



PLAYA QUIRALIDAD



Nanografenos imperfectos: perfectos en la búsqueda de nuevas propiedades quirópticas,
Sandra Míguez-Lago y Araceli G. Campaña

Polímeros supramoleculares. Estructuras organizadas, complejas y funcionales,
Luis Sánchez

Química en un museo ferroviario, José Antonio Martínez Pons



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 y DIPC San Sebastián-Donostia

José Manuel Costa
Universidad de Oviedo

Óscar Millet
CICbioGUNE, Derio, Bizkaia

Gabriel Pinto
Universidad Politécnica de Madrid

M.^a Carmen Redondo
Colegio Estudio, Madrid

Elena Sáez
Universidad Complutense de Madrid

Miquel Solà
Institut de Química Computacional i Catàlisi, Universitat de Girona

Rolando A. Spanevello
Universidad Nacional de Rosario, Argentina

Joaquín Tamariz
Instituto Politécnico Nacional, México

Alejandro Toro-Labbé
Pontificia Universidad Católica de Chile

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

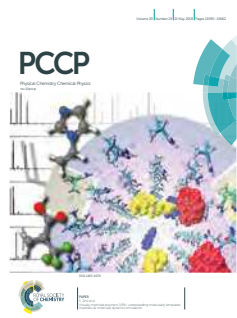
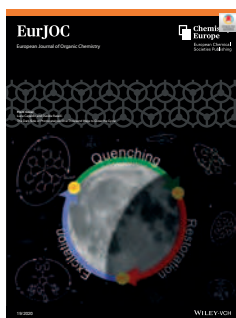
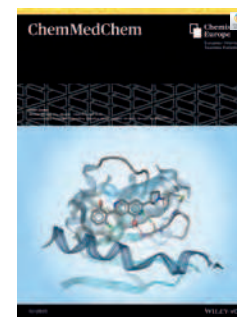
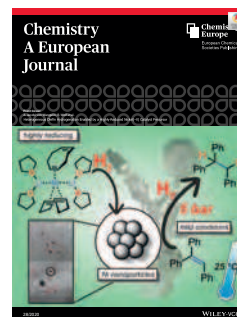
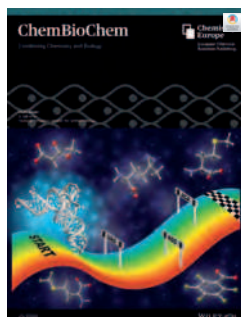
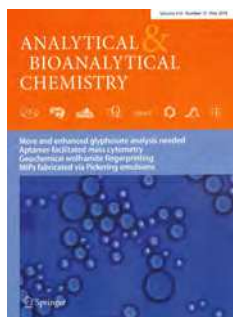
Secretaría Editorial

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química
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





Composición y producción:

Moisés Fernández
Edinova Taller Editorial

Editorial	129
<i>Miguel Ángel Sierra</i>	
Ensayo	
What do we do about fake news?	131
<i>Vera Koester</i>	
Investigación Química	
Nanografenos imperfectos: perfectos en la búsqueda de nuevas propiedades quirópticas	132
<i>Sandra Míguez-Lago y Araceli G. Campaña</i>	
Polímeros supramoleculares. Estructuras organizadas, complejas y funcionales	146
<i>Luis Sánchez</i>	
Una pincelada azul en el lienzo del origen de la vida	154
<i>Marta Ruiz Bermejo</i>	
Historia de la Química	
El Año Internacional de la Tabla Periódica desde la filatelia: implicaciones didácticas y divulgativas	164
<i>Gabriel Pinto Cañón, Manuela Martín Sánchez y María Luisa Prolongo</i>	
Enseñanza de la Química	
Elaboración de una tabla periódica. Proyecto cooperativo y motivador para el área de química ..	173
<i>Otilia Val-Castillo</i>	
Química en un museo ferroviario	181
<i>José Antonio Martínez Pons</i>	
Noticias	191
Reseña	
Ciencia y el “Cosmos” del siglo XXI,	194
Radicales (muy) libres	
Ciencia y cultura	195
<i>Javier de Mendoza</i>	

Miguel Ángel Sierra

Desde el origen de la Humanidad, en tiempos difíciles o convulsos, han aparecido individuos para los que es más fácil negar la realidad que enfrentarse a ella. Esto es tan inherente al ser humano que hasta tenemos un término para ello: negacionismo. De acuerdo con la RAE el negacionismo es la “Actitud que consiste en la negación de hechos históricos recientes y muy graves que están generalmente aceptados”. A la vista de la situación de los últimos años, en mi opinión habría que ampliar un poco esta definición para incluir en ella distintos tipos de comportamientos que pueden ser considerados negacionistas. Sin pensar mucho he conseguido detectar al menos tres tipos. El primero es el negacionismo “inofensivo”. Dejando claro que cualquier negacionismo es malo, este tipo es el menos malo de todos, en tanto en cuanto solo demuestra la cerrazón (no exenta de estupidez) de los actores de esta farsa. Ejemplo meridianamente claro son los terraplanistas (*Flat Earth Society*). No pasa nada porque unos cuantos miles de individuos nieguen que la tierra no es una esfera. Con eso no hacen daño a nadie. Además de aquí se deriva otro negacionismo: el hombre no llegó nunca a la Luna, fue todo un montaje.

El siguiente nivel de negacionismo es más peligroso, pero, en cierto modo todavía “inofensivo”. En este nivel los miembros de este tipo de movimiento solo hacen daño psicológico a ellos mismos y a sus familias. Un ejemplo muy claro son los creacionistas. Tampoco pasa gran cosa si uno cree que el universo se creó como es ahora y que la evolución no existe (estoy simplificando, la realidad es mucho más compleja para los creacionistas). Los jueces de varios países han prohibido explícita o exclusivamente la enseñanza de esta “teoría” en las escuelas. No obstante, aquí las cosas empiezan a ponerse más oscuras. Los creacionistas no solo creen en sus cosas, sino que intentan imponer su opinión a los demás y, en ocasiones, jugando con el sistema legal, casi lo consiguen o lo logran el todo.

A este nivel están las teorías de la conspiración. A mi personalmente la que más me gusta es que, si hablas por tu teléfono móvil y mencionas varias palabras clave, la CIA y otros organismos de espionaje paralelos te capturan y acabas en Guantánamo. Como si la red Echelon no tuviera otra cosa que hacer que investigar al Sierra, cuando llama a casa para que ver si tiene que comprar pan para cenar. Me recuerda mucho al contubernio judeo-masónico de tiempos pasados. Pero bueno, quien más y quien menos sabe que a Kennedy lo asesino la CIA y que, sin lugar a duda, la guerra del Vietnam fue una apuesta entre Rockefeller y Onassis (esto está tomado de



una película de Mel Gibson que se llama así “Conspiracy Theory”).

Sin lugar a dudas, en un estado democrático, todos podemos creer en lo que nos venga en gana, incluso no creer en nada. Pero, en el tercer nivel del negacionismo está lo verdaderamente grave. Aquí es donde la definición de negacionismo de la RAE nos impacta como sociedad de una forma inclemente y peligrosa. Además, en épocas difíciles este tipo de negacionismo crece de forma alarmante (en eso se parece a los champiñones, ambos tienen el mismo sustrato para crecer). Sin retroceder mucho en el tiempo, el 5 de septiembre vimos todos en televisión unos cuantos cientos de negacionistas diciendo barbaridades sobre el SARS-CoV-2 y la pandemia que nos aflige. Esto solo es un ejemplo de un movimiento a nivel mundial que tiene cabezas bien visibles, entre otras a un cantante caduco en horas bajas de popularidad.

Negar la evidencia científica es inherente al negacionismo, así como intentar justificar lo injustificable. Pero, del mismo modo que es muy difícil viajar en el tiempo y que un creacionista vea dinosaurios, no lo es tanto demostrar los efectos del coronavirus a alguien que cuestione su existencia y letalidad. Usando la expresión que se ha puesto de moda: ahí lo dejo.

Si combinamos el negacionismo sobre la existencia de una pandemia mundial con el casi millón de muertos que ha provocado hasta ahora, el que estas personas tengan voz y salgan en los medios de comunicación mundial es ofensivo. Incluyo en esto a presidentes de naciones que se suponen civilizadas. Esto no es creer libremente en algo sin hacer daño a nadie. Negar la existencia de una enfermedad que mata, no usar mascarillas, no adoptar las medidas mínimas de protección, no solo les afecta a ellos. La transmisión vírica desde uno de estos cretinos

nos puede matar a cualquiera de nosotros. Una de mis frases favoritas es “tu libertad acaba donde empieza la mía”, y así es. Poner coto a la expansión de las actitudes antisociales (no de las opiniones, este es un país libre) de estos “creyentes” corresponde a los gobiernos.

Las raíces de este negacionismo están en el movimiento antivacunas que, con un poquito de aderezo paranoico, se transforma en los daños que hacen los medicamentos que no sirven para curar, solo sirven para hacer ganar dinero a las multinacionales. Seguimos un poco más allá y nos encontramos con una parte cada vez más amplia de la población que no se vacuna, que huye de la medicina científica a las pseudo-ciencias (homeopatía, reiki, abejas, etc., que hay de sobra para todos). De nuevo esto no estaría mal si no nos afectara a todos. Lo malo es que ni los virus ni las bacterias creen en la medicina alternativa, ni se solidarizan con los negacionistas. Mientras tanto, la gente sigue muriéndose por contagio de estos y otros irresponsables que se creen que la cosa no va con ellos. Los virus son absolutamente democráticos y nos infectan a todos por igual.

Y lo más grande de todo, el no va más de estos tiempos: cuando nos vacunen, Bill Gates y sus colegas nos van a implantar un chip para tenernos controlados. A ver si esa verdad y el mío tiene una tarjeta gráfica acoplada de

alto rendimiento para poder echar unas partidas a video juegos de última generación. Si no fuera tan triste hasta haría gracia.

Estamos en medio de una pandemia que nos está matando. Dar difusión en los medios a los descerebrados (me contengo de usar palabras más gruesas) que niegan lo evidente es suicida. En su lugar, deberían llenarse los medios de opiniones científicas sólidas y fundamentadas (no una vez más de todólogos mal informados) que aclarasen a los ciudadanos cualquier duda sobre cualquier estupidez vertida en internet, o en la televisión o, incluso en la prensa seria. Sigo pensando que, aunque los descerebrados no nos escuchen, a lo mejor evitamos llevar a error al público menos formado.

Me gustaría terminar aclarando un tema que es trascendente y que se ha visto empañado por un negacionismo incomprensible: ¡Elvis está vivo! Yo mismo le vi hace unos años en el aeropuerto de Bruselas.

Gracias por leer.

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

What do we do about fake news?

Vera Koester

Fake news, including fake science, is everywhere. That is probably how it is always been. A 19th-century example is the “Great Moon Hoax”: In a six-part series, which appeared in the *New York Sun* from August 25, 1835, the alleged discovery of life on the moon was reported.^[1] So why should we care?

Before the internet age, fake stories used to have a limited reach beyond newspapers and local rumors. Today, in contrast, everybody can spread everything worldwide in no time. This makes fake news and fake science potentially more harmful.^[2]

We are currently experiencing a media revolution. Facts—or statements that claim to be facts—are being disseminated in large numbers by different media and with a wide variety of motives. We are virtually being suffocated by too much information. These “facts” are often contradictory, and the truth is not always easy to find out. This leads to uncertainty among people and to a crisis of confidence, which can make people susceptible to seemingly simple populist answers.

The classic media are subject to strict controls under media law. Social media are not. On Twitter, Facebook, etc. you can claim things that are not verified, even though hundreds of thousands or even millions might receive your messages. When I publish something in traditional media and reach many people, I have to follow rules such as the journalistic ethics and standards. In this respect, social media are mass media in a lawless space. Something urgently needs to be done about this. It would be important to create a common European legal framework for social media so that legal action can be taken against false reports.

Content on social media is free, journalistic articles are often behind a paywall. The information gap is growing between those who cannot or do not want to afford journalistic content behind a paywall and those who do. Access to quality information might increasingly become a privilege.

This is a particularly important issue for science information, which is complex and difficult—if not impossible—for the layman to understand. Researchers want to do research first and foremost. When they appear in public, they are not so much concerned with ensuring that the content of their research is understood by everyone, but rather with its acceptance and visibility.

This, too, can be dangerous. The public needs a basic scientific understanding. The COVID-19 pandemic is only one example showing us how important science is for society and how important an informed public is. Reliable information is necessary to be able to critically interpret the complex problems affecting our world. So what can we do?

I liked what Miguel Ángel Sierra wrote in his April Editorial about what we as chemists can do in connection with COVID-19 and fake news: “Nothing does more harm in a crisis situation than the “funny” ones who dedicate themselves to spouting nonsense on social networks. I think that all of us, from high school teachers to university professors, scientists from the CSIC, and other research centers, can block these hoaxes, “fake news”, magic remedies, and many others that infect the networks. Let’s do it and let this contribution be our grain of sand to overcome this crisis.”

The WHO has published a portal where it <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/advice-for-public/myth-busters>.^[3] In Spain, the website <https://maldita.es> publishes a large number of detected “fake news”. Artificial intelligence, whose algorithms recognize certain patterns of fake messages, can help. But the final decision has to be made by each and every one of us. We can all stop the sending of new fake messages via WhatsApp and social networks. We can speak up when we see false information. We can constantly reconsider how to explain science in an attractive and engaging way, especially to the younger generation.

REFERENCES

- [1] Jacob Soll, <https://www.politico.com/magazine/story/2016/12/fake-news-history-long-violent-214535>, Politico Magazine 2016. (accessed August 16, 2020).
- [2] Dietram A. Scheufele, Nicole M. Krause, Science audiences, misinformation, and fake news, PNAS 2019, 116(16), 7662-7669; <https://doi.org/10.1073/pnas.1805871115>
- [3] Coronavirus disease (COVID-19) advice for the public: Myhbusters, WHO (accessed August 16, 2020), <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/advice-for-public/myth-busters>



V. Koester

Editor-in Chief *Chemistry Views Magazine*
<https://www.chemistryviews.org>
 C-e: vkoester@wiley.com

Recibido: 28/08/2020. Aceptado: 02/09/2020.

Nanografenos imperfectos: perfectos en la búsqueda de nuevas propiedades quirópticas

Sandra Míguez-Lago y Araceli G. Campaña

Resumen: El grafeno se ha convertido en la joven promesa en el campo de los materiales orgánicos gracias a sus excelentes propiedades químico-físicas. De la mano del grafeno, ha surgido una corriente emergente basada en la síntesis de compuestos tipo grafeno de dimensión nanométrica con estructuras bien definidas y elevada procesabilidad en disolución. Por ello, en este artículo de revisión muestreamos el panorama de los nanografenos abordando las últimas estrategias sintéticas en disolución, en busca de la incorporación de defectos endo- y exoesqueléticos, centrándonos en estructuras con heptaciclos y helicenos, evaluando la relación estructura propiedades, y en particular sus propiedades quirópticas.

Palabras clave: nanografenos·curvatura·heptaciclos·helicenos·óptica no lineal.

Abstract: Graphene has become the rising star in the field of organic materials by virtue of their outstanding chemico-physical properties. Hand in hand with graphene, a novel current has emerged, based on the synthesis of nanometric graphene-like compounds with well-defined structures and high in-solution processability. Therefore, in this review we sample the nanographene outlook tackling the last bottom up synthetic strategies in the search of both endo- and exoskeletal defects, focusing on structures containing heptacycles and helicenes, evaluating the structure-property relationships, and in particular their chiroptical properties.

Keywords: nanographenes·curvature·heptacycles·helicenes·nonlinear optics.

INTRODUCCIÓN

El grafeno es conocido por su excelente conducción térmica ($5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, unas 13 veces mayor que el cobre) y eléctrica ($0.96\cdot 10^8 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 1,6 veces mayor que la del cobre), así como su flexibilidad (módulo de Young, $E^{2D} = 340 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) y resistencia ($42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 200 veces superior al acero estructural). Dichas propiedades se derivan de su estructura hexagonal 2D formada únicamente por carbonos con hibridación sp^2 . Sin embargo, cuando se observa al microscopio electrónico el grafeno producido por deposición en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas o exfoliación micromecánica del

grafito, descubrimos un grafeno plagado de defectos, mayoritariamente en forma de anillos de 5 y 7 átomos de carbono, seguidos de lejos por sus análogos de 8 y 9 miembros.^[1-3] Tanto es así, que dicha distorsión se ha utilizado ampliamente para convertir este material de gap electrónico nulo en versátiles semiconductores con aplicación en el campo de la optoelectrónica.

Para ello, la comunidad científica ha utilizado los conocidos como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en inglés) nanodimensionales o nanografenos (NGs) en calidad de modelos discretos y solubles del propio grafeno.^[14] El diseño y síntesis de dichos modelos con defectos topológicos estratégicos, basados en la incorporación de anillos carbonados no hexagonales, acompañado de sus correspondientes caracterizaciones, suele ir de la mano del soporte de cálculos teóricos que nos ayudan a entender mejor la influencia de la presencia de dichos defectos en las propiedades de las moléculas objetivo.^[15]

Durante las últimas dos décadas, la estrategia sintética por antonomasia en este campo, o el llamado *bottom-up*, ha dado vastos frutos en la producción de diversos PAHs planos y regulares de anillos de 6 miembros, cuyas estructuras difieren a grandes rasgos en tamaño, forma, y tipo de periferia o borde.^[16,17] Mención especial, dentro de las metodologías *bottom-up*, merecen la multitud de ejemplos de PAHs,^[18] *nanoribbons* de grafeno^[19] (GNRs, por sus si-



S. Míguez-Lago



A. G. Campaña

Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada
Avenida de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada
C-e: araceligc@ugr.es

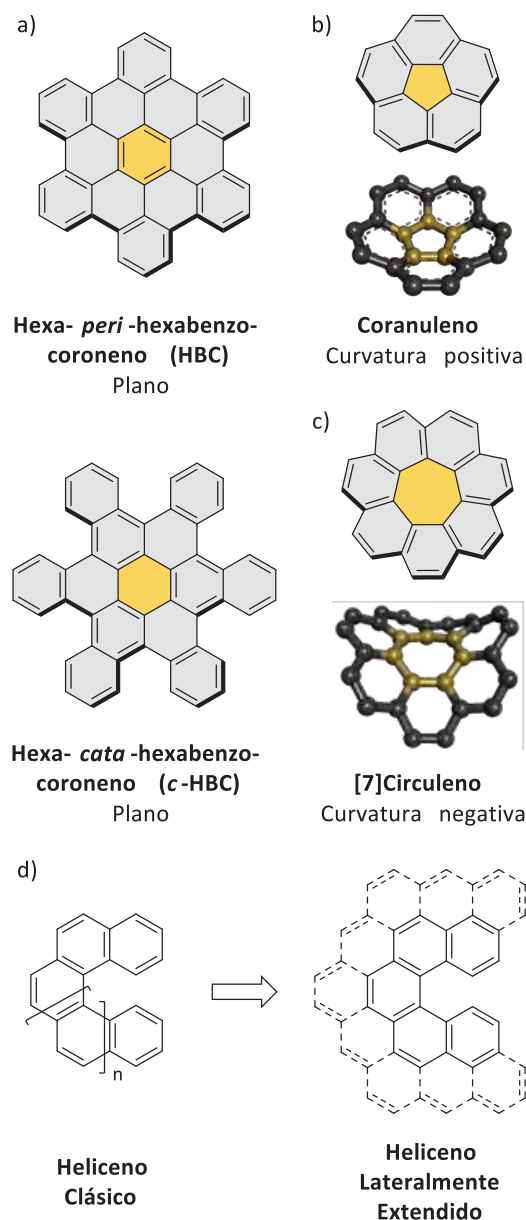
Recibido: 08/05/2020. Aceptado: 1/07/2020.

glas en inglés) o nanografenos^[20-22] sintetizados en superficies metálicas en condiciones de ultra-alto vacío, gracias al desarrollo de técnicas de microscopía que permiten una caracterización de estas nanoestructuras sin precedentes. Si bien, en este artículo de revisión nos centraremos en metodologías y ejemplos desarrollados en disolución. Ejemplos prototipo de dichos PAHs expandidos son el coroneno y el hexa-*peri*-hexabenzocoroneno (HBC) (Esquema 1a), siendo sus parientes de mayor dimensión los conocidos como GNRs. La escalada progresiva en la dimensión de dichos sistemas ha permitido afinar de forma certera en la relación dimensión-propiedades.^[23-26]

La introducción de curvatura en dichos sistemas ha supuesto un salto cualitativo en el diseño de nuevos PAHs,^{[27][28]} llevado a cabo por medio de la inclusión de modificaciones endoesqueléticas (presencia de anillos diferentes a hexaciclos) y exoesqueléticas (a través de la introducción de impedimento estérico, p. ej., en helicenos y ciclofanos). Un ejemplar representativo de la modificación endoesquelética es el coranuleno (Esquema 1b), con su forma cóncava (curvatura positiva) debida a la presencia de un anillo de 5 miembros, que sentó precedente para la síntesis de numerosos sistemas tipo bol, dando lugar a fragmentos de fullerenos.^[29] Paralelo al desarrollo de PAHs tipo bol surgió también el interés en las propiedades optoelectrónicas derivadas de la presencia de estructuras tipo silla (*saddle*) mostrando curvatura negativa, consecuencia de la introducción de anillos de 7 u 8 miembros en la red hexagonal (Esquema 1c).^[7] Sin embargo, dicho interés permaneció latente hasta la actualidad, experimentando recientemente un incremento en el número de publicaciones en las que además de las singulares síntesis de dichas estructuras, se ahonda en el consecuente efecto sobre sus propiedades y su aplicabilidad.^[30]

Por otra parte, la aproximación exoesquelética, fundamentada en generar torsión, o más concretamente helicidad, por medio de la *orto*-fusión de anillos bencénicos, desvía dichos sistemas conjugados de la planaridad por impedimento estérico. Esta irrupción en la tercera dimensión da lugar a moléculas denominadas [*n*]helicenos, clasificados de acuerdo a su longitud por el número *n* de anillos *orto*-fusionados. En relación a su extensión, los helicenos son clasificados como *lateralmente extendidos* cuando su extensión afecta a la amplitud lateral del sistema π (Esquema 1d).^[31]

En aras de llegar al objetivo final, centrado en desentrañar las relaciones estructura-propiedad de dichos nanografenos curvos, es conveniente analizar el mayor número de ejemplos posible de este tipo, y asimismo sus congéneres planos. Con todo, el carácter generalmente insoluble de estos últimos, debido a su tendencia a formar agregados supramoleculares, dificulta enormemente dicha tarea. Por ello se hace aún más acuciante la necesidad de explorar el mapa de las relaciones estructura-propiedad a través del esfuerzo sintético hacia al desarrollo de nuevos nanografenos distorsionados bien definidos estructuralmente e inequívocamente caracterizados.



Esquema 1. (a) HBC y *c*-HBC. (b) Coranuleno. (c) [7]Circuleno. (d) Heliceno clásico y lateralmente extendido

De este modo, en este artículo revisaremos una selección de los últimos avances en la síntesis en disolución de derivados de nanografeno curvados puramente carbonados centrándonos en los que incorporan heptágonos (Sección 2), los nanografenos helicoidales extendidos o superhelicenos (Sección 3), y por último una combinación híbrida de ambos tipos de defectos (Sección 4), profundizando en la aparición de nuevas propiedades como la luminiscencia circularmente polarizada (CPL) y su combinación con respuestas en absorción de doble fotón (TPA-CPL).

NANOGRAFENOS INCLUYENDO HEPTACICLOS

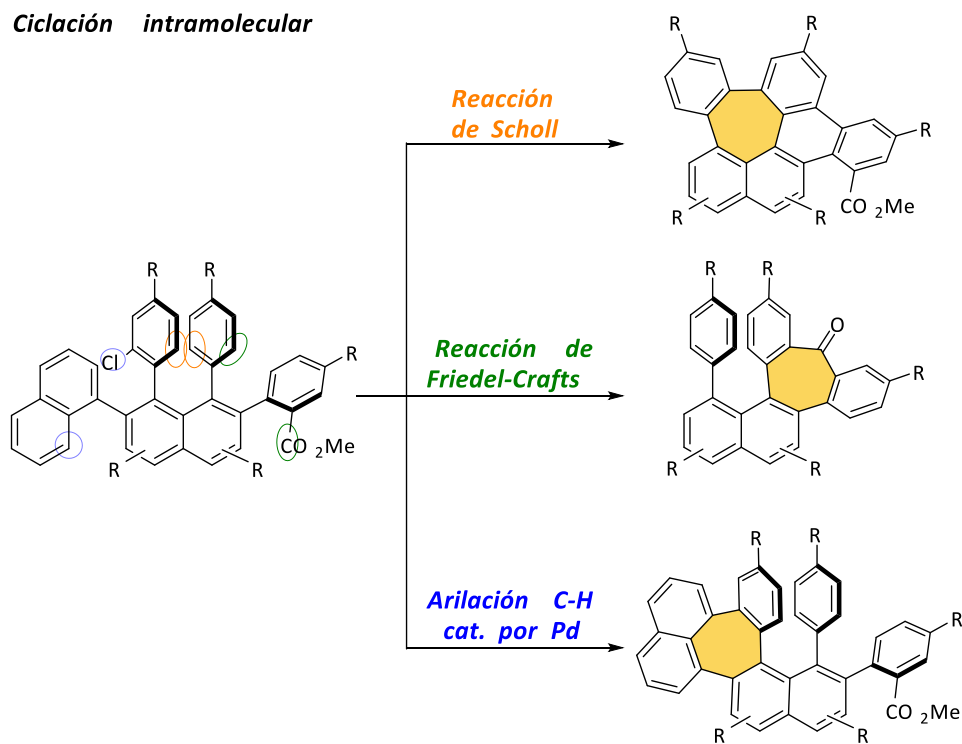
La cuna de la síntesis de nanografenos estructuralmente definidos está repartida entre universidades en Bélgica, Escocia y Alemania, de la mano de Halleux, Clar y Schmidt respectivamente, responsables de las primeras comunicaciones de procedimientos sintéticos de HBC.^[32] Otro hito en la síntesis de esta interesante molécula fue marcado por Müllen y colaboradores a finales de los 90 con su revelador procedimiento basado en la ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular de hexafenilbenzeno.^[33] A este le siguieron numerosas síntesis de oligofenilenos por medio de ciclotrimerización de alquinos catalizada por cobalto o cicloaddición de Diels-Alder, partiendo en un caso de los correspondientes fenilacetilenos y en el segundo de tetrafenilciclopentadienona y difenilacetilenos.^[24-26,34-38] Gran parte de dichos oligofenilenos fueron a posteriori convertidos con éxito en novedosos PAHs π -extendidos empleando diversas metodologías, entre las que destaca el acoplamiento oxidativo de arenos no funcionalizados,^[35] secundado por las numerosas contribuciones del grupo de investigación de Müllen.^[39]

Estrategias sintéticas

Como alternativa a sus estrategias precedentes, y remontándose a la publicación original del cristal de Mackay,^[40,41] formado por una estructura curvada gráfica que consta de 12 octágonos y 80 hexágonos, se han desarrollado numerosas metodologías de *bottom-up*, lleva-

das por el afán de distorsionar de forma controlada la planaridad del nanografeno primitivo, ocasionando así no solo una modificación morfológica sino también una alteración de sus propiedades optoelectrónicas. En particular, para la introducción de carbociclos heptagonales, existen tres tipos de aproximaciones principales:^[42] La primera pasa por construir la periferia π -extendida alrededor de un carbociclo heptagonal inicial. En segundo lugar, contando con un mayor número de adeptos, se encuentra la inclusión de dicho anillo heptacíclico en la etapa final de la ruta sintética, a menudo llevada a cabo vía ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular (Esquema 2). La metodología más popular empleada para tal fin dentro de este grupo suele ser la reacción de Scholl, la cual combina típicamente un ácido de Lewis y un oxidante, y presenta ventajas como versatilidad, eficiencia, elusión de funcionalización previa, y su uso en cascada, siendo su mayor exponente la formación de 126 nuevos enlaces C-C en un único paso.^[39] Sin embargo, esta celebrada reactividad es también el origen de su baja regioselectividad y de reordenamientos no controlados. Esta problemática presente en la formación de hexaciclos puramente carbonados se acentúa en el caso de los heptaciclos, complicando el diseño de rutas sintéticas adecuadas. Por ello, recientemente se han desarrollado diversas alternativas basadas en, bien arilaciones C-H catalizadas por Pd, o bien reacciones de Friedel-Crafts intramoleculares (Esquema 2).

Asimismo, otra estrategia reportada recientemente por Miao, fundada en la expansión de anillo de ciclohexanonas ha demostrado ser otra herramienta útil



Esquema 2. Estrategias de ciclación intramolecular en la síntesis de PAHs conteniendo heptágonos

Ciclotrimerización de alquinos: Nuestra aproximación



Esquema 3. Estrategia de ciclotrimerización en la síntesis de PAHs conteniendo heptaciclos

en la producción de defectos heptagonales dentro de redes aromáticas hexagonales.^[43]

En este contexto, en nuestro grupo de investigación, inspirados por las síntesis desarrolladas para la preparación de HBCs, apostamos por una ruta convergente basada en la ciclotrimerización intermolecular de alquinos adecuadamente funcionalizados que permite en un único paso la formación del heptaciclo y el esqueleto aromático polifenilénico (Esquema 3).^[44] Previo a ello, la obtención de los productos de partida se realiza por medio de sencillas reacciones de acoplamiento cruzado, que brindan la posibilidad de incluir funcionalizaciones específicas, que servirán a posteriori como punto de partida en la expansión del sistema π del nanografeno distorsionado.

Ejemplos de nanografenos con heptaciclos

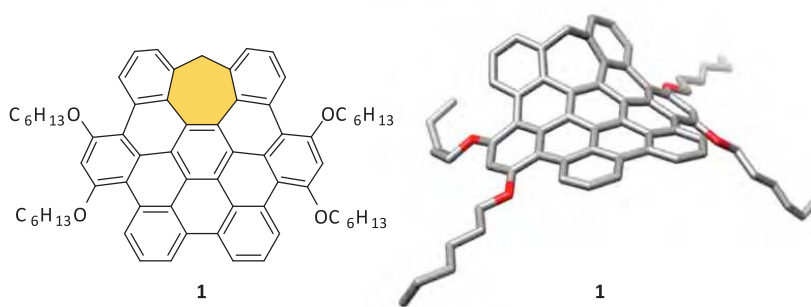
El ejemplo de eslabón policíclico aromático más simple conteniendo un carbociclo de 7 miembros es el [7]circuleno (Esquema 1), cuya síntesis fue inicialmente reportada por Yamamoto y colaboradores.^[45] Pese a dichos precedentes, no fue hasta aproximadamente 2 décadas después que Miao y colaboradores retomaron la síntesis de nanografenos con carboheptaciclos en su estructura, sintetizando así un análogo π -isoelectrónico del hexa-*peri*-hexabenzocoroneno con curvatura negativa por medio de reacción de Diels-Alder, imitando

previas estrategias sintéticas empleadas por Müllen y colaboradores (Esquema 4).^[46] En este trabajo, cabe mencionar la importancia de la sustitución con grupos metóxido en *orto* y *para* a la posición de ciclodeshidrogenación para promover la reacción,^[47] así como la inclusión de cadenas alquílicas para favorecer la solubilidad del compuesto **1**, y la obtención de un cristal adecuado para rayos X que evidencia la curvatura negativa de la estructura. En cuanto a sus propiedades sobresalen su coeficiente de extinción molar dos órdenes de magnitud mayor en comparación con HBC y su emisión fluorescente en el verde.

Otro ejemplo coetáneo fue el reportado por Kuck y colaboradores en el que se sintetizó un PAH en forma de bol, fruto de la fusión de tribenzotriquinaceno (TBTQ) y pentafenilbenceno, que posteriormente sería convertido en HBC por reacción de Scholl en presencia de un cóctel $\text{AlCl}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{CS}_2$.^[48]

La serendipia, en forma de reordenamiento, ha contribuido también en gran medida a la obtención de nanografenos torsionados con heptaciclos. Tal es el caso publicado por Durola y colaboradores, con una estructura sintetizada empleando las condiciones clásicas de Scholl (FeCl_3) que combina un [5]heliceno y un hexa[7]circuleno, confluyendo en una estructura altamente torsionada.^[49]

Es un año más tarde, cuando se produce el gran despegue en la síntesis de nanografenos *saddle*, cuando en 2013, Itami, Scott y colaboradores presentaron un caso



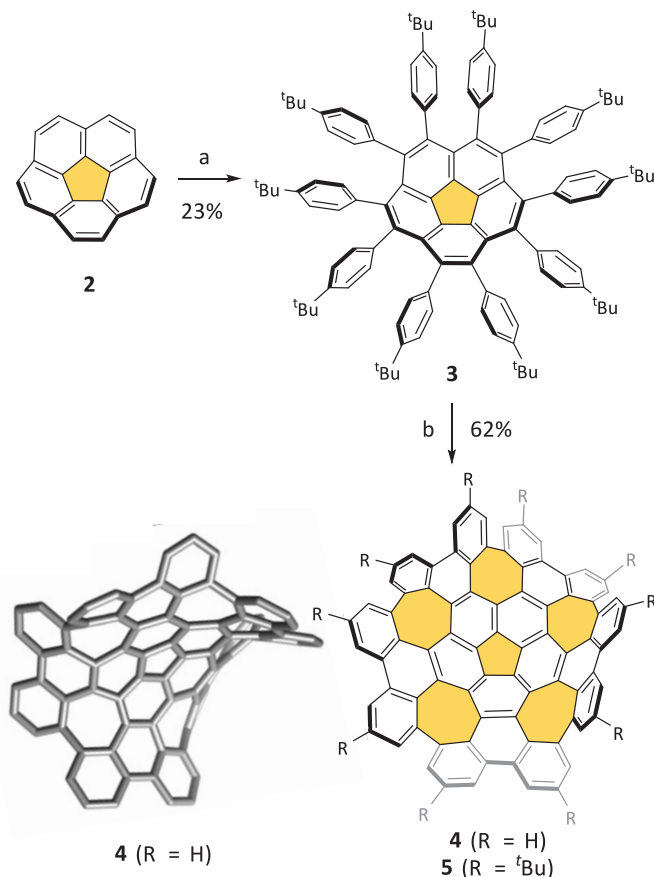
Esquema 4. Compuesto 1. Estructura cristalina de rayos X (hidrógenos omitidos para mayor claridad)

excepcional con hasta 5 heptaciclos en su esqueleto decorando un núcleo de coranuleno a través de una elegante activación C-H catalizada por Pd, seguida por ciclo-deshidrogenación tanto con FeCl_3 como con la mezcla 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona/ ácido trifluorometanosulfónico (DDQ/TfOH) (Esquema 5).^[50-52] Sorprendentemente, dicha estrategia sintética ha sido empleada con fines diametralmente opuestos tanto en la planarización de coranulenos,^[53] como en la curvatura de acenos.^[54] La estructura cristalina de uno de los derivados de **4** obtenidos refleja dos enantiómeros del hexa[7]circuleno con quiralidad alternante (*P,M,P,M,P*) y (*M,P,M,P,M*). Además, el compuesto en cuestión presenta una excelente solubilidad, derivada del elevado grado de distorsión de su estructura, y un gap HOMO-LUMO mayor a sus análogos planos.^[16] Para completar su caracterización, estudios de voltametría cíclica mostraron 3 procesos reversibles de reducción que le confieren un carácter de aceptor electrónico, sumado a 2 procesos de oxidación, atribuidos a la presencia de heptaciclos en su estructura. Como culmen de esta línea de investigación, Itami y colaboradores lograron la síntesis de este mismo derivado con cadenas hidrofílicas de tetraetilenglicol, presentando el compuesto **5** propiedades optoelectrónicas similares a sus congéneres

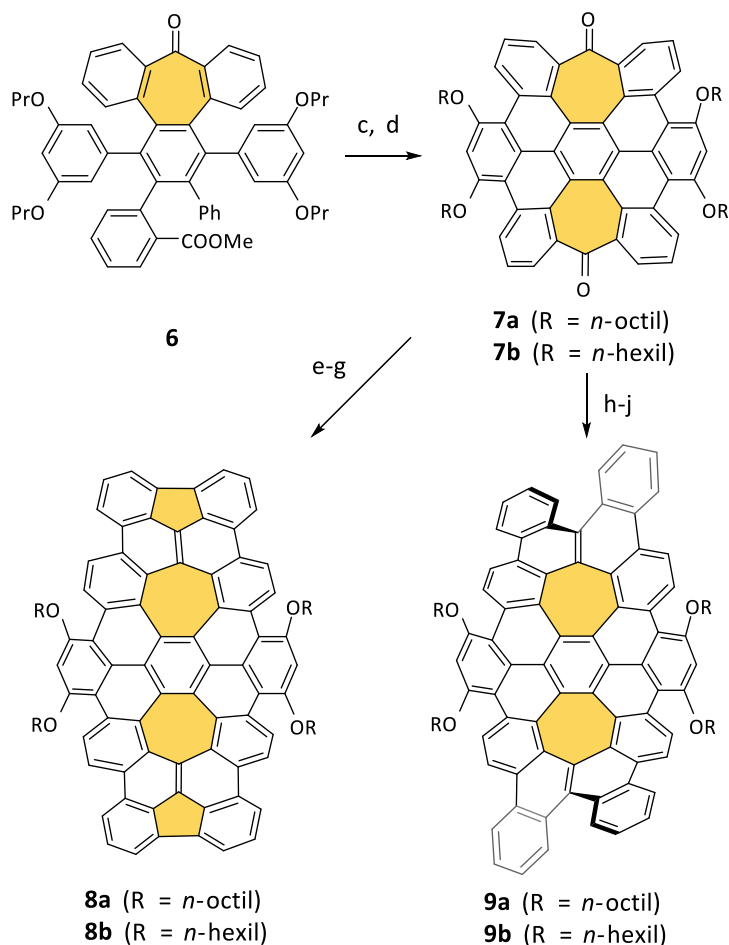
hidrofóbicos, un aceptable grado de biocompatibilidad y actividad citotóxica selectiva mediada por radiación láser.^[52]

Y yendo un paso más allá, el mismo grupo ha caracterizado este último derivado **5** con microscopía electrónica de efecto túnel (STM) con resolución submolecular, hecho de gran relevancia dada la prototípica deficiente adsorción en superficie de los derivados de nanografeno distorsionados frente a sus respectivos análogos planos.^[55] Aumentando en complejidad en la serie de nanografenos distorsionados con heptaciclos, Itami, Scott y colaboradores también han utilizado la síntesis por medio de arilación C-H catalizada por Pd de otro derivado en forma helicoidal conteniendo en esta ocasión 3 heptaciclos.^[56]

Por su parte, Miao y colaboradores contribuyeron nuevamente a dar un salto cualitativo en este campo de conocimiento, integrando este tipo de semiconductores en transistores orgánicos de película fina (*thin film OFETs*).^[57] En este caso la formación de un segundo heptaciclo, posterior a otro inicialmente presente, tiene lugar por medio de un tándem acilación de Friedel Crafts/ciclo-deshidrogenación oxidativa, y ulterior expansión π a través de la derivatización de los grupos carbonilo (Esquema 6).



