda, pasa a la zona de deshecho, que no es más que la cavidad de un complejo proteico de gran tamaño (se puede incluso ver al microscopio), con forma de barril, denominado proteosoma, en cuyo interior se introducen las proteínas *señaladas* para ser destruidas. Bueno, destruidas no, más bien hidrolizadas hasta sus unidades constituyentes, los distintos aminoácidos, que luego son reutilizados para fabricar nuevas proteínas. Es interesante señalar que la hidrólisis no siempre es completa, pues entre los fragmentos resultantes quedan cadenas de dos o más aminoácidos (pequeños péptidos), que luego se pueden utilizar como materiales de construcción algo más elaborados. Eficacia máxima. También los niños lo hacen. Cuando desmontan su casita de *Lego*, a menudo dejan varios bloques de tejados o paredes sin desarmar por completo, para utilizarlos tal cual están o levemente modificados en su próxima construcción.

Dada la dificultad en reducir dióxido de carbono a formas más reactivas para su utilización posterior, el recurso a la combustión es como si para alcanzar un objeto cercano primero lo lanzáramos muy lejos con un cañón y luego fuéramos a buscarlo para traerlo de vuelta a casa arrastrándolo. Por tanto deberíamos esforzarnos en fabricar materiales degradables pero sólo hasta fragmentos reutilizables, sin llegar a quemarlos y enviarlos así al cañonazo energético del ejemplo que he utilizado. Desgraciadamente, la fiebre consumista y el modelo económico imperante exigen justamente lo contrario. Nada se repara, es más barato adquirirlo nuevo, te dicen, y además es mejor, porque te anuncian que tiene nuevas funciones y adelantos, la mayoría perfectamente prescindibles. Y así vamos acumulando residuos de objetos complejos, como coches, ordenadores o electrodomésticos, en los que todo funciona, salvo algunas cosas, como dijo aquél, a menudo insignificantes, como pueden ser una fuente de alimentación o un simple interruptor. Todos hemos visto imágenes impactantes de cementerios de basura electrónica, siempre en países pobres, inundados de niños que rescatan materiales, con frecuencia tóxicos, para reutilizarlos. ¿Por qué no intentamos entonces reciclar más y acumular menos basura? Nos dirán inmediatamente que ninguna empresa puede sobrevivir sin renovar constantemente su oferta. Yo mismo tengo un coche que me resisto a renovar porque funciona perfectamente,

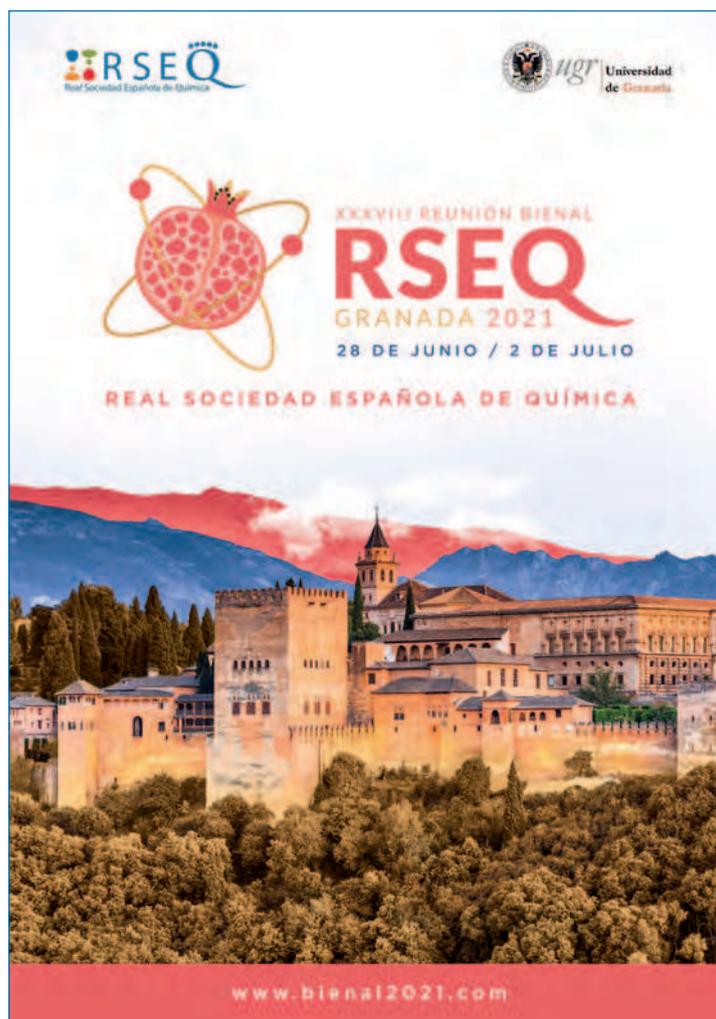
aunque tiene años y sobre todo kilómetros, pero ya detecto que me miran mal por no estar a la última. Y es que mi coche es japonés, cometí ese “error”, dura más y confieso que a veces deseo o intento sin lograrlo que se estropee para así tener que cambiarlo por otro nuevo y hacer por fin las paces con mi entorno social.