Esquema 5. Síntesis de los compuestos **4** y **5** y estructura de rayos X de **4** (hidrógenos omitidos por claridad). Reactivos y condiciones: (a) $\text{tris}(p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)_3\text{B}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, *o*-cloranilo, DCE, 80°C , repetir 3-4 ciclos; (b) FeCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , t.a., 1 h. DCE = dicloroetano



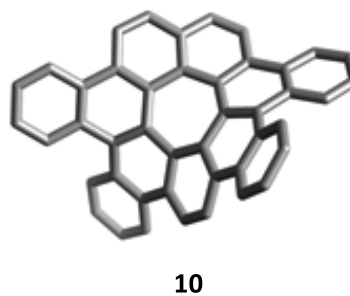
Esquema 6. Síntesis de los compuestos **8a,b** and **9a,b**. Reactivos y condiciones: (a) (i) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, t.a., 1 h; (ii) CH₃SO₃H, 80°C, 4 h, 45%; (b) (i) BBr₃, CH₂Cl₂, reflujo, 4 h; (ii) K₂CO₃, RBr, DMF, 80°C, 16 h, 42% (R = *n*-octil), 43% (R = *n*-hexil); (c) *n*BuLi, fluoreno, THF, t.a. a reflujo, 6h, 93% (R = *n*-octil), 91% (R = *n*-hexil); (d) TsOH, Ac₂O, tolueno, reflujo, 48 h, 52% (R = *n*-octil), 70% (R = *n*-hexil); (e) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, t.a., 3h, 40% (R = *n*-octil), 45% (R = *n*-hexil); (f) PPh₃, CBr₄, tolueno, reflujo, 16 h, 93% (R = *n*-octil), 84% (R = *n*-hexil); (g) ácido fenilborónico, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, tolueno, H₂O, EtOH, reflujo, 36 h, 70% (R = *n*-octil), 37% (R = *n*-hexil); (h) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, t.a., 1h, 81% (R = *n*-octil), 63% (R = *n*-hexil). TsOH = ácido *p*-toluenosulfónico

La fluorescencia de dichos compuestos, reportada en un artículo independiente, resultó ser desdeñable en disolución, debido a su gran libertad conformacional, no así en estado sólido, donde se observan fenómenos de emisión inducida por agregación (AIE).^[58]

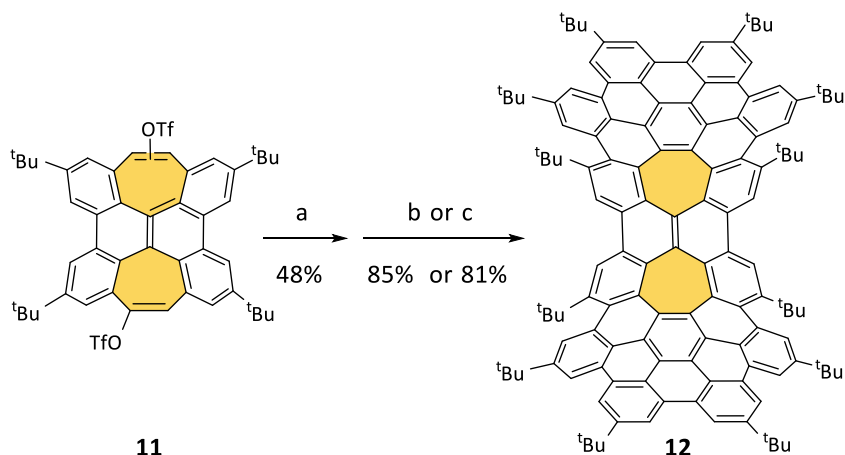
Nuevamente en 2017 Miao y colaboradores contribuyeron a este campo con la publicación del tetrabenzo[7]circuleno **10** constituido por dos [4]helicenos y un heptaciclo, dando lugar a cristales de sus dos enantiómeros (*P,M,P*) y (*M,P,M*).^[59] Dicho nanografeno mostró además carácter semiconductor de tipo *p* con bajas movilidades de transportadores de carga, a través de la formación de un complejo 1:1 con C₆₀ obtenido por co-cristalización, del que se sugiere una potencial aplicación en células solares (Esquema 7).

Tras tan vastos ejemplos de la aplicabilidad de la reacción de Scholl en la obtención de nanografenos distorsionados, queda constancia no solo de su eficacia y alto poder reactivo sino también de la dificultad de su control

a nivel intramolecular. Dicha metodología ha hecho en ciertos casos de su mayor defecto, una virtud. Este es el caso de Tobe y colaboradores, los cuales divulgaron en 2017 el inesperado resultado de una síntesis de este tipo en el que el heptaciclo final nace del reordenamiento de un ciclooctatetraeno.^[60]



Esquema 7. Estructura cristalina de rayos X del compuesto (*P,M,P*)-**10** (hidrógenos omitidos para mayor claridad)



Esquema 8. Síntesis del compuesto **12**: (a) 2,3,4,5-tetrakis(4-(*tert*-butil)fenil)ciclopenta-2,4-dien-1-ona, $t\text{BuOK}$, Et_2O ; (b) FeCl_3 , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 ; (c) DDQ, TfOH

Recientemente, en 2018, Miao y colaboradores describieron la síntesis de un nanografeno tipo silla formado por 2 heptaciclos y 86 carbonos aromáticos, cuya síntesis comienza con una bisantenoquinona que da lugar a una expansión de anillo por tratamiento con $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ originando el compuesto **11** que contiene dos anillos de 7 miembros, seguido por sendas reacciones de Diels-Alder y Scholl desembocando en el compuesto **12** (Esquema 8).^[43]

En 2018 Martín y colaboradores, combinando curvatura negativa y positiva, llevaron a cabo la síntesis de los nanografenos conteniendo anillos penta- y heptagonales **13** y **14** además de los habitualmente hexagonales, donde la clave sintética está en reacciones de Scholl a baja temperatura. La evaluación de sus datos electroquímicos sugiere una disminución en el gap HOMO-LUMO en comparación con sus análogos planos (Esquema 9).^[61]

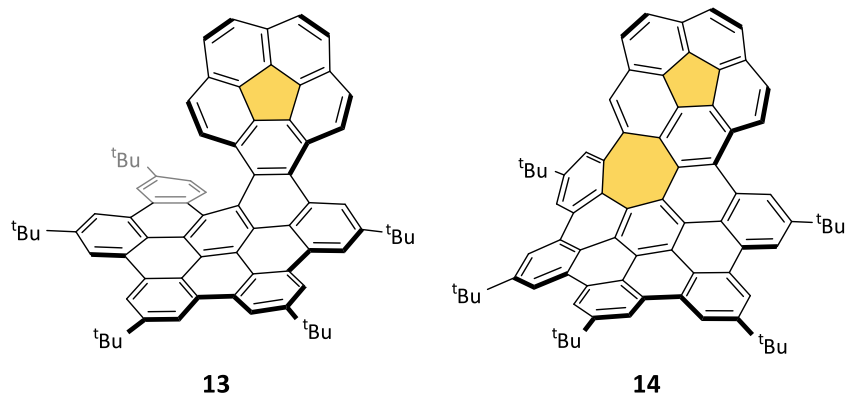
Por último, si bien no menos importante, el último caso de nanografeno distorsionado del que tenemos conocimiento reportado por Würthner y colaboradores,^[62] el cual presenta carbociclos heptagonales es un fragmento de la Schwarzita 6-1-2-p cuyo precursor, de 9 anillos fusionados, ha sido sintetizado a través de acoplamiento

crucado de Suzuki multietapa dando lugar a sus dos anillos heptagonales (Esquema 10).

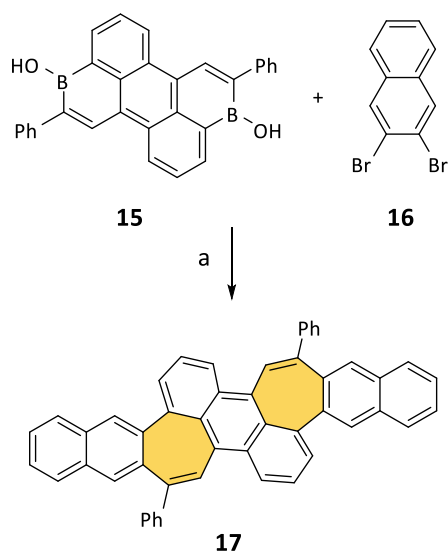
NANOGRAFENOS HELICOIDALES: SUPERHELICENOS

Con respecto a la introducción de curvatura en los nanografenos, la alternativa exoesquelética ha sido sin duda la aproximación más ampliamente estudiada. La inclusión de helicenos en el armazón de los nanografenos puede alterar drásticamente sus propiedades optoelectrónicas, llegando hasta a interrumpir la conjugación de su sistema π . Del mismo modo que en el caso de las modificaciones endoesqueléticas, el uso de modificaciones exoesqueléticas también tiende a mejorar su solubilidad, y da lugar en virtud de su quiralidad a propiedades quirópticas como la rotación óptica (OR), el dicroísmo circular (CD),^[63] y la luminiscencia circularmente polarizada (CPL).^[64-67]

En este artículo, dado el interés que suscita el grafeno y la introducción de quiralidad en su estructura, así como la abundante bibliografía disponible en torno a los helicenos clásicos, aquí nos centraremos únicamente en destacar aquellos de gran dimensión, los cuales con-



Esquema 9. Estructura de los compuestos **13** y **14**



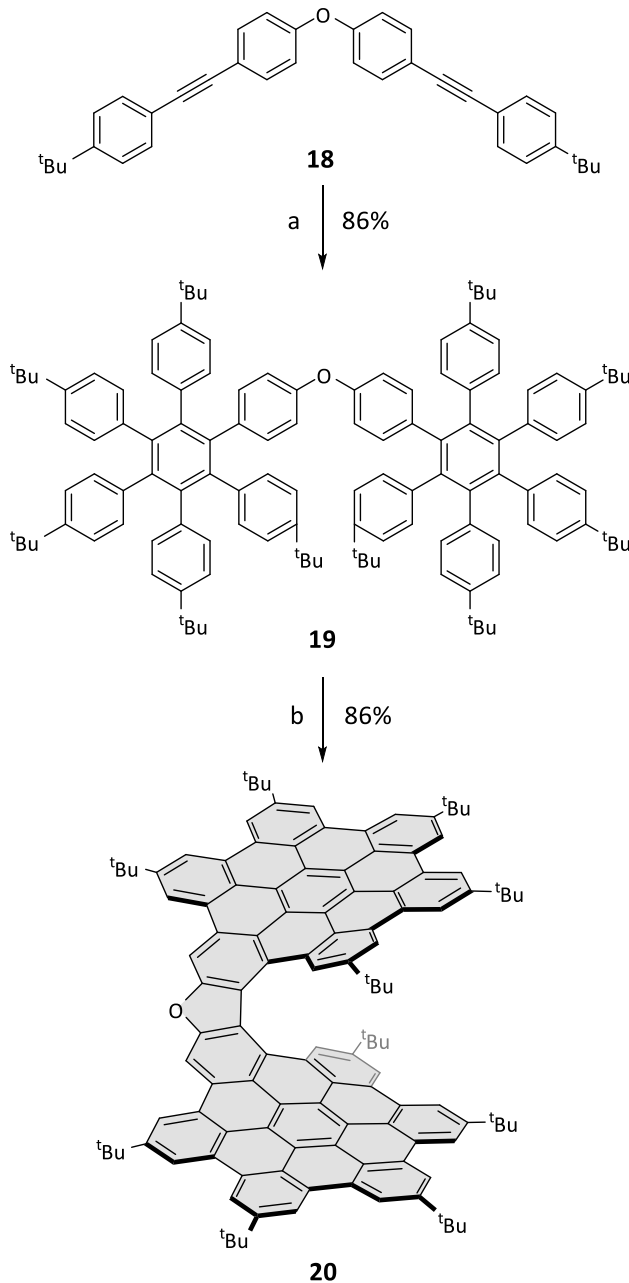
Esquema 10. Síntesis del nanografeno **17** por acoplamiento de Suzuki. a) Pd, dba₃·CHCl₃, [t-Bu₄PH][BF₄], Cs₂CO₃, t-AmOH/H₂O, 90°C, 65 h, 41%

tienen PAHs π -extendidos preferentemente puramente carbonados, acuñados por Jux y colaboradores como *superhelicenos*.^[68]

Ejemplos de superhelicenos y propiedades

El interés en los *superhelicenos* radica en la expectativa de que presenten mejores propiedades físicas^[69,70] y magnéticas^[71] que el grafeno común. Así, el primer ejemplo reportado por Jux y colaboradores en 2018, consistió en dos HBCs unidos por un oxa[7]heliceno. Si bien este ejemplo incluye O en su estructura, sirvió para definir el término *superheliceno* como helicenos basados en unidades de HBCs, por analogía a la denominación del HBC como superbenceno previamente acuñada por Müllen. Así, la síntesis de **20** comienza con una doble brominación de difeniléter en posición *para*-seguida por una doble Sonogashira con *p*-*tert*-butilfenilacetileno, posteriormente extendida vía Diels-Alder y reacción de Scholl dando lugar a un cierre de anillo formando un furano.^[72] Cabe destacar del compuesto **20** su elevado rendimiento cuántico de fluorescencia (80-85%) y el desplazamiento batocrómico de su espectro de absorción UV/vis, apuntando a la presencia de conjugación a través del furano (Esquema 11).

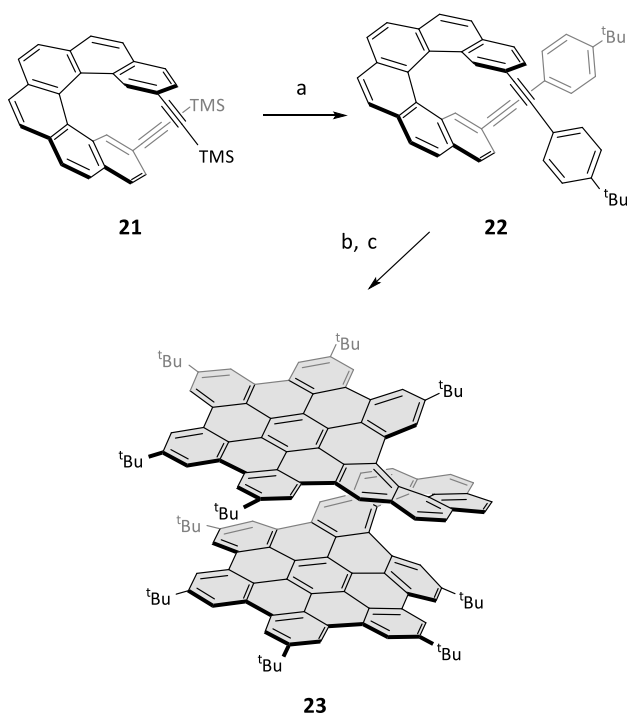
Simultáneamente Martín y colaboradores aportaron nuevamente un avance en el campo, presentando el primer modelo de grafeno bicapa (**23**) constando de dos unidades de HBC unidas por un carbo[10]heliceno, cuya síntesis parte de un precursor enantiopuro (**22**) el cual es sometido a una estrategia sintética análoga a la anteriormente citada.^[73] Subrayaremos aquí la obtención de un cristal y su consiguiente análisis por difracción de rayos-X y la caracterización de uno de sus enantiómeros por



Esquema 11. Últimos pasos de la síntesis del oxa[7]superheliceno **20**; a) Reacción de Diels-Alder: tetra-(4-*tert*-butilfenil)-ciclopentadienona (2.5 equiv.), tolueno, N₂, 23 h a 220°C; b) DDQ (15 equiv.), TfOH (30 equiv.), CH₂Cl₂, N₂, 25 min a 0°C, 20 h a t.a.

espectroscopía de CD, la cual apunta a un fenómeno de agregación quiral en disolución dependiente de la concentración (Esquema 12).

Dentro de esta categoría se engloban también los nanografenos multihelicénicos,^[74] cuyos ejemplos más recientes han sido reportados por los grupos de Nuckolls,^[75] Juríček,^[76] y Feng y Müllen y colaboradores,^[39] basado en el uso de tanto HBC como su isómero estructural hexacata-hexabenzocoroneno (*c*-HBC) (Esquema 1a), torsionado por la presencia de sus seis [4]carbohelicenos.^[75,77]



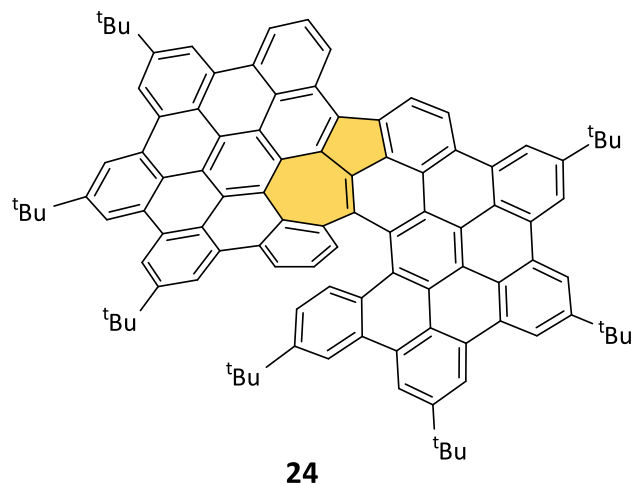
Esquema 12. Síntesis del nanografeno helicoidal bicapa **23**. (a) 1-(*tert*-butil)-4-yodobenceno, DIPA, CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, TBAF, THF, 25°C. (b) 2,3,4,5-tetrakis(4-(*tert*-butil)fenil)ciclopenta-2,4-dien-1-ona, μW, 280°C. (c) FeCl₃, MeNO₂/CH₂Cl₂, 25°C. DIPA = diisopropilamina. TBAF = fluoruro de tetrabutilamonio. THF = tetrahidrofurano

Tanto los [4] como los [5] carbohelicenos presentan gran inestabilidad configuracional, impidiendo el aislamiento de compuestos enantiopuros o mezclas enantioenriquecidas, inconveniente que se ha demostrado paliar bien por introducción de sustituyentes, o por combinación de distintos helicenos en la misma molécula,^[76] o bien por expansión del sistema π.^[78] Dentro de los nanografenos helicoidales sintetizados en disolución su mayor representante hasta el momento ha sido reportado por Wang y colaboradores y está compuesto de siete HBCs y seis carbo[7]helicenos, siendo completamente caracterizado cada uno de sus enantiómeros, los cuales son récord en intensidad de efecto Cotton en sistemas puramente carbonados.^[79] Finalmente, cabe destacar que este tipo de helicenos también han sido caracterizados en superficie por el grupo de Peña y colaboradores.^[22]

En vista de lo anteriormente citado, la aparición de esta nueva familia de compuestos denominada superhelicenos, imitando las propiedades del grafeno helicoidal clama sin duda a la exploración en mayor profundidad de este campo.^[80]

COMBINANDO DEFECTOS: NUEVAS PROPIEDADES

La combinación de heptaciclos y helicenos provee a los nanografenos de curvatura negativa y de quiralidad, lo que, sumado a las ya consabidas propiedades del grafeno, los hace atractivos en la búsqueda de nuevas propiedades

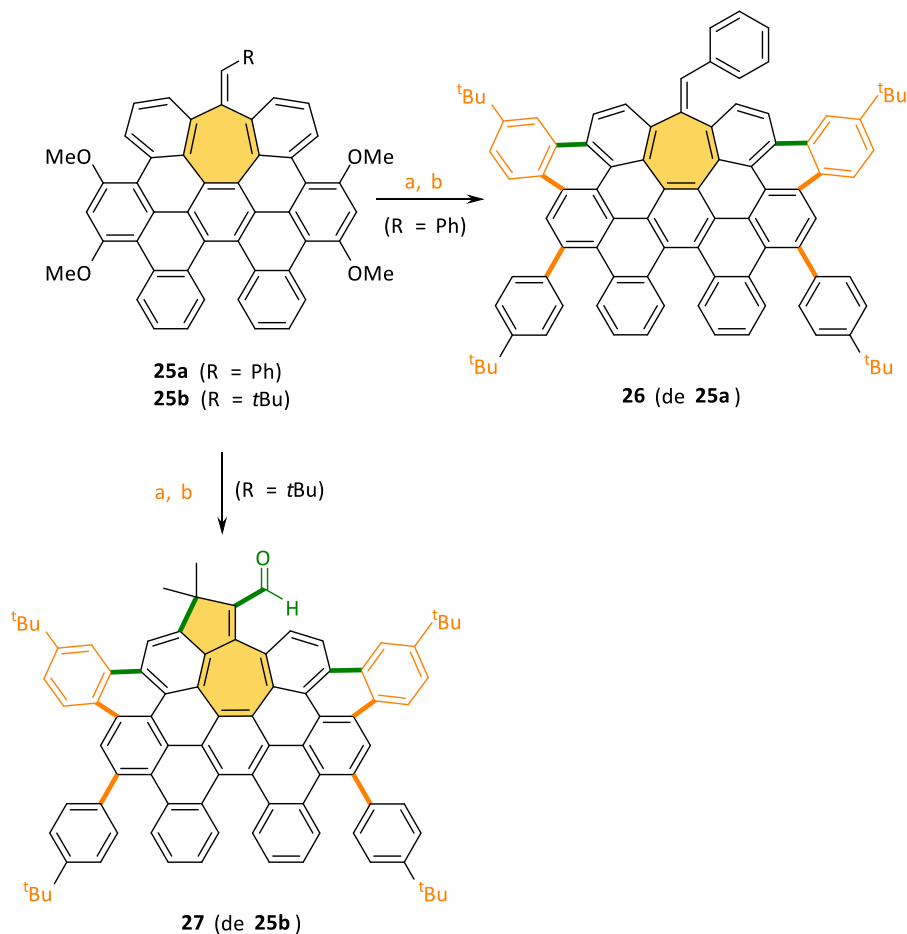


Esquema 13. Estructura del superheliceno conteniendo azuleno **24**

químico-físicas, entre ellas, la CPL, basado en la emisión de luz circularmente polarizada, poco explorada hasta el momento en sistemas grafénicos. Dentro de esta categoría, un caso reportado a finales de 2019 por Liu, Feng y colaboradores, conjuga la presencia de dos HBCs con una unidad de azuleno cuyo anillo de 7 miembros forma parte del [6]heliceno central, dando lugar al compuesto **24**.^[81] La aproximación sintética innova con una cicloaromatización de diinos *orto*-sustituidos promovida por ICl además de la ciclodeshidrogenación en la etapa final en la que se forma el azuleno.^[82] Desafortunadamente ni la resolución de su racemato ni su fluorescencia fueron reportadas en este caso (Esquema 13).

Entre los escasos ejemplos de híbridos de heptaciclohelicénicos nos encontramos también con el reportado por Itami y colaboradores, formado por un heptaciclo y un ditia[6]heliceno.^[83] En nuestro grupo de investigación, hemos desarrollado, partiendo de compuestos de partida sencillos en un solo paso una metodología para obtener derivados polifenílicos incluyendo un heptaciclo tropónico y sustituidos con grupos Me, *t*Bu, MeO y F en posiciones concretas (Sección 2.1.), los cuales, tras ciclodeshidrogenación han dado lugar a productos con diferente número de anillos aromáticos (Esquema 14), algunos de ellos caracterizados, entre otras, por espectroscopía de difracción de rayos-X.^[44] Ambas funcionalizaciones permiten extender la estructura grafénica de manera controlada. Por ejemplo: *i*) el carbonilo de la tropona es susceptible de ser convertido en diferentes olefinas por adición de nucleófilos y *ii*) los grupos MeO pueden servir de electrófilos por medio de reacción de Kumada-Tamao-Corriu mediada por níquel,^[84] y nuevamente ciclados en condiciones de Scholl.^[44]

En la búsqueda de nuevas propiedades ópticas no lineales Campaña y colaboradores diseñaron la síntesis del nanografeno heptabenzo[5]helicénico **28** con forma de cinta de 2x1 nm decorado con grupos dadores de electrones en un extremo y aceptores de electrones en el otro (Esquema 15).^[85] Prueba inequívoca de su caracteri-



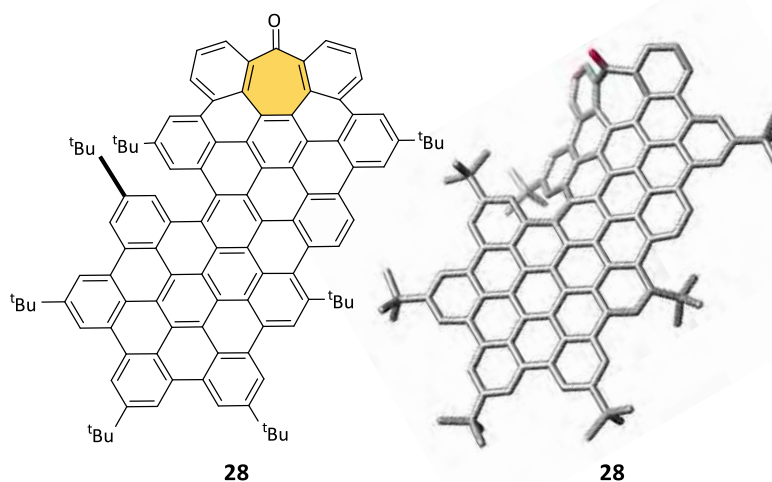
Esquema 14. Síntesis de **26** y **27**. (a) Ni(cod)₂, PCy₃, *p*-tBuPhMgBr, tolueno, 100°C, 16 h, 79% (R = Ph), 59% (R = tBu); (b) DDQ, CH₃SO₃H, CH₂Cl₂, 47% (para R = Ph), 44% (R = tBu). cod = 1,5-ciclooctadieno

zación es su estructura cristalina obtenida por difracción de rayos-X, que arroja un ángulo de torsión de 30° en torno al [5]heliceno, junto a una curvatura negativa característica derivada de la inclusión del anillo heptagonal. Ambas distorsiones resultan en su elevada solubilidad en disolventes orgánicos comunes (hasta 16 mg·mL⁻¹ en CH₂Cl₂), lo que resulta evidente al comparar con sistemas puramente hexagonales de tamaños similares, incluso con cadenas *tert*-butílicas laterales.^[86] En cuanto a las propiedades optoelectrónicas de **28**, cabe mencionar su emisión fluorescente (rendimiento cuántico = 13%), tanto por excitación en el UV/vis como por excitación con dos fotones poco energéticos NIR (*photon upconversion*) basada en absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés *two-photon absorption*), y la caracterización de sus dos enantiómeros por ECD, previa resolución quiral, mostrando un espectro de absorción hasta los 600 nm. Pero sin duda, lo más reseñable de este ejemplo reside en ser el primer nanogrfeno helicoidal para el que se describe su CPL, con un g_{lum} (factor de disimetría en CPL) del orden de 10⁻⁴ en torno a los 560 nm.

Inspirados por estos resultados, y movidos por el afán no solo de ampliar la dimensionalidad sino también de

mejorar las propiedades optoelectrónicas de este *nanoribbon*, se diseñó una ruta sintética directa y sencilla para la síntesis de un nuevo nanogrfeno distorsionado con forma de trisquel (**30**) (Esquema 16).^[87] A diferencia del ejemplo anterior, el precursor tipo polifenileno derivatizado con *p*-*tert*-butilfenilacetileno **29** es sometido a ciclotrimerización catalizada por cobalto y posteriormente ciclodeshidrogenación con el fin de conseguir la aromatización total de la estructura. Este nanogrfeno compuesto por 52 anillos aromáticos, forma triangular de 2.5 nm de lado, 4 HBCs, 3 heptaciclos, y 3 octabenz[5]helicenos presenta con respecto a su predecesor, como cabía esperar, un desplazamiento batocrómico de 100 nm tanto en absorción como en emisión, un coeficiente de extinción de un orden de magnitud mayor, un rendimiento cuántico de fluorescencia del doble (28%), un gap HOMO-LUMO un 10% menor. A pesar de la presencia de tres unidades de carbo[5]heliceno en la estructura, en este caso los valores de g_{lum} fueron muy similares al *nanoribbon* **28**.

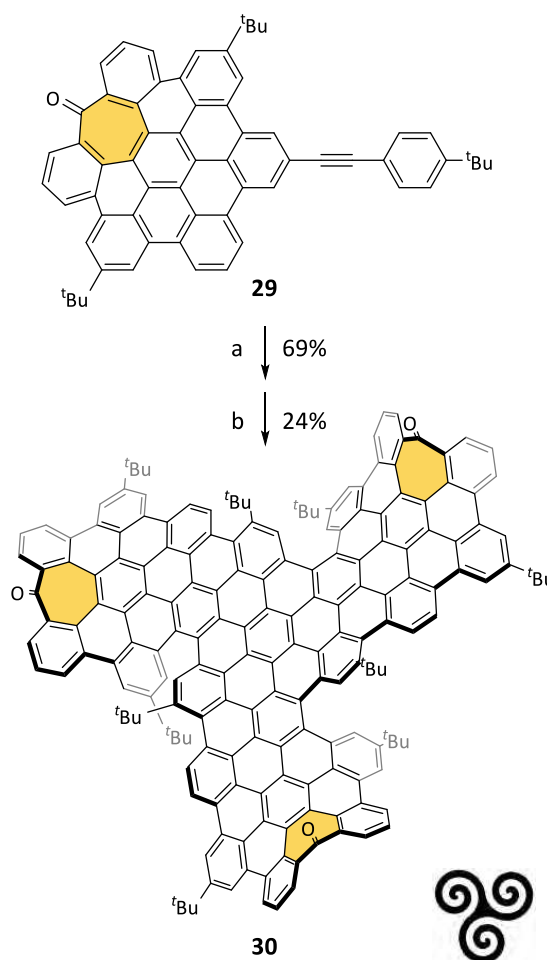
En la línea de combinar los defectos endo- y exoqueléticos, e inspirados por las nuevas propiedades de las espirales nanogrfénicas, Campaña y colaboradores



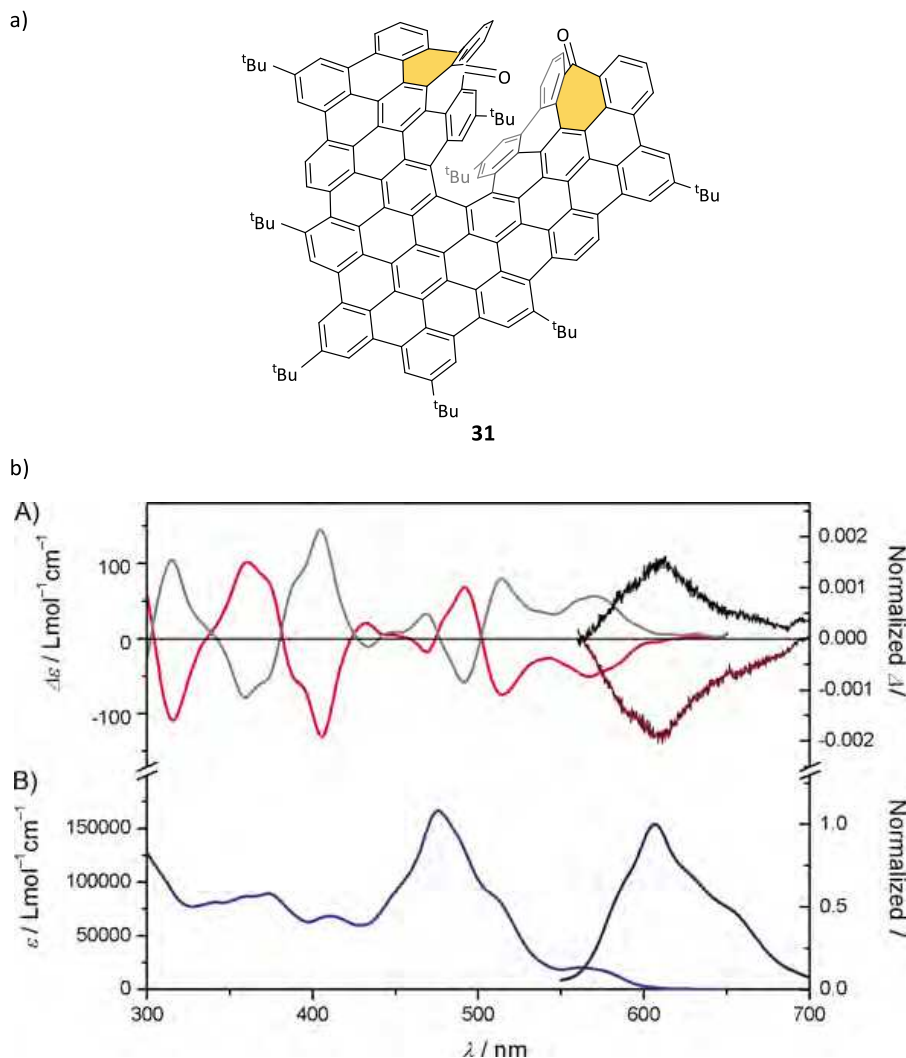
Esquema 15. Síntesis y estructura cristalina de rayos-X del nanoribbon **28**. (a) 4-*tert*-butilfenilacetileno, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul Et₃N, THF, 16 h; (b) Ph₂O, reflujo, 8 h; (c) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, 0°C, 10 min.

llevaron a cabo el diseño de un nanografeno de la familia de los *superhelicenos* de 3 nm de largo y 1 nm de ancho, formado por 3 HBCs, 2 heptaciclos, y un undecabenzocarboc[7]heliceno central en la estructura (Esquema 17).^[88] La ruta sintética dirigida a **31**, basada en una secuencia Sonogashira/Diels-Alder/reacción de Scholl, presenta gran versatilidad a la hora de introducir diferentes sustituyentes. En cuanto a su estructura, destacar que se trata de una cinta completamente helicoidal, en la que el carbo[7]heliceno central se encuentra lateralmente π -extendido, dando lugar a la primera unidad reportada de undecabenzocarboc[7]heliceno. En cuanto a sus propiedades, cabe reseñar la observación de CPL con valores de g_{lum} ($2 \cdot 10^{-3}$ a 610 nm) de un orden de magnitud mayor a los dos ejemplos presentados anteriormente, previa resolución quiral de sus enantiómeros. Esto junto a la presencia de absorción de dos fotones con una sección eficaz (*cross-section*, $\sigma_2 = 870$ GM a 800 nm) siete veces mayor a los anteriores, sienta las bases para la aplicación de este tipo de moléculas en procesos de CPL inducido por dos fotones (TPCPL) en sistemas puramente orgánicos.^[89]

Además de la contribución al desarrollo de nuevos cromóforos helicoidales conteniendo defectos endoesqueléticos, Campaña y colaboradores han centrado recientemente su atención en la elucidación de las relaciones estructura-propiedad de *nanoribbons* conteniendo anillos tropónicos así como sus análogos planos, determinando el efecto positivo de la presencia del heptacyclo en la TPA (incrementando la sección eficaz) y el gap HOMO-LUMO (disminuyéndolo).^[86] Asimismo, de forma paralela, el grupo de Campaña y colaboradores continúan la expedición en la búsqueda de estructuras helicoidales cada vez más simples maximizando sus respuestas quirales tanto lineales como no lineales.^[90]



Esquema 16. Síntesis del nanografeno (*M,M,M*) **30** e imagen de un trisquel. (a) Co₂(CO)₈, tolueno, 110°C, 16 h. (b) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, 0°C, 10 min.



Esquema 17. (a) Estructura del superheliceno **31**. (b) Parte superior, ECD experimental (izquierda) y CPL (derecha, $\lambda_{exc} = 490$ nm) de los enantiómeros (*M*) (rojo y burdeos) y (*P*) (gris y negro) de **31** en CH_2Cl_2 a ca. 5×10^{-6} M. Parte inferior, UV/vis experimental (azul claro) y fluorescencia (azul oscuro, $\lambda_{exc} = 490$ nm) de **31** en CH_2Cl_2 a ca. 5×10^{-6} M

CONCLUSIONES

La combinación de defectos endo- y exoesqueléticos (heptaciclos y helicenos en este caso) ha resultado ser una herramienta excelente en la modificación de las propiedades quirópticas y la mejora de la solubilidad de los nanogrfenos. Entre las estrategias sintéticas existentes destacan las características de sistemas π -extendidos como la ciclotrimerización de alquinos, la ciclodeshidrogenación oxidativa, las reacciones de acoplamiento cruzado y la cicloadición de Diels-Alder, ya sea partiendo de productos de partida incluyendo dichos defectos o bien formándolos en el transcurso de la ruta sintética. Aquí se presta especial atención al orden relativo en la secuencia sintética, que juega un papel crucial en el producto o distribución de productos obte-

nidos. Entre las propiedades quirópticas comúnmente analizadas que surgen de la introducción de dichos defectos nos encontramos con el dicroísmo circular (CD), la luminiscencia polarizada circularmente (CPL) y sus variantes no lineales absorción de dos fotones (TPA) y luminiscencia polarizada circularmente de dos fotones (TPCPL), las cuales arrojan datos como incrementos en el coeficiente de absorción, variación de los gaps HOMO-LUMO, elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia y mejora en la sección eficaz en TPA. Por ello, la exploración de este tipo de nanogrfenos distorsionados junto con el establecimiento de relaciones estructura-propiedad propulsará sin duda en un futuro su aplicación sistemática en dispositivos optoelectrónicos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación recibida por parte de distintas entidades (European Research Council, ERC-STG, H2020; Ministerio de Economía y Competitividad, MEC/FEDER; Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, MICIU/FEDER; Junta de Andalucía/FEDER y Universidad de Granada). Asimismo, queremos agradecer a todos nuestros colaboradores y especialmente a los miembros de los grupos NanographOUT, MOOrFun y a la Unidad de Excelencia de Química (UEQ) de la Universidad de Granada. Finalmente, deseamos expresar nuestro reconocimiento a todos los científicos que han contribuido al desarrollo del campo objeto de este artículo de revisión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *Nature* **1992**, *356*, 776-778.
- [2] A. W. Robertson, K. He, A. I. Kirkland, J. H. Warner, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 908-914.
- [3] J. M. Leyssale, G. L. Vignoles, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8200-8216.
- [4] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Nature* **2004**, *430*, 870-873.
- [5] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582-3586.
- [6] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 326-329.
- [7] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 26-41.
- [8] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. Van Der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, et al., *Nature* **2011**, *469*, 389-392.
- [9] K. Kim, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M. F. Crommie, A. Zettl, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2142-2146.
- [10] S. Kurasch, J. Kotakoski, O. Lehtinen, V. Skákalová, J. Smet, C. E. Krill, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3168-3173.
- [11] B. Brunel, C. Blanch, V. Petrolli, A. Delon, R. Pierrat, G. Cappello, *New J. Phys.* **2017**, *15*, 035024.
- [12] O. Lehtinen, N. Vats, G. Algara-Siller, P. Knyrim, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 235-241.
- [13] S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3143-3176.
- [14] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
- [15] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 062501.
- [16] F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707-7717.
- [17] Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1-14.
- [18] L. Feng, T. Wang, H. Jia, J. Huang, D. Han, W. Zhang, H. Ding, Q. Xu, P. Du, J. Zhu, *Chem. Commun.* **2020**, DOI 10.1039/d0cc01043j.
- [19] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez-Sanchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, et al., *Nature* **2016**, *531*, 489-492.
- [20] R. Zuzak, I. Pozo, M. Engelund, A. Garcia-Lekue, M. Vilas-Varela, J. M. Alonso, M. Szymonski, E. Guitián, D. Pérez, S. Godlewski, et al., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10143-10148.
- [21] K. Xu, J. I. Urgel, K. Eimre, M. Di Giovannantonio, A. Keerthi, H. Komber, S. Wang, A. Narita, R. Berger, P. Ruffieux, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7726-7730.
- [22] R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piątkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10256-10259.
- [23] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300.
- [24] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
- [25] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
- [26] A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 295-309.
- [27] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juríček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1643-1660.
- [28] H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5604-5616.
- [29] Y. T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843-4867.
- [30] A. Eftekhari, H. Garcia, *Mater. Today Chem.* **2017**, *4*, 1-16.
- [31] G. R. Kiel, S. C. Patel, P. W. Smith, D. S. Levine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18456-18459.
- [32] A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1177-1183.
- [33] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 1604-1607.
- [34] K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10716-10719.
- [35] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- [36] T. Jin, J. Zhao, N. Asao, Y. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3554-3576.
- [37] Y. Segawa, T. Maekawa, K. Itami, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 66-81.
- [38] K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6251.
- [39] K. Müllen, X. Feng, *From Polyphenylenes to Nanographenes and Graphene Nanoribbons* | Klaus Müllen | Springer, Springer International Publishing, **2017**.
- [40] A. L. Mackay, H. Terrones, *Nature* **1991**, *352*, 762.
- [41] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser, *Nature* **1992**, *355*, 333-335.
- [42] I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, A. Millán, A. G. Campaña, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705-6718.
- [43] S. H. Pun, C. K. Chan, J. Luo, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 1581-1586.
- [44] I. R. Márquez, N. Fuentes, C. M. Cruz, V. Puente-Muñoz, L. Sotorrios, M. L. Marcos, D. Choquesillo-Lazarte, B. Biel, L. Crovetto, E. Gómez-Bengoa, et al., *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1068-1074.
- [45] K. Yamamoto, H. Sonobe, H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto, K. Kitaura, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1996**, *35*, 69-70.
- [46] J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13796-13803.
- [47] B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- [48] E. U. Mughal, D. Kuck, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8880-8882.

- [49] A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2266-2274.
- [50] K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739-744.
- [51] K. Kato, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Chem. - An Asian J.* **2015**, *10*, 1635-1639.
- [52] H. A. Lin, Y. Sato, Y. Segawa, T. Nishihara, N. Sugimoto, L. T. Scott, T. Higashiyama, K. Itami, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 2874-2878.
- [53] Q. Zhang, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15664-15667.
- [54] Y. Xiao, J. T. Mague, R. H. Schmehl, F. M. Haque, R. A. Pascal, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 2831-2833.
- [55] J. I. Urgel, M. Di Giovannantonio, Y. Segawa, P. Ruffieux, L. T. Scott, C. A. Pignedoli, K. Itami, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13158-13164.
- [56] K. Kawai, K. Kato, L. Peng, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1932-1935.
- [57] K. Y. Cheung, X. Xu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3910-3914.
- [58] N. L. C. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15349-15353.
- [59] X. Gu, H. Li, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2246-2249.
- [60] S. Nobusue, K. Fujita, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3227-3230.
- [61] J. M. Fernández-García, P. J. Evans, S. Medina Rivero, I. Fernández, D. García-Fresnadillo, J. Perles, J. Casado, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17188-17196.
- [62] J. M. Farrell, V. Grande, D. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 16504-16507.
- [63] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914-931.
- [64] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1-13.
- [65] E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabaitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. De La Moya, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488-13500.
- [66] M. Li, S. H. Li, D. Zhang, M. Cai, L. Duan, M. K. Fung, C. F. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2889-2893.
- [67] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials.*, Wiley, **2014**.
- [68] M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968-1006.
- [69] H. Zhan, G. Zhang, C. Yang, Y. Gu, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7605-7612.
- [70] H. Zhan, Y. Zhang, C. Yang, G. Zhang, Y. Gu, *Carbon N. Y.* **2017**, *120*, 258-264.
- [71] F. Xu, H. Yu, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 34-39.
- [72] D. Reger, P. Haines, F. W. Heinemann, D. M. Guldi, N. Jux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5938-5942.
- [73] P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6774-6779.
- [74] C. Li, Y. Yang, Q. Miao, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 884-894.
- [75] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390-7394.
- [76] P. Ravat, R. Hinkelmann, D. Steinebrunner, A. Prescimone, I. Bodoky, M. Juríček, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3707-3710.
- [77] E. Clar, J. F. Stephen, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 467-470.
- [78] Y. Hu, G. M. Paternò, X. Y. Wang, X. C. Wang, M. Guizzardi, Q. Chen, D. Schollmeyer, X. Y. Cao, G. Cerullo, F. Scotognella, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12797-12803.
- [79] Y. Zhu, X. Guo, Y. Li, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5511-5517.
- [80] M. Daigle, D. Miao, A. Lucotti, M. Tommasini, J. F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6213-6217.
- [81] J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennesdorf, A. A. Popov, J. J. Weigand, J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637-5642.
- [82] T.-A. Chen, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8023-8027.
- [83] T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7745-7749.
- [84] J. Cornella, C. Zarate, R. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8081-8097.
- [85] C. M. Cruz, I. R. Márquez, I. F. A. Mariz, V. Blanco, C. Sánchez-Sánchez, J. M. Sobrado, J. A. Martín-Gago, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3917-3924.
- [86] S. Castro-Fernández, C. M. Cruz, I. F. A. Mariz, I. R. Márquez, V. G. Jiménez, L. Palomino-Ruiz, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7139-7145.
- [87] C. M. Cruz, I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8068-8072.
- [88] C. M. Cruz, S. Castro-Fernández, E. Maçôas, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14782-14786.
- [89] Y. Dang, X. Liu, Y. Sun, J. Song, W. Hu, X. Tao, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1689-1696.
- [90] P. Reine, A. M. Ortuño, I. Mariz, M. Ribagorda, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, E. Maçôas, D. Miguel, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 306.

Polímeros supramoleculares

Estructuras organizadas, complejas y funcionales

Luis Sánchez

Resumen: En este artículo se revisan los conceptos más importantes en el campo de los polímeros supramoleculares, así como las aplicaciones más destacadas de estas estructuras organizadas en diferentes áreas de investigación. Asimismo, se recogen, de manera divulgativa y resumida, algunos de los logros más relevantes de nuestro grupo de investigación en este campo. Así, se recogen ejemplos de transferencia y amplificación de quiralidad y de procesos de autoensamblaje controlados cinéticamente que emulan procesos naturales o que están muy presentes en química de materiales.

Palabras clave: autoensamblaje; complejidad de caminos; cooperatividad; polímeros supramoleculares; quiralidad.

Abstract: Herein, we review the most significant concepts and terms in the field of supramolecular polymers as well as we collect some of the most outstanding applications of these organized structures in different research areas. In addition, we show, in an educational and summarized manner, some of the most relevant achievements of our research group. Thus, we show some relevant examples of transfer of chirality and chiral amplification and kinetically controlled supramolecular polymerizations that mimic some important natural events or that are relevant in materials science.

Keywords: self-assembly; pathway complexity; cooperativity; supramolecular polymers; chirality.

INTRODUCCIÓN

Nuestra vida cotidiana, para bien y para mal, está repleta de objetos hechos con polímeros. PVC, nylon, o poliestireno son sólo algunos ejemplos. El término *polímero* fue utilizado por primera vez por el físico sueco J. J. Berzelius quien, en 1833, lo acuñó para describir compuestos orgánicos que presentaban idénticas fórmulas empíricas pero distintas estructuras, es decir, lo que hoy conocemos como isómeros (Figura 1a). A principios del siglo xx, el desarrollo de estructuras poliméricas que pretendían imitar y mejorar las propiedades de materiales naturales como la seda, la goma natural o el marfil, llevó a H. Staudinger a iniciar sus estudios sobre compuestos macromoleculares como el polioximetileno y el poliestireno (Figura 1b). En 1924, H. Staudinger definía un polímero o macromolécula como aquella sustancia de elevado peso molecular constituida por la unión, mediante enlaces covalentes, de unidades monoméricas.^[1] Los estudios sobre polímeros llevados a cabo por H. Staudinger le llevaron

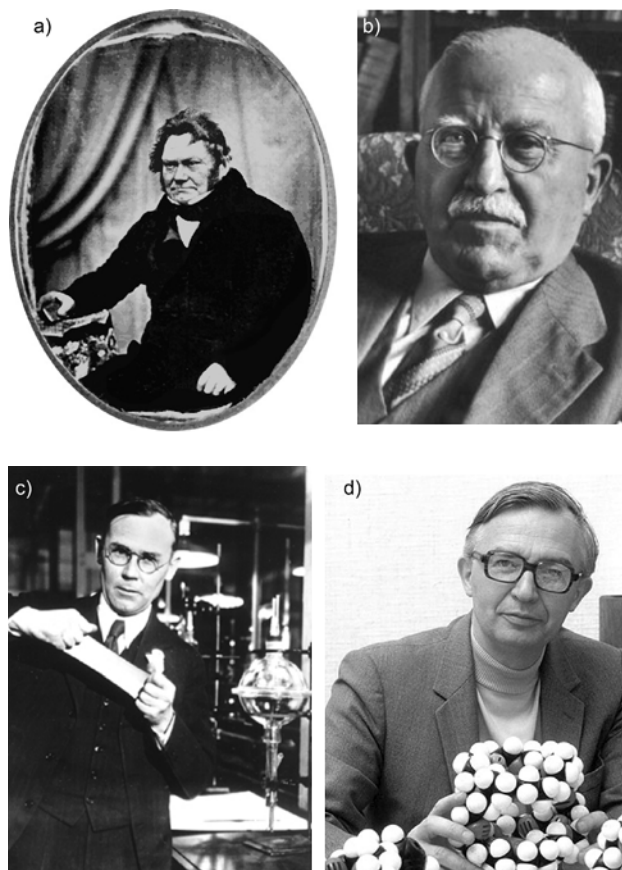


Figura 1. Imágenes de J. J. Berzelius (a); H. Staudinger (b); W. H. Carothers (c) y J.-M. Lenh (d)



L. Sánchez

Universidad Complutense de Madrid
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
C-e: lusamar@ucm.es

Recibido: 17/06/2020. Aceptado: 17/09/2020.

a ser galardonado con el premio Nobel de Química en 1953. Otra gran figura en la química de polímeros fue W. H. Carothers, descubridor del nylon (Figura 1c). Carothers publicó en 1931 un artículo de revisión en el que clasificaba las reacciones de polimerización descritas hasta el momento y donde recogía sus brillantes ideas sobre el posterior desarrollo de los polímeros.^[2] Algunas décadas más tarde, Cram, Pedersen y Lehn recibían el premio Nobel de Química en 1987 por sus estudios relacionados con el reconocimiento de iones, que daría lugar al desarrollo de la química supramolecular.^[3]

En 1990, J. M. Lehn utilizó conceptos de reconocimiento molecular para describir el primer polímero supramolecular (Figura 1d). Este primer polímero supramolecular estaba formado por triples enlaces de H entre unidades ditópicas derivadas de uracilo y unidades ditópicas derivadas de 1,3-diacilaminopiridina (Figura 2).^[4]

Este primer polímero supramolecular que, por analogía con lo descrito por Staudinger, se podría definir como una especie de elevado peso molecular constituida por unidades monoméricas unidas por interacciones no covalentes, abrió un campo de investigación que ha llevado a la publicación de más de 14.000 artículos y patentes hasta el momento. Pero el desarrollo de esta nueva área de investigación también ha incorporado conocimientos muy relevantes procedentes de otros campos de investigación. Tal es el caso del descubrimiento de Scheibe y Jelley al final de los años 30 de los agregados J, formados a partir de cianinas,^[5] de la visualización del mecanismo de nucleación-crecimiento del virus del mosaico del tabaco por microscopía de transmisión electrónica^[6] o de los estudios de amplificación de quiralidad observados en poliisocianatos y descritos por Green *et al.* (Figura 2).^[7] A mediados de la década de los 90, se describieron numerosos ejemplos de polímeros supramoleculares muy estables en los que las unidades monoméricas estaban unidas por secuencias complementarias de enlaces de

H o interacciones metal-ligando. Tal es el caso de las 2-ureido-4[1H]-pirimidinonas^[8] o los complejos de coordinación fenantrolina-Cu(II) (Figura 2).^[9] A partir de estos ejemplos, se describió un gran número de polímeros supramoleculares basados en interacciones electrostáticas (bimerocianinas) o de empaquetamiento aromático (perilenobisimidias, PBIs).^[10] Pero, seguramente, el aspecto más importante de la investigación realizada en el campo de los polímeros supramoleculares son las aplicaciones que presentan en diferentes campos tecnológicos.

MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN SUPRAMOLECULAR

Una forma extendida de clasificar los polímeros supramoleculares consiste en agruparlos por las diferentes fuerzas no covalentes (enlaces de H, interacciones π , interacciones ión-dipolo o dipolo-dipolo) que unen las unidades monoméricas dando lugar al polímero supramolecular. Sin embargo, en su revisión de 1931, W. H. Carothers clasificó a las macromoléculas por tipos de unidades monoméricas capaces de polimerizar y, además, por los distintos mecanismos de polimerización.^[2] Esta clasificación se sigue utilizando hoy día para determinar si la formación de un polímero sigue un mecanismo por crecimiento por pasos, en cadena o por apertura de anillo. Además, el mecanismo de formación de estos polímeros va a condicionar las propiedades finales de los mismos. Siguiendo este criterio, el profesor E. W. Meijer *et al.* publicaron una revisión sobre los mecanismos de polimerización supramolecular. Siguiendo la analogía con la revisión de Carothers, los mecanismos de polimerización supramolecular son: isodésmico, cooperativo y de apertura de anillo, si bien este tercer mecanismo es muy poco frecuente.^[11]

Para entender los mecanismos de polimerización supramolecular es necesario indicar, previamente, que la

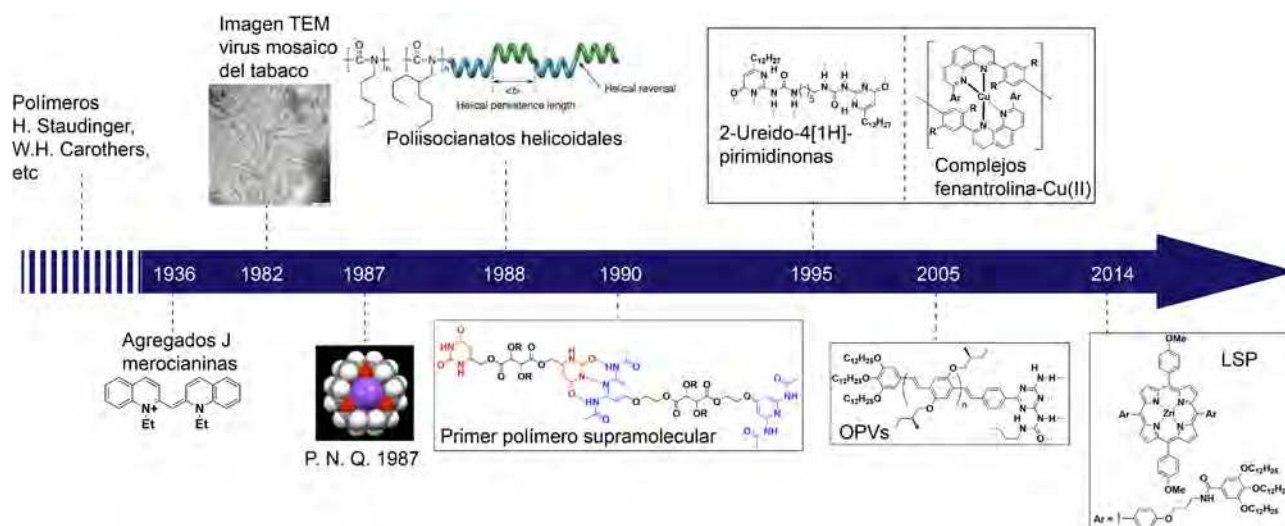


Figura 2. Línea temporal que muestra algunos de los avances más relevantes en la química de los polímeros supramoleculares

formación de un polímero supramolecular consiste, formalmente, en una secuencia de reacciones químicas cada una de las cuales definida por su constante de equilibrio (Figura 3a). En un mecanismo isodésmico, las constantes y, por tanto, la energía libre de Gibbs, de todos esos equilibrios químicos son idénticas. Es decir, el proceso de polimerización supramolecular viene definido por una única constante de equilibrio y, por tanto, es análogo a un proceso de polimerización clásica por pasos.^[11] En un mecanismo cooperativo, el proceso tiene dos etapas claramente diferenciadas: la nucleación y la elongación. En la primera, los monómeros se unen con una baja constante, K_n , para formar núcleos activos. Una vez formados los núcleos activos, el crecimiento de éstos es muy rápido dando lugar al régimen de elongación. En la elongación, la constante de asociación K_e es muy alta, es decir, la formación de los polímeros supramoleculares está muy favorecida (Figura 3a).^[11] Un mecanismo cooperativo podría compararse con un proceso de polimerización en cadena con pasos de iniciación y propagación, pero sin el paso final de terminación. La gran diferencia entre ambos mecanismos es la polidispersidad de los agregados resultantes. En un mecanismo isodésmico, la energía libre que se desprende al formarse la especie supramolecular es igual, independientemente de los monómeros constitutivos. Eso hace que haya una distribución muy amplia de tamaños. Sin embargo, en un mecanismo cooperativo, la energía libre que se libera al formarse un núcleo es mucho menor que la desprendida en la elongación. Eso implica que, una vez formado el núcleo, las unidades monoméricas tengan más tendencia a unirse a los núcleos ya formados que a formar nuevos núcleos. La consecuencia es una menor polidispersidad y, por tanto, unas propiedades muy distintas para la estructura supramolecular.

La determinación de los mecanismos de polimerización supramolecular es una tarea relativamente sencilla; basta con seguir la variación de la concentración del polímero supramolecular, derivada de los cambios en propiedades intrínsecas de los compuestos, como es el caso de la absorptividad molar o la respuesta dicroica, frente a la concentración o la temperatura. Es importante destacar que los enlaces no covalentes que mantienen unidos los polímeros supramoleculares son muy sensibles a la concentración o la temperatura. Su reversibilidad y dinamismo hacen que al subir la temperatura o disminuir la concentración, dichos enlaces no covalentes se rompan dando lugar a la liberación de las unidades monoméricas. Si la representación de la variación del grado de polimerización (α en Figura 3b) frente a la concentración o la temperatura resulta en una curva de forma sigmoide, el proceso es isodésmico (Figura 3b). Si dicha curva no es sigmoide, presentando una recta de pendiente cero y una curva que crece de forma exponencial, el proceso es cooperativo (Figura 3b). Por otra parte, en la bibliografía se han descrito modelos matemáticos que permiten calcular todos los parámetros termodinámicos (entalpías de elongación y de nucleación, ΔH_e y ΔH_n , entropía, ΔS , constantes de

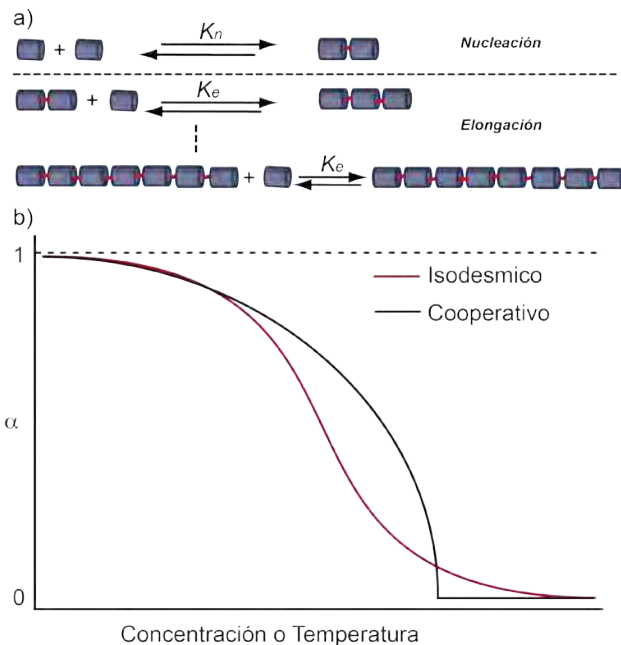


Figura 3. a) Esquema de los equilibrios químicos que se producen en una polimerización supramolecular; b) curvas que representan la variación del grado de polimerización frente a la concentración o la temperatura. La línea roja corresponde a un mecanismo isodésmico. La línea negra corresponde a un mecanismo cooperativo

elongación y nucleación, K_e y K_n , y grado de cooperatividad, σ , definido por el cociente $\sigma = K_n/K_e$) asociados con el proceso de polimerización supramolecular utilizando experimentos a concentración variable^[12] o a temperatura variable.^[13]

POLÍMEROS SUPRAMOLECULARES FUNCIONALES

El diseño racional de unidades monoméricas ha permitido conseguir polímeros supramoleculares funcionales con propiedades mejoradas respecto a sus congéneres covalentes. Así, hay ejemplos de polímeros supramoleculares con unas propiedades mecánicas y una elasticidad comparable a la de las gomas sintéticas o adhesivas como superpegamentos.^[14,15] La interacción no covalente de oligopéptidos anfifílicos ha generado fibras unidimensionales utilizadas con éxito en medicina regenerativa.^[14,16] Pero, quizás, uno de los campos más exitosos para la aplicación de polímeros supramoleculares es el de electrónica orgánica. La síntesis orgánica permite conseguir sistemas π -conjugados con diferentes propiedades electrónicas y capacidad de auto-ensamblaje. Alguno de los ejemplos más destacados es el de los hexaperibenzocoronenos anfifílicos que forman bicapas que se enrollan para generar nanotubos conductores o el de los dobles cables formados por N-heterotriangulenos con una extraordinaria capacidad para difundir excitones tras ser irradiados con luz y experimentar un proceso de separación de cargas.^[14,17]

A pesar del gran interés de estos polímeros supramoleculares funcionales, hay otra aplicación de estas estructuras supramoleculares en la que nuestro grupo de investigación ha trabajado activamente. Dicha aplicación es la del estudio de los procesos de transferencia y amplificación de la quiralidad.^[18]

Transferencia y amplificación de quiralidad en polímeros supramoleculares

La quiralidad, es decir, la propiedad de un objeto por la cual éste no es superponible a su imagen especular, representa un concepto ampliamente estudiado por numerosas disciplinas científicas y, muy especialmente, por la Química Orgánica. En el marco de las estructuras quirales, las hélices juegan un papel muy relevante en la naturaleza. Todos conocemos la importancia de los fragmentos de α -hélice en proteínas, de la doble hélice del ADN o de las fibras helicoidales de colágeno. Sin embargo, todos estos ejemplos presentan una característica común: son estructuras complejas formadas por la unión de unidades más pequeñas que ya poseen algún elemento de asimetría, generalmente centros estereogénicos. Es decir, la quiralidad puntual de esos centros estereogénicos condiciona la helicidad de dichas biomoléculas. Un efecto análogo se puede conseguir con unidades equipadas con elementos de asimetría y que poseen grupos funcionales adecuados para autoensamblar. En este caso, la quiralidad intrínseca de las unidades monoméricas se transmite a lo largo de toda la columna que constituye el polímero supramolecular

generando una estructura helicoidal (Figura 4a). Este proceso, denominado *transferencia de quiralidad*, se ha descrito en numerosas ocasiones en polímeros supramoleculares. Sin embargo, posiblemente, las unidades más estudiadas en la literatura que dan lugar a este fenómeno son las 1,3,5-bencenotricarboxamidas, BTAs (compuestos **1** en Figura 4b).^[19] La polimerización supramolecular de las BTAs implica la formación de una secuencia de tres enlaces de H entre los grupos amida de unidades adyacentes, permaneciendo las unidades aromáticas a una distancia de ~ 3.5 Å, es decir, favoreciendo el empaquetamiento aromático de dichas unidades. El resultado de estas interacciones no covalentes entre BTAs adyacentes es un agregado columnar en el que las unidades de BTA están giradas 60° para dar lugar a estructuras helicoidales (Figura 4b).^[19] Si las cadenas periféricas no tienen ningún elemento de asimetría, ese giro puede ser hacia la derecha o hacia la izquierda dando lugar a una mezcla racémica de hélices de tipo *P* (giro hacia la derecha) o de tipo *M* (giro hacia la izquierda). Sin embargo, si las cadenas periféricas de las BTAs tienen centros estereogénicos (compuestos **1b** y **1c** en Figura 4b) el agregado columnar tiene un giro preferente dando lugar únicamente a hélices de tipo *P* si el centro estereogénico es (*R*) o a hélices de tipo *M* cuando es (*S*).^[19]

En nuestro grupo de investigación iniciamos, hace algunos años, el estudio de nuevas tricarboxamidas análogas a las BTAs pero con tamaños mayores para los anillos aromáticos centrales. Así, sintetizamos los derivados de oligo(fenileno etileno) con grupos amidas (OPETAs **2** en Figura 4c) y las amidas derivadas de trifenilbenceno **3**

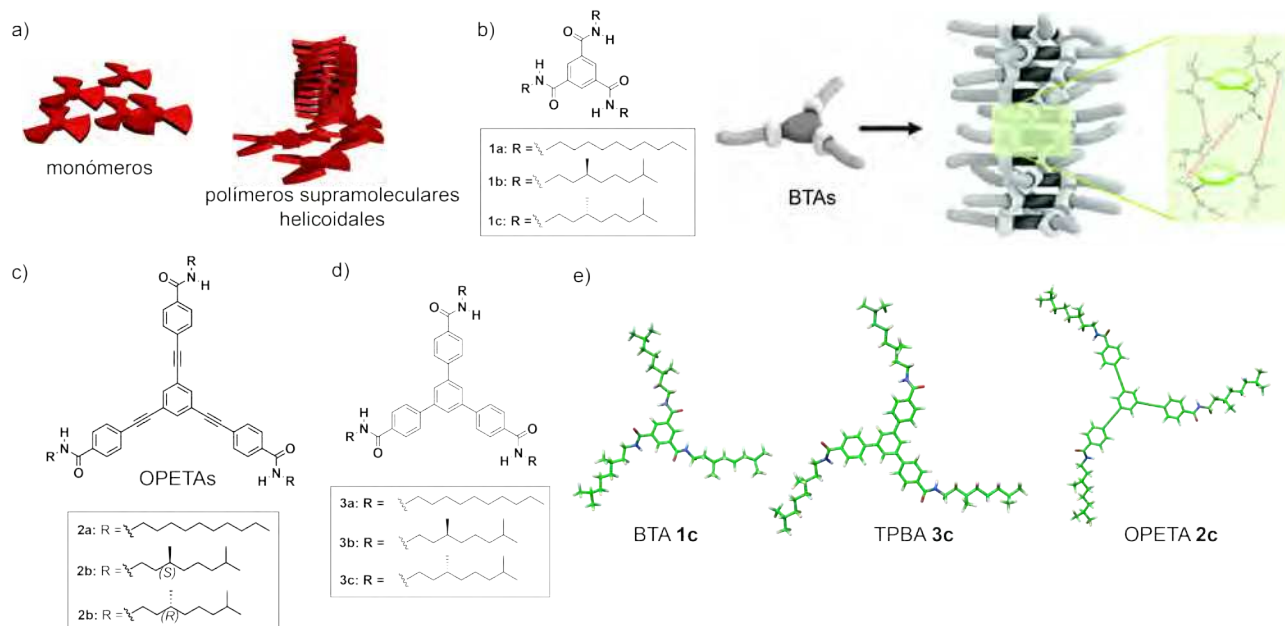


Figura 4. a) Representación esquemática de unidades quirales que se autoensamblan para dar polímeros supramoleculares helicoidales; b) estructura química de las BTAs (**1**) y representación esquemática de su agregación helicoidal mediante enlaces de H e interacciones π ; c) estructura química de las OPETAs (**2**); d) estructura química de las TPBAs (**3**); e) geometría optimizada de los monómeros de los compuestos **1c**, **2c** y **3c**. Figura 1b reproducida con permiso de la ACS, referencia 19a

(TPBAs en Figura 4d). Nuestros estudios espectroscópicos demostraron que tanto las OPETAs **2** como las TPBs **3** eran capaces de formar polímeros supramoleculares mediante la formación de tres enlaces de H entre los grupos amida y el empaquetamiento aromático de los núcleos aromáticos centrales. Al igual que sucede con las BTAs, las tricarboxamidas **2** y **3** forman agregados helicoidales siguiendo un mecanismo cooperativo. Además, la presencia de centros estereogénicos en las cadenas periféricas de los compuestos **2** y **3** generan estructuras helicoidales enantioenriquecidas con una helicidad *P* para los compuestos con centros estereogénicos (*S*) y una helicidad *M* para los compuestos con centros estereogénicos (*R*).^[20]

En el área de los polímeros supramoleculares hay otro fenómeno muy interesante relacionado con la quiralidad: la *amplificación de quiralidad*. Este fenómeno, directamente relacionado con el origen de la homoquiralidad en la naturaleza, permite obtener estructuras helicoidales enantioenriquecidas a partir de una mezcla de componentes. Los estudios de amplificación de quiralidad están basados en los experimentos de Green *et al.* descritos para poliisocianatos y son conocidos como experimentos de *sargentos y soldados* (SaS) y *reglas de mayoría* (MR).^[21] Un experimento de SaS consiste en la mezcla de un polímero supramolecular constituido por una unidad aquiral que, por tanto, se encuentra como la mezcla racémica de dos hélices, y otro polímero supramolecular formado por el autoensamblaje de una unidad quiral análoga. En estos experimentos se añaden cantidades crecientes del *sargento quiral* sobre la disolución del *soldado aquiral* manteniendo la concentración constante. El intercalado de las unidades quirales con las aquirales hace que toda la mezcla adopte la misma helicidad que la unidad quiral a pesar de que sólo hay un porcentaje pequeño de ésta última (Figura 5a). En un experimento de MR, se mezclan dos hélices enantiómeras en distintos porcentajes de tal manera que la que está en exceso “obliga” a la que está en defecto a adoptar la misma helicidad (Figura 5b).