Los conceptos de renovación y reciclaje podrían aplicarse no sólo a materiales, sino también a nuestros propios cuerpos cuando fallecemos, y pido disculpas a mis lectores por esta deriva final en plan Tarantino. La incineración de cadáveres es sin duda más limpia, agradable y sencilla que un enterramiento tradicional, aunque he leído que antes de incinerar a veces nos roban los ataúdes, si es que estamos rodeados de espabilados..., pero la incineración no es lo que la naturaleza haría jamás. En los documentales de la 2, que tanto contribuyen a nuestra placentera siesta (¡qué maravillas se descubren con la jubilación!), se aprecia que los cuerpos de los animales muertos en la sabana africana son rápidamente eliminados casi por completo por carnívoros y carroñeros, que reciben así nutrientes también biodegradables. Los cuerpos de los seres queridos

que enterramos sufren un proceso similar, aunque a través de bacterias, insectos y seres invertebrados de cuerpo blando sin pies ni apéndices, vulgarmente llamados gusanos. Esencialmente lo mismo.

A veces me complace pensar que algunos aminoácidos que forman o formaron por un tiempo parte de mi organismo pertenecieron en su día a Einstein, Beethoven, Cervantes o Rembrandt, pues ninguno de los ellos me consta que fuera incinerado. Claro que, dada la correlación de fuerzas, inmediatamente caigo en la cuenta de que más probablemente otros pertenecieron a asesinos en serie como Jack el Destripador, dictadores sanguinarios o simples políticos corruptos. También pienso que otras personas podrían heredar algunas de mis moléculas recicladas, lo que no sé si sería bueno, dado el nivel que van alcanzando mis columnas en esta revista, por lo cual he concluido que estará bien que me incineren. Así se lo he pedido a mis familiares cuando fallezca. Por fortuna, algunas de mis más preciadas moléculas, mis genes (debería decir las réplicas de la parte de ellos que me corresponde), ya fueron transmitidos en vida donde tocaba.

JAVIER DE MENDOZA



## Normas de publicación de la revista *Anales de Química* de la RSEQ

### INSTRUCCIONES A LOS AUTORES

La revista *Anales* se edita trimestralmente. Los artículos se publican en español y deben tener (utilizando la plantilla de *Anales de Química*, ver abajo) una extensión máxima de 8 páginas, 5 si son de las áreas Enseñanza y Didáctica de la Química, Aula y Laboratorio o Historia de la Química.

Los manuscritos se enviarán en un solo archivo pdf conteniendo el texto, las figuras, tablas, esquemas y gráficos integrados en el texto. Para la preparación de los manuscritos se recomienda el empleo de la plantilla Word disponible en la web ([Plantilla Manuscritos Anales](#) - 95.95 kB). En la web de *Anales de Química* también existe a disposición de los autores un artículo que puede emplearse como modelo para la preparación de manuscritos ([Artículo Modelo](#) 755.71 kB).

Los manuscritos deben ir acompañados de una carta al Editor (en formato pdf) en la que se incluya la información de contacto del autor principal y el tipo de contribución a *Anales de Química* (Investigación Química, Aula y Laboratorio, Historia de la Química). Adicionalmente, deben sugerirse cuatro revisores competentes en la materia, indicando su nombre y su correo electrónico. En esa misma carta deberá explicitarse que el artículo remitido es original, que no se ha publicado previamente y que no se está considerando para su publicación en otra revista.

Es responsabilidad del autor principal informar al resto de autores acerca del estado de recepción, revisión o publicación del manuscrito.

Una vez aceptado el manuscrito, para la confección final del artículo, las figuras, tablas, esquemas, gráficos y fotografía/s del/los autores deberán remitirse en formato original, cada una como un archivo independiente y todo ello en un archivo tipo zip.

Se recomienda a los autores que envíen propuestas atractivas para la portada de la revista (con una calidad mínima de 600 dpi) y formato original o EPS.

### PREPARACIÓN DE LOS MANUSCRITOS

Se recomienda la preparación de manuscritos empleando la plantilla de *Anales de Química*. Los manuscritos deben respetar las siguientes secciones: título, filiación de los autores, fotografía de los autores, resumen (español e inglés), palabras clave (español e inglés), introducción, exposición del trabajo, conclusiones, agradecimientos y bibliografía.

**Primera Página.** En esta página debe aparecer el título del manuscrito, los nombres de los autores, sus fotografías, filiación, dirección postal completa, y dirección de correo electrónico del autor principal o de contacto, que se puede identificar mediante un asterisco. También se incluirán en esta primera página cinco palabras clave y un resumen de un máximo de 100 palabras, en español y en inglés.