Nuestro grupo de investigación sintetizó una serie de OPETAs con un número variable de cadenas quirales por unidad monomérica. En estas OPETAs, el número de centros estereogénicos por unidad monomérica no afecta el proceso de transferencia de quiralidad. Así, la presencia de 1, 2 o 3 centros estereogénicos genera eficazmente hélices enantioenriquecidas. Sin embargo, el número de centros estereogénicos condiciona enormemente los procesos de amplificación de quiralidad. Así, experimentos de tipo SaS demuestran que tan sólo aquellas OPETAs con 3 centros estereogénicos (compuestos **2**) sufren una eficaz amplificación de quiralidad.^[22] Un efecto análogo se observa en los experimentos de MR. Un estudio sinérgico, que utiliza datos experimentales y cálculos teóricos, ha demostrado que las dimensiones de las unidades monoméricas de OPETA juegan un papel determinante en la capacidad de estas unidades para amplificar la helicidad de los polímeros supramoleculares formados. Los cálculos teóricos desarrollados por el grupo del profesor E. Ortí demuestran que el ángulo de giro

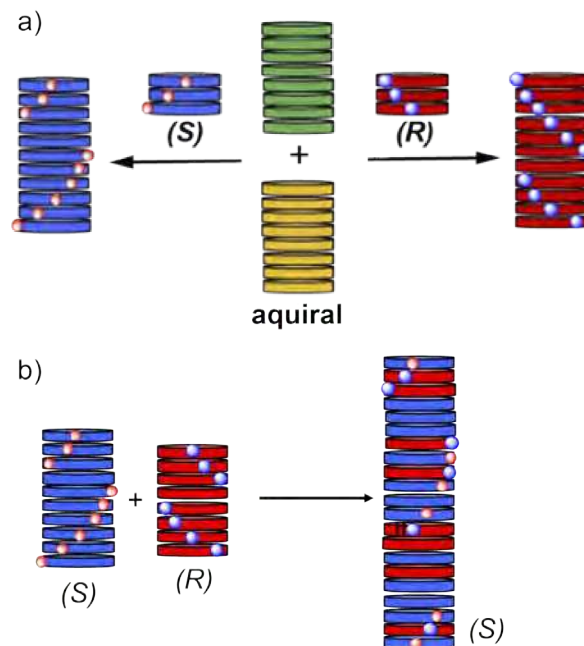


Figura 5. Representación esquemática de un experimento de amplificación de quiralidad de tipo SaS (a) y de tipo MR (b)

de estas unidades con simetría C_3 es determinante en la congestión estérica de las cadenas periféricas y, por tanto, en el resultado quiral final.^[23] Es importante destacar que las TPBAs **3** también dan lugar a procesos eficaces de amplificación de quiralidad mediante MR. De hecho, y teniendo en cuenta la termodinámica del proceso, la amplificación de quiralidad observada al mezclar las TPBAs **3b** y **3c** está más favorecida que la observada para las OPETAs e incluso que las BTAs.^[19b,19c,24]

Control cinético en la polimerización supramolecular. Complejidad de caminos

Es muy importante destacar que los ejemplos anteriores corresponden a polímeros supramoleculares funcionales obtenidos por control termodinámico, es decir, una especie monomérica genera una única estructura supramolecular. Sin embargo, procesos como la enfermedad de Alzheimer, la formación de fases en polímeros conductores o un proceso tan básico en química orgánica como es el de la adición nucleófila a carbonilos α,β -insaturados implican un control cinético. Es decir, la aparición de una estructura que puede cambiar con el tiempo a otra distinta y que es capaz de ejercer una función diferente de la inicialmente formada. A este fenómeno se le denomina *complejidad de caminos* (*pathway complexity* en inglés) y se ha descrito para algunos procesos cooperativos. Aunque eran conocidos ejemplos de agregados supramoleculares que cambiaban con el tiempo, el primer ejemplo de un proceso de polimerización supramolecular controlado cinéticamente fue el descrito por Meijer *et al.* en 2012. En este ejemplo, utilizando de-

rivados de oligo(fenilvinilenos) quirales, era posible conseguir un agregado de helicidad *P* (control cinético u *off-pathway*) que evolucionaba con el tiempo y de forma controlada al agregado de helicidad *M* (control cinético u *on-pathway*) (Figura 2).^[25] Pero este proceso de polimerización supramolecular cinéticamente controlado, y los trabajos realizados por Manners *et al.* en copolímeros bloque,^[26] abrieron la puerta al estudio de procesos de polimerización supramolecular iniciados por semillas o de tipo vivo (LSP en Figura 2) que permiten obtener distintas estructuras organizadas funcionales a partir de una única molécula de partida. Estos procesos, revisados recientemente en publicaciones de alto nivel,^[27] dependen en gran medida del método de preparación (modulación de temperaturas, mezclas de disolventes o aplicación de estímulos externos) y permiten conseguir estructuras supramoleculares organizadas con un nivel muy bajo de polidispersidad. Un ejemplo seminal de polimerización supramolecular viva se describió en 2014 por el grupo de Takeuchi, Sugiyasu *et al.* En este ejemplo, una porfirina de Zn era capaz de formar nanopartículas que evolucionaban con el tiempo a agregados fibrilares (Figura 2).^[28] La adición de semillas del agregado fibrilar, obtenidas por sonicación, sobre una disolución de nanopartículas producía la conversión de éstas a estructuras fibrilares más rápidamente. Además, este proceso se podía repetir durante varios ciclos en un proceso si-

milar al de la polimerización viva. Ésta fue descrita por primera vez por Szwarc in 1956 y constituye un ejemplo especial de polimerización por crecimiento de cadena en el que monómeros inactivos reaccionan con iniciadores adecuados dando lugar a cadenas poliméricas con terminaciones activas listas para seguir creciendo.^[29]

Nuestro grupo de investigación está participando activamente en la investigación de procesos de polimerización supramolecular controlados cinéticamente utilizando distintos tipos de moléculas de partida. Nuestro primer ejemplo de un proceso de agregación cinéticamente controlado fue el observado en el derivado de perileno N-ciclado 4. Estas unidades monoméricas eran capaces de formar agregados en forma de nanopartícula que evolucionaban a agregados fibrilares. El hecho de que estas moléculas experimenten un proceso de polimerización supramolecular controlado cinéticamente se debe a que estas unidades pueden formar enlaces de H intramoleculares que originan monómeros metaestables con pseudociclos de siete eslabones. La superficie aromática de estos monómeros metaestables es suficientemente grande para formar un agregado de control cinético (nanopartículas) que evoluciona al agregado de control termodinámico (fibras) (Figura 6a). Estos monómeros evolucionan lentamente al agregado de control termodinámico. Sin embargo, la adición de semillas de dicho agregado termodinámico acelera la conversión del monómero metaestable (Figura 6b).^[30]

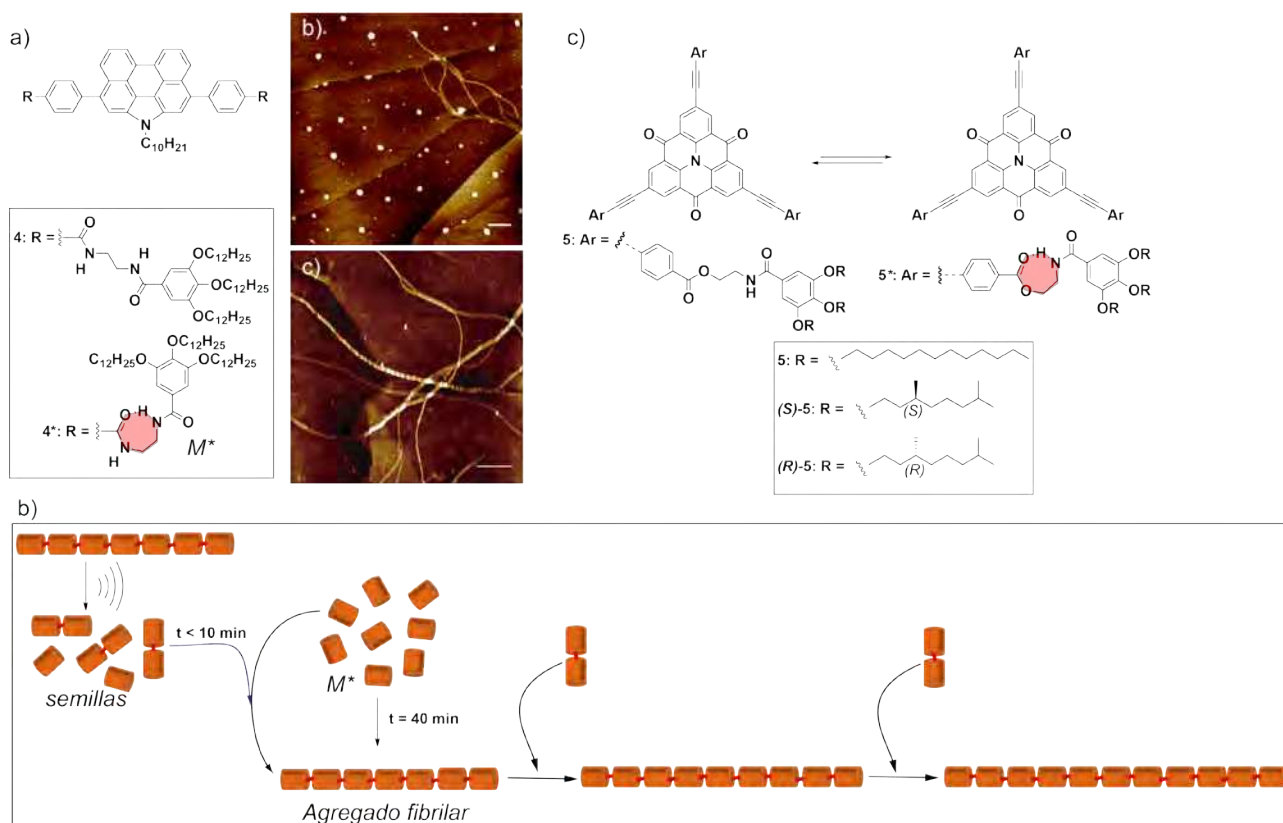


Figura 6. a) Estructura química (izquierda) e imágenes de microscopía de fuerza atómica (derecha) de los perilenos N-ciclados sintetizados por nuestro grupo que presentan complejidad de caminos; b) representación esquemática de un proceso de polimerización supramolecular viva y acelerada por semillas; c) estructura química de los N-heterotriangulenos aquirales y quirales que forman agregados de control cinético y termodinámico

Otro ejemplo muy interesante de polimerización supramolecular viva descrito por nuestro grupo es el que se produce en el autoensamblaje de los N-heterotriángulos **5** (Figura 6c). Este tipo de moléculas tiene un gran interés en el campo de la electrónica orgánica^[17b] y, por tanto, estamos muy interesados en poder controlar su autoensamblaje organizado. Los N-heterotriángulos **5**, como ocurría con los compuestos **4**, pueden formar pseudociclos de siete eslabones dando lugar a procesos de polimerización supramolecular controlados cinéticamente. En este caso, los compuestos **5** dan lugar a agregados de tipo H, es decir, agregados con un empaquetamiento cara-cara y no fluorescentes, que evolucionan con el tiempo para dar agregados de tipo J, es decir, con empaquetamiento cabeza-cola y con una emisión superior en comparación con las unidades monoméricas.^[31]

Sin embargo, un aspecto muy destacado en esta complejidad de caminos presentada por los N-heterotriángulos es el efecto que producen las trampas cinéticas en los procesos de amplificación de quiralidad que experimentan los compuestos quirales (S)-**5** y (R)-**5** (Figura 6c). Los experimentos de reglas de mayoría realizados mezclando los N-heterotriángulos quirales (S)-**5** y (R)-**5** muestran una fuerte dependencia del tiempo. Así, sólo es posible conseguir una eficaz amplificación de quiralidad después de 24 horas debido a la formación de los monómeros metaestables **5***. Dichos monómeros metaestables tienen sus grupos amida implicados en la formación de enlaces de H intramolecular y los agregados formados inicialmente no tienen ninguna helicidad preferente. La paulatina ruptura de ese enlace intramolecular y la consecuente formación del enlace intermolecular entre las distintas unidades monoméricas consigue amplificar la quiralidad de una forma análoga a la comentada en el punto anterior.

También muy interesante es el caso de los estudios de amplificación de quiralidad realizados mediante experimentos de sargentos y soldados mezclando el compuesto aquiral **5a** con alguno de los quirales {(S)-**5** y (R)-**5**}. En este caso, las trampas cinéticas no sólo condicionan la temporalidad del proceso, sino también su helicidad. Así, a bajos porcentajes de sargento quiral {(S)-**5** y (R)-**5**} el polímero supramolecular presenta una helicidad inversa a la obtenida a un mayor porcentaje de sargento quiral. Por tanto, es posible conseguir una estereomutación de los agregados supramoleculares formados por los N-heterotriángulos **5** controlando el porcentaje de sargento quiral y soldado aquiral.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este artículo se pretende hacer una revisión de los conceptos más utilizados en la química de los polímeros supramoleculares, sus hitos históricos y sus principales aplicaciones. Es en este contexto donde se encuadra la labor investigadora de nuestro grupo de investigación. En esta revisión se recoge, de manera breve y con un mar-

cado carácter divulgador, algunos de nuestros logros más relevantes. De especial interés son los procesos de transferencia y amplificación de quiralidad y procesos de polimerización supramolecular controlados cinéticamente. A lo largo de esta revisión hemos hecho referencia a alguno de los ejemplos más destacados de la bibliografía, así como a algunos resultados de nuestro grupo de investigación. Por último, se recoge el único caso hasta la fecha en el que se conjugan ambas estrategias: la amplificación de quiralidad y los procesos de autoensamblaje controlados cinéticamente. Nuestro grupo de investigación trabaja activamente en este campo, en la búsqueda de nuevas aplicaciones y utilidades para los polímeros supramoleculares.

La búsqueda del término “supramolecular polymer” a fecha de redacción de este artículo en SciFinder arroja un resultado de más de 900.000 citas de las cuales, sólo en el año 2019, se publicaron más de 32.000. Este número de trabajos indica el interés que despierta esta área de trabajo. Como ya se ha mencionado en la Introducción de este artículo, hay numerosas aplicaciones descritas ya para polímeros supramoleculares. Algunas de estas aplicaciones, como es el caso del campo de la biomedicina y la regeneración de tejidos necesita de un mayor y futuro desarrollo. Por otra parte, el carácter dinámico de las interacciones no covalentes que unen las unidades moleculares en este tipo de polímeros hace que se estén preparando polímeros supramoleculares altamente biodegradables como potenciales sustitutos de los polímeros convencionales utilizados en embalajes y envasados tan perjudiciales para el medio ambiente. Un ejemplo de esto es el trabajo publicado por T. Aida y su grupo muy recientemente utilizando tioureas como motivo no covalente.^[33] Sin duda, el futuro de los polímeros supramoleculares, como un área activa y dinámica dentro de la Química Supramolecular, avanza hacia un mayor control del tamaño y la morfología de los agregados supramoleculares que redundará en la obtención de nuevos materiales funcionales.

AGRADECIMIENTOS

Esta revisión es fruto del trabajo y dedicación de muchas personas que han contribuido o contribuyen al desarrollo de los distintos proyectos iniciados por el grupo. Por ello, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han pasado por nuestro grupo y, muy especialmente, a todos los estudiantes de doctorado: doctora F. García, doctora F. Aparicio, doctora J. Buendía, doctor J. S. Valera, E. E. Greciano, Y. Dorca, M. A. Martínez y C. Naranjo. Junto a estos investigadores, quiero agradecer la labor y el apoyo constante que me brinda el profesor R. Gómez. Por otro lado, el desarrollo de la química de los polímeros supramoleculares en nuestro grupo de investigación se ha nutrido de diferentes colaboraciones con grupos de investigación nacionales e internacionales. Siendo todos muy importantes, quiero

destacar los grupos de investigación del profesor E. Ortí (Universidad de Valencia) y del profesor G. Fernández (Universidad de Münster) por todo lo que nos han aportado. Otra parte imprescindible en nuestra investigación ha sido el apoyo económico de Ministerio de Economía y Competitividad, el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, la Comunidad de Madrid y la Universidad Complutense de Madrid. Por último, quiero agradecer al Grupo GEQOR la concesión de la Medalla Ignacio Ribas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 1203-1208.
- [2] W. H. Carothers, *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 353-426.
- [3] a) C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021-1027; b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009-1020; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- [4] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254-257.
- [5] a) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212-219; b) E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
- [6] A. Klug, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **1999**, *354*, 531-535.
- [7] a) M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065; b) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. A. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
- [8] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. Ky Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science*, **1997**, *278*, 1601-1604.
- [9] a) U. Velten, M. Rehahn, *Chem. Commun.* **1996**, 2639-2640; b) A. Winter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5311-5357.
- [10] a) F. Würthner, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 868-876; b) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564-584.
- [11] T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687-5754.
- [12] a) R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043-3064; b) D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471-3491; c) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564-584.
- [13] a) H. M. M. ten Eikelder, A. J. Markvoort, T. F. A. de Greef, P. A. J. Hilbers, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5291-5301.
- [14] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813-817.
- [15] a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. Ky Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science*, **1997**, *278*, 1601-1604; b) W. Zhao, J. Tropp, B. Qiao, M. Pink, J. D. Azoulay, A. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2579-2591.
- [16] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* **2001**, *294*, 1684-1688.
- [17] a) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481-1483; b) A. T. Haedler, K. Kreger, A. Issac, B. Wittmann, M. Kivala, N. Hammer, J. Köhler, H.-W. Schmidt, R. Hildner, *Nature* **2015**, *523*, 196-200.
- [18] a) A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948-8968; b) Y. Dorca, E. E. Greciano, J. S. Valera, R. Gómez, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5848-5864.
- [19] a) C. Kulkarni, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1928-1936; b) M. M. J. Smulders, I. A. W. Filot, J. M. A. Leenders, P. van der Schoot, A. R. A. Palmans, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 611-619; c) M. M. J. Smulders, P. J. M. Stals, T. Mes, T. F. E. Paffen, A. P. H. J. Schenning, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 620-626.
- [20] a) F. García, P. M. Viruela, E. Matesanz, E. Ortí, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7755-7759; b) F. García, P. A. Korevaar, A. Verlee, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, L. Sánchez, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8674-8676; c) S. Díaz-Cabrera, Y. Dorca, J. Calbo, J. Aragón, R. Gómez, E. Ortí, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2826-2831.
- [21] a) M. M. Green, M. P. Reidy, R. J. Johnson, G. Darling, D. J. O'leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6452-6454; b) M. M. Green, B. A. Garetz, B. Muñoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4181-4182.
- [22] F. García, L. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 734-742.
- [23] E. E. Greciano, J. Calbo, J. Buendía, J. Cerdá, J. Aragón, E. Ortí, L. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 7463-7472.
- [24] S. Díaz-Cabrera, Y. Dorca, J. Calbo, J. Aragón, R. Gómez, E. Ortí, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 2826-2831.
- [25] P. A. Korevaar, S. J. George, A. J. Markvoort, M. M. J. Smulders, P. A. J. Hilbers, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2012**, *481*, 492-496.
- [26] a) T. Gädt, N. S. Jeong, G. Cambridge, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 144-150; b) P. A. Rugar, L. Chabanne, M. A. Winnik, I. Manners, *Science* **2012**, *337*, 559-562.
- [27] a) M. Wehner, F. Würthner, *Nat. Rev.* **2019**, *4*, 38-53; b) J. Matern, Y. Dorca, L. Sánchez, G. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16730-16740.
- [28] S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 188-195.
- [29] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656-2657.
- [30] a) E. E. Greciano, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13724-13730; b) E. E. Greciano, B. Matarranz, L. Sánchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4697-4701; c) E. E. Greciano, S. Alsina, G. Ghosh, G. Fernández, L. Sánchez, *Small Methods*, **2019**, *4*, 1900715.
- [31] J. S. Valera, R. Gómez, L. Sánchez, *Small*, **2018**, *14*, 1702437.
- [32] J. S. Valera, R. Gómez, L. Sánchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 510-514.
- [33] Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida, *Science*, **2018**, *359*, 72-79.

Una pincelada azul en el lienzo del origen de la vida

Marta Ruiz Bermejo

Resumen: Aún no conocemos el rostro de LUCA (*last unknown common ancestor*, en sus siglas en inglés). Poco sabemos sobre esta hipotética forma de vida primitiva, pero si podemos decir que para llegar a pintarlo en el lienzo del origen de la vida es necesario utilizar una amplia paleta de colores. En esta ocasión, pondremos nuestra atención en el color azul. El azul proporcionado por un pigmento conocido como Azul de Prusia. Repasaremos su fortuito descubrimiento, su importancia en la obra de grandes pintores, algunas de sus aplicaciones, sus fuentes naturales y por supuesto su posible papel como reactivo en la generación prebiótica de las primeras moléculas orgánicas, que presumiblemente condujeron a la conformación de nuestro misterioso LUCA.

Palabras clave: Azul de Prusia, ferrocianuros, química prebiótica, origen de la vida, evolución química.

Abstract: The face of LUCA (last unknown common ancestor) is unknown. The nature of this hypothetical primitive organism is actually a mystery. However, LUCA must have been drawn using a large number of colors in the painting about the origin of life. Herein, we will focus in one color: the blue. The blue color of a dye called as Prussian Blue. One will be reviewed its serendipitous discovery, its role in the work of great painters, its applications in several fields, its natural sources and, of course, its plausible role as prebiotic reagent to produce organic molecules in a likely scenario of the origin of life, which led to, in an unresolved way, the arise of LUCA.

Keywords: Prussian Blue, ferrocyanides, prebiotic chemistry, origin of life, chemical evolution.

INTRODUCCIÓN

Nadie sabe como surgió la vida en el planeta Tierra. Sin embargo, el origen de la vida tuvo que ser un evento químico, donde un pigmento de color azul, conocido como Azul de Prusia, pudo jugar un destacado papel.

Se postulan dos aproximaciones fundamentales en el estudio del origen de la vida: la aproximación *top-down* y la *bottom-up* (Esquema 1). En el punto medio de ambas aproximaciones se encontraría la clave para entender como surgió la vida.^[1] La aproximación *top-down* considera el origen de los constituyentes de la bioquímica moderna y su organización actual. La segunda se centra en los compuestos que pudieron haberse producido bajo condiciones planetarias prebióticas (previas a la vida) y como estos compuestos fueron reaccionando y autorganizándose hasta adquirir un elevado grado de



M. Ruiz Bermejo

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA)
Carretera Torrejón-Ajalvir, km. 4.2
28850, Torrejón de Ardoz
C-e: ruizbm@cab.inta-csic.es

Recibido: 28/04/2020. Aceptado: 25/05/2020.



Esquema 1. Aproximaciones principales, *bottom-up* y *top-down*, para intentar comprender como se originó la vida en la Tierra. Existen aún grandes interrogantes sobre cuales fueron los procesos de evolución química y bioquímica que impulsaron la generación de vida a partir de materia orgánica inerte

complejidad, que derivó en la generación de las primeras protocélulas, las cuales finalmente resultarían en la formación de LUCA (*last unknown common ancestor*, en sus siglas en inglés) a partir del cual evolucionarían todas las demás especies de seres vivos. La aproximación *bottom-up* entronca directamente con las hipótesis propuestas de forma independiente por Oparin (1924) y Haldane (1929) sobre un origen heterotrófico de la vida en la Tierra y la hipótesis de la evolución química. El primer paso para demostrar esta hipótesis es definir las reacciones químicas que pudieron conducir a la síntesis de nucleótidos, aminoácidos, lípidos y otros componentes celulares a partir de materias primas muy sencillas en un entorno considerado como prebióticamente probable.^[2]

En línea con esta hipótesis de la evolución química, se han desarrollado estrategias de síntesis de biomoléculas bajo posibles condiciones prebióticas basadas en la utilización de moléculas orgánicas sencillas o con un único átomo de carbono como formaldehído,^[3] formamida,^[4] cianoacetileno,^[5] urea^[6] y HCN,^[7] que se cree pudieron encontrarse en concentraciones adecuadas en la Tierra Primitiva. Probablemente, la transformación de estas moléculas sencillas en otras más complejas se daría en un medio acuoso, mares o lagos, a valores de pH preferiblemente alcalinos,^[8] o en estado sólido debido a una lenta evaporación del agua.

QUÍMICA ACUOSA DEL HCN

Especialmente interesante es la química acuosa del HCN.^[9] Desde la primera síntesis prebiótica de la adenina descrita por Oró,^[7c] la oligomerización/polimerización de HCN en medio acuoso se ha considerado como una de las vías preferentes de formación abiótica de precursores de bases nucleicas, tanto purinas como pirimidinas.^[7a,10] A su vez la oligomerización/polimerización de HCN también conduce a la formación de precursores de aminoácidos e hidantoinas,^[7d,11,12] de cofactores como pteridinas,^[13] de diferentes ácidos carboxílicos (algunos de ellos implicados en el ciclo reductor de los ácidos tricarbóxicos),^[14] y de otros compuestos N-heterocíclicos como triazinas, consideradas como bases no canónicas en polímeros informacionales en un posible “mundo pre-RNA”.^[14]

El interés por la química del cianuro, en un ambiente prebiótico, ha aumentado considerablemente desde el año 2010 (Figura 1) y probablemente sigue y seguirá aumentando debido a la publicación en 2015 del trabajo *Common origins of RNA, protein and lipid precursors in a cyanosulfidic protometabolism* del grupo de John D. Sutherland.^[15] Esta publicación y la aproximación conceptual propuesta por Eschenmoser conocida como “escenario del glioxilato”,^[16] tienen en común que en ambas las redes de reacciones que se proponen para describir la química de posibles sistemas protometabólicos se basan en la homologación del HCN, es decir, que todos los átomos

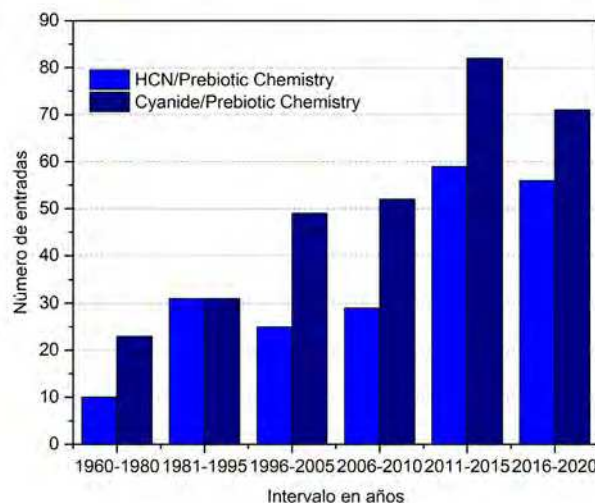


Figura 1. Números de entradas desde 1960 aportadas por la base de datos Web of Science (WOS) al realizar una búsqueda bibliográfica introduciendo las palabras clave HCN AND prebiotic chemistry, o bien cyanide AND prebiotic chemistry.

de carbono y nitrógeno en los compuestos de las redes de reacción derivan de esta única fuente. Así, la molécula de HCN se considera como un compuesto primordial en la evolución química hacia la generación de sistemas protometabólicos e informacionales en el desarrollo de una bioquímica primitiva^[17] (Esquema 2).

Sin embargo, es necesario puntualizar que el HCN sólo oligomeriza/polimeriza eficientemente en medio acuoso a pH alcalino, preferiblemente, entre pH 8 y pH 10.^[18] Como el pK_a del HCN es 9.2, y la mayoría de las síntesis prebióticas llevadas a cabo experimentalmente para demostrar la formación abiótica de biomoléculas se ha realizado a pH superiores o iguales a 9.2, formalmente lo que oligomeriza/polimeriza en medio acuoso es el ión cianuro. En cualquier caso, para que el HCN pueda oligomerizar/polimerizar en disolución acuosa se necesitan concentraciones superiores a 0.01 M, mientras que, en disoluciones más diluidas, la hidrólisis es el proceso dominante.^[19]



Esquema 2. El HCN como molécula clave en el desarrollo de un protometabolismo primigenio, así como de sistemas informacionales y en la creación de la compartimentalización de estos sistemas

MECANISMOS DE CONCENTRACIÓN DEL HCN EN LA TIERRA PRIMITIVA

Algunos estudios recientes proponen posibles mecanismos de formación y rangos de concentraciones para el HCN en la atmósfera de la Tierra primitiva, tanto a nivel planetario como en entornos locales.^[20] Por otra parte, también se ha sugerido la presencia de HCN en sistemas hidrotermales submarinos,^[21] y más recientemente en sistemas hidrotermales aéreos.^[22] Aunque la solubilidad del HCN en agua es elevada, sus ratios de formación en la Tierra primitiva, en cualquier escenario posible, no lograrían alcanzar la concentración necesaria para una oligomerización/polimerización eficiente. Por lo tanto, si la química acuosa del HCN fue realmente importante para la producción de las primeras moléculas orgánicas esenciales para el desarrollo de una posterior bioquímica primitiva, debieron de existir mecanismos eficaces de concentración del ión cianuro. Debido a que el HCN es más volátil que el agua (b.p. 25.6 °C), no puede concentrarse por evaporación si el pH es más bajo que el pK_a del HCN. Considerando las restricciones sintéticas que impone la química prebiótica de la Tierra primitiva, se postulan tres mecanismos posibles para la concentración de cianuro: i) enfriamiento en el punto eutéctico; ii) evaporación en entornos locales que presenten elevados valores de pH; iii) precipitación y/o concentración en forma de ferrocianuros.

La fase eutéctica de una solución acuosa de HCN, que ocurre a -23.4°C , contiene un 74.5% de HCN (25 M).^[19] En el contexto de la Tierra primitiva y debido a que la formación eutéctica requiere de una congelación completa, es posible proponer los glaciares como sitios más favorables para la oligomerización/polimerización de HCN. Por otra parte, el descubrimiento de lagos alcalinos en la Tierra actual, con valores de pH entre 9 y 12, presentan una nueva posibilidad para la concentración de cianuro por evaporación.^[23] Pero en el caso que nos ocupa, lo interesante es la posible formación de ferrocianuros bajo condiciones prebióticas.

POSIBLE ORIGEN PREBIÓTICO DE FERROCIANUROS Y FUENTES NATURALES

La existencia de formaciones de hierro bandeado^[24] sugiere que existieron cantidades significativas de hierro disuelto (ion ferroso) en el océano primigenio, de la época arcaica, bajo una atmósfera libre de oxígeno. También se sabe que cuando se mezclan disoluciones de Fe(II) y CN^- , se forman precipitados del tipo $\text{Fe}_x(\text{CN})_y$.^[25] En este contexto, los ferrocianuros y ferricianuros se sugirieron como compuestos con interés prebiótico,^[26] y el anión ferrocianuro $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ se consideró como un componente abundante del océano primitivo.^[27] También, Arrhenius y col., en un contexto prebiótico, propusieron que el cianuro forma ferrocianuros al reaccionar con Fe(II), produciendo (tras la oxidación parcial) una

sal compleja insoluble conocida como Azul de Prusia, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ [(hexacianoferrato (II) de hierro (III))].^[28] Recientemente, se ha propuesto además que serían posibles altas concentraciones de ferrocianuro en la Tierra primitiva en un amplio rango de temperaturas, y presiones parciales de CO_2 y HCN. Las sales de ferrocianuro podrían haberse formado en lagos de cuencas endorreicas ricos en NaHCO_3 , que pudieron ser comunes en la Tierra primitiva debido a una alta concentración de CO_2 atmosférico y un vulcanismo activo.^[23] Previamente a este estudio, en el trabajo anteriormente citado de Sutherland, se propuso un posible escenario geológico en cuencas evaporíticas donde sería posible la concentración de ferrocianuros y otras sales, donde los ferrocianuros podrían actuar como medio para obtener disoluciones concentradas de cianuro. Experimentalmente, el primero en incorporar Fe(II) en un medio acuoso para simular las condiciones de la Tierra primitiva fue S. L. Miller.^[29] Utilizando una disolución de la sal de Morh [sulfato ferroso amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], con una concentración en Fe(II) de 10^{-2} M, y una mezcla gaseosa compuesta por metano, amoníaco e hidrógeno, sometida a descargas eléctricas (el experimento sigue teniendo vigencia si se considera la mezcla de gases como aquella que puede estar presente en una erupción volcánica y no como representativa de la atmósfera de la Tierra primitiva)^[30] observó que la mayor parte del hierro precipitó como hidróxido, y que se formó muy poco ferrocianuro o ferricianuro ya que la disolución se volvió sólo ligeramente azul. En cambio, cincuenta años después de este experimento, se demostró que en condiciones similares, pero utilizando cloruro ferroso, también en concentración 10^{-2} M, y en presencia de aerosoles acuosos, la formación de Azul de Prusia fue evidente generándose un precipitado de color azul en una cantidad apreciable, tanta como para poder caracterizarlo de forma unívoca mediante espectroscopía FT-IR y DRX.^[31] Además, considerando que en los experimentos tipo Miller la vía preferente de formación de aminoácidos es a través de la reacción de Strecker, en este trabajo de 2007, la cantidad y diversidad de aminoácidos descendió respecto de un experimento control, sin ion ferroso en disolución, demostrando que este actúa como sumidero de HCN. Por tanto, queda demostrado que el HCN puede ser secuestrado de manera extremadamente eficiente en disolución acuosa por reacción con iones ferrosos, generando fácilmente Azul de Prusia.^[31] Adicionalmente, conocemos la existencia de ferrocianuros en medios naturales. Se ha informado de la presencia de ferrocianuros en ambientes hidrotermales volcánicos en las islas Kuriles y en la península de Kamchatka.^[32] Pero además existen fuentes complejas extraterrestres de cianuro. Se ha reportado la existencia de cianocarbonilos de hierro en algunos meteoritos, como en el Lewis Cliff 85311. En este caso, la liberación de cianuro se debería principalmente a la presencia de iones complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{CO})]^{-3}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{CO})_2]^{-2}$.^[33]

Parece, por tanto, que el Azul de Prusia y otros ferrocianuros y compuestos relacionados son buenos candidatos a ser considerados como reactivos prebióticos. Estas sales complejas tendrían que ser sometidas a algún tipo de condición geofísica, como calentamiento, impacto o radiación para poder dar lugar a la generación subsiguiente de moléculas orgánicas con interés biológico, primariamente por liberación de cianuro. Siendo así, el Azul de Prusia, y otros ferrocianuros, pudieron servir primero como sumidero para la concentración de cianuro para después ser potenciales fuentes de una química orgánica más compleja, que, de alguna forma aún desconocida, mediante un proceso de evolución química, desembocaría en la aparición de vida. Veamos cuales pudieron ser algunos de esos procesos.

RELEVANCIA DE LOS FERROCIANUROS Y DEL AZUL DE PRUSIA EN QUÍMICA PREBIÓTICA

En un trabajo pionero, el grupo de A. Negrón-Mendoza estudió el efecto de la presencia de ferrocianuros y ferricianuros en los procesos de oligomerización de HCN promovida por radiación γ , concluyendo que estos no tienen efecto a bajas concentraciones, pero sí a altas concentraciones donde inhiben la conversión del HCN.^[34] Por otra parte, la degradación térmica del Azul de Prusia en un medio acuoso alcalino en condiciones anóxicas, conduce a la generación de hematita, $\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, la sal compleja soluble $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}_6)] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ y varios compuestos orgánicos, entre ellos urea, ácido láctico, 5,5-dimetilhidantoína y varios aminoácidos y ácidos carboxílicos, además de HCN libre, cianógeno (C_2N_2) y formamida (HCONH_2).^[35] A su vez, la producción de urea y de formamida también es relevante desde el punto de vista prebiótico, como ya se indicó anteriormente. También, es posible generar aminoácidos vía síntesis de Strecker, tanto a partir del Azul de Prusia como de la sal soluble $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}_6)] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$, empleando radiación UV para liberar el cianuro de la unidad ferrocianuro.^[36] Como subproductos de estas reacciones de fotodegradación se generan adicionalmente oxihidróxidos, como $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita) y $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita), minerales de Fe(III) muy frecuentes en los suelos ricos en hierro, y además interesantes desde el punto de vista prebiótico ya que se han utilizado como catalizadores en reacciones de oligomerización de aminoácidos y en síntesis de purinas y pirimidinas.^[37] La síntesis de derivados de α -aminoácidos, a partir de azul de Prusia y otros ferrocianuros, a su vez, es posible mediante activación mecanoquímica, a través de procesos de molienda que simularían un escenario de impactos meteoríticos, que dan como resultado la formación de HCN, que a su vez puede ser atrapado e incorporado en α -aminonitrilos.^[38] Adicionalmente, se han realizado estudios de los procesos de absorción de diferentes ribonucleótidos sobre nano partículas de Azul de Prusia.^[39] Y recientemente, se ha demostrado que el cianuro y sus derivados (entre

ellos el Azul de Prusia, urea, formiato de amonio y formamida) fueron reactivos clave para la participación del fósforo en la evolución química. De hecho, es probable que en escenarios evaporíticos promoviesen las reacciones de fosforilación de nucleósidos.^[40]

Vemos, por tanto, que hay indicios, probados experimentalmente, que indican que el Azul de Prusia pudo contribuir en los primeros estadios de la evolución química, proporcionando una pincelada azul al complejo cuadro del origen de la vida. Pero, ¿qué otras cosas tiene de interesante este pigmento azul? El serendípico descubrimiento del Azul de Prusia cambió de alguna forma el rumbo de la historia del arte y en alguna medida también la del desarrollo tecnológico y, puede que nuestra visión futura de la química prebiótica.

EL DESCUBRIMIENTO CASUAL DEL AZUL DE PRUSIA

Existen al menos un par de relatos documentados sobre el descubrimiento del Azul de Prusia. Parece que este pigmento fue sintetizado, por casualidad, por primera vez en el laboratorio de Johann Conrad Dippel (1673-1734), en torno a 1706, en Berlín (capital del recién creado Reino de Prusia). Dippel, controvertido teólogo y conocido alquimista, más allá de intentar transmutar los metales en oro, obtenía beneficios económicos mediante la producción de remedios medicinales. Entre ellos, se encontraba el que sería conocido como aceite de Dippel, aceite animal u *oleum animale empyreumaticum*. S. F. Gray en su *Supplement to the Pharmacopoeia* lo describe como un aceite incoloro, si se preserva de la luz, y que hay que almacenar en recipientes opacos. Antiespasmódico, analgésico y diaforético en pequeñas dosis, potente veneno a dosis altas e irritante si se aplica externamente.^[41] Este aceite se obtenía como la primera fracción de destilación, mediante un proceso de destilación seca, que se realizaba en retortas donde se calentaba una mezcla de sangre seca y K_2CO_3 (potasa, para los alquimistas *sal tartari*). El aceite de Dippel sería una mezcla maloliente de compuestos orgánicos nitrogenados compuesta por pirroles, piridinas y/o nitrilos. Simultáneamente, en este proceso, se generaría una sal volátil, que condensaba en el cuello del recipiente, y que era conocida como sal volátil o sal aromática, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Esquema 3).



Esquema 3. Obtención del aceite de Dippel

Un día de 1706, Dippel preparó una gran cantidad de sal volátil utilizando sangre de buey y *sal tartari*. Una vez realizado el proceso de destilación, en la retorta quedaron aproximadamente unos 3 kilogramos de material sin reaccionar. El ayudante de Dippel, en vez de limpiar el matraz y tirar el residuo resultante, guardó la mezcla residual en un recipiente de vidrio y la etiquetó simplemente como *Sal tartari* y no como “restos de potasa calcinada y sangre seca”. Por aquel entonces, Johann Jacob von Diesbach (1670-1748), descendiente de una noble familia suiza, se ganaba la vida en Berlín como fabricante de tintes y pigmentos. Trabajaba en el laboratorio de Dippel produciendo, entre otras cosas, un pigmento rojo conocido como Laca Florentina, siguiendo un protocolo bien establecido. Para ello extraía el colorante rojo, ácido carmínico (los actuales colorantes E-120, si es de origen sintético, o E-124, si es de origen natural) a partir de una disolución acuosa del mineral de alumbre y de cochinillas secas trituradas. Después de filtrar el extracto, le agregaba una disolución acuosa de potasa o *sal tartari*. La adición de esta disolución alcalina a la disolución ácida roja de ácido carmínico y alumbre conducía a la precipitación de un polvo de alúmina blanca. El ácido carmínico se absorbía sobre la superficie de la alúmina, dando como resultado un polvo rojo. Después de filtrar y secar, el pigmento Laca Florentina es el producto final. Sin embargo, Diesbach quiso innovar y tuvo la intención de fabricar una variante de la Laca Florentina con matices violetas. Así que adicionó una disolución de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$ a la disolución de ácido carmínico antes de la precipitación. Para continuar con el proceso Diesbach usó la potasa o *sal tartari*, etiquetada erróneamente por el asistente de Dippel, para la precipitación de la Laca Florentina. Y ¡oh, sorpresa! en lugar de un precipitado rojo, produjo uno de color azul, el que después se denominó como Azul de Prusia. Diesbach comenzó a vender con éxito este pigmento azul a algunos pintores, pero después de un tiempo se quedó sin la potasa que estaba utilizando. Como no podía repetir la fabricación del pigmento azul con la potasa común, le pidió ayuda a Dippel. Dippel se dio cuenta de que Diesbach había usado la potasa contaminada y, por lo tanto, pudo ayudar a Diesbach mediante la calcinación de la potasa con sangre seca. Por lo tanto, tanto Johann Conrad Dippel como Johann Jacob von Diesbach son considerados como los descubridores conjuntos del Azul de Prusia.

¿Qué es lo que sucedió para que Diesbach no obtuviese su nueva versión de Laca Florentina sino un pigmento de color azul? Durante el proceso de calentamiento de la potasa con la sangre seca, entre otros compuestos, se generaría cianuro que en presencia de hierro, como ya se indicó en la introducción, daría lugar a la generación del ión hexacianoferrato (II), $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$. La fuente de hierro sería el hierro presente en la sangre. Cuando Diesbach agregó la disolución alcalina con cianuro y/o hexacianoferrato (II) a la solución ácida de ácido carmínico y hierro (II), se formó un precipitado blanco, [hexacianoferrato (II) de hierro (II), Blanco de Prusia]



Esquema 4. Síntesis original del Azul de Prusia realizada por Diesbach en el laboratorio de Dippel en Berlín en 1706. *Disolución acuosa de E-120. **Mezcla acrílica de Blanco de Prusia y Azul de Prusia

que se oxida lentamente por acción del oxígeno presente en el aire hasta producir un compuesto de color azul oscuro, Azul de Prusia (Esquema 4).^[42] Evidentemente, con el paso del tiempo los procesos de producción del Azul de Prusia fueron evolucionando y simplificándose hasta llegar a una de la síntesis que se emplea hoy en día en el laboratorio. El Azul de Prusia puede obtenerse fácilmente al mezclar disoluciones acuosas de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_3$ y $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, formándose una suspensión coloidal de color azul, de la que el Azul de Prusia puede aislarse mediante centrifugación.^[43] Industrialmente, la producción de Azul de Prusia es similar a la expuesta anteriormente sobre su posible formación en escenarios prebióticos. El HCN es producido mediante el proceso de Andrussov utilizando metano y amoníaco (dos gases considerados imprescindibles en química prebiótica para la generación de moléculas orgánicas, desde el conocidísimo experimento de Miller).^[44] El cianuro reacciona con Fe (II) para dar hexacianoferrato (II), generando por precipitación Blanco de Prusia que por oxidación produce finalmente, el Azul de Prusia.

Tras el descubrimiento de Diesbach y Dippel el nuevo pigmento azul fue comercializado con gran éxito entre los pintores berlineses, revolucionando en poco tiempo la pintura europea.

UN BREVE APUNTE SOBRE EL AZUL DE PRUSIA EN LA HISTORIA DEL ARTE

La primera pintura en la que se ha podido identificar el uso del Azul de Prusia es de Pieter van der Werffs (Róterdam, 1665-1722) “El entierro de Cristo” de 1709 (pinacoteca del palacio Sanssouci en Potsdam).^[45] A partir de 1710, se sabe que la utilización del Azul de Prusia se

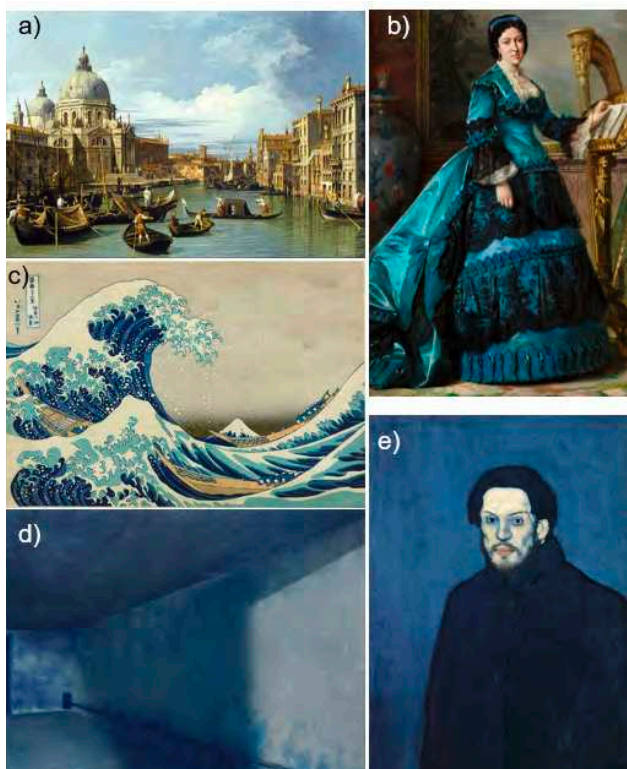


Figura 2. Varios ejemplos de la utilización del Azul de Prusia a lo largo de la historia, desde el siglo XVIII hasta la actualidad. a) “Il Canal Grande e la chiesa di Santa Maria della Salute” de Canaletto, 1730 (Museo de Bellas Artes, Houston); b) “Retrato de M.^a de los Dolores Collado y Echagüe, Duquesa de Bailén” de Vicente Palmoroli, 1870 (colección del Museo Nacional del Prado); c) “La gran ola de Kanagawa” de Katsushika Hokusai, 1830 (Museo Metropolitano de Arte, Nueva York); d) “Majdanek” de Yishai Jusidman, 2012; e) “Autorretrato en azul” de Pablo Picasso, 1901 (Museo Nacional Picasso, París)

extendió rápidamente entre los pintores europeos cambiando la interpretación simbólica del color azul. Anteriormente, el azul había estado reservado casi exclusivamente a las representaciones religiosas. Generalmente, asociado a la imagen de la Virgen María y sus mantos azules, que se pintaban utilizando el costosísimo azul ultramar, que se producía por molienda del lapislázuli, una gema semipreciosa extraída de las montañas de Afganistán. El Azul de Prusia, siendo un pigmento no tóxico y denso se hizo ideal para representar las ricas escenas rococós de comienzos del siglo XVIII. En 1717, el Azul de Prusia se encuentra ya presente en la “Peregrinación a Cythera” (Museo del Louvre, París) de Jean-Antoine Watteau (1684-1721), pintor francés y uno de los grandes representantes del barroco francés y del primer rococó. Canaletto (1697-1768), uno de los grandes maestros italianos del siglo XVIII, famoso por sus paisajes urbanos de Venecia, utilizó ampliamente el Azul de Prusia en estas representaciones. El “Gran Canal, vista al noreste desde el Palazzo Balbi hacia el puente de Rialto” realizado en 1723 (Ca’ Rezzonico, Venecia), es una de las primeras obras conocidas de Canaletto en las que ya utiliza el Azul de Prusia para dar color al cielo veneciano. En la Figura 2a, se puede ver otra de las obras de Canaletto en las que el uso del Azul de Prusia también es paradigmático.

Encontramos ejemplos de Azul de Prusia en la pintura inglesa del siglo XVIII, como el óleo de “El señor y la señora Andrews” de Thomas Gainsborough (1727-1788) de 1749 (National Gallery, Londres) o en los turbulentos paisajes marinos de J. M. W. Turner (1775-1851) de finales del siglo XVIII. El uso del color azul se desacraliza y comienza a utilizarse para pintar los retratos de las damas de la alta nobleza europea durante los siglos XVIII y XIX. Algunos ejemplos de ello son “Niña con un gato” de Jean-Baptiste Perronneau (1715-1783), de alrededor de 1743 (National Gallery, Londres), “Retrato de Teresa, Condesa de Kinsky” de la destacada y demandada retratista francesa Marie-Louise-Elisabeth Vigée-Lebrun (1755-1842), realizado en 1793 (Norton Simon Art Foundation, Pasadena) y como ejemplo más cercano tenemos el “Retrato de M.^a de los Dolores Collado y Echagüe, Duquesa de Bailén” del madrileño Vicente Palmoroli (1834-1896) realizado en 1870 (colección del Museo Nacional del Prado. Figura 2b). Más allá, el Azul de Prusia trasciende las fronteras europeas y llega a Japón donde el pintor y grabador de la época Edo (siglos XVII-XIX) Katsushika Hokusai (1760-1849) lo emplea con maestría en sus “Treinta y seis vistas del monte Fuji”, donde la primera de ellas es la icónica imagen conocida como “La gran ola de Kanagawa”, 1830 (Figura 2c), donde mezclado con el azul índigo consigue una gradación muy sutil de tonalidades azuladas para representar la gran ola que amenaza con engullir a los pescadores. Estos ukiyo-e eran reproducciones hechas con planchas de madera y no se consideraban arte sino un tipo de coleccionismo popular, pero la obra de Hokusai gana reconocimiento mundial cuando en la década de 1860 llegaron las primeras copias a Europa, llamando la atención de los impresionistas franceses. Un ejemplo de la influencia de esta obra en la de Vincent Van Gogh (1853-1890) es “La noche estrellada”, 1889 (Museo de Arte Moderno, Nueva York), donde de nuevo el Azul de Prusia es un claro protagonista. El uso de diferentes pigmentos azules varió notablemente entre los impresionistas franceses y sus sucesores. Paul Cézanne (1839-1906) y Georges Seurat (1859-1891) parecen haber usado el azul de Prusia rara vez, si es que lo hicieron, pero es bien conocido su empleo en las obras de Edgar Degas (1834-1917), Claude Monet (1840-1926) y Vincent van Gogh. A partir de aquí, el arte recurre al Azul de Prusia para transmitir emociones. Pablo Picasso (1881-1973), en su llamado “Período Azul”, obras pintadas entre 1901 y 1904, utilizó el Azul de Prusia, además de pigmentos verdes y grises, para dotar de un halo triste y melancólico a sus obras (un ejemplo de ello es el autorretrato del artista mostrado en la Figura 2e). El Azul de Prusia también ha inspirado a artistas contemporáneos como el mexicano Yishai Jusidman (1963). En su serie “Azul de Prusia” (2010-2012) hace uso de este pigmento en un sentido directo y no metafórico para retratar uno de los episodios más terribles y cruentos de la historia contemporánea, el Holocausto acaecido durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945). En las cámaras de gas de los campos de concentración nazis se utilizó el

Zycon-B, un pesticida con base cianuro, para exterminar a miles de seres humanos. El HCN liberado reaccionó con el hierro presente en el mortero de las paredes de cemento y con las tuberías de hierro confiriendo una tonalidad azulada, la del Azul de Prusia. Esta tinción es aún evidente en las estructuras del campo de concentración de Majdanek, como representa el artista y puede verse en la Figura 2d.^[46]

Pero no sólo los artistas se han interesado por este compuesto de coordinación.

PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL AZUL DE PRUSIA

A partir de 1980 comienza a crecer el interés por las propiedades y potenciales aplicaciones tecnológicas del Azul de Prusia. En la Figura 3 se representa el número de entradas dadas por la WOS para períodos de cinco años, hasta alcanzar las 3192 en el último período 2015-2019. Parece increíble que un compuesto descubierto hace más de trescientos años suscite tanto interés en la actualidad.

El primero en darse cuenta de las posibilidades tecnológicas del Azul de Prusia fue el astrónomo y químico inglés John Frederick William Herschel (1792-1871), quien desarrolló la técnica del cianotipo. En este proceso, el sol irradiaba un papel previamente sumergido en una disolución que contiene sales de hierro (III) y hexacianoferrato (III). Las áreas que están cubiertas permanecen sin color al no llegar a ellas radiación, mientras que las áreas que son irradiadas por los rayos solares se vuelven azules, debido a la formación del Azul de Prusia. Este fue un proceso de fotocopiado que se explotó comercialmente con éxito desde 1843 hasta principios de la década de 1940.^[47] La primera en utilizar esta técnica fue la botánica inglesa Anna Atkins (1799-1871), amiga de la familia de Herschel, en su “British algae: cyanotype impressions” (1843), que además puede ser considerado como el primer libro de fotografía. También en el siglo XIX el Azul de Prusia aparece relacionado en estudios citológicos e histológicos mediante la conocida tinción de Perls, siendo ésta una de las técnicas citoquímicas más antiguas utilizadas aún en la actualidad, prácticamente sin cambios desde su descripción original. Max Perls (1843-1881), patólogo alemán, para la detección de hierro en tejidos, sumergía la muestra a estudiar en una disolución ácida, si esta contenía hierro se liberaba por acción del ácido y por adición de otra disolución de ferrocianuro potásico se formaba un precipitado de color azul, Azul de Prusia, que es claramente visible al microscopio. Por otra parte, aunque el HCN es un potente veneno para la mayoría de los organismos vivos (el cianuro inhibe el funcionamiento del citocromo C oxidasa, última proteína en la cadena respiratoria de transporte de electrones, y conduce finalmente a la asfixia química de las células) el Azul de Prusia es un excelente antídoto en caso de intoxicación por cesio radiactivo o talio, comercializándose en cápsulas para su uso médico. El Azul de Prusia también presenta electrocromismo (cambio de color debido a un

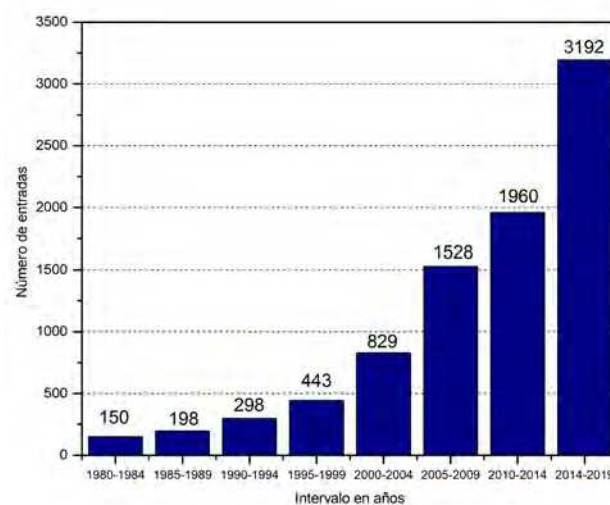


Figura 3. Número de entradas, por períodos de cinco años, aportadas por la base de datos Web of Science (WOS) desde 1980 hasta la actualidad, al realizar una búsqueda bibliográfica introduciendo las palabras *prussian blue*. Si se considera el intervalo de tiempo más amplio posible que nos permite esta base, i.e. desde el año 1864 hasta la actualidad (en este caso particular 15 de Abril de 2020) aparecen 9321 entradas. De ellas 384 corresponden al período 1864-1979

cambio de potencial). Esta propiedad fue descubierta por Vernon D. Neff (1932-2013) y descrita en un artículo publicado en 1978, donde se estudian los procesos de oxidación-reducción de capas delgadas de Azul de Prusia mediante procesos electroquímicos.^[48] Especialmente interesante con fines prácticos es la alternancia entre estados de oxidación incoloros y azules (Blanco y Azul de Prusia, respectivamente), y si además el Azul de Prusia contiene iones K^+ , $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (el conocido como Azul de Prusia soluble), en estos procesos re-dox habrá también cambios electrocromáticos al amarillo pasando por el verde.^[49] Esta propiedad puede ser empleada para la construcción de las llamadas ventanas inteligentes. A partir de los trabajos pioneros de Neff, en la década de 1980,^[49] comienzan a desarrollarse un gran número de investigaciones sobre las propiedades electroquímicas del Azul de Prusia. Debido a su excelente actividad redox, en los últimos años, el Azul de Prusia y sus derivados han alcanzado un alto interés como nuevos materiales electroquímicos para aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía.^[50] Además se ha probado como electrodo en dispositivos fluorescentes electrocromáticos recargables,^[51] como catalizador en pilas de combustible,^[52] como cátodo en biosensores de pilas de combustible microbianas,^[53] como electrodo en biosensores de glucosa,^[54] urea,^[55] aminas biogénicas (histamina, cadaverina, putrescina),^[56] lactato,^[57] o ocratoxina A,^[58] entre otros. También presenta características que hacen que esta sal compleja sea apropiada para el desarrollo de supercondensadores^[59] y de nuevos nanomateriales multifuncionales con aplicaciones en diversos campos.^[60]

Todas estas aplicaciones tecnológicas del Azul de Prusia, tendrán también que tenerse en cuenta en química

prebiótica. No considerarlo sólo como un compuesto intermedio para la concentración y liberación de cianuro, sino también como un material que pueda intervenir en procesos redox, o de otro tipo, que conduzcan a un aumento de la complejidad molecular en entornos prebióticos.

PERSPECTIVAS

Desde el descubrimiento del Azul de Prusia hasta su completa resolución estructural pasaron doscientos setenta y dos años.^[42] La primera especulación sobre el papel del cianuro en la generación de proteínas bajo condiciones abióticas fue planteada en 1875,^[7a] y tuvo que pasar casi un siglo hasta que el cianuro fuera considerado como un posible reactivo prebiótico. Aún sabemos muy poco sobre como pudo surgir la vida en la Tierra, y seguramente tardaremos siglos en averiguar algo más. En ese camino, variarán las definiciones sobre lo que es la vida, y aún sin poder definirla, es probable que hasta encontremos vida fuera de la Tierra, e incluso fuera del Sistema Solar. En ese camino habrá una pincelada azul, que puede que permanezca en el lienzo... o puede que no.

AGRADECIMIENTOS

La autora muestra su agradecimiento al Centro de Astrobiología (CAB) en cuyas instalaciones se ha realizado este trabajo, con los fondos aportados por el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas" (INTA), a el proyecto ESP2017-89053-C2-2-P del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y al proyecto de la Agencia Estatal de Investigación (AEI) MDM-2017-0737, Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), Unidad de Excelencia María de Maeztu. En el presente artículo, se recoge parte de la ponencia, que bajo el mismo título, la autora ofreció en el ciclo de seminarios de la Academia María de Maeztu del Centro de Astrobiología (Canal de YouTube del CAB: https://www.youtube.com/watch?v=uUUf_Ujp4ZI).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. L. Miller, H. J. Cleaves. *Systems Biology: Volume I. Genomics*. Ed. I. Rigoutsos and G. Stephanopoulos. Oxford University Press, Nueva York, 2007, pp 3-56.
- [2] M. Ruiz-Bermejo, C. Menor-Salván. *An. Quím.* **2007**, *103*, 14-22.
- [3] a) A. Schwartz, R. J. De Graaf. *J. Mol. Evol.* **1993**, *36*, 101-106; b) N. Gabel N, C. Ponnampertuma. *Nature* **1967**, *216*, 453-455; c) C. Reid, L. Orgel. *Nature* **1967**, *216*, 455.
- [4] a) R. Saladino, E. Di Mauro, J. M. Garcia-Ruiz. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3181-3189. R. Saladino, C; b) B. M. Bizzarri, L. Botta, M. I. Perez-Valverde, R. Saladino, R. E. Di Mauro, J. M. Garcia-Ruiz. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8126-8132; c) L. Rotelli, J. M. Tri-go-Rodriguez, C. E. Moyano-Camero, E. Carota, L. Botta, E. Di Mauro, R. Saladino. *Sci. Reports* **2016**, 38888; d) R. Saladino, C. Crestini, S. Pino, G. Costanzo, E. Di Mauro. *Phys. Life Rev.* **2012**, *9*, 84-104.
- [5] a) S. Kaur, A. Ohri, P. Sharma. *ACS Omega* **2019**, *4*, 12771-12781; b) L. E. Orgel. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2002**, *32*, 279-281; c) J. P. Ferris, R. A. Sanchez, L. E. Orgel. *J. Mol. Biol.* **1968**, *33*, 693-704; d) R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel. *Science* **1966**, *154*, 784-785.
- [6] a) B. Burcar, M. Pasek, M. Gull, B. J. Cafferty, F. Velasco, N. V. Hud, C. Menor-Salván. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13249-13253; b) C. Menor-Salván, M. R. Marín-Yaseli. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6488-6497; c) C. Menor-Salván, M. Ruiz-Bermejo M, M. I. Guzmán, S. Osuna-Esteban, S. Veintemillas-Verdaguer. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4411-4418; d) M. P. Robertson, S. L. Miller. *Nature* **1995**, *375*, 772-774.
- [7] a) M. Ruiz-Bermejo, M.-P. Zorzano, S. Osuna Esteban, S. *Life* **2013**, *3*, 421-448; b) M. Ruiz-Bermejo, J. L. de la Fuente, C. Rogero, C. Menor-Salván, S. Osuna-Esteban, J. A. Martín-Gago. *Chem. Biodiver.* **2012**, *9*, 25-40; c) A. W. Schwartz, J. Joosten, A. B. Voet. *Biosystems* **1982**, *15*, 191-193; d) J. Oro, A. P. Kimball. *Arch. Biochem. Biophys.* **1961**, *94*, 217-227; e) J. Oro. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1960**, *2*, 407-412.
- [8] C. Mompeán, M. R. Marín-Yaseli, P. Espigares, E. González-Toril, M.-P. Zorzano, M. Ruiz-Bermejo. *Sci. Reports* **2019**, *9*, 1916.
- [9] D. Tamal Das, S. Ghule, K. Vanka. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1532-1540.
- [10] a) B. Fabian, M. Szori, P. Jedlovsky, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21469-21482; b) J. P. Ferris, P. C. Joshi, E. H. Edelson, J. G. Lawless. *J. Mol. Evol.* **1978**, *11*, 293-311.
- [11] J. P. Ferris, J. D. Vos, A. P. Lobo. *Mol. Evol.* **1974**, *3*, 311-316.
- [12] a) M. Levy, S. L. Miller, K. Brinton, J. L. Bada. *Icarus* **2000**, *145*, 609-123; b) J. P. Ferris, J. D. Vos, D. W. Nooner, J. Oro. *J. Mol. Evol.* **1974**, *3*, 225-231; c) C. N. Matthews, R. E. Moser. *Nature* **1967**, *215*, 1230-1234; d) P. H. Abelson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1966**, *55*, 1365-1372; e) C. U. Lowe, A. R. S. Markham. *Nature* **1963**, *19*, 219-222; f) J. Oro, S. S. Kamat. *Nature* **1961**, *190*, 442-443.
- [13] M. R. Marín-Yaseli, C. Mompeán, M. Ruiz-Bermejo. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13531-13534.
- [14] M. R. Marín-Yaseli, E. González-Toril, C. Mompeán, M. Ruiz-Bermejo. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12785-12799.
- [15] B. H. Patel, C. Percivalle, D. J. Ritson, C. D. Duffy, J. D. Sutherland. *Nature Commun.* **2015**, *7*, 301-307.
- [16] a) A. Eschenmoser. *Chem. Biodiversity* **2007**, *4*, 554-572; b) A. Eschenmoser. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12821-12844.
- [17] J. D. Sutherland. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 104-121.
- [18] M. Labadie, R. Jensen, E. Neuzil. *Biophys. Acta* **1968**, *165*, 525-533.
- [19] R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel, L.E. *J. Mol. Biol.* **1967**, *30*, 223-252.
- [20] a) P. B. Rimmer *et al.* *Astrophys. J.* **2020**, *888*, 21; b) S. Ghoshal, A. Pramanik, S. Biswas, P. Sarkar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 25126-25138; c) D. Parkos, A. P. P. Alexeenko, H. J. Melosh. *J. Geophys. Research-Planets* **2018**, *123*, 892-909; d) M. Ferus, P. Kubelík, A. Knížek, A. Pastorek, J. Sutherland, S. Civiš. *Sci. Reports* **2017**, *7*, 6275.

- [21] a) C. Huber, F. Kraus, M. Hanzlik, W. Eisenreich, G. Wachtershauser. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2063-2080; b) N. G. Holm, A. Neubeck, A. *Geochem. Trans.* **2009**, *10*, 9.
- [22] a) P. B. Rimmer, O. Shorttle. *Life* **2019**, *9*, 12; b) S. Maruyama, K. Kurokawa, T. Ebisuzaki, Y. Sawaki, K. Suda, M. Santosh. *Geoscience Frontiers* **2019**, *10*, 1337-1357.
- [23] J. D. Toner, D. C. Catling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2019**, *260*, 124-132.
- [24] a) S. W. Poulton, P. W. Fralick, D. E. Canfield, *Nature* **2004**, *431*, 173-177; b) M. E. Barley, A. L. Pickard, P. J. Sylvester. *Nature* **1997**, *385*, 55-58; c) H. D. Holland. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press, Princeton, Chapter 8, 1989; d) J. C. G. Walker, P. Brimblecombe. *Precambrian Res.* **1985**, *28*, 205-222.
- [25] A. G. Sharpe. *The chemistry of cyano complexes of transition metals*. Academic, Londres, **1976**.
- [26] A. D. Keefe, S. L. Miller. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1996**, *26*, 111-129.
- [27] L. E. Orgel. Sedimentary minerals under reducing conditions. En: *The origin of life and evolutionary biochemistry*. Plenum Publishing Corporation, Nueva York, **1974**.
- [28] T. Arrhenius T, G. Arrhenius G., W. Paplawsky. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1994**, *24*, 1-17.
- [29] S. L. Miller. *Biochim. Biophys. Acta* **1957**, *23*, 480-489.
- [30] A. P. Johnson, H. J. Cleaves, J. P. Dworkin, D. P. Glavin, A. Lazcano, J. L. Bada. *Science* **2008**, *322*, 404-404.
- [31] M. Ruiz-Bermejo; C. Menor-Salván, S. Osuna-Esteban, S. Veintemillas-Verdaguer S. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2007**, *37*, 507-521.
- [32] a) L. M. Mukhin. *Nature* **1974**, *251*, 50-51; b) a) L. M. Mukhin, V. B. Bondarev, E. N. Safonova. *Modern Geology* **1978**, *6*, 119-122.
- [33] K. E. Smith; C. H. House; R. D. Arevalo Jr.; J. P. Dworkin; M. P. Callahan. *Nature Comm.* **2019**, *10*, 2777.
- [34] R. Navarro-González, A. Negron-Mendoza, M. E. Aguirre-Calderón, C. Ponnampertuma. *Adv. Space Res.* **1989**, *9*, 57-61.
- [35] M. Ruiz-Bermejo, C. Rogero, C. Menor-Salván, S. Osuna-Esteban, J. A. Martín-Gago, S. Veintemillas-Verdaguer. *Chem. Biodiver.* **2009**, *6*, 1309-1322.
- [36] M. Ruiz-Bermejo, S. Osuna-Esteban, M.-P. Zorzano. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2013**, *43*, 191-206.
- [37] a) U. Shanker, B. Bhushan, G. Bhattacharjee, Kamaluddin. *Astrobiology* **2011**, *11*, 225-233; b) U. Shanker, B. Bhushan, G. Bhattacharjee, Kamaluddin. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2012**, *42*, 31-45.
- [38] C. Bolm, R. Mocci, C. Schumacher, M. Turberg, F. Puccetti, J. G. Hernández. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2423-2426.
- [39] R. Sharma, A. Iqbal and Kamaluddin. *Int. J. Astrobio.* **2016**, *15*, 17-25.
- [40] B. Burcar, A. Castañeda, J. Lago, M. Daniel, M. A. Pasek, N. V. Hud, T. M. Orlando, C. Menor-Salván. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16981-16987.
- [41] S. F. Gray. *Gray's Supplement to the Pharmacopoeia: Being a Concise but Comprehensive Dispensatory and Manual of Facts and Formulae, for the Chemist and Druggist and Medical Practitioner* (Classic Reprint). Editor: Forgotten Books. El texto original es de 1848.
- [42] Sobre el descubrimiento e información pormenorizada sobre la historia del Azul de Prusia, consultar: a) A. Kraft. *Chem. Texts* **2018**, *4*, 16; b) A. Kraft. *Bull. Hist. Chem.* **2008**, *33*, 61-67.
- [43] A. Ludi, *J. Chem. Edu.* **1981**, *58*, 1013.
- [44] S. L. Miller. *Science* **1953**, *117*, 528-529.
- [45] J. Bartoll, B. Jackisch, M. Most M, E. Wenders de Calisse, C. M. Vogther. *Techné* **2007**, *25*, 39-46.
- [46] <http://www.yishaijudman.com/es/>
- [47] M. Ware. *Cyanotype: The history, science and art of photographic printing in Prussian blue*. National Museum of Photography, Film and Television, Bradford. **1999**.
- [48] V. D. Neff. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 886-887.
- [49] a) R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *9*, 2059-2062; b) D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1225-1231.
- [50] J. S. Chen, L. Wei, A. Mahmood, Z. X. Pei, Z. Zhou, X. C. Chen, Y. Chen. *Energy Storage Materials* **2020**, *25*, 585-612.
- [51] H. Zhang, Y. Yu, L. L. Zhang, Y. W. Zhai, S. J. Dong. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6721-6727.
- [52] B. W. Lu, W. Yuan, X. Q. Su, Z. Y. Zhuang, Y. Z. Ke, Y. Tang. *Energy Technology* **2020**, *8*, 1901360.
- [53] D. B. Yu, Z. Hui, B. Lu, Y. X. Fang, C. Y. Liu, Z. He, L. Ting, H. Lei, Y. You, H. W. Yu, S. J. Dong. *Sensors And Actuators B-Chemical* **2020**, *302*, 127177.
- [54] M. Aller-Pellitero, S. Santiago-Malagon, J. Ruiz, Y. Alonso, B. Lakard, J. Y. Hihn, G. Guirado, F. J. del Campo. *Sensors And Actuators B-Chemical* **2020**, *306*, 127535.
- [55] A. Valiuniene, P. Virbickas, G. Medvikyte, A. Ramanavicius. *Electroanalysis* **2020**, *32*, 503-509.
- [56] C. Kacar, P. E. Erden, B. Dalkiran, E. K. Inal, E. Kilc. *Anal. Bioanal. Chem.* **2020**, *412*, 1933-1946.
- [57] D. V. Vokhmyanina, K. D. Andreeva, M.A. Komkova, E. E. Karyakina, A. A. Karyakin. *Talanta* **2020**, *208*, 120393.
- [58] N. Hao, Z. Dai, M. Xiong, R. Hua, J. W. Lu, K. Wang. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2020**, *306*, 127594.
- [59] S. S. Zheng, H. G. Xue, H. Pang. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 2-21.
- [60] A. Azhar, Y. C. Li, Z. X. Cai, M. B. Zakaria, M. K. Masud, M. S. A. Hossain, J. Kim, W. Zhang, J. Na, Y. Yamauchi, M. Hu. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2019**, *92*, 875-904.



XXXVIII REUNIÓN BIENAL

RSEQ
GRANADA 2021

28 DE JUNIO / 2 DE JULIO

REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA



El Año Internacional de la Tabla Periódica desde la filatelia

Implicaciones didácticas y divulgativas

Gabriel Pinto Cañón, Manuela Martín Sánchez y Marisa Prolongo Sarria

Resumen: Tras introducir la relación entre filatelia y química, tratada ya por diversos autores desde hace décadas, se recogen ideas sobre la potencialidad del sello postal como herramienta para la didáctica y la divulgación de las ciencias. En concreto, se aportan detalles sobre las emisiones de sellos que, a nivel internacional, se han realizado con motivo de la celebración en 2019 del Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos (IYPT2019).

Palabras clave: divulgación científica, filatelia, química y vida cotidiana, recursos educativos, tabla periódica.

Abstract: After presenting the relationship between philately and chemistry, already discussed by several authors for decades, the potential of the postage stamp as a tool to teach and spread science is discussed. In practice, details are provided on the stamp emissions that have been made internationally with the occasion of the celebration in 2019 of the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements (IYPT2019).

Keywords: philately, science outreach, chemistry and daily life, educational resources, periodic table.

INTRODUCCIÓN: FILATELIA Y QUÍMICA

La primera acepción de la *Real Academia Española* para la palabra *filatelia* la refiere como “coleccionismo y estudio de sellos de correos por afición”. Procede del francés *philatélie*, de etimología griega: φίλος –*filos*– “amigo o amante de” y ἀτέλεια –*atèleia*– “exención de impuestos”, por ser el sello indicador de que el envío debía hacerse sin otro cobro.^[1] El origen del término se atribuye a Gustave Herpin, a través de la revista *Le Collectionneur de Timbres-poste*, cuya publicación se inició en 1864 (Figura 1). Los sellos postales, también conocidos como estampillas o timbres en muchas zo-

nas hispanohablantes, aparte de su función principal (comprobante del pago previo del servicio para envíos por correo), sirven a cada país para reflejar aspectos culturales (pintura, escultura, arquitectura, literatura, ciencia...), populares (fiestas, danzas, costumbres, gastronomía...), geográficos, históricos (hitos, conmemoraciones, personajes...), con motivos divulgativos y, por ende, educativos.

El sello clásico, como pequeño papel engomado, normalmente de forma rectangular, que se pega en un sobre o en un paquete, ha perdido en gran medida su objetivo primario por diversos motivos –disminución del correo en papel con la expansión del correo electrónico y las redes sociales; digitalización y automatización del franqueo de envíos de cartas y paquetería; aumento de compañías de mensajería cuyos servicios se abonan de otro modo, etc.– Pero sigue siendo un elemento bien conocido, incluso para la mayoría de los jóvenes, que jamás han escrito ni enviado una carta.

Precisamente, para evitar que se vean como algo anacrónico, se ha planteado su modernización, editando sellos innovadores: en relieve, con sabor, interactivos y basados en temáticas cada vez más populares. Además, nuevos servicios, como el que ofrece Correos en España con la denominación de “Tu sello”, permite personalizarlos; con un diseño adecuado pueden ser detalles curiosos para centros educativos, festivales científicos y congresos.^[2]



G. Pinto
Cañón^{1,2,4}



M. Martín
Sánchez¹



M. Prolongo
Sarria^{1,3,4}

¹ Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Física y de Química, Ciudad Universitaria, Madrid.

² ETS de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid.

³ IES Torre del Prado, Málaga.

⁴ Scientix Ambassadors.

C-e: gabriel.pinto@upm.es

Recibido: 26/06/2020. Aceptado: 04/09/2020.

En 2019 hubo en España 74 emisiones de sellos diferentes, normalmente con uno por cada emisión pero a veces alguno más. Esta cifra da idea de que no es fácil que una temática concreta sea seleccionada para ilustrar un sello, dada la diversidad y complejidad de la sociedad española. Tanto de forma individual como agrupados (varios ejemplares del mismo sello o distintos pero compartiendo temática) se venden a veces, especialmente para coleccionismo, en forma de *hoja bloque* en la que los sellos forman parte de una ilustración más grande y donde figura el motivo de la emisión.

La relación entre química y filatelia no es nueva; hay abundante bibliografía con casos al respecto. *Anales de Química* no ha sido ajena a este interés; por ejemplo, García Martínez –actual presidente electo de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)– y Salas Peregrín –gran químico y filatélico cuyo recuerdo permanece vivo entre los químicos españoles– publicaron hace unos años un interesante trabajo sobre la química a través de los sellos, donde introducían aspectos como la propia historia del sello postal y de su coleccionismo, y analizaban la escasa proporción de sellos dedicados a ciencia en España.^[3]

Zvi Rappoport, profesor de la *Hebrew University of Jerusalem* introdujo el término *chemophilately* para denominar la afición de coleccionar sellos sobre temas de química.^[4] En 1979 Richard Gratton, siendo aún estudiante en la *McGill University* de Montreal fundó la revista *Philatelia Chimica*, hoy en día denominada *Philatelia Chimica et Physica*.^[5] El editor de esta publicación entre 2005 y 2016 fue Daniel Rabinovich, de la *University of*

North Carolina, coleccionista de sellos desde los 10 años y una autoridad en el tema.^[6]

Existe un museo virtual, el *Chemophilately Museum*, con fotografías e información adicional sobre sellos, que se agrupan por varias decenas de temas que incluyen alquimia, química para niños, polímeros, elementos y compuestos químicos, personajes y empresas químicas, entre otros.^[7] También contiene enlaces a páginas web sobre la temática.