**Texto.** Deberá incluir referencias relevantes al tema que se presenta y su exposición se hará de modo que resulte atractivo y divulgativo. En la mayoría de los artículos se sugiere a los autores comenzar con una visión global del tema tratado para finalizar considerando los aspectos más particulares de la investigación presentada.

**Tablas.** Deben numerarse consecutivamente y situarse a continuación del texto donde se mencionan. En la parte superior de cada tabla, debe aparecer un título que describa su contenido, sin necesidad de recurrir al texto. Si se necesita especificar algún detalle se puede indicar como nota al pie de Tabla.

**Figuras.** Las fotografías y figuras serán originales y sin derechos de reproducción. Las fórmulas se enviarán en formato Chemdraw siguiendo los ajustes ACS. Todas las figuras o esquemas deben situarse detrás del párrafo de texto en el que se mencionan, y deben numerarse en orden consecutivo. Cada figura debe presentar al pie una leyenda que indique el número de figura correspondiente y una pequeña descripción, preferiblemente menor de cuatro líneas. Las figuras se deben preparar para un formato de una columna (8,5 cm de anchura) o de dos columnas (17,5 cm de anchura máxima).

**Bibliografía.** Como norma general, se evitarán, dentro de lo posible, referencias a la Wikipedia, o enlaces web que no sean fuentes de solvencia contrastada. En el texto, los números deben aparecer como superíndices (por ejemplo, Wittig<sup>1</sup>) y, si procede, después de las marcas de puntuación (por ejemplo, Correa.<sup>2</sup>). Los nombres de las revistas deben abreviarse de acuerdo al Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI) [en caso de duda, consúltese: [www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html](http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html)] y deben seguir el estilo general de las revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química, como se muestra en los siguientes ejemplos:

*Artículos de revistas:*

- <sup>1</sup> a) B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* (1998, 4, 2405-2412);  
b) S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 4460-4464.  
<sup>2</sup> J. García-Martínez, *An. Quím.* 2006, 102(1), 11-18.

*Libros:*

<sup>3</sup> D Tullius en *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, 1996, pp. 317-343 .

**Cartas al Editor.** Las cartas al editor deben tener una extensión máxima de medio A4 escritas a 1.5 espacios y paso 12. Estas cartas se publicarán sin editarse y no serán sometidas a revisión, excepto si se refieren a personas o instituciones de forma ofensiva.

**Artículos de Opinión.** Los artículos de opinión tendrán una extensión máxima de cuatro A4 escritas a 1.5 espacios y paso 12. Serán revisados por el Editor General y dos Editores Asociados y se aprobarán para su publicación por el comité editorial. Adicionalmente, el equipo editorial podrá solicitar artículos de opinión si lo estima oportuno. En este caso será el editor asociado el responsable de aceptar o rechazar el artículo.

Se rechazarán todos los artículos que incumplan estas normas

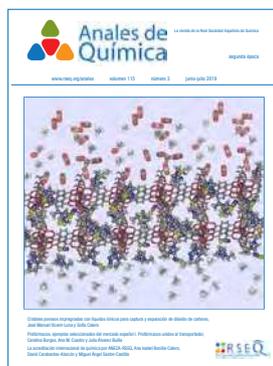
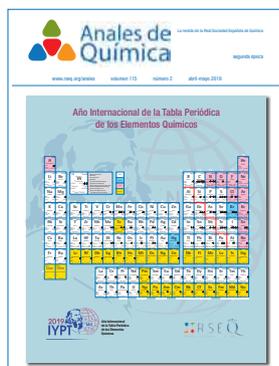


ENVÍA TUS ARTÍCULOS A  
[www.analesdequimica.es](http://www.analesdequimica.es)

**Anales de Química**  
Revista de la Real Sociedad Española de Química  
ISSN: 1575-3417

ÚLTIMO NÚMERO

TABLA PERIÓDICA



## ENSAYO

### • Elguero, José

El misterio de la orden de 10 de mayo de 1941 • 2019, 115 (1) 5-8.

Rolf Huisgen y el premio Nobel de Química • 2019, 115 (3) 198-199.

### • Goya, Pilar

La tabla periódica de EuChemS. La tabla que resalta la escasez y disponibilidad de los elementos químicos naturales • 2019, 115 (2) 60-61.

### • Román, Pascual

Dimitri Ivánovich Mendeléiev, el profeta que ordenó los elementos químicos • 2019, 115 (2) 56-59.

## ELEMENTOS QUÍMICOS DE LA TABLA PERIÓDICA

### • Alonso Garrido, Beatriz

Z = 14, silicio, Si. Segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, 76.

### • Amo-Ochoa, Pilar

Z = 85, astato, At. El elemento más raro de la naturaleza, 147.

### • Antiñolo García, Antonio F.

Z = 41, niobio, Nb. Más de cien años para encontrar su nombre, 103.