Los objetivos que se pretenden en este trabajo son:

1. Introducir el sello postal como una herramienta puntual de apoyo a la enseñanza de las ciencias en general y de la química en particular.
2. Fomentar la filatelia como una oportunidad para la divulgación científica.
3. Informar y analizar las iniciativas emprendidas a nivel internacional para difundir el *Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos* en 2019 (conocido por las siglas en inglés IYPT2019) a través de la emisión de sellos.

EL SELLO POSTAL COMO HERRAMIENTA EDUCATIVA Y DIVULGATIVA DE LA QUÍMICA

Existe bastante literatura sobre la relación entre la enseñanza y divulgación de la química y la filatelia.^[8-10] Por ejemplo, Martínez Reina y Amado González introdujeron el tema y, tras aportar referencias con ejemplos sobre aspectos concretos, enfocaron su trabajo hacia la figura de Marie Curie, ilustrándolo con cerca de 50 sellos postales emitidos en su honor. Como señalan estos autores:

El uso de material filatélico con fines pedagógicos es la combinación de un arte y un interés profesional, en una herramienta educativa que se puede enfocar a diferentes disciplinas del conocimiento.^[11]

También hay trabajos sobre la propia química implicada en la fabricación de sellos (uso de colorantes y pigmentos, fosforescencia, adhesivos...)^[12]

Como es conocido, existen multitud de iniciativas para fomentar el aprendizaje STEM y su implicación en carreras de este tipo, entre las niñas y las jóvenes. Como ejemplo de la labor divulgativa que puede tener la filatelia al respecto, para destacar el papel de la mujer en la ciencia, Marta Macho recoge información sobre una veintena de científicas reflejadas en sellos.^[13] En este sentido, Correos ha emitido recientemente, dentro del ciclo “Mujeres en la Ciencia”, un sello por el “300 Aniversario del nacimiento de María Andresa Casamayor de la Coma”, la matemática zaragozana que es considerada la única científica española del siglo XVIII de la que se conserva su obra.^[14]

El coautor de este trabajo ha publicado artículos sobre el empleo de sellos para introducir aspectos de química en las distintas etapas educativas y en actividades de



Figura 1. Portada del primer número de la publicación *Le Collectionneur de Timbres-poste*

divulgación. En concreto, planteó temas sobre la tabla periódica,^[15] y sobre la vida y obra de Marie Curie^[16] y de Antonio de Ulloa.^[17] En estos casos, se proponía una serie de cuestionarios para trabajar con alumnos tanto sobre conceptos científicos como de otras áreas (historia, geografía...). Además, se presentaron como oportunidad de proyectar el acervo cultural español en otros países, con temas como la Edad de Plata de la cultura española, la ilustración española, el papel de España en la formación de los Estados Unidos, etc.

EMISIONES DE SELLOS CON MOTIVO DEL AÑO INTERNACIONAL DE LA TABLA PERIÓDICA

La tabla periódica, aparte de un icono fundamental de la cultura contemporánea, es una herramienta educativa esencial para la enseñanza y la divulgación de las ciencias.^[18-20] En España, el IYPT2019 tuvo muy amplia resonancia; entre otras iniciativas, y relacionadas con el coleccionismo, destacan las emisiones de un sello –con su correspondiente sobre y matasello del primer día, ilustrado con la tabla periódica emblemática de la Universidad de Murcia–, un décimo de la Lotería Nacional y un cupón del sorteo de la ONCE (Figura 2).^[21]

Sorprendentemente, no ha sido una conmemoración que haya supuesto un gran número de ediciones de sellos en la comunidad internacional.^[22, 23] Un motivo para ello puede ser el hecho de que, en muchos países, ya se había emitido anteriormente algún sello como homenaje a Dimitri Mendeleiev, cuyo sesquicentenario de publicación de una primera clasificación periódica de los elementos químicos dio lugar a la efeméride. Las emisiones que se han encontrado se recogen en los siguientes párrafos.

- Sello emitido en España. Aunque se incluye en la Figura 2, integrado en un sobre con matasello del primer día de emisión, se muestra con mayor detalle en la Figura 3. En relación al resto de sellos de otros países, destaca por ser el único que ensalza los elementos químicos en cuyo descubrimiento participaron de forma activa científicos de un país concreto, en este caso España; para ello, se incluyó en el recuadro de cada uno de ellos los colores de la enseña nacional. Como toque de originalidad, la casilla de cada elemento tiene los bordes dentados como si, a su vez, constituyeran un sello.^[24]
- Sellos emitidos en Portugal. Fueron tres: dos unidos (Figura 4, arriba) y otro insertado en una hoja bloque con la tabla periódica completa (Figura 4, abajo). Como se aprecia en la figura indicada, en el primero se recoge una casilla típica de la tabla periódica con datos del hidrógeno (nombre, símbolo, número atómico y peso atómico), rodeada de ilustraciones, probablemente alegóricas a los cuatro elementos de la antigüedad



Figura 2. Sobre del primer día de emisión con el sello, billete de lotería y fragmento del cupón de la ONCE, emitidos para conmemorar el IYPT2019 en España



Figura 3. Sello sobre el IYPT2019 emitido en España (Sociedad Estatal Correos y Telégrafos, S.A.)

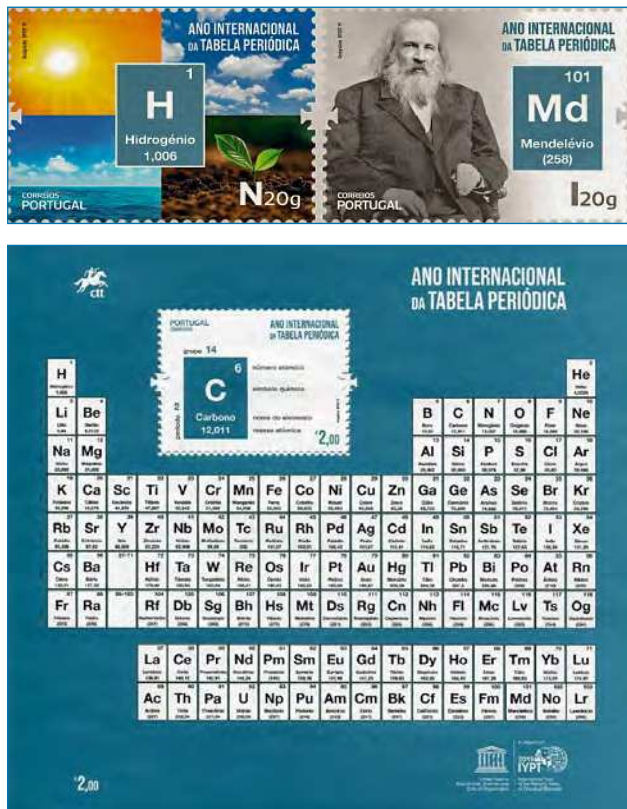


Figura 4. Sellos sobre el IYPT2019 emitidos en Portugal (CTT-Correios de Portugal)

(agua, aire, tierra y fuego). El segundo incluye una fotografía de Mendeléiev y una celda, como la anterior para el hidrógeno, con los datos del elemento nombrado en su honor: el mendelevio. Un aspecto educativo que se puede tratar es el hecho de que los pesos atómicos se den en ambos con distintos formatos (con y sin paréntesis) y cifras significativas. Así, el hidrógeno es de los elementos que tienen dos o más isótopos con variaciones conocidas, que se usan para determinar su peso atómico estándar, mientras que el mendelevio es uno de los elementos en los que todos sus isótopos son radiactivos y no se puede establecer una abundancia isotópica característica con la que se pueda establecer esa magnitud. Para más información al respecto, se puede visitar la dirección web de la *Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights*, CIAAW,^[25] de la IUPAC que desde 1899 –con distintas denominaciones– tiene como cometido la evaluación y difusión de los pesos atómicos.^[26] El científico español Enrique Moles Ormella fue el primer secretario de la *International Atomic Weights Commission* (precursora de la CIAAW) desde 1949 hasta su muerte, en 1953. El tercer sello recoge los datos del carbono, con el mismo estilo que los anteriores, y especifica a qué se refieren los datos de las propiedades indicadas. Indudablemente, este sello tiene un



Figura 5. Sello sobre el IYPT2019 emitido en Hungría (Magyar Posta Zrt.)

componente educativo y divulgativo que excede, con creces, la mera utilización de un sello como franqueo postal.

- Sello emitido en Hungría. Incluye el retrato de Mendeléiev, con su nombre completo y años de nacimiento y fallecimiento, con el fondo de uno de sus primeros diseños –a mano e incluyendo tachaduras– de tablas periódicas, sobre un fragmento de una versión de la tabla moderna (Figura 5).
- Sello emitido en Bulgaria. En una composición tabular, se ordenan los símbolos de los elementos, teniendo como fondo la imagen del rostro de Mendeléiev (Figura 6). Siendo un diseño peculiar, la ubicación de los lantánidos y actínidos puede dar lugar a cierta discusión si se usa con fines educativos.
- Sello emitido en Moldavia. Es un diseño original, donde aparte del logotipo del IYPT2019, se incluyen algunos elementos químicos, agrupados por colores, formando un cubo de Rubik. Probablemente la idea fuera transmitir el objetivo de ordenamiento y clasificación que ha supuesto el desarrollo de la tabla periódica, a través de este popular rompecabezas mecánico tridimensional. En este caso, los sellos se disponen en un grupo



Figura 6. Sello sobre el IYPT2019 emitido en Bulgaria (Български пощи, Bългарски poшти)



Figura 7. Sello y hoja bloque con un grupo de ocho sellos sobre el IYPT2019 emitidos en Moldavia (Poșta Moldovei)



Figura 8. Fragmento de una hoja bloque con tres ejemplares del sello sobre el IYPT2019 emitido en Macedonia del Norte (Pošta na Severna Makedonija, North Macedonia Post)

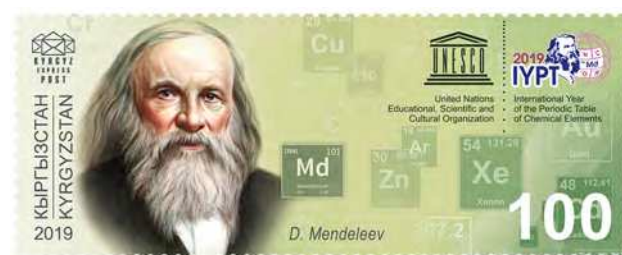


Figura 9. Sello y hoja bloque con cuatro sellos sobre el IYPT2019 emitidos en Kirguistán (Кыргыз Республикасынын дайындалган экинчи почталык оператору, Kyrgyz Express Post)



Figura 10. Sello sobre el IYPT2019 emitido en Argelia (البريد 25.00, Algérie Poste)

de ocho en una hoja bloque, con un fondo en el que se representa una estructura aparentemente de fullereno y tubos de ensayo con líquidos de distintos colores (Figura 7).

- Sello emitido en Macedonia del Norte. Reproduce la tabla periódica diseñada por la *European Chemical Society* (EuChemS). Dicha tabla, aparte de su interés artístico y originalidad, refleja la abundancia y disponibilidad de los elementos, así como los elementos que forman parte de los *smartphones*, con el objetivo de promover el conocimiento sobre la necesidad de proteger y reciclar los elementos químicos amenazados (Figura 8). Esta tabla la explicó con detalle en esta misma revista Pilar Goya, anterior presidenta de EuChemS.^[27]
- Sello emitido en Kirguistán. Además de estar disponible de forma individual, se dispuso en formato de hoja bloque –con una tabla periódica y fondo de distintos elementos–, en este caso con cuatro sellos (Figura 9). El motivo principal es un dibujo del rostro de Mendeléiev y algunas celdas “extraídas” de una tabla periódica correspondientes a varios elementos, con distinto tamaño y tono.
- Sello emitido en Argelia. El tema gráfico es el logotipo del IYPT2019 (Figura 10). Aparte de in-

cluir la información del nombre completo de la conmemoración en árabe y en bereber, se hace también en inglés.

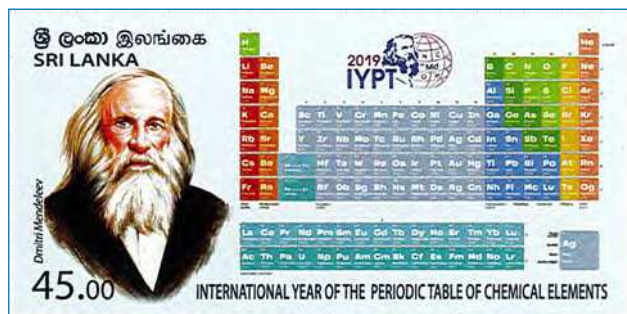


Figura 11. Sello sobre el IYPT2019 emitido en Sri Lanka (ශ්‍රී ලංකා තැපැල්, Shri Lanka Tæpæl)

- Sello emitido en Sri Lanka. Incluye un dibujo del rostro de Mendeléiev y una tabla periódica en la que se colorean los elementos según propiedades similares (Figura 11).
- Sellos emitidos en Maldivas. Se trata de dos hojas bloque, una con un sello y la otra con cuatro, donde se representa el rostro de Mendeléiev, el logotipo del IYPT2019 y una selección de cuatro elementos (galio, tecnecio, escandio y germanio), con el fondo de una tabla periódica (Figura 12). Estos elementos no debieron escogerse al azar. Son cuatro de los más emblemáticos cuya existencia predijo Mendeléiev. Coinciden con los que seleccionó Javier García Martínez para el diseño del sello emitido en 2007 por el centenario de la muerte del científico ruso.^[15] Ambas hojas van encabezadas por el título del motivo de la emisión, escrito aprovechando la iconografía típica y símbolos de elementos químicos. Para el lector interesado en escribir palabras de este modo, se recomienda una curiosa referencia que lo facilita.^[28] Este país ya emitió en 2017 una serie de sellos con motivo del 110 aniversario del fallecimiento de Mendeléiev (Figura 13), con un estilo similar.

Algunas características que se pueden destacar en relación a los sellos descritos sobre el IYPT2019 son:

- La mayoría se centran en la figura de Mendeléiev. Es un personaje esencial para la creación de la tabla periódica y la efeméride de su propuesta de 1869 al respecto fue la base de la celebración del IYPT2019. Pero cabe resaltar que con este tipo de iconografías, no se promueve la tabla periódica como “obra colectiva” de científicos de varias generaciones y multitud de nacionalidades.
- Si se considera que Mendeléiev tenía 35 años en 1869, los rostros seleccionados en los sellos redundan en la representación de científicos con edades avanzadas, cuando normalmente hacen sus aportaciones principales entre los 25 y los 40 años. Por ejemplo, los elementos “españoles” se

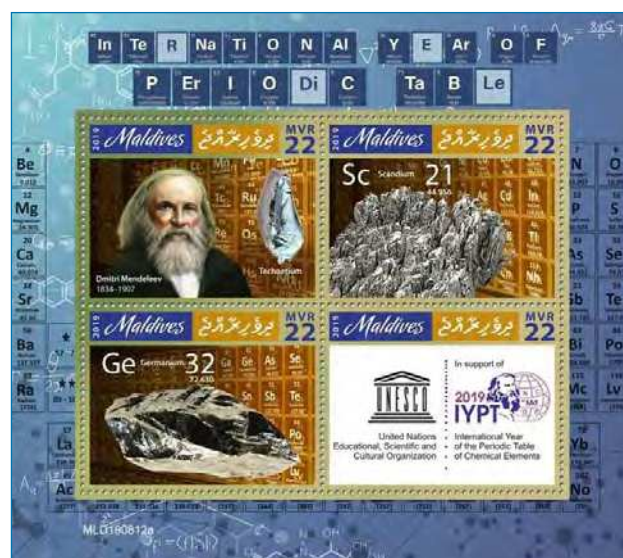
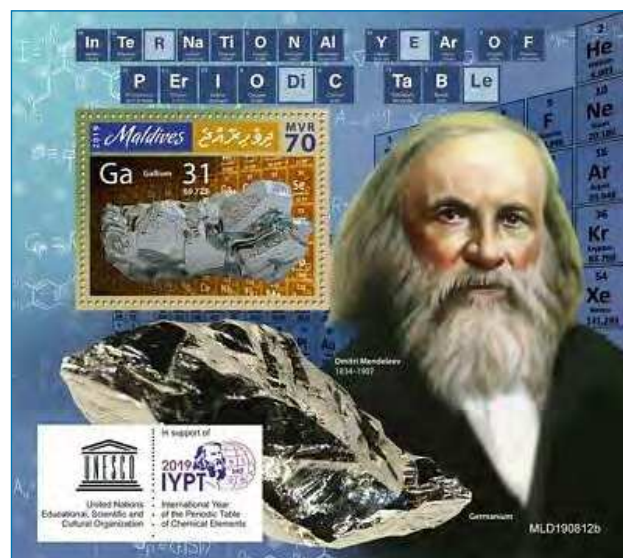


Figura 12. Hojas bloque con los sellos sobre el IYPT2019 emitidos en Maldivas (Maldives Post Limited)

descubrieron por: Antonio de Ulloa (el platino, con unos 20 años de edad), los hermanos Juan José y Fausto Elhuyar (el wolframio, con 28 y 29 años, respectivamente) y Andrés Manuel del Río (el vanadio, con 37 años). Esto puede disminuir la implicación por parte de los jóvenes estudiantes, en vez de incentivarles. Obviamente, hay muchos casos en los que el retrato de un científico concreto se realizó cuando era un personaje consagrado, ya en su madurez, y no se dispone de retratos de juventud. A diferencia de otros científicos, sí existen imágenes de Mendeléiev de joven –pues destacó pronto como investigador y profesor–, pero apenas se usan, quizá por el hecho de que se ha preferido históricamente ofrecer una imagen asentada y madura de los investigadores.

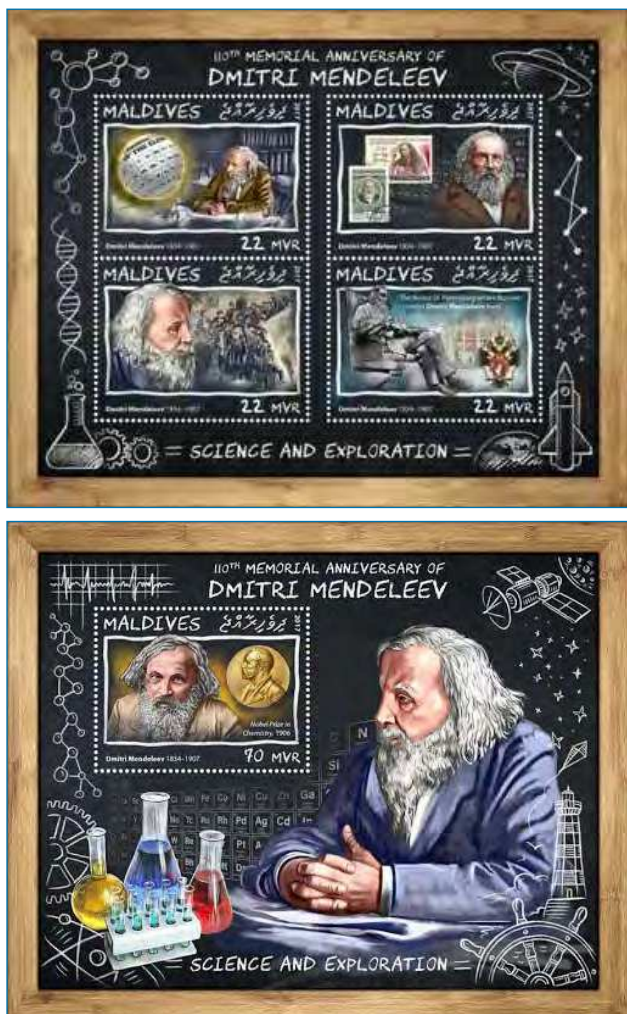


Figura 13. Hojas bloque con los sellos en homenaje a Mendeléiev emitidos en Maldivas en 2017 (Maldives Post Limited)

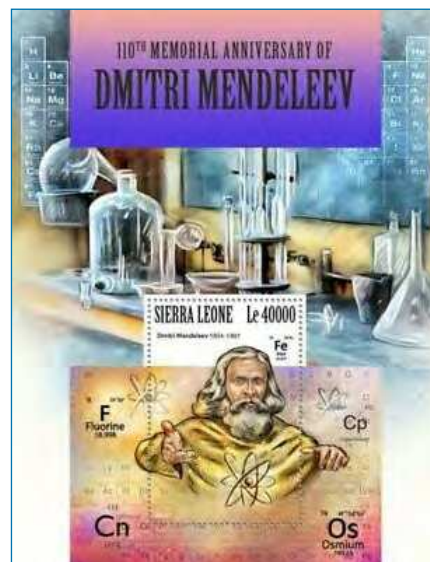


Figura 14. Hojas bloque con sellos dedicados a Mendeléiev en 2017 en Sierra Leona (Sierra Leone Postal Services Limited)

- Constituyen un número relativamente bajo de países: una decena del total de 194 de países reconocidos por la ONU en la actualidad. Como ya se ha indicado, puede deberse al hecho de que se celebró la efeméride en conmemoración de Mendeléiev, un personaje ya suficientemente tratado por diversos aniversarios, desde su país natal, Rusia, a otros, desde hace muchos años.^[29] Por ejemplo, Sierra Leona emitió una colección de sellos dedicados a él, en 2017, con motivo del 110 aniversario de su fallecimiento (Figura 14). En estos sellos, curiosamente, aparece el símbolo del elemento copernicio como Cp (la propuesta inicial de 2009) y como Cn (el oficial actualmente, que fue aprobado por la IUPAC en 2010). El sello incluido de forma individual en una hoja bloque, muestra una imagen casi de “divinidad” de Mendeléiev. Otra posible causa del bajo número de emisiones de sellos por el IYPT2019 es que normalmente se celebran varios años internacionales, auspiciados por la ONU, de forma simultánea. Así, 2019 fue también el Año Internacional

- de las Lenguas Indígenas y el Año Internacional de la Moderación.^[30] Países como Francia o Uruguay, que no emitieron sellos con motivo del IYPT2019 sí lo hicieron como homenaje a las lenguas indígenas.
- Se pueden adquirir por un precio módico, al menos hasta la fecha en la que se escribe este texto (junio de 2020), a través de proveedores habituales de venta en línea. Es una manera económica de coleccionar recursos didácticos que puede usarse en el futuro (clases, ferias científicas...).
- A través de internet, se puede disfrutar del estudio y visión de los sellos, aumentando incluso su tamaño, lo que puede constituir una ayuda en tareas docentes y divulgadoras. Por ejemplo, se pueden distribuir o difundir para que los alumnos busquen y estudien, por grupos, las características y propiedades de cada uno de los elementos químicos recogidos, con una puesta en común final. También se pueden tratar temas como el papel de Mendeléiev en el desarrollo de la tabla periódica y su predicción, no siempre acertada, de existencia de algunos elementos (*eka-elementos*).

- Aparte de aspectos de química, el estudio detallado de los sellos pueden ser el punto de partida para abordar otras temáticas en clase (geografía, historia, idiomas...), con lo que se fomenta el aprendizaje multidisciplinar.
- El sello emitido en España es de los más elaborados y visibiliza convenientemente la influencia de nuestros científicos en el descubrimiento de esos tres elementos, a veces cuestionados por otros autores. Cabe resaltar en este sentido que para muchos elementos químicos es imposible determinar sus descubridores: ¿el primer científico que lo identifica, el que lo estudia, el que lo aísla...? Incluso los países de hace siglos no se corresponden con los actuales. Como idea para futuros diseños y aportaciones, se sugiere que, aparte de los colores de la bandera nacional (que por cierto no lo era cuando se descubrieron), el platino se acompañe con los colores amarillo, azul y rojo de las banderas actuales de Colombia y Ecuador –entonces integrados en el Virreinato de Nueva Granada–, donde Antonio de Ulloa realizó la expedición en la que encontró el platino,^[17] y que el vanadio se acompañe de los colores verde, blanco y rojo, del México actual –entonces parte del Virreinato de Nueva España–, donde lo descubrió Andrés Manuel del Río.^[31] En este sentido, se podría valorar también la participación de científicos suecos en el caso del wolframio, así como otros ejemplos que redundan en la dificultad de asociar el descubrimiento de muchos elementos a países concretos.
- Pueden ser el punto de partida para introducir otras colecciones de sellos, como la elaborada por Larry G. French, de la *St. Lawrence University* (Caton, Nueva York), con el título de *Philatelic Table of Elements*, en la que selecciona un sello para ilustrar cada elemento (Figura 15).^[32]

El hecho de que haya potenciales herramientas educativas como los sellos, puntuales pero importantes, puede ser un acicate para que los docentes de un área, en este caso la química, dediquemos cierto tiempo y esfuerzo a tareas de difusión. Por ejemplo, el coautor de este trabajo preguntó el primer día de clase de septiembre de 2019, a sus alumnos de primer curso del Grado en Ingeniería Química, si alguno conocía una efeméride de relevancia para la química que se celebraba ese año; solo 10 de unos 60 alumnos respondieron de forma afirmativa, y que se trataba del IYPT2019: ¡El 83% de sus profesores de bachillerato no les habían indicado nada de la celebración, o se les había olvidado el detalle a estos alumnos!

CONCLUSIONES

El interés pedagógico y divulgativo de la filatelia para abordar temas de ciencias ha sido resaltado desde hace décadas.^[33] Aunque los sellos son elementos cada vez menos populares entre los jóvenes, siguen manteniendo un interés para la enseñanza y divulgación de las ciencias en general y la química en particular.

Las emisiones de sellos realizadas por una decena de países, con ocasión del *Año Internacional de la Tabla Periódica* en 2019 pueden usarse para discutir y aprender aspectos de química y multidisciplinarios. Gracias a internet, no es necesario ni siquiera disponer del sello físicamente, aunque siempre será un atractivo más. Aunque no ha habido muchos países que emitieron sellos con motivo del IYPT2019, su variedad geográfica y cultural es un buen ejemplo del carácter universal de la ciencia.

AGRADECIMIENTOS

Se agradecen los apoyos recibidos de la Universidad Politécnica de Madrid a través del proyecto de innovación educativa IE1920.0502 “Fomento del aprendizaje STEAM basado en la indagación”, y de la Obra Social “la Caixa” que financió el proyecto “Ciencia y tecnología para la sociedad del siglo XXI”.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Real Academia Española, <https://dle.rae.es/?w=filatelia> (visitada el 23/06/2020).
- [2] Correos. Tu Sello. <https://bit.ly/3IMKRRG> (visitada el 23/06/2020).
- [3] J. García Martínez, J. M. Salas Peregrín, La Química a través de sus Sellos: Una Revisión Comparativa de la Filatelia Dedicada a Mendeléiev, *An. Quím.*, **2007**, *103*(1), 50-57.
- [4] Z. Rappoport, Chemistry on Stamps (Chemophilately), *Accounts of Chemical Research*, **1992**, *25*(1), 24-31.
- [5] *The Journal of Chemistry and Physics on Stamps Unit*. <http://www.cpossu.org/> (visitada el 23/06/2020).
- [6] C. Roca, La Química de los Sellos, *Química e Industria*, **2008**, *577*, 34-37.
- [7] Chemophilately Museum. Chemistry on Stamps Exhibition. <http://chemophil.blogspot.com/> (visitada el 23/06/2020).
- [8] E. S. Hodge, Postage Stamps as a Teaching Tool in Chemistry, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*(2), 128.
- [9] P. J. Chenier, Postage Stamp Displays Teach Chemistry, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*(6), 498-500.
- [10] Ll. Garrigos, F. Ferrando, R. Miralles, A Simple Postage Stamp Periodic Table, *J. Chem. Educ.*, **1987**, *64*(8), 682-685.

- [11] M. Martínez Reina, E. Amado González, Historia y Didáctica de la Química a través de Sellos Postales: Un ejemplo con Marie Curie, *Educ. Quím.*, **2013**, *24*(1), 71-78.
- [12] J. B. Sharkey. Chemistry of Postage Stamps: Dyes, Phosphors, Adhesives, *J. Chem. Educ.*, **1987**, *64*(3), 195-200.
- [13] M. Macho Stadler, Los Sellos de Mujeres con Ciencia, <https://bit.ly/34Z5WCD> (visitada el 23/06/2020).
- [14] Correos. Mujeres en la Ciencia. María Andresa Casamayor de la Coma. <https://bit.ly/3bn5Zcp> (visitada el 23/06/2020).
- [15] G. Pinto, A Postage Stamp About the Periodic Table, *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*(12), 1919.
- [16] G. Pinto, A Postage Stamp Honoring Marie Curie: An Opportunity to Connect Chemistry and History, *J. Chem. Educ.*, **2011**, *88*(6), 687-689.
- [17] G. Pinto, Antonio de Ulloa and the Discovery of Platinum: An Opportunity to Connect Science and History through a Postage Stamp, *J. Chem. Educ.*, **2017**, *94*(7), 970-975.
- [18] G. Pinto, M. Martín, M. A. Calvo Pascual, A. de la Fuente, Año Internacional de la Tabla Periódica (2019): Una Oportunidad para Abordar Contextos de Didáctica e Historia de la Física y la Química, *Rev. Esp. Fis.* **2019**, *33*(1), 10-18.
- [19] G. Pinto, El Concurso Escolar "Nuestra Tabla Periódica": Una Iniciativa para Fomentar la Motivación de Profesorado y Alumnado en Áreas STEAM, *An. Quím.*, **2019**, *115*(4), 332-343.
- [20] G. Pinto, La Tabla Periódica como Recurso Imprescindible para el Aprendizaje y la Divulgación de las Ciencias, *Educación en la Química, EdenlaQuim*, **2019**, *25*(2), 17-52.
- [21] G. Pinto, M. Prolongo, Algunas Aportaciones al Año Internacional de la Tabla Periódica desde España, *Educació Química, EduQ*, **2019**, *25*, 6-9.
- [22] D. Rabinovich, IYPT and the Mother of All Tables, *Chem. Int.*, **2019**, *41*(4), 60-61.
- [23] D. Rabinovich, International Year of Periodic Table (IYPT). A Midyear Philatelic Report, *Philatelia Chimica et Physica*, **2019**, *40*(2), 56-65.
- [24] P. Román Polo, Mitología, Cultura y Arte en la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, ConCIENCIAS.digital: *Revista de Divulgación Científica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza*, **2019**, *24*, 38-55.
- [25] Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, CIAAW. <https://www.ciaaw.org/> (visitada el 23/06/2020).
- [26] N. E. Holden, Atomic Weights and the International Committee: A Brief Historical Review, *Chem. Int.*, **2004**, *26*(1), 4-7.
- [27] P. Goya, La Tabla Periódica de EuChemS. La tabla que Resalta la Escasez y Disponibilidad de los Elementos Químicos Naturales, *An. Quím.*, **2019**, *115*(2), 60-61.
- [28] LMnTOLOGY.CoM: Make any Words out of Elements in the Periodic Table. <https://www.lmntology.com/> (visitada el 23/06/2020).
- [29] Journal of Chemical Education, New Mendeléeff Stamps, *J. Chem. Educ.*, **1934**, *11*(7), 399.
- [30] Naciones Unidas. Años Internacionales. <https://bit.ly/3gW3yin> (visitada el 23/06/2020).
- [31] G. Pinto, Iniciativas del Ayuntamiento de Madrid para Resaltar la Labor de Andrés Manuel del Río, el Madrileño que Descubrió el Vanadio, *An. Quím.*, **2020**, *116*(1), 38-42.
- [32] L. G. French, Philatelic Table of Elements. <https://bit.ly/3gYqo8W> (visitada el 23/06/2020).
- [33] H. S. Schaeffer, Philately Serves Chemistry, *J. Chem. Educ.*, **1934**, *11*(5), 259-266.



Figura 15. Philatelic Table of Elements, desarrollada por Larry G. French (St. Lawrence University, Canton, Nueva York)

Elaboración de una tabla periódica

Proyecto cooperativo y motivador para el área de química

Otilia Val-Castillo

Resumen: La conmemoración del Año Internacional de la Tabla Periódica, promovida por la UNESCO en 2019, resultó una ocasión ideal para concienciar a los estudiantes de la importancia de la tabla periódica, desarrollándose multitud de proyectos al respecto desde numerosas instituciones, entidades, institutos y universidades. Pero ¿por qué no proponerlos en más ocasiones? La tabla periódica nunca dejará de ser imprescindible en química, como las tablas de multiplicar en matemáticas. Se explica en este artículo un proyecto cooperativo realizado en un instituto que puede ser llevado a cabo en cualquier otro, adaptándolo a las circunstancias del centro, y a diferentes temporalizaciones.

Palabras clave: tabla periódica, proyecto cooperativo, química, elementos químicos, clasificación.

Abstract: The commemoration of the International Year of the Periodic Table, promoted by UNESCO in 2019 was an ideal opportunity to raise awareness among students of the importance of the periodic table, carrying out many projects on it from numerous institutions, entities, high schools and universities. But, why not proposing them on more occasions? The periodic table will never cease to be essential in chemistry, like multiplication tables in mathematics. This article explains a cooperative project performed in a high school that can be carried out in any other, adapting it to the circumstances of the school, and to different time periods.

Keywords: periodic table, cooperative project, chemistry, chemical elements, classification.

INTRODUCCIÓN

La conmemoración del Año Internacional de la Tabla Periódica promovida por la UNESCO para 2019, a partir de la sugerencia a la profesora rusa Natalia Tasarova, presidenta de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)^[1] coincidiendo con el 150 Aniversario de la versión que creó el científico ruso Dimitri Mendeleiev, ha sido una ocasión ideal para concienciar a los estudiantes de la importancia de la tabla periódica en la actualidad, fruto del trabajo de numerosos científicos a lo largo de la historia,^[2] y considerada “piedra rosetta de la Naturaleza, punto de partida de toda la química”.^[3]

Con el fin de lograr este propósito se propuso, en el instituto en el que trabajo, el proyecto: “2019: Año Internacional de la Tabla Periódica”. No obstante, este proyecto puede ser realizado en cualquier otra ocasión, ya que

la tabla periódica continuará estando presente y seguirá siendo de crucial importancia en el estudio de la química. En este artículo se describe el proyecto realizado.

Se ha tratado de un trabajo cooperativo, los estudiantes suman esfuerzos entre sí para lograr un mismo propósito,^[4] en el que el alumnado ha ido aportando la información encomendada sobre un elemento de la tabla periódica. A su vez ha sido un trabajo motivador, intentando demostrar que la tabla periódica no es meramente un póster colocado en la pared del aula, sino que recoge una gran cantidad de información. Como afirma Scerri “casi todo el mundo, por muy elementales que sean sus conocimientos de química, es capaz de recordar la existencia de la tabla periódica...”^[5]

La importancia de la tabla periódica radica en presentar la diversidad de elementos que existen en la naturaleza agrupados en una tabla que tiene un enorme significado. Hay mucha variedad de tablas periódicas, incluso tridimensionales. Las tablas periódicas de formato corto son las más comunes y aunque parezcan todas iguales hay notables o sutiles diferencias entre ellas. Las hay que indican simplemente el número atómico y el símbolo o el nombre. Otras dan distintos datos sobre multitud de propiedades físicas y químicas de los elementos como: sus puntos de fusión y ebullición, la masa atómica, su densidad, radio iónico, volumen atómico, electronegatividad, primera energía de ionización, configuración electrónica orbital... Incluso en una tabla en la que exclusivamen-



O. Val-Castillo

Doctora en Químicas
Jefa del Departamento de Física y Química
I.E.S. Lluís Simarro Lacabra.
Av. País Valencià s/n 46800 Xàtiva (Valencia)
C-e: val_oti@gva.es

Recibido: 08/07/2020. Aceptado: 01/09/2020.

te se representase el símbolo del elemento ya se tendría enorme información:

- El lugar que ocupa un elemento en la tabla periódica, al que se llama número atómico coincide con el número de protones que sus átomos tienen en el núcleo y con el número de electrones que tendrá en su corteza si es neutro.
- A su vez la forma, que no es una cuadrícula perfecta, es un reflejo de la distribución de esos electrones en la corteza, a lo que se denomina configuración electrónica, y que condiciona la forma en la que se unen los átomos entre sí.
- Los elementos que están en la misma columna poseen propiedades químicas semejantes, como consecuencia de tener una capa de valencia (la última con electrones) semejante, y los que se encuentran en la misma fila horizontal (período) presentan el mismo número de capas con electrones.
- El lugar que ocupa el elemento en ese período nos indica también el tipo de orbital que está ocupando el último electrón que está en ese átomo, con algunas excepciones (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pd, Au...) que tradicionalmente se atribuyen a la especial estabilidad que tienen las subcapas llenas o semillenas.^[6]

La tabla periódica actual es una de las claves para comprender la química. Su estudio debe proporcionar a los alumnos capacidad de analizar sus grupos y períodos para poder comparar algunas de sus propiedades, y, así, establecer algunas regularidades y propiedades periódicas sean éstas cuantificables o no.^[7]

FINALIDADES DEL PROYECTO

Entre las intenciones del proyecto recogido en este trabajo se pueden citar:

1. Implica a los alumnos en un propósito común.
2. Familiariza a los alumnos con la tabla periódica y la información que aporta.
3. Muestra los elementos químicos que existen, a partir de los cuales se forma la materia conocida.
4. Expone un ejemplo más de aplicación del método científico,^[2] ya que la tabla periódica ha evolucionado desde la idea de Mendeleiev (basada en pesos atómicos) a nuevas versiones, (basadas en el número atómico) integrando además a los nuevos elementos.
5. Inicia a buscar información utilizando las TICs, de fuentes fiables.
6. Demuestra que la tabla periódica es una gran herramienta de aprendizaje de la química, un icono de la ciencia.^[1]

7. Ayuda a aprender conocimientos nuevos como período, grupo o familia, configuración electrónica, capa de valencia.
8. Enseña a relacionar las propiedades de un elemento con su posición en la tabla periódica y su configuración electrónica.
9. Refuerza conceptos como número atómico, átomo e isótopos.
10. Indaga en el lenguaje químico a partir de la etimología de los nombres de los elementos.
11. Se relacionan los elementos de la tabla periódica con su descubridor, usos y aplicaciones en nuestra sociedad, haciendo hincapié en los descubridores españoles.