### • Arsuaga Ferreras, Jesús María

Z = 83, bismuto, Bi. No hay otro metal que supere su diamagnetismo, 145.

### • Artetxe Arretxe, Beñat

Z = 54, xenón, Xe. El extraño gas noble enfrenta a la aristocracia, 116.

### • Barandika Angoitia, Gotzone

Z = 104, rutherfordio, Rf. El elemento sintético con doble nacionalidad nombrado en honor al padre de la física nuclear, 166.

### • Beitia Gómez de Segura, Javier I.

Z = 106, seaborgio, Sg. Primer elemento nombrado en honor de una persona viva, 168.

### • Belsué Cuartero, José Ramón

Z = 31, galio, Ga. Un metal un tanto chovinista, 93.

### • Beobide Pacheco, Garikoitz

Z = 52, telurio, Te. Un calcógeno en extinción, 114.

### • Berenguer Marín, Jesús R.

Z = 39, itrio, Y. El “portal” de las tierras raras en tu móvil, 101.

### • Bermejo Patiño, Manuel Rafael

Z = 63, europio, Eu. El metal que inmortaliza al viejo continente, 125.

### • Blanco Delgado, Carmen

Z = 109, meitnerio, Mt. Único elemento químico con nombre de mujer científica, 171.

### • Caballero Iglesias, Blanca M.<sup>a</sup>

Z = 29, cobre, Cu. Puede reciclarse una y otra vez sin perder sus propiedades, 91.

### • Campos García, Pedro José

Z = 40, circonio, Zr. El metal plateado que se llama “dorado”, 102.

- **Carriedo Ule, Gabino A.**  
Z = 99, einstenio, Es. Descubierta en el hongo de la primera bomba termonuclear, 161.
- **Carrillo Herмосilla, Fernando**  
Z = 23, vanadio, V. El elemento descubierto dos veces, 85.
- **Cascón Sanz, María Jesús**  
Z = 10, neón, Ne. El gas noble más inerte, 72.
- **Castillo García, Óscar**  
Z = 50, estaño, Sn. El elemento que inició la aleación de metales, 112.
- **Cepeda Ruiz, Javier**  
Z = 65, terbio, Tb. El elemento luminiscente, 127.
- **Chiara, José Luis**  
Z = 62, samario, Sm. El primer elemento químico con nombre de persona, 124.
- **Colacio Rodríguez, Enrique**  
Z = 68, erbio, Er. ¿El elemento de las comunicaciones cuánticas del futuro?, 130.
- **Company Casadevall, Anna**  
Z = 26, hierro, Fe. El metal de transición más abundante en la corteza terrestre, 88.
- **Corripio Centeno, Dolores**  
Z = 34, selenio, Se. No hay que ir a la Luna para encontrarlo, 96.
- **Costa Riquelme, Rubén D.**  
Z = 96, curio, Cm. En honor a Marie y Pierre Curie, pioneros en el campo de la radiactividad, 158.
- **Costas Salgueiro, Miquel**  
Z = 25, manganeso, Mn. El metal del centro generador de O<sub>2</sub> en la fotosíntesis, 87.
- **De Jesús Alcañiz, Ernesto**  
Z = 45, rodio, Rh. Un metal que hace menos contaminantes a nuestros vehículos, 107.
- **De la Fuente Fernández, Almudena**  
Z = 8, oxígeno, O. Elixir de vida y muerte, 70.
- **De la Torre, María del Carmen**  
Z = 58, cerio, Ce. El elemento químico en el que la tabla periódica se hace tridimensional, 120.
- **Echavarren, Antonio M.**  
Z = 79, oro, Au. El elemento metálico más conocido, 141.
- **Elduque Palomo, Ana Isabel**  
Z = 84, polonio, Po. El primer elemento químico descubierto gracias a su radiactividad, 146.
- **Esteban, Alberto**  
Z = 86, radón, Rn. El elemento que se acumula en nuestras casas, 148.
- **Esteruelas, Miguel A.**  
Z = 76, osmio, Os. El más noble de los metales, 138.
- **Fernández, Israel**  
Z = 24, cromo, Cr. El elemento del color, 86.
- **Fernández Garbayo, Eduardo J.**  
Z = 60, neodimio, Nd. El nuevo gemelo más “atractivo”, 122.
- **Fidalgo Mayo, María Luz**  
Z = 108, hasio, Hs. El elemento que perdió la “s”, 170.
- **Flores, Juan Carlos**  
Z = 72, hafnio, Hf. El elemento químico gemelo y esquivo acompañante del circonio, 134.
- **Fraile, Luis Mario**  
Z = 117, teneso, Ts. En ruta hacia la isla de estabilidad de los elementos superpesados, 179.
- **Galán Mascarós, José Ramón**  
Z = 55, cesio, Cs. El elemento que define el tiempo (y el espacio) en la era atómica, 117.
- **García-Álvarez, Pablo**  
Z = 32, germanio, Ge. El primer transistor se hizo con germanio, 94.
- **García González, Luis Ignacio**  
Z = 82, plomo, Pb. Un dulce veneno que te puede volver loco, 144.
- **García Martínez, Javier**  
Z = 101, mendelevio, Md. El último elemento químico, 163.
- **García-Orellana, Jordi**  
Z = 88, radio, Ra. El elemento radiactivo por excelencia, 150.
- **Gil de Muro Zabala, Izaskun**  
Z = 100, fermio, Fm. Último elemento que puede sintetizarse mediante bombardeo de neutrones a partir de elementos más ligeros, 162.
- **Goikolea, Eider**  
Z = 93, neptunio, Np. El elemento transuránico responsable de dos premios Nobel, 155.
- **Gómez Caballero, Esther**  
Z = 15, fósforo, P. El fósforo: ángel o demonio, 77.
- **Gómez Sal, Pilar**  
Z = 64, gadolinio, Gd. Primer elemento con nombre en honor de un investigador, 126.
- **González García, Valentín**  
Z = 94, plutonio, Pu. El elemento primordial más pesado que existe en la naturaleza, 156.

- **González Jiménez, Mario**  
Z = 116, livermorio, Lv. Un “superpesado” que nació de la colaboración internacional, 178.
- **González Matilla, Juan F.**  
Z = 57, lantano, La. Primer elemento de las tierras raras, 119.
- **González Mosquera, Marta Elena**  
Z = 3, litio, Li. El elemento sólido más ligero, capaz de flotar en el agua, 65.
- **González Noya, Ana María**  
Z = 35, bromo, Br. El líquido irritante que huele fatal, 97.
- **González Pérez, Josefa María**  
Z = 69, tulio, Tm. El menos abundante de los lantánidos encontrados de forma natural, 131.
- **Goñi Zunzarren, Aintzane**  
Z = 105, dubnio, Db. Más de 27 años de existencia sin nombre reconocido, 167.
- **Gutiérrez Zorrilla, Juan M.**  
Z = 67, holmio, Ho. Un átomo, un bit, 129.
- **Hernández Hernández, José María**  
Z = 7, nitrógeno, N. Un elemento esencial para la química de la vida, 69.
- **Hernández Rubio, Omayra**  
Z = 18, argón, Ar. El isótopo radioactivo 40K se desintegra en 40Ar, 80.
- **Herradón García, Bernardo**  
Z = 43, tecnecio, Tc. El elemento más peculiar de la tabla periódica, 105.
- **Insausti Peña, Maite**  
Z = 103, lawrencio, Lr. En busca de su ubicación en la tabla periódica, 165.
- **Lezama Diago, Luis M.**  
Z = 102, nobelio, No. El único elemento del bloque f para el que el estado de oxidación +2 es el más estable, 164.
- **Llorens Molina, Juan Antonio**  
Z = 17, cloro, Cl. Elemento fundamental en la vida cotidiana y en la industria, 79.
- **Luque Arrebola, Antonio**  
Z = 42, molibdeno, Mo. Un elemento bioesencial y de uso industrial, 104.
- **Manchado Cascón, Alejandro**  
Z = 110, darmstario, Ds. El desconocido metal pesado de tan solo unos pocos años de edad, 172.
- **Maneiro, Marcelino**  
Z = 36, kriptón, Kr. El gas noble “oculto” en el aire, 98.
- **Manzano, Rubén**  
Z = 98, californio, Cf. El elemento más pesado con aplicaciones, 160.
- **Marchal Ingrain, Antonio**  
Z = 38, estroncio, Sr. El único elemento cuyo nombre honra a una localidad de las islas británicas, 100.
- **Martín Garrido, Narciso**  
Z = 113, nihonio, Nh. Primer elemento descubierta e identificado correctamente en Asia, 175.
- **Martín León, Nazario**  
Z = 6, carbono, C. El elemento químico más próximo al ser humano, 68.
- **Martín Roncero, Alejandro**  
Z = 112, copernicio, Cn. El posible metal fluido superpesado, 174.
- **Martín Sánchez, Manuela**  
Z = 11, sodio, Na. Un elemento imprescindible para la vida, 73.
- **Martínez Álvarez, Roberto**  
Z = 16, azufre, S. Yahvé hizo llover azufre y fuego sobre Sodoma y Gomorra (Génesis 19, 24), 78.
- **Martínez Pons, José Antonio**  
Z = 13, aluminio, Al. El metal más abundante en la corteza terrestre, 75.
- **Martínez Urreaga, Joaquín**  
Z = 120, unbinilium, Ubn. ¿El último elemento en poder ser creado e identificado?, 182.
- **Menargues Irlés, Sergio**  
Z = 27, cobalto, Co. El elemento químico de los “duendes”, 89.
- **Mínguez, Emilio**  
Z = 92, uranio, U. El elemento químico básico de la era nuclear, 154.
- **Mínguez Espallargas, Guillermo**  
Z = 37, rubidio, Rb. Un nuevo estado de la materia: el condensado de Bose-Einstein, 99.
- **Monroy, Francisco**  
Z = 89, actinio, Ac. Un elemento muy activo y raro; naturalmente escaso pero sintéticamente accesible, 151.
- **Morán Miguélez, Emilio**  
Z = 61, prometio, Pm. La más rara de las “tierras raras”, 123.
- **Moreno Martínez, Luis**  
Z = 80, mercurio, Hg. El líquido metal ancestral, 142.  
Z = 87, francio, Fr. El menos electronegativo de los elementos, 149.