Lógicamente, el grado de adquisición por parte del alumnado siempre dependerá de su actitud hacia el propio proyecto o hacia la asignatura.

En este proyecto se intenta que se adquieran las siguientes competencias clave:^[8]

1. *Competencia en comunicación lingüística*, CCL, adquiriendo un lenguaje químico tanto oral como escrito, al exponer el resultado de la investigación.
2. *Competencias básicas en ciencia y tecnología* CMCT, logrando habilidades para utilizar los conocimientos y metodología científicos para explicar la realidad que nos rodea.
3. *Competencia digital*, CD, usando de forma segura y crítica las TIC para obtener información.
4. *Competencia para aprender a aprender*, CPAA. Desarrollando su capacidad para iniciar el aprendizaje y persistir en él y trabajar de manera individual y colaborativa para conseguir un objetivo.
5. *Sentido de la iniciativa y espíritu emprendedor*, SIE. Por participar voluntariamente en el proyecto.
6. *Competencias sociales y cívicas*, CSC. Al contribuir a un proyecto común en el que cooperan alumnos de varios grupos del instituto.

CURSOS INVOLUCRADOS

Se realizó el proyecto en dos cursos académicos. Se hizo partícipe en el mismo al alumnado del nivel de enseñanza secundaria asignados esos cursos, de forma que:

- En el curso 2018-2019 se implicó a los alumnos de tercer curso de Educación Secundaria Obligatoria (ESO), donde la asignatura de Física y Química es una troncal obligatoria, y a los alumnos de cuarto curso de ESO que habían elegido la asignatura de Física y Química troncal de opción, siendo un total de 130 alumnos.
- En el curso 2019-2020 se implicó a alumnos de algunos grupos de segundo curso de ESO en el que

la asignatura de Física y Química es una asignatura troncal obligatoria, y a unos pocos alumnos de cuarto curso de ESO que habían elegido la asignatura de Física y Química troncal de opción (los cuales ya habían participado el curso anterior), siendo en este caso un total de 70 alumnos.

PLANTEAMIENTO Y EVALUACIÓN DEL PROYECTO

En la planta baja del instituto ocupando una gran pared, se construyó una tabla periódica con los números atómicos de los elementos, en folios DIN-A4, colocados dentro de fundas transparentes, que a su vez se pegaron a la pared con cinta adhesiva de doble cara.

Alrededor de la tabla periódica y gradualmente, se fue añadiendo información relevante sobre la misma, en tamaño DIN-A3 y plastificada.

A principio de mes se explicaba en cada clase la información a buscar y se colocaban en las fundas de plástico los trabajos elaborados por los alumnos en el mes vencido. También se grababa un corto video que se subía a la página del departamento: <http://ieslluissimarro.org/fq/>

Los alumnos que participaban positivamente en el proyecto fueron evaluados obteniendo una décima de nota extra por el trabajo elaborado cada mes. Dado que cada curso escolar supone diez meses lectivos les podía aumentar la nota final de curso un punto extra.

TEMPORALIZACIÓN

El proyecto inicialmente se iba a llevar a cabo durante el año 2019, Año Internacional de la Tabla Periódica, pero observando el interés del resto del alumnado del instituto y de gran parte del profesorado, se consideró mantenerlo hasta el final del curso 2019-2020. No obstante, en caso de pretender realizar este proyecto, esta temporalización se podría secuenciar en las semanas de un mes o un par de meses, trabajando una investigación por semana o por clase lectiva.

Curso 2018-2019

Enero 2019. Se asignó a cada alumno un número atómico y cada mes, los alumnos tenían que buscar o elaborar una información concreta, para ello se les facilitaba una plantilla como modelo a rellenar. Se montó la tabla con los números atómicos, Figura 1. Tenían que elaborar de forma creativa el símbolo del elemento usando la plantilla de la Figura 2, para colocarse en el mes de febrero 2019. Los símbolos de los elementos se elaboraron utilizando diversos materiales, lo que hacía inviable, en algunos casos, que se les pudiera añadir más información. Se aplazó su colocación hasta el mes de junio. Se



Figura 1. Montaje de la tabla periódica con los números atómicos

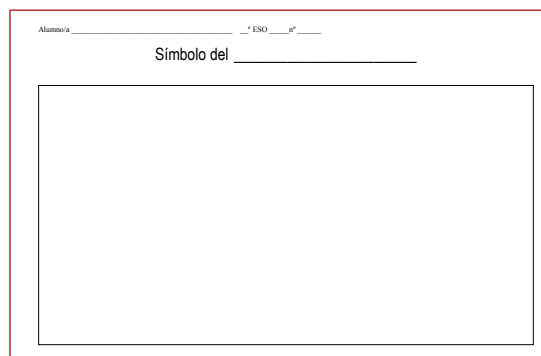


Figura 2. Plantilla entregada a los alumnos para el trabajo del mes de enero: símbolo del elemento asignado

buscó el descubridor, el año y el lugar donde se encontró el elemento asignado, contrastando la información en páginas webs diferentes, rellenando la plantilla de la Figura 3, en el que el hueco es para dibujar el símbolo del elemento. Se colocaron en el mes de marzo 2019, Figura 4. Se indagaron los isótopos de cada elemento, ya que la masa atómica de un elemento se determina como la masa media ponderada de sus isótopos naturales, teniendo en cuenta el número másico de cada isótopo y su abundancia en la naturaleza. Para ello se les entregó la plantilla de la Figura 5, que una vez completadas fueron expuestas en el mes de abril 2019, Figura 6. Se buscaron las características físicas de los elementos, que al ser sustancias puras tienen siempre el mismo valor. En esta ocasión se entregaron plantillas en papel rojo al alumnado que tenía que elaborar elementos que son gaseosos a 25°C, en papel azul para los que tenían elementos líquidos: el mercurio y el bromo, y la plantilla en folio blanco para el resto de los elementos, Figura 7. Terminadas se expusieron en el mes de mayo 2019, Figura 8. Se buscó información sobre las formas de obtención del elemento, que se mostraron en los meses de septiembre y octubre. En este mes de junio 2019: se colocaron los símbolos de los elementos que los alumnos habían realizado en el mes de enero. Figuras 10 a y b.

Alumno/a _____ - ESO _____ nº _____

El elemento _____

fue descubierto por:

Lugar:

El año:

Figura 3. Plantilla entregada a los alumnos para el trabajo del mes de febrero: descubridor, lugar y año del descubrimiento del elemento



Figura 6. Detalle de la tabla periódica que muestra los isótopos de los elementos, su abundancia relativa y tiempo de vida media



Figura 4. Detalle de la tabla periódica que muestra el descubridor del elemento, el año y el lugar del descubrimiento

Alumno/a _____ - ESO _____ nº _____

Características Físicas del _____

Masa atómica relativa:

Densidad:

Capas con electrones:

Electrones en la capa de valencia:

Punto de fusión:

Punto de ebullición:

Estado a 25°C:

Figura 7. Plantilla entregada a los alumnos para el trabajo del mes de abril: características físicas

Alumno/a _____ - ESO _____ nº _____

ISÓTOPOS del _____

Número de protones y neutrones $\rightarrow A$ y abundancia sobre el total	Tiempo de vida media PROMEDIO DE VIDA DE UN NÚCLEO ANTES DE DESINTEGRARSE

Figura 5. Plantilla entregada para el trabajo del mes de marzo: isótopos del elemento, abundancia relativa y tiempo de vida media

Además se fue completando la tabla periódica con los períodos, nombres de los grupos, esquemas de la evolución del modelo atómico y de la tabla periódica.

También se añadieron alrededor fotocopias de sellos alusivos de diversos países y épocas, así como tablas periódicas con el nombre de los elementos en japonés, chino, árabe y ruso, Figura 9.

Curso 2019-2020

Al comenzar el siguiente curso escolar y cambiar de alumnado se implicó y explicó a los nuevos estudiantes del proyecto. En el principio del curso, los alumnos y alumnas de 2.º ESO todavía no tenían suficientes conocimientos sobre el átomo y la tabla periódica. Por tanto, se propusieron búsquedas sobre aspectos más cotidianos de los elementos, de forma que estos contenidos resultasen más sencillos de elaborar.

Al haber menos alumnos que en el curso anterior se dedicaron dos meses para obtener la información de todos los elementos.

Septiembre-octubre 2019: se expusieron los trabajos elaborados en el mes de mayo sobre la obtención de los elementos, Figura 11. En estos meses los alumnos y alumnas investigaron sobre las aplicaciones y usos más importantes de los elementos. Se podía hacer con texto o como collage. Se les facilitó el ejemplo de la Figura 12, que se colgó en el tablón de anuncios del aula. Los usos y aplicaciones se colocaron en noviembre-diciembre 2019, Figura 13. Se buscaron curiosidades sobre los elementos asignados, para ello se aportó el ejemplo de la Figura 14, y se mostraron en enero-febrero 2020, Figura 15. Se averiguó la etimología de los nombres de los elementos químicos, para ello se proporcionó el

Figure 9 shows a periodic table in Japanese. The title is "元素の周期表" (Element Periodic Table). The elements are arranged in a standard periodic table layout, with their symbols and names in Japanese characters. The table is color-coded by groups.

Figure 9 shows a periodic table in Arabic. The title is "الجدول الدوري للعناصر ٢٠١٦م" (Periodic Table of the Elements 2016). The table includes element symbols and names in Arabic. It features a legend for element groups and a color-coded layout.

Figure 9 shows a periodic table in Chinese. The title is "元素週期表" (Element Periodic Table). The elements are arranged in a standard periodic table layout, with their symbols and names in Chinese characters. The table is color-coded by groups.

Figure 9 shows a periodic table in Russian. The title is "Периодическая таблица Д. И. Менделеева" (Periodic Table of D. I. Mendeleev). The table includes element symbols and names in Russian. It features a legend for element groups and a color-coded layout.

Figura 9. Tablas periódicas con el nombre de los elementos en japonés, chino, árabe y ruso, respectivamente. Fuentes: Tabla en japonés: <https://bit.ly/326iz9C>. Tabla en chino: <https://bit.ly/3i7aquF>. Ambas ©2017 Todd Helmenstine sciencenotes.org para descarga gratuita. Tabla en árabe: <https://bit.ly/35eKIAS>. Tabla en ruso: <https://bit.ly/3h0Wile>. A. V. Manuilov, V. I. Rodionov. Fundamentos de química. Tutorial de internet

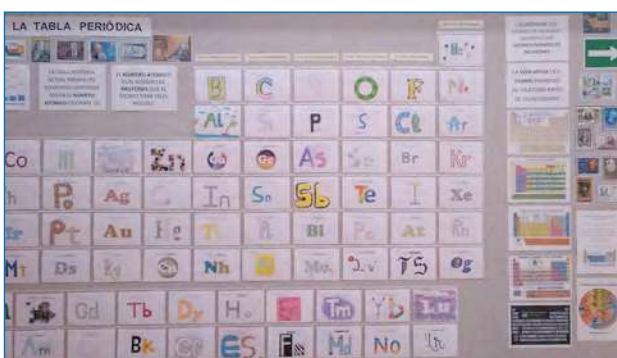


Figura 10. Partes de la tabla periódica con los símbolos de los elementos

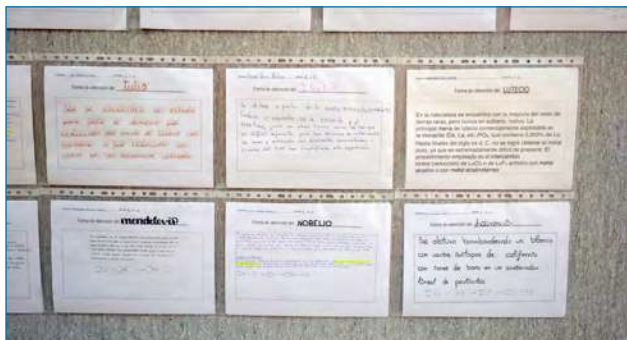


Figura 11. Detalle de la tabla periódica donde se expone la forma de obtención de algunos elementos



Figura 15. Tabla periódica con curiosidades de los elementos



Figura 12. Plantilla modelo y ejemplo con usos del calcio. Imágenes: yesosmilian.es, amazon.es, calmosacorp.com, calcinor.com, pasionporelmaquillaje.com

ejemplo de la Figura 16, y se colocaron en marzo-abril 2020, Figura 17. Se consultó la biografía del descubridor del elemento asignado. Los estudiantes que tenían asignados elementos sin descubridor reconocido explicaron por qué época y dónde se encontraron. Se les facilitan dos ejemplos mostrados en la Figura 18. Estas biografías se iban a exponer en el mes de mayo. Con la pandemia del coronavirus los alumnos enviaron los trabajos *on-line* y esta búsqueda se extendió a los meses de mayo-junio 2020 ya que disminuyó la participación. Ya no se pudieron colocar. En el mes de junio estaba previsto volver a colocar los símbolos de los elementos, que quedarían como en la Figura 19.



Figura 13. Tabla con usos y aplicaciones de los elementos



Figura 16. Plantilla modelo con ejemplo de la etimología del helio. Fuente: <https://bit.ly/32Y4oWE>



Figura 14. Plantilla modelo con ejemplo de curiosidades del torio. Fuente: <https://bit.ly/3h3zcdH>



Figura 17. Tabla con la etimología de los nombres de los elementos

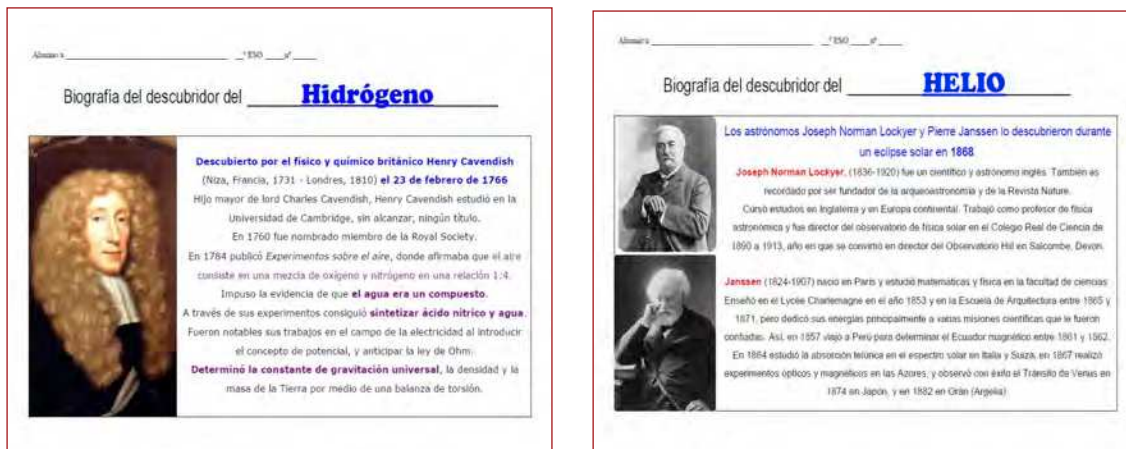


Figura 18. Plantilla modelo con ejemplos de biografías de los descubridores del hidrógeno y del helio, respectivamente. Imagen: <https://bit.ly/3jQyZze>

Fuentes: <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/c/cavendish.htm>
https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Norman_Lockyer&oldid=128436968
https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Pierre_Janssen&oldid=125123876

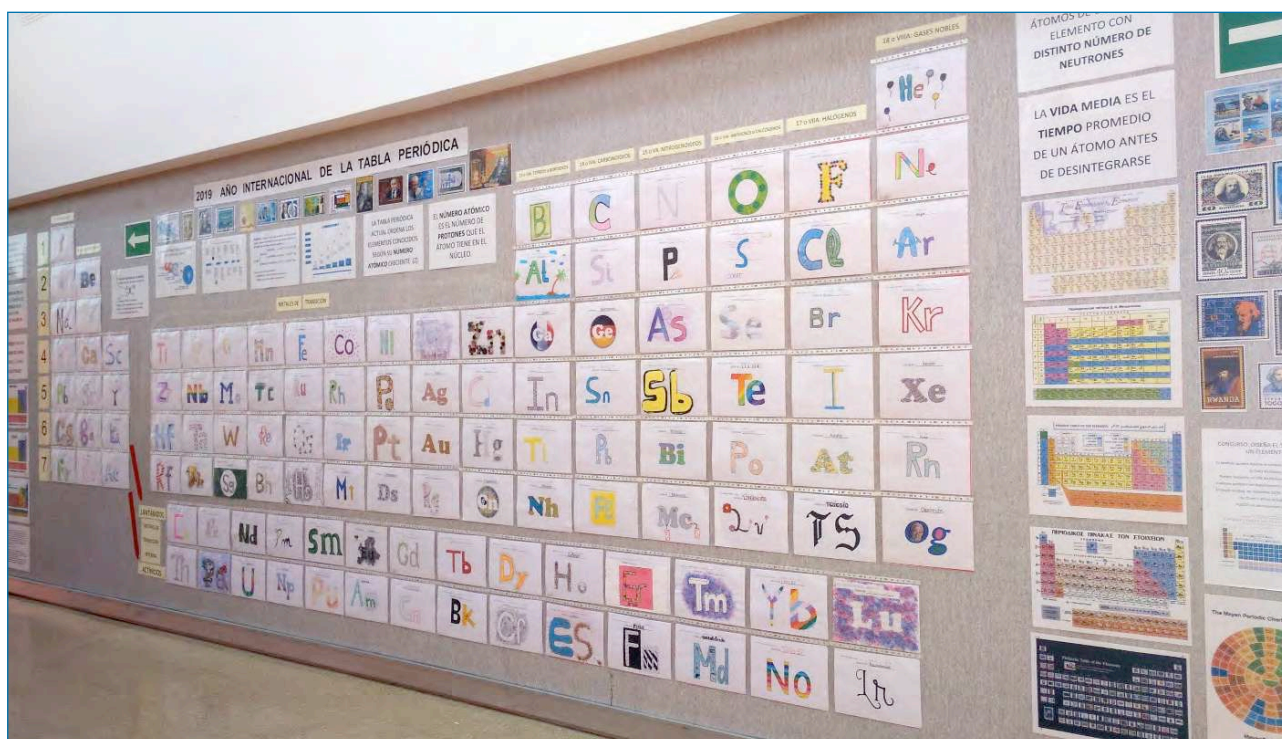


Figura 19. Tabla periódica con los símbolos de los elementos diseñados por los alumnos y alumnas del IES Lluís Simarro Lacabra

CONCLUSIONES

La tabla periódica es una herramienta imprescindible en el área de la química. Implicar a los estudiantes en este proyecto es una labor motivadora y enriquecedora, que permite abordar contenidos propios del currículo de la asignatura de Física y Química. En el nivel de 2.º de ESO introduce a los alumnos en el trabajo de investigación, al buscar y seleccionar, de forma guiada, información científica procedente de diversas fuentes

como páginas web, y registrar ordenadamente en papel la información obtenida, utilizando criterios establecidos por el profesor. Además en los niveles de 3.º y 4.º de ESO refuerza muchos conceptos relacionados: elementos, compuestos, átomos, isótopos, iones, grupos, períodos..., persiguiendo los contenidos, criterios de evaluación e indicadores de logro de la asignatura en la ESO.

La elaboración de una tabla periódica en un centro educativo es un proyecto que cualquier profesor puede adaptar a sus necesidades de programación, sin necesidad de que se conmemore un año internacional, y que se ha expuesto como ejemplo para su utilización.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al IES Lluís Simarro Lacabra permitir utilizar una pared de la planta baja para poder compartir el proyecto con todo el alumnado del centro, y el material aportado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pinto, G. La tabla periódica: algo más que un icono de la ciencia. *Ciencia y un gran paso para la humanidad*. 2019, 2, 42-55. Disponible en <https://bit.ly/2EWhz2F>
- [2] Val-Castillo, O. Historia de la evolución de la tabla periódica de los elementos químicos: un ejemplo más de la aplicación del método científico. *An. Quím.* 2015, 111, 109-117.
- [3] Moreno Martínez, L. Reseña de «La tabla periódica: una breve introducción», por Eric Scerri. *An. Quím.*, 2013 109(4), 353.
- [4] Johnson, D. W., Johnson, R. T., y Holubec, E. J. *Los nuevos círculos del aprendizaje. La cooperación en el aula y la escuela*, Aique, 1999.
- [5] Scerri, E. R. *La tabla periódica: Una breve introducción. 1*, Madrid, Alianza Editorial, 2013.
- [6] Miessler, G. L., Fischer, P. J., Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry* (quinta edición), Prentice-Hall. 2014, pág. 34.
- [7] Aguilar García, J. M. Millán Fernández, A. Aplicación del modelo inductivo como estrategia de aprendizaje en el estudio de algunas regularidades de la tabla periódica usando las TIC. Capítulo II, en *Innovación en educación y producción de cultura científica*. Egrejus ediciones, 2018, págs. 27-40.
- [8] Orden ECD/65/2015, de 21 de enero, por la que se describen las relaciones entre las competencias, los contenidos y los criterios de evaluación de la Educación Primaria, la Educación Secundaria Obligatoria y el Bachillerato. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2015, 25, 6986-7003. <https://bit.ly/325o4Zx>

¿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
10 EUR


Real Sociedad Española de Química
www.rseq.org

Química en un museo ferroviario

José Antonio Martínez Pons

Resumen: Se propone un recurso didáctico en el que la clase se desplaza a un museo tecnológico, en concreto ferroviario. En el transcurso de la visita, los estudiantes observan y realizan actividades evaluables relacionadas la química que se puede apreciar en este museo: elementos químicos relacionados con el ferrocarril (especialmente metales), reacciones químicas más comunes en ese ámbito, materias primas usadas y química ambiental. Entre otras herramientas didácticas está la tabla periódica cuyo sesquicentenario de publicación por D. I. Mendeléyev se conmemoró en 2019. No es imprescindible la visita física al museo y puede hacerse desde el aula mediante una visita virtual.

Palabras clave: Carbones. Corrosión. Química de los Materiales. Química de los Elementos. Química Ambiental.

Abstract: A teaching resource is proposed, in which the class moves to a technological Museum. In the course of the visit students observe and perform evaluable activities related to the chemistry that can be appreciated on a Railway Museum: chemistry of elements related to railway (especially metals), most common chemical reactions in the world of railway, used raw materials and environmental chemistry. Among other educative tools there is the periodic table whose publication by D. I. Mendeléyev was commemorated in 2019. The physical visit to the museum is not essential and can be done from the classroom through a virtual tour.

Keywords: Coal. Corrosion. Chemistry of Materials, Chemistry of Elements. Environmental Chemistry.

INTRODUCCIÓN

La visita a museos puede ser un buen recurso didáctico. Normalmente las visitas museísticas se asocian a museos de arte o históricos, pero también existen museos científicos y tecnológicos cuya utilidad es obvia. En este trabajo se recurre a la visita a un museo tecnológico, concretamente ferroviario.

Este trabajo se gestó aprovechando la circunstancia de que en el pasado 2019 se conmemoró el 150 aniversario de la publicación de la tabla periódica de los elementos por Dimitri I. Mendeléyev. Se presentan unas líneas de trabajo, pero lo importante es que sean los docentes quienes las concreten adecuándolas a sus alumnos y a su propia metodología y necesidades didácticas.

En España afortunadamente existen varios museos ferroviarios, como en Madrid, Las Matas, Vilanova y la Geltrú, Monforte de Lemos, Gijón o Ponferrada. Unos son ricos en fondos, otros poseen pocos elementos, pero cuida-

dos con cariño; también se pueden ver viejas locomotoras, en mejor o peor estado, adornando calles o plazas. En los museos suele disponerse, además de las cartelas de los materiales expuestos, de documentación, tal vez de biblioteca accesible y se cuenta con voluntarios culturales (“guías”), pero estos recursos se suelen enfocar más a los aspectos históricos o meramente descriptivos que a los aspectos científicos. En esta propuesta se pretende aprovechar la visita al museo para que los estudiantes se percaten de la importancia de la química y que puedan comprobar que esta área de la ciencia está en todas partes. Su realización es posible también en localidades que no tengan un museo ferroviario próximo, mediante una visita virtual que puede completarse visitando la estación ferroviaria más cercana.

La mayoría de los museos ferroviarios cuentan con páginas web muy bien hechas, que merece la pena explorar y que pueden ser de gran utilidad para preparar la visita o realizarla sin necesidad de desplazamiento a la sede del museo.

En este trabajo será protagonista el museo de Madrid ubicado en el Paseo de las Delicias. La propuesta se dirige a alumnos de 3.º y 4.º de ESO y 1.º de bachillerato, aunque *mutatis mutandis* puede aplicarse a otros niveles de enseñanza. No se pretende inscribirla en ninguna teoría didáctica, pero será de especial utilidad en aquellas metodologías que impliquen un aprendizaje activo y basado en la observación crítica del entorno.

Sobre lo observado en el museo pueden proponerse pequeños trabajos de investigación o cuestiones en pruebas de examen, por ejemplo, sustituyendo o complemen-



J. A. Martínez
Pons

Grupo Especializado de Didáctica
e Historia de la Física y la Química
de las RSEF y RESQ
C-e: jamartinez46@gmail.com

Recibido: 03/04/2020. Aceptado: 01/09/2020.

tando preguntas académicas más o menos ideales con otras más “realistas” basadas en lo que pudieron observar los alumnos.

ASPECTOS DE LA QUÍMICA QUE PUEDEN ESTUDIARSE EN UN MUSEO FERROVIARIO

En modo resumido se relacionan algunos aspectos que se pueden estudiar:

1. Elementos químicos, sus combinaciones y sus mezclas.
 - a) Elementos simples. Ordenación y propiedades periódicas.
 - b) Metales y no metales. Compuestos. Mezclas y aleaciones.
 - c) Combustibles y lubricantes.
 - d) Materiales de construcción y materiales estructurales.
2. Química de las reacciones químicas.
 - a) Combustiones, corrosión y otras reacciones.
 - b) Energía de las reacciones químicas.
3. Problemas ambientales.



Figura 1. Bomba portable. En ella hay cobre (metal puro y aleaciones), hierro (forjado y acero) y polímeros (madera). Foto: JAMP 02/05/2018

saber química ni poseer intereses y habilidades docentes. De contar con alguno, se le informará del objetivo de la visita y si esta se centra en algunos aspectos concretos, se le pedirá que insista en estos aspectos.

ORGANIZACIÓN DE LA VISITA

Insistiendo en que el docente deberá adaptarla a sus propios objetivos, se recomienda preparar un cuestionario para que los alumnos lo vayan rellenando en la visita y organizar ésta en tres fases: preparación, visita propiamente dicha y evaluación.

Preparación

Es recomendable dedicar en el centro un tiempo para preparación de la visita. Se explicará lo que se desea que los estudiantes hagan en el museo, se formarán los grupos de trabajo y además se les indicará que se trata de una actividad evaluable, como una clase práctica más. La experiencia del autor parece indicar que lo mejor es el trabajo en grupos de dos y como caso excepcional, de tres estudiantes. El cuestionario preparado por el profesor, y si es preciso algún material complementario, es preferible dárselo al iniciar la visita y que lo cumplimenten en el propio museo. No existe un cuestionario modelo publicado e incluir modelos de cuestiones en este trabajo, por razones de espacio, es imposible. Pueden, sin embargo, solicitarse al autor.

Visita propiamente dicha

Durante la visita es conveniente que el profesor acompañe a los alumnos independientemente de que lleven o no un guía del museo. Estos guías no tienen por qué

Evaluación

En la primera clase de que se disponga después de la visita se resolverán las posibles dudas y se completarán, si es necesario, los cuestionarios que se entregarán en esta misma sesión para su calificación.

QUÍMICA QUE SE PUEDE OBSERVAR EN EL MUSEO

La visita puede hacerse general o limitándose a un determinado tipo de sustancias, por ejemplo, metales, gases, u objetos como locomotoras, remolques o infraestructuras. A continuación, se sugieren algunos aspectos de la química para desarrollar en la visita, sin ánimo de exhaustividad sino de simples sugerencias.

Química de los elementos y tabla periódica¹

A lo largo del recorrido los alumnos irán identificando los diferentes elementos con que se vayan encontrando, no necesariamente aislados (Figura 1). Será útil que los estudiantes dispongan de una tabla periódica muda y fichas modelo. Como primer paso los ubicarán en esa tabla periódica y rellenarán una ficha para cada elemento incluyendo por lo menos su nombre, símbolo, datos físicos,

¹ En la referencia 1 se encuentra una descripción de cada uno de los 118 elementos conocidos oficialmente que actualmente conforman la tabla periódica y sus propiedades. Es un excelente material de consulta.

si se presenta libre, combinado, mezclado o en aleación, y demás información que el docente juzgue conveniente.

Química de los materiales

Estructurales. Se pretende que se estudien algunos de los materiales, como los de construcción con los que se ha edificado la estación que sirve de museo, los que constituyen las infraestructuras ferroviarias y los vehículos. También puede ser interesante recordar que la estación está llena de aire atmosférico, fundamental en las reacciones que se explicarán.

Combustibles. Especial interés tienen los combustibles que utilizan o han utilizado los ferrocarriles. Los trenes de vapor podían quemar “cualquier combustible” pero obviamente los había y hay unos mejores que otros teniendo en cuenta no solo su poder calorífico, sino disponibilidad, precio, facilidad de obtención y manejo, subproductos indeseables, etc.

Los trenes se impulsan mediante motores montados ya sea en un vehículo especial (locomotora) ya sea a lo largo del tren. Los motores son dispositivos capaces de convertir algún tipo de energía en energía mecánica. Pueden ser térmicos, que extraen la energía que necesitan de la combustión (o explosión) de sustancias sólidas o líquidas, o eléctricos. Son térmicos las máquinas de vapor y los diésel (el motor de gasolina no ha tenido demasiado éxito en el mundo del ferrocarril). Los trenes eléctricos, sin embargo, se impulsan por corriente eléctrica que obtienen de generadores externos transportada por un cable, la catenaria, que hace contacto con los motores mediante un dispositivo llamado pantógrafo (por su semejanza con el aparato de dibujo homónimo). Existen además los diésel-eléctricos que se sirven de motores diésel portados por el propio tren para accionar generadores eléctricos que alimentan un conjunto de motores que son los que realmente traccionan el tren, con las ventajas mecánicas que estos motores presentan y con la independencia que les aporta el diésel, al no precisar de catenaria ni otra forma de contacto a la red (Figura 2).

Aunque hoy en día apenas se utilizan de modo comercial trenes vapor, en el mundo todavía quedan algunos en servicio y bastantes trenes turísticos. En España don Juan Carlos de Borbón apagó la última locomotora de vapor para tren de pasajeros, matriculada como (141F2348) en Vicálvaro, el 23 de junio de 1975, aunque algunas siguieron remolcando trenes, preferentemente mineros, por una docena de años más. Además, desde el punto de vista de historia y evolución de la tecnología, y por sus aspectos didácticos, dado en ellas se “ve” de algún modo la química básica, su estudio es interesante.

Los trenes de vapor utilizan sobre todo carbón mineral como combustible (Tabla 1) aunque son posibles otros combustibles como madera o bagazo de caña de azúcar y, más modernamente, combustibles líquidos de manejo mucho más fácil. El combustible y el agua se transportan



Figura 2. Locomotora diésel-eléctrica 1615 ALCO, “Marilyn”, con un motor diésel de 1600 CV conectado a un generador eléctrico que alimenta 6 motores ubicados uno en cada eje. Detrás se aprecia un tren TER equipado con un motor diésel OTO Melara de 850 C.V. Foto: JAMP 02/05/2018

en un vagón especial, el tender, unido a la locomotora (Figura 3). Hay locomotoras “tender” que llevan ambos depósitos en la propia máquina.

Tabla 1. Variedades de carbón mineral^[2]

Variación	Materia grasa (%)	Poder calorífico medio (kJ/kg)
Antracita	<8	22.803
Id. Bituminosa	8-14	33.750
Hulla semigrasa	12-22	25.417
Hulla grasa	20-40	25.417
Hulla seca	34-45	25.417
Lignito negro	45-55	13.333
Lignito pardo	45-55	8.750
Turba	>55	6.667

El combustible se quema en el hogar (Figuras 4 y 5) si es sólido, paleado por el fogonero o mediante cargadores automáticos (“stocker”). El fuel se precalienta y se inyecta mediante pulverizadores que lo mezclan con aire.

Los combustibles líquidos son muy prácticos en los trenes de vapor porque son fáciles de almacenar y sobre todo de llevar al hogar, evitando al fogonero el duro trabajo de palear carbón o mecanismos de carga (Figura 5) además de no dejar prácticamente residuos sólidos (cenizas)² y su mucho mayor poder calorífico, del orden de 40.000 kJ/kg.

² Un fogonero bien entrenado podía palear unos 300 kg/h con un máximo continuado de 3t. Una locomotora como la Mikado podía quemar unas 2 t/h.



Figura 3. Modelo a 1:10 de un ténder, se observa el carbón y la compuerta de recarga de agua. Foto: JAMPO2/05/2018



Figura 4. Locomotora 141 "Mikado" seccionada. Se muestra el hogar (1) donde se quema el combustible y la caldera donde produce el vapor que es recogido por el domo (2) y conducido al motor. Se aprecia también el inyector para reposición de agua en la caldera (3). Foto: JAMP 02/05/2018



Figura 5. Frontal de la cabina (marquesina) de una Mikado. Abajo y centro se aprecia la puerta del hogar por la que en el fogonero paleaba el carbón o prendía el fuel por el "método del trapo encendido". Foto: JAMP 02/05/2018

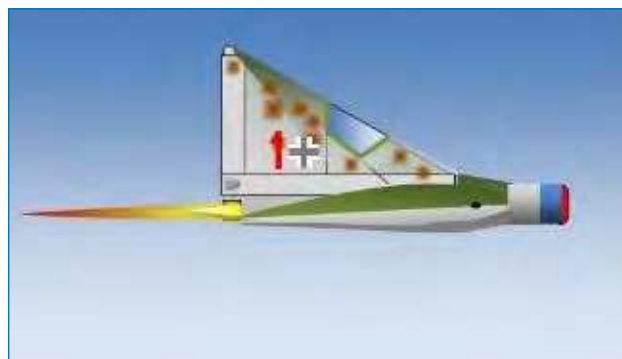


Figura 6. Curiosidad: proyecto de caza alemán Lippisch P 13a propulsado por un estatorreactor³ alimentado con carbón. Se construyó un planeador en 1944. Dibujo: JAMP

Aunque parezca increíble, en 1944 en Alemania, a falta de combustibles líquidos, se proyectó un reactor de caza que quemaría polvo de carbón (Figura 6). Se construyó un planeador, pero el reactor que lo propulsaría no dio resultado y el proyecto se abandonó.

El petróleo es la principal y casi única fuente de combustibles líquidos, fundamentalmente hidrocarburos. Estos se obtienen destilando el crudo, es decir, separando las distintas fracciones en función del número de carbonos en las moléculas de esos hidrocarburos, por sus diferentes temperaturas de ebullición. En la Tabla 2 se resumen las diferentes fracciones y sus características. Extenderse sobre la destilación fraccionada del petróleo, aunque es muy interesante, excede los objetivos de este trabajo. También se obtienen del petróleo muchos lubricantes imprescindibles en el mundo ferroviario.

Tabla 2. Distintas fracciones que se obtiene en la destilación del "crudo"^[2] e hidrocarburos en cada una. Los datos pueden variar ligeramente según los autores

Fracciones	Producto	Átomos de C en las moléculas de hidrocarburos	Temperatura de ebullición a 1 atm (°C)
Ligeras	Gases	C1 - C4	>40
	Gasolina	C5 -C10	40-200
Medias	Queroseno	C11-C13	200-250
	Gasóleo Ligero	C13-C18	250-340
Pesadas	Gasóleo pesado	C18-C25	340-400
	Fuelóleo		
	Lubricantes	C26-C38	400-500
	Asfalto	>C38	>500

Como resumen se puede indicar que los materiales más comunes que pueden verse son:

- En estación e infraestructuras: estructuras de hierro y acero; silicatos varios en forma de ladrillos,

³ Reactor muy simple en que el aire de admisión es comprimido por la presión dinámica y acelerado junto con los gases que se producen en la combustión.