- **Muñiz, Kilian**  
Z = 53, yodo, I. El elemento químico del vapor violeta, 115.
- **Navarro Sánchez, Juan José**  
Z = 19, potasio, K. El primer metal aislado por electrolisis, 81.
- **Niclós Gutiérrez, Juan**  
Z = 70, iterbio, Yb. El iterbio natural es mezcla de siete isótopos estables, 132.
- **Palacios Plaza, Benigno Agustín**  
Z = 33, arsénico, As. ¿Qué haremos con el cadáver en el rincón?, 95.
- **Palomares Durán, Verónica**  
Z = 28, níquel, Ni. El cobre del diablo, 90.
- **Pascual González, Raimundo**  
Z = 12, magnesio, Mg. Elemento esencial para la vida, 74.
- **Pashar, Sanjiv**  
Z = 114, flerovio, Fl. El puerto de la isla de la estabilidad, 176.
- **Peña, Miguel Antonio**  
Z = 1, hidrógeno, H. Un vector para la gestión sostenible de la energía, 63.
- **Peña Zorrilla, Alazne**  
Z = 107, bohrio, Bh. Nombrado en honor al científico danés Niels Bohr, 169.
- **Pellón González, Inés**  
Z = 71, lutecio, Lu. Un elemento muy escondido, 133.
- **Pérez Antón, Ana**  
Z = 90, torio, Th. El dios Thor entre bisontes, 152.
- **Pérez Cortés, Yolanda**  
Z = 48, cadmio, Cd. El elemento presente en las baterías, 110.
- **Pérez Pariente, Joaquín**  
Z = 44, rutenio, Ru. Un elemento para “connoisseurs” según Geoffrey Wilkinson (1921-1996), 106.
- **Pérez Yáñez, Sonia**  
Z = 66, disprosio, Dy. Un elemento difícil de obtener, 128.
- **Pinto Cañón, Gabriel**  
Z = 78, platino, Pt. Único elemento con etimología española, gracias a Antonio de Ulloa, un “caballero del punto fijo”, 140.  
Z = 119, ununennium, Uue. El primer transoganesónido, aún por descubrir, 181.
- **Poblet Rius, Josep María**  
Z = 56, bario, Ba. Elemento muy reactivo que se encuentra en la naturaleza en forma de minerales muy densos, 118.
- **Quílez Pardo, Juan**  
Z = 81, talio, Tl. Uno de los elementos más tóxicos, 143.
- **Reyes, Efraím**  
Z = 97, berkelio, Bk. El primero de una larga serie, 159.
- **Rodríguez Iglesias, Amor**  
Z = 30, zinc, Zn. Un elemento necesario para tener buena salud, 92.
- **Rodríguez de Lera, Ángel**  
Z = 20, calcio, Ca. El metal más abundante en el cuerpo humano, 82.
- **Rojo Franco, Luis**  
Z = 115, moscovio, Mc. en este preciso instante, lo más posible es que no haya ningún átomo de moscovio en la Tierra, 177.
- **Román Polo, Pascual**  
Z = 74, wolframio, W. El único elemento químico aislado en la Península Ibérica, 136.
- **Ruiz de Larramendi Villanueva, Idoia**  
Z = 95, americio, Am. El pandemonium de América, 157.
- **Ruiz García, María José**  
Z = 73, tántalo, Ta. Esencial en electrónica, refractario y biocompatible, 135.
- **Sáez Puche, Regino**  
Z = 59, praseodimio, Pr. El gemelo verde, 121.
- **Sánchez Gómez, Pedro J.**  
Z = 21, escandio, Sc. El ekaboro de Mendeléiev, 83.
- **Sánchez Arroyo, Antonio José**  
Z = 47, plata, Ag. La reina de la tabla periódica que se mira en su espejo, 109.
- **Sarandeses, Luis A.**  
Z = 49, indio, In. El metal de la pantalla del móvil, 111.
- **Sierra, Miguel Á.**  
Z = 2, helio, He. Tan fugaz como indispensable, 64.
- **Solé Arjó, Daniel**  
Z = 46, paladio, Pd. Un metal precioso con gran interés industrial y versatilidad catalítica, 108.

- **Sotres Díaz, Francisco**  
Z = 75, renio, Re. Elemento muy escaso pero muy apreciado, 137.
- **Tabernero Magro, M.<sup>a</sup> Vanessa**  
Z = 77, iridio, Ir. El metal más resistente a la corrosión, 139.
- **Tejedor Reyes, Andrés**  
Z = 91, protactinio, Pa. Uno de los elementos que predijo Mendeléiev, 153.
- **Tobal, Ignacio E.**  
Z = 111, roentgenio, Rg. Nuevo metal nombre con propiedades sin descubrir, 173.
- **Urpí Tubella, Félix**  
Z = 22, titanio, Ti. Un metal casi ideal: fuerte, ligero, resistente y biocompatible, pero caro, 84.
- **Vallribera Massó, Adelina**  
Z = 9, flúor, F. Elemento más oxidante que el oxígeno, 71.
- **Velarde Mayol, Pedro**  
Z = 118, oganesón, Og. El último gas noble, 180.
- **Viñas i Teixidor, Clara**  
Z = 5, boro, B. Del desierto a las momias pasando por los reactores nucleares y los fármacos, 67.
- **Yáñez, Manuel**  
Z = 4, berilio, Be. Uno de los elementos más tóxicos conocidos, 66.
- **Zamora, Félix**  
Z = 51, antimonio, Sb. “Antimoneno”. Su alótropo de marca España, 113.

#### ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

- **Bonilla-Calero, Isabel**  
La acreditación internacional de química por ANECA-RSEQ • 2019, 115 (3) 249-254.
- **Carabantes-Alarcón, David**  
Véase, Bonilla-Calero, Isabel.
- **Carriedo, Gabino A.**  
El electrón diferencial (o diferenciador). ¿Para qué sirve? • 2019, 115 (3) 241-243.
- **Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio**  
La fascinante química que se esconde en una cerilla • 2019, 115 (5) 408-412.
- **Pinto Cañón, Gabriel**  
El concurso escolar “Nuestra tabla periódica”: Una iniciativa para fomentar la motivación de profesorado y alumnado en áreas STEAM • 2019, 115 (3) 332-344.

- **Rojas Melgarejo, Francisco**  
Las dificultades de cristalización de cloruro de sodio (NaCl): un proyecto de investigación integrador del currículo de Ciencias en ESO y Bachillerato • 2019, 115 (3) 244-248.  
Nuestra huerta. ¡Mucha química para comérsela!: Una aproximación a la química de alimentos para estudiantes de ESO Y Bachillerato • 2019, 115 (5) 429-434.
- **Sastre Castillo, Miguel Ángel**  
Véase, Bonilla-Calero, Isabel.
- **Serrano Pérez, Juan José**  
Todo es según el color del cristal con que se mira, 2019, 115 (5) 414-420.
- **Tomás Serrano, Antonio**  
Experimentos cuantitativos de química, con materiales de bajo coste, para alumnos de Bachillerato • 2019, 115 (5) 421-428.

#### INVESTIGACIÓN QUÍMICA

- **Chávez-Sifontes, Marvin**  
La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos • 2019, 115 (5) 399-407.
- **Alkorta, Ibon**  
Véase, Elguero, José.
- **Álvarez Builla, Julio**  
Profármacos, ejemplos seleccionados del mercado español I. Profármacos unidos al transportador • 2019, 115 (3) 200-208.
- **Burgos, Carolina**  
Véase, Álvarez Builla, Julio.
- **Calero, Sofía**  
Cristales porosos impregnados con líquidos iónicos para captura y separación de dióxido de carbono • 2019, 115 (3) 200-208.
- **Casado, Juan**  
Dirradicales: moléculas “rotas” • 2019, 115 (5) 371-380.
- **Castro, M.<sup>a</sup> Ángeles**  
Véase, Díez, David.
- **Cuadro, Ana M.**  
Véase, Álvarez Builla, Julio.
- **Díez, David**  
-2-oxa y 6-oxanortropanos: productos naturales, síntesis y actividades biológicas • 2019, 115 (5) 389-398.
- **Elguero, José**  
Acidez geométrica y la última publicación de Josep Castells en *Anales de Química* • 2019, 115 (1) 22-25.

- **Esteban, Alberto**

*Véase*, Díez, David.

- **Gallego, Iván**

*Véase*, Montenegro, Javier.

- **López, Fernando**

La tabla periódica y la resonancia magnética nuclear • **2019**, *115* (5) 381- 388.

- **Lloret Pastor, Francisco**

Nitratos: ¿buenos o malos? • **2019**, *115* (3) 218-226.

- **Montenegro, Javier**

Péptidos penetrantes celulares: descripción, mecanismos y aplicaciones • **2019**, *115* (1) 9-21.

- **Reyes, Efraím**

Reacción de hidroboración de olefinas: 60 años desde su descubrimiento y 40 años desde la concesión del premio Nobel a Herbert C. Brown • **2019**, *115* (4) 300-307.

- **Rioboo, Alicia**

*Véase*, Montenegro, Javier.

- **Vicent-Luna, José Manuel**

*Véase*, Calero, Sofía.

#### HISTORIA DE LA QUÍMICA

---

- **Carmona, Ernesto**

Richard Allen Andersen: una vida dedicada a la investigación y la enseñanza de la Química Inorgánica y la Química Organometálica • **2019**, *115* (4) 315-325.

- **Galindo, Agustín**

Historia de una Tabla Periódica • **2019**, *115* (3) 235-240.

- **Martín, Manuela**

Importancia de la química en los vuelos espaciales: en recuerdo de las cinco décadas del Apolo XI • **2019**, *115* (4) 308-314.

- **Martínez-Haya, Rebeca**

Una perspectiva histórica y epistemológica de los estudios de ciencia y género y su uso en el aula de ciencias • **2019**, *115* (1) 26-31.

- **Morales López, Ana Isabel**

Hacia la igualdad de género en la historia del sistema periódico • **2019**, *115* (3) 227-234.

- **Sánchez, Luis**

*Véase*, Galindo, Agustín.

- **Pinto, Gabriel**

*Véase*, Martín, Manuela.

- **Roncero, Alejandro M.**

*Véase*, Díez, David.

- **Villafañe, Fernando**

Santiago Bonilla Mirat: retrato de un químico olvidado • **2019**, *115* (4) 326-331.

#### LA QUÍMICA ESPAÑOLA VISTA POR SUS PROTAGONISTAS

---

- **Mó, Otilia**

La Química española vista por sus protagonistas • **2019**, *115* (4) 293-299.

#### RADICALES (MUY) LIBRES

---

- **De Mendoza, Javier**

Los colores de los átomos • **2019**, *115* (1) 46.  
Traduttore traditore • **2019**, *115* (3) 282- 283.  
La forma del agua • **2019**, *115* (4) 364- 365.  
Reciclaje • **2019**, *115* (5) 453-454.

#### RECORDANDO A CIENTÍFICOS ESPAÑOLES

---

- **Barceló, Gabriel**

Aniversario del nacimiento de Miguel Catalán • **2019**, *115* (5) 435 -438.

## 2D Materials Beyond Graphene

Unlike graphene, the monolayer two-dimensional (2D) monocrystalline trigonal prismatic flakes of transition metal dichalcogenides (TMDCs) exhibit semiconducting properties and offer the following advantages:

- Direct-bandgap
- High photo-luminescence
- Choice of p-type or n-type semiconductor materials
- Ability to form atomically thin p-n junctions

These properties make the monolayer TMDCs attractive for following applications:

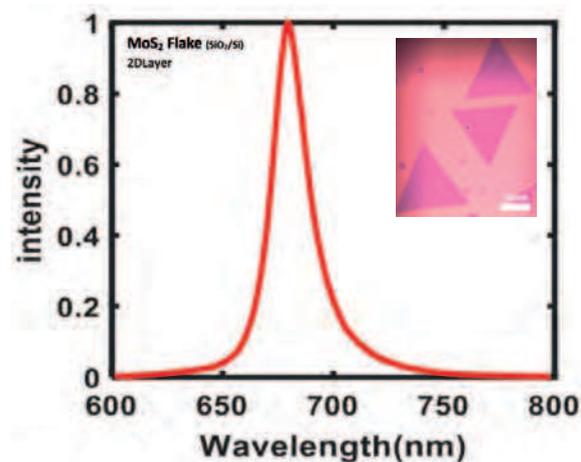
- p-n junction diodes
- Light emitting diodes
- Photovoltaics

**All materials listed are single crystalline on 1 x 1 cm monolayer flakes.**

Product name	Substrate	Flake size (µm)	Cat. No.
Molybdenum sulfide	SiO <sub>2</sub> /Si	5-20	901479
Molybdenum sulfide	Sapphire (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5-20	901615
Molybdenum selenide	SiO <sub>2</sub> /Si	5-20	901473
Molybdenum selenide	Sapphire (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5-100	901467
Tungsten sulfide	SiO <sub>2</sub> /Si	5-100	901484
Tungsten sulfide	Sapphire (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5-20	901474
Tungsten selenide	SiO <sub>2</sub> /Si	5-20	901478
Tungsten selenide	Sapphire (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5-20	901483

For a complete list of all 2D materials available, please visit

[SigmaAldrich.com/2Dmaterials](https://www.sigmaaldrich.com/2Dmaterials)



Photoluminescence spectroscopy and optical micrograph of MoS<sub>2</sub> flakes

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

© 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Merck, Sigma-Aldrich, and the vibrant M are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

Lit. No. MK\_FL3054EN Ver. 1.0 2018-16882 10/2018