Figura 7. Tren Talgo II (*Tren Articulado Ligero Goicoechea Oriol*). Está construido con duraluminio, aleación de aluminio, silicio y otros metales que mejoran sus propiedades mecánicas. Aunque su diseño es español, de Alejandro Goicoechea, está construido en EE. UU. en 1950. Foto: JAMP 02/05/2018

cementos y vidrios; madera en las traviesas (dispositivos transversales a los raíles sobre los que se fijan estos); acero en soportes, carriles, agujas etc.; cobre en catenarias; granito o caliza que forman la grava sobre la que se instalan las vías, técnicamente conocido como “balasto”⁴, que además de dar una cierta flexibilidad al conjunto evitan que el agua se encharque y que crezca la hierba entre las vías y contribuyen a su correcta nivelación.

- Aluminio en torres de soporte y conductores eléctricos y aluminotermia. En material móvil: hierro y acero; cobre y sus aleaciones más usuales bronce y latón; aluminio y duraluminio (Figura 7).
- Madera y polímeros varios en carrocerías, bastidores, decoración, tapicería etc. Una de las locomotoras del museo se modificó en Águilas (Murcia) en 1937, dotándola de blindaje para remolcar un tren del Ejército Republicano. Acabada la guerra se eliminó el blindaje y se reintegró al servicio civil (Figura 8). Los aceros de blindaje son aleaciones de acero con cromo, molibdeno o wolframio.

QUÍMICA DE LAS REACCIONES

En los laboratorios docentes o de investigación química habitualmente se opera con sustancias puras o de una pureza conocida y con impurezas inertes (reactivos), sin embargo, en la química industrial se trabaja con “materias primas” que pueden venir contaminadas. Además, las reacciones, dependiendo de las condiciones, a veces difíciles de controlar, pueden producir diversos productos; por ejemplo, la combustión del carbón o de un hidrocarburo puede producir no solo dióxido de carbono,

⁴ Del inglés “ballast”, palabra de origen neerlandés que indicaba las piedras con que se lastraba los barcos.



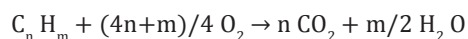
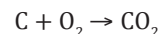
Figura 8. Locomotora diésel “de estación” construida en 1935 para la compañía MZA. Durante la Guerra Civil se blindó. Foto: JAMP 02/05/2018

sino monóxido, incluso partículas de carbón sin quemar (son los “humos negros”) con distinto rendimiento energético. Por ejemplo, la combustión incompleta del carbón a monóxido reduce el rendimiento aproximadamente en un 30% y los contenidos de sustancias extrañas pueden producir productos indeseables, como es el caso del azufre que, al arder, produce dióxido de azufre muy corrosivo y que por tanto acelera el desgaste del material. Los combustibles sólidos además producen cenizas; por eso y para evitar el vertido de brasas a la vía, las locomotoras de vapor debajo de la parrilla del hogar llevan un cenicero.

Combustibles

En la mayoría de las reacciones del mundo ferroviario, más que los productos, lo que interesa es el rendimiento calorífico y hay que tener en cuenta que no se puede convertir todo el calor producido en la reacción en trabajo mecánico y que en la práctica se está lejos de alcanzar los límites que la propia termodinámica impone (segundo principio). De hecho, el rendimiento de una locomotora de vapor entendido como cociente de trabajo mecánico entre calor total producido, está entre el 6 y el 10%. En un diésel el rendimiento puede llegar al 30%. Todo esto debe tenerse en cuenta, además de los aspectos económicos de los que aquí no se hablará pese a su gran importancia.

Las reacciones que tienen lugar en el ferrocarril son reacciones de combustión, normalmente de carbón o hidrocarburos. Las típicas para sustancias puras son



Se trata de reacciones exotérmicas y lo que se aprovecha precisamente es el calor producido. La entalpía teórica de estas reacciones se puede medir con precisión



Figura 9. Locomotora en que aprecia el proyector de acetileno y el tubo de conexión del aire comprimido para los frenos. Foto. JAMP 02/05/2018



Figura 10. Coche de viajeros de tercera clase de principios del siglo xx. Se alumbraba con tres candiles de aceite para todo el coche, que se encendían en la estación por el exterior y desde el techo del vehículo. Como novedad reseñable lleva cristales en las ventanillas. La restauración de que ha sido objeto contiene errores. Foto: JAMP 02/05/2018

y sus valores se encuentran en la literatura de termodinámica química, o se pueden calcular fácilmente (ley de Hess), sin embargo, en la realidad, las cosas distan mucho de ser así, los combustibles son mezclas y los valores medios que se manejan para cada combustible a veces no son fiables y su composición, sobre todo de los carbones, es bastante impredecible. Con todo, la calidad de los combustibles es determinante del buen rendimiento de las máquinas de vapor, no solo por el tema de subproductos de que se ha hablado antes, sino por la potencia que es capaz de suministrar. Valga el ejemplo del dragaminas DM-5 “Guadalete” hundido debido a temporal en el estrecho de Gibraltar el 25 de marzo de 1954, afortunadamente sin pérdida de vidas. Funcionaba con máquinas semejantes a las que impulsan las locomotoras, pero la baja calidad del carbón disponible impidió desarrollar la potencia necesaria para salvar la difícil situación en que se encontró⁵.

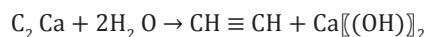
Iluminación

Otra cuestión importante es la iluminación de los ferrocarriles, tanto interna como externa. Una historia pintoresca cuenta que, en la primavera del año 1831 y en EE. UU. por primera vez, circuló un tren de noche, delante de cuya locomotora se había situado un vagón plano lleno de arena y delante de éste otro semejante con un gran brasero de hierro lleno de piñas y ramitas de pino a las que se había prendido fuego. Se abría paso entre la neblia

na y penumbra nocturna. Había sido idea del ingeniero Horatio Allen. Es el primer caso del que hay constancia de un tren viajando de noche^[3] (Figura 9).

Al principio las locomotoras se iluminaron con lámparas de aceite e igualmente los coches de pasajeros (Figura 10). Luego el aceite se sustituyó por luces de acetileno (Figura 11).

El acetileno o etino, $\text{CH} \equiv \text{CH}$, arde con luz brillante debido a que la combustión del gas no es completa y produce partículas de carbono que se ponen incandescentes dando una luz blanca muy intensa. Se suele generar *in situ* mediante reacción entre el carburo de calcio y agua.



Se puede mostrar la síntesis del gas con una lámpara de acetileno como las que se usan en espeleología o improvisándola con un matraz al que se acopla un tubo acodado y un embudo (Figura 11). El carburo de calcio es un sólido de color “blanco sucio” y con un olor característico, que se debe a las impurezas que lo acompañan.

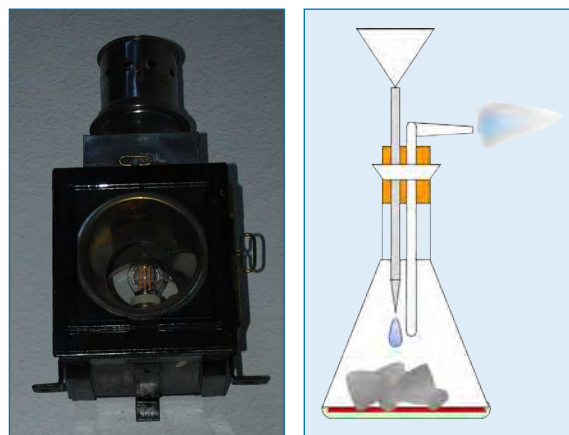


Figura 11. Farol ferroviario de acetileno y esquema de su homólogo de laboratorio. Foto: JAMP 02/05/2018

⁵ Se trataba de un dragaminas de 615 t, excelente para su tiempo, de diseño alemán, pero pensado para el mar Báltico, mucho más “tranquilo” que el Mediterráneo, y para quemar carbón alemán de calidad muy superior al disponible en España.



Figura 12. Locomotora tipo Confederación 242, de diseño español, es la más potente construida en serie en Europa. Se aprecian los reflectores alimentados por un generador eléctrico movido por vapor Foto: JAMP 02/05/2018

Todavía hoy el etno se utiliza en el soplete de oxiacetileno debido a la alta temperatura que puede alcanzar su llama. Consiste en sendos depósitos de oxígeno y acetileno conectados a un quemador en el cual es posible regular la mezcla y por tanto la temperatura de la llama.

Después llegó la iluminación eléctrica, primero con baterías y finalmente instalando en la locomotora un generador eléctrico movido por el vapor (Figura 12). Las locomotoras diésel producen su propia energía eléctrica con generadores acoplados a los motores de tracción o a motores auxiliares. Por ejemplo, el tren TER contaba con un diésel Oto Melara turboalimentado de 850 CV para tracción y un Fiat de 150 CV, que accionaba un generador Marelli para iluminación y servicios.

Corrosión^[4,5]

Una reacción química, no deseada pero inevitable, es la corrosión. Sustancialmente es una reacción de oxidación-reducción y se produce, por ejemplo, cuando dos metales diferentes se ponen en contacto a través de un electrolito. No parece oportuno para el nivel a que en principio se dirige este trabajo, profundizar demasiado en la electroquímica, aunque puede mostrarse la tabla de potenciales de electrodo, sin mencionar la ecuación de Nernst. Puede ser aconsejable hacerlo con estudiantes de un nivel de química más alto.

Basta explicar que cuando se ponen en contacto estos dos metales mediante un electrolito “el más activo” electroquímicamente se oxida y se produce la corrosión y si se cierra circuito entre ambos se puede medir la diferencia de potencial que se crea.

Puede mostrarse a los alumnos un experimento muy simple, más espectacular si se dispone dos monedas de 1 peseta, la “rubia”, de una aleación de cobre, y otra de aluminio entre las cuales se interpone un pedazo de papel de filtro impregnado en vinagre o agua salada y medir la tensión generada con un polímetro; al autor le da del orden de 0,5-0,6 V. Se podría hacer conectando un LED



Figura 13. Se observa la marca de corrosión producida en unos 10 min. sobre la espátula de acero. Foto: JAMP 10/2019

pero el LED rojo necesita una tensión mínima de unos 1,5 V lo que implicaría montar en serie y apilar unos tres o cuatro de estos generadores. Es algo parecido a lo que hizo Alessandro Volta “apilando” láminas de cobre y cinc separadas por papel impregnado en una disolución salina, de ahí el nombre de pila a los generadores químicos de corriente eléctrica. Si se realiza el experimento con un disco de cobre y una chapa de hierro al poco tiempo se aprecia que sobre el hierro aparece un círculo de corrosión, calco del disco de cobre (Figura 13). A alumnos avanzados, puede hacerseles observar qué metal es el polo positivo y cuál el negativo. (Con el polímetro es fácil: En modo C.C. se conectan los indicadores (+,-) del aparato con cada uno de los metales respectivamente; si la lectura es positiva “se ha acertado” con los polos” y si es negativa se debe cambiar los contactos). Se les puede explicar entonces qué metal se oxida y cuál se reduce y localizarlos en la tabla de potenciales de electrodo y predecir lo que ocurriría con otros metales, pero en principio este punto parece excesivo.

En sequedad no hay corrosión, pero la atmósfera siempre contiene algo de humedad. Puesto que la corrosión es un proceso de oxidación-reducción se puede hacer observar que no solo se produce ésta en los lugares donde hay casi en contacto dos metales diferentes, sino también donde se acumula humedad, siendo el oxidante el oxígeno atmosférico. También se puede recordar que en las zonas de costa la corrosión es mayor porque la atmósfera además de estar cargada de humedad también lleva en suspensión muchos iones (Figura 14).

Hay metales que resisten bastante bien la corrosión porque el óxido que inicialmente se forma se adhiere a la base metálica impidiendo su oxidación posterior, es el pasivado, por ejemplo, el aluminio. En el hierro y la mayoría de sus aleaciones sucede lo contrario.

La forma más simple de evitar la corrosión es pintar el metal con pintura protectora de cinc (galvanizado) que como es más activo que el hierro se oxida y sus óxidos son muy adherentes y protegen al hierro. Es lo contrario que ocurre con la hojalata que es lámina de hierro recu-



Figura 14. En los lugares de esta locomotora 240 “Mastodonte” se aprecia que donde se ubicaban placas de bronce se ha producido una intensa corrosión que ha atravesado la pared de la cabina. También se aprecia en las zonas en que se acumula humedad.
Foto: JAMP 02/05/2018

bierto de estaño por ambas caras y en el momento que se rompe la película de estaño la oxidación avanza a gran velocidad porque el hierro es más activo que el estaño. De hecho, antes de las pinturas especiales actuales, el material ferroviario solía repintarse anualmente. Cuando se pintaba el hierro se debía dar primero una capa de un óxido de plomo rojo (minio) que lo recubriera perfectamente impidiendo la oxidación y sobre esa capa se daba la pintura que se desease. Hoy las pinturas industriales han evolucionado mucho y entre otras cosas se tiende a evitar compuestos de plomo por su elevada toxicidad.

El acero inoxidable es una aleación de acero que contiene entre un 10 y un 12% de cromo. En rigor no es absolutamente inoxidable sino altamente resistente a la corrosión. El acero puede contener otros metales como molibdeno, níquel o wolframio que además le mejoran algunas propiedades físicas como la dureza.

FERROCARRIL Y EL MEDIO

Como toda actividad humana el ferrocarril tuvo y tiene un impacto en el medio en que se desarrolla. La contaminación química atmosférica tiene lugar sobre todo en

la fase de funcionamiento y se debe fundamentalmente a los gases desprendidos en las combustiones gracias a las que funcionan los motores térmicos, es decir dióxido y monóxido de carbono, pero también contaminación por partículas debida a combustiones imperfectas, óxidos de nitrógeno y otros gases de efecto invernadero o inductores de lluvia ácida debidos a las impurezas de los combustibles, sobre todo al azufre y al propio nitrógeno atmosférico que a las altas temperaturas que se dan en los motores térmicos puede producir óxidos ácidos (NO_x).

El sistema que, además de ventajas mecánicas y de rendimiento, resulta menos contaminante en fase de funcionamiento es la tracción eléctrica, que incluso puede “devolver” energía a la red cuando se utiliza el motor como freno, pero para que el tren eléctrico funcione es necesario suministrarle energía eléctrica. Sin embargo, parte de esta energía se pierde en el transporte por efecto Joule y además debe producirse y ahí entra en juego la calidad de la central productora, es decir que es muy probable que el problema “cambie de lugar” pero no se resuelva⁶. Las chispas que a veces saltan en la catenaria pueden producir insignificantes cantidades de ozono. Este gas, imprescindible en la estratosfera como filtro regulador para los rayos ultravioleta solares, en la troposfera puede contaminar el aire, aunque también se usa como desinfectante.

OTROS DETALLES

Una buena parte de la estación es de vidrio. Este es un material tal vez descubierto por casualidad en Egipto unos 14 siglos a.C. y se trata de una mezcla de silicatos. El más común es el llamado vidrio de cal y sosa que se obtiene fundiendo juntos, en las debidas proporciones, carbonato de sodio, piedra caliza y arena, que se funden junto con restos de vidrio de la misma composición que actúa como fundente. La composición de los vidrios se suele dar en forma de óxidos y para este vidrio es $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Las vías del tren en general no se “clavan” al suelo, sino que se ajustan a travesaños, las traviesas, que se apoyan sobre piedras picadas, “balasto”, como se ha mencionado antes.

Los trenes utilizan arena (SiO_2) cuando las ruedas “patinan” sobre los carriles y hace falta mejorar la adherencia (Figura 15) aumentando el rozamiento.

Las traviesas (o durmientes) inicialmente se hicieron de madera que, hasta el descubrimiento de la creosota (un derivado de la hulla); tenían una vida muy corta, hoy la creosota no está permitida por ser muy contaminante y existen otros tratamientos para mejorar la duración de la madera, sin embargo, las traviesas más corrientes son las de cemento. Los primeros carriles que se montaron en

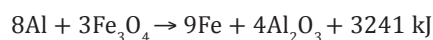
⁶ En España actualmente los trenes eléctricos funcionan con corriente continua a 3.000 V y los AVE utilizan corriente alterna trifásica a 25 kV.



Figura 15. Portilla del arenero y tubo de vertido al carril de un tren TER. El rombo amarillo indica la velocidad máxima autorizada al tren. Foto: JAMP 02/05/2018

España tenían una densidad lineal, otro concepto interesante para los alumnos, de unos 30 kg/m; hoy algunos sobrepasan los 60 kg/m.

El aluminio, además de las aplicaciones ferroviarias ya citadas, tiene otra utilidad importante. Concretamente en la soldadura de los carriles ya que el aluminio puede reaccionar con óxidos metálicos reduciendo el metal y desprendiendo una gran cantidad de calor. Los óxidos más usados son los de hierro que reaccionan con el aluminio según, por ejemplo:^[4,5]



La mezcla de aluminio y óxido se llama termita y a la reacción, proceso Goldschmidt, por su inventor, el profesor alemán Hans Goldschmidt, quien buscando técnicas de reducción de los metales se percató de la gran energía que se producía mediante estas reacciones. También se usan óxidos de cromo o de cobre. La mezcla termita se suele presentar con ambos reactivos pulverizados y amalgamados con un aglutinante. La reacción se inicia mediante el encendido de una tira de magnesio que suministra la energía inicial de activación.^[7,8] Con estas reacciones se alcanzan temperaturas muy altas, del orden de 3.000°C, a las que tanto los óxidos como el hierro funden. Se vierte el producto incandescente sobre las piezas para soldar o reparar retenidas en un molde de arena, así se sueldan y se rellenan los huecos que puedan existir. Es la llamada “aluminotermita”. Aunque algún manual de química elemental la propone y da instrucciones para llevarla a cabo en el aula,^[4] omite que es necesario hacerla en un espacio abierto y con grandes precauciones, por tanto, es una reacción que por motivos de seguridad no es conveniente mostrar ni siquiera como experiencia de cátedra. A la mezcla termita también se le han dado aplicaciones militares por su carácter pirotécnico, llegándose a ensayar, sin éxito, para la destrucción de icebergs.

PARA FINALIZAR Y RECAPITULANDO

La química que es más utilizada en el medio ferroviario tiene un objetivo energético. Eso, especialmente en las máquinas de vapor, las hace más tolerantes con la composición de los combustibles. Como ya se dijo, pueden quemar prácticamente cualquier combustible⁷, con mejor o peor rendimiento,^[9] las impurezas que pueda contener si no son combustibles se eliminan con las cenizas. El diésel es más exigente. Se insiste en que el rendimiento de los motores térmicos es muy bajo, especialmente las máquinas de vapor.

Los trenes actuales en fase de operación no presentan problemas serios de vertidos líquidos ni sólidos, pero hasta no hace mucho las aguas residuales se vertían simplemente a la vía de ahí el aviso que se puede ver en los servicios de los viejos trenes: “Prohibido usar en las estaciones”.

Otra química que tiene lugar es la no deseada, como la corrosión y la emisión de productos contaminantes. Estas reacciones deben conocerse para evitarse o al menos minimizarse.

Los carbones son carbono amorfo, en esto se diferencian del diamante y el grafito, otros estados alotrópicos del mismo elemento, pero pueden contener diversas substancias, algunas causantes de problemas cuando se queman, como el azufre. Otra forma de carbono amorfo es el azabache, que no se emplea como combustible sino como ornamental.

El aire atmosférico, reactivo fundamental en química ferroviaria porque aporta el comburente para las combustiones, es otra mezcla de composición muy variable. El aire seco en volumen o moles contiene del orden de 78% de nitrógeno (N₂) 21% de oxígeno (O₂) y 1% otros gases. Son valores medios válidos al nivel del mar. El contenido de oxígeno disminuye con la altura. Este hecho es importante para las locomotoras térmicas que funcionan en alta montaña porque, al ser el contenido del aire más pobre en oxígeno, la reacción de combustión es menos efectiva y por tanto se produce menos energía. Puede recordarse que algunos deportistas, previamente a las competiciones, entrenan en montaña para aumentar la cantidad de glóbulos rojos y con ello la capacidad de transporte de oxígeno de su sangre, cuyo vector es la hemoglobina.

El aire siempre contiene una cierta cantidad de vapor de agua. La humedad relativa es al porcentaje de vapor de agua presente referido a la cantidad de saturación, que es la máxima concentración de vapor de agua que el aire admite y aumenta con la temperatura.

Los “humos” no son propiamente mezcla de gases, sino partículas en suspensión en un gas, en este caso el

⁷ Por ejemplo, hay noticias de que las locomotoras de los ferrocarriles de Mallorca en los años de la posguerra quemaban leña (olivo), a falta de carbón, aunque a veces debían pararse a media cuesta para recuperar presión y en algún caso, se vio a maquinista y fogonero salir al monte a recoger madera.



Figura 16. Locomotora 4020, diésel de 3030 CV. Se aprecia el boje delantero tipo “B” de 2 ejes. Foto: JAMP 02/05/2019

aire. El humo negro son sobre todo partículas de carbón o producidas de la pirólisis de hidrocarburos y no quemadas. Los humos blancos suelen ser gotitas de agua en suspensión.

A lo largo de este trabajo se ha hablado de la “catenaria”. Este nombre es un abuso de lenguaje porque realmente la catenaria es el cable que soporta al que transporta la energía eléctrica. El estudio pormenorizado de los distintos tipos de catenarias y su funcionamiento es complejo.

Una característica de las locomotoras es su sistema de rodadura.^[9] Según el método utilizado en España, las de vapor se caracterizan por tres números que indican respectivamente el número de ejes libres de guía, de ejes acoplados motores y de ejes libres de apoyo, así, la 141, Mikado, tiene 1 eje de guía que encaja la locomotora en los carriles, 4 ejes motores y otro de apoyo, que no contribuye a la tracción, pero permite una caldera mayor. Las diésel y eléctricas lo hacen designando los *bojes* o *bogies*^[10] (“Estructura rodante sobre la que descansan los vagones, los coches y las locomotoras”) mediante le-

tras: A si sólo portan un eje, B dos ejes como la 4020 (Figura 16), C tres ejes, a los que se añade una “o” si el eje lleva motor acoplado. La *Marilyn* ya mostrada más arriba, sería una locomotora Co’Co’ con dos bojes de tres ejes y con un motor eléctrico acoplado a cada uno de ellos. También se designa a estas estructuras como “carretones”.

Como participación del Museo del Ferrocarril de Madrid en la Semana de la Ciencia de 2019 se montaron unos “Talleres de Química en el Museo” dirigidos por el autor, con asistencia de jóvenes visitantes y de sus acompañantes adultos, que participaron con igual o mayor interés que los jóvenes. Parte del trabajo se presentó al festival “Ciencia en Acción 2019” y recibió una mención honorífica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Pinto Cañón (ed.), Número extraordinario sobre el Año Internacional de la Tabla Periódica, *An. Quím.* **2019** 15 (2).
- [2] G. Calleja Pardo (ed.), et al. *Introducción a la Ingeniería Química*. Editorial Síntesis. Madrid.1999.
- [3] H. Brown, *Locomotoras de Vapor*. Ultramar Editores. Barcelona.1999.
- [4] M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner. *Química Física, Volumen II*. (pág1249). Alhambra Madrid. 1976.
- [5] M. Pourbaix, *Lecciones de Corrosión Electroquímica*. Instituto Español de Corrosión y Protección. Madrid. 1987.
- [6] Y. V. Jodakov et al. *Química inorgánica. Libro de texto para escolares*. 2.ª parte. MIR, Moscú. 1988.
- [7] N. S. Cañellas. *El ferrocarril a Mallorca. La iarda mallorquina*. Conselleria de Treball i Transports. Govern Balear. Palma de Mallorca. 1990.
- [8] J. A. Babor, J.Ibarz Arnáez. *Química General Moderna*. Editorial Marín. Barcelona. 1965.
- [9] K Eckert, y B. Torsten, *Locomotoras*. Series técnicas. NGV. Colonia. 2016.
- [10] <https://enclavedeciencia.rae.es/inicio>

Luis Liz Marzán, Premio Miguel Catalán-Paul Sabatier 2020

Luis Liz Marzán estudió Química en la Universidad de Santiago de Compostela, donde obtuvo su doctorado en 1992 bajo la dirección de Arturo López Quintela. Tras una etapa posdoctoral en la Universidad de Utrecht, se estableció en la Universidad de Vigo, donde obtuvo una cátedra en 2006. En 2012 se trasladó a San Sebastián como Profesor Ikerbasque y Director Científico de CIC biomaGUNE, donde dirige el laboratorio de Bionanoplasmónica. Desde 2015 es Investigador Principal del nodo de Ciber-BBN en CIC biomaGUNE. A lo largo de su carrera, Liz Marzán ha sido profesor visitante en numerosas instituciones en todo el mundo.

Su producción científica ha sido prolífica, con más de 500 publicaciones, que han recibido cerca de 50.000 citas, que lo cualifican como Highly Cited Researcher (Clarivate Analytics). Es coinventor de 8 patentes, varias de ellas licenciadas, ha dirigido más de 30 tesis doctorales y ha impartido cerca de 500 conferencias invitadas en congresos y centros de investigación. Asimismo, ha obtenido 2 ERC Advanced Grants consecutivas y posee varios premios nacionales e internacionales, incluida la Medalla de la RSEQ en 2014.

Liz Marzán es uno de los pioneros en la aplicación de la química coloidal a la nanoplasmónica. Actualmente, el trabajo de su grupo está enfocado hacia el diseño de aplicaciones de estos sistemas, principalmente a la detección ultrasensible y al diagnóstico temprano de distintas enfermedades.



Luis Liz Marzán

ELENA SÁEZ

© 2020 Real Sociedad Española de Química

Todas las noticias deberán enviarse a Elena Sáez Barajas elenasz@ucm.es
Su publicación es discrecional al Comité Editorial de *Anales*.

Gabriel Pinto, Premio COSCE 2020

La Confederación de Sociedades Científicas de España (COSCE) ha dado a conocer la resolución del Premio COSCE 2020 a la difusión de la Ciencia, que cuenta con la colaboración de la Fundación Ramón Areces. El ganador de la presente edición ha sido el Dr. Gabriel Pinto Cañón, miembro de la RSEQ desde 1989, y actual presidente del Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química, común a las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química.

El jurado, como recoge la nota de prensa de la COSCE, “ha querido reconocer la extensa, continuada y efectiva labor que desarrolla en el ámbito de la difusión

y promoción de la ciencia y la tecnología, durante la cual ha generado multitud de herramientas educativas y divulgativas para relacionar de forma cuantitativa y cualitativa aspectos científicos variados e interdisciplinares con cuestiones de la vida cotidiana. Estos temas abarcan aspectos de química, física, matemáticas, biología, cristalografía, materiales y medio ambiente, pero también de didáctica de las ciencias, historia, arte, medio ambiente y desarrollo sostenible”.

Desde la RSEQ damos nuestra sincera enhorabuena a Gabriel Pinto.

ELENA SÁEZ



Gabriel Pinto

Entrega virtual XVIII Premios Lilly 2020



El pasado miércoles 17 de junio de 2020 tuvo lugar la ceremonia de entrega premios de la XVIII edición de los Premios Lilly de Investigación, unos galardones que conceden anualmente la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y el Comité Europeo para las Relaciones Académicas de Lilly.

En 2020, los Premios para Alumnos de Doctorado reconocen la labor científica desarrollada por Shang-Zheng Sun y Mauro Mato, en el Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) de Tarragona, y por Águeda Molinero, en la Universidad de Alcalá de Henares (UAH). Mientras que el Premio Lilly para el Joven Investigador ha sido para Marcos García Suero, también del ICIQ.

En el acto, realizado *online* y abierto a quien quisiera inscribirse previamente, intervinieron Juan A. Velasco, en representación Lilly-EUACC y Antonio Echavarren, Presidente de la RSEQ. Asimismo, los alumnos de doctorado premiados presentaron sus líneas de investigación y Marcos García Suero impartió la conferencia titulada “New Carbene & Carbyne Transfer Catalysis in Organic Chemistry”.

Antes del cierre de la sesión, el Presidente de la RSEQ hizo entrega a Lilly del diploma que le acredita como «Socio Corporativo» de la RSEQ, en agradecimiento por el apoyo que ofrecen a nuestra Sociedad.

ELENA SÁEZ

Ciencia y el “Cosmos” del siglo XXI

Una vez más Quintín Garrido nos sorprende con un libro que se puede bajar sin coste alguno de la web, coordinado por el mismo y Alicia Parra Ruiz.

El libro comienza con una aportación personal de Jon Lomberg, periodista científico y amigo de de Carl Sagan, cuyas diferentes obras ilustró, que describe añadiendo preciosas imágenes. Una de las cuales es la portada del libro.

Continúa con dos sugerentes introducciones una de la profesora Ines Pellón que relata la biografía y obra de Carl Sagan con todo detalle. Otra de Jesús Martínez Frías, investigador del CSIC que cuenta las características de la obra Cosmos, que en España dio lugar a la Sociedad Planetaria con la participación de numerosos científicos y la celebración de un Simposio Internacional en el CSIC.

Sigue con 13 capítulos cuyos temas son: “En la orilla del océano cósmico”, “Una voz en la fuga cósmica”, “La armonía de los mundos”, “Cielo e infierno”, “Blues para un planeta rojo”, “Historias de viajeros”, “El espinazo de la noche”, “Viajes a través del espacio y del tiempo”, “Las vidas de las estrellas”, “Al filo de la eternidad”, “La persistencia de la memoria”, “Enciclopedia galáctica” y “¿Quién habla en nombre de la Tierra?”. Cada capítulo consta de varias intervenciones de especialistas, que varían desde una a diez, por lo que el número de autores, sobre cincuenta, y su procedencia de universidades, centros de investigación de diferentes categorías y niveles es tan grande que es imposible citarlos a todos. Todas ellas están relacionadas con astronomía, unas se centran en la obra de Carl Sagan, otros en la historia de la ciencia o en los descubrimientos actuales. Cada uno de estos capítulos comienza con unas frases, que los editores recogen de científicos o literatos muy conocidos, que también merece la pena leer.

Tiene dos curiosos apéndices sobre “La reducción al absurdo y la raíz cuadrada de dos” y “Los cinco sólidos pitagóricos”. Finaliza con epílogo del profesor Jorge Olcina



“Del Cosmos de Humboldt al Cosmos de Sagan” interesante comparación de estas dos obras.

Los editores han realizado un enorme trabajo, que sorprende por la capacidad que han tenido para localizar tantos autores y conseguir tanta información, que hacen una obra interesante para todos los amantes de la Astronomía.

MANUELA MARTIN SANCHEZ
Grupo de Didáctica e Historia

Ciencia y cultura

Javier de Mendoza

En su sesión 18 de *Citas con la Ciencia*, la Fundación Lilly organizó en diciembre de 2018, en la Academia de las Artes y Ciencias Cinematográficas, un acto denominado *La Ciencia no muere*, para demostrar que sin ciencia no hay cultura o, como ellos mismos indicaban, que la cultura tiene tanto de Darwin como de Shakespeare. No pude asistir, desgraciadamente, pero recojo aquí la noticia por la importancia que tiene que los científicos reclamemos formar también parte de lo que denominamos cultura.

Me resulta curioso que la UNESCO sea una organización de las Naciones Unidas que diferencia en sus propias siglas los conceptos de educación, ciencia y cultura. Está claro que la educación es el elemento necesario, el requisito, para tener acceso a la ciencia y la cultura, pero, ¿está justificado que se separen estas últimas de una forma tan radical? Lo de la UNESCO no constituye una excepción. En casi todos los países, el nuestro entre ellos, existen ministerios distintos para ambas, con el de educación asociado en general al de cultura, mientras que la tecnología y la investigación quedan incluidas en el de la ciencia, de forma un tanto redundante y superpuesta. Y cuando se habla del “mundo de la cultura”, siempre aparecen artistas, escritores, cineastas, o actores, incluso filósofos, humanistas o filólogos, en definitiva, pensadores de prestigio, pero casi nunca científicos. Otras veces los que aparecen ni siquiera son de mucho prestigio, como ocurre con algunos cantantes de moda o famosillos que alcanzaron su gloria en el cine o los platós de televisión más por su aspecto físico o su forma de expresarse que por el volumen de sus conocimientos, lo que no les impide estampar su firma en cualquier manifiesto reivindicativo de ayudas a su sector.

Nuestro método memorístico de enseñar tiene en parte la culpa. Me limitaré a hablar de la química, que es el área en la que siempre me he movido, pero mis reflexiones son de aplicación a cualquiera de las demás ciencias, teóricas o experimentales. Por ejemplo, en cualquier libro de química de enseñanza secundaria se indica que un proceso de reducción consiste en ganar electrones, mientras que uno de oxidación consiste en perderlos. Así pues, los procesos de oxidación-reducción son conceptos esenciales para comprender las reacciones químicas y el mundo que nos rodea. Sin embargo, los estudiantes olvidan rápidamente esos conceptos (si es que alguna vez les fueron explicados con claridad), para centrarse exclusivamente

en no meter la pata en el examen, sometidos al objetivo supremo de aprobar, al parecer muy por encima del de aprender o al menos comprender lo que estudian. Transcurridos unos pocos años de su etapa escolar, es posible que algunos todavía recuerden, por ejemplo, la serie oxidativa de los ácidos hipocloroso, cloroso, clórico y perclórico, o la regla mnemotécnica de *Cuando el oso toca el pito, el mico lame el plato*, para acordarse de que un sulfito es una sal del ácido sulfuroso y un sulfato del sulfúrico, pero si lo han olvidado tampoco pasa nada, pelillos a la mar. Lo triste es que al no haber asimilado el concepto sólo quede el estribillo. Así, la química, como las demás ciencias experimentales, parece que se estudien sólo como una molesta obligación que puede después ser olvidada en el baúl de los recuerdos, sin pagar ningún precio social a cambio. No ocurre lo mismo con las humanidades que, esas sí, forman parte nuclear de lo que llamamos cultura. Nadie puede ignorar quién era Cervantes o García Lorca sin ser inmediatamente tildado de analfabeto cultural, pero no saber el símbolo del sodio se perdona o se acoge con una media sonrisa y un cierto aire de complicidad.

Según una encuesta oficial realizada en 2015 por la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT), el 25% de los españoles consultados están convencidos de que es el sol el que gira alrededor de la tierra y no al revés, pues así lo ven pasar diariamente por el horizonte, y hasta un 30% creen que los humanos convivieron con los dinosaurios, tal como vieron en *Los Picapietra*, a pesar de que nos separan de ellos millones de años. No sé si esos ejemplos escandalosos que acabo de mencionar son del todo ciertos o forman parte de los “fakes” o noticias falsas ahora tan de moda, pero los populares concursos de televisión son un convincente escaparate de lo expuesto, siempre que aparezca una pregunta relacionada con la química o con las demás ciencias. Contemplé hace poco en directo, lo que me permite asegurar que no se trata de ningún “fake”, cómo un participante respondía sin pestañear que el elemento químico más abundante en el sol era el helio y no el hidrógeno. Tal vez sería experto en mitología griega, por el nombre *Helios* relacionado con sol, pero no parece que tuviera muy claros qué elementos químicos son inflamables y cuáles no. En otra ocasión, otro respondió categórico que en el núcleo de la tierra abundaba más el helio que el hierro. Ay, un poquito de por favor... ¿es que nadie recuerda que el helio forma parte de los gases nobles y por qué se llaman así? Y finalmente, a otra pregunta alguien respondió que el platino era un gas. Así, tal cual. Nadie dijo nada, ni nadie se llevó las manos a la cabeza. Le dijeron que la respuesta era incorrecta y siguieron como si tal cosa. Sin embargo, en el mismo nivel de “complejidad”, decir que Antonio Machado fue un poeta del siglo de oro o Shakespeare un escritor norteamericano se consideraría un crimen de lesa humanidad. Y así podríamos seguir hasta el infinito. Ejemplos extremos, ciertamente, pero significativos.



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

En los países que disfrutaron de la revolución industrial que nosotros nos perdimos (que inventen ellos...), estas diferencias están algo más atenuadas. Recuerdo que hace muchos años, en una entrevista en la radio en la que se me pidió un comentario sobre algunos premios Nobel que acababan de ser concedidos, el presentador, un popular divulgador de temas científicos, sobre todo de medicina como casi siempre, me previno antes sobre el uso de vocablos excesivamente técnicos. A modo de test, le pregunté si podía mencionar la palabra “enzima” y me respondió con un rotundo “no”, que marcó definitivamente toda la entrevista. Eso no pasa en el mundo anglosajón, en donde la cultura popular conoce de temas como nutrición, metabolismo, genoma, inmunidad o medio ambiente a niveles más aceptables. Como soy siempre optimista, me congratula observar que esos temas se van incorporando lentamente a nuestra vida diaria, también entre nosotros, aunque sigamos lejos del objetivo integrador final. Ahora, en estos tiempos aciagos de coronavirus, parece que vamos mostrando un mayor interés por la ciencia, no todo han de ser malas noticias.

Una forma de promover la consideración de la ciencia como parte de la cultura sería enseñarla de un modo más transversal, combinando especialidades científicas con inquietudes sociales, además de enlazar aprendizaje teórico con experimentos. En mis tiempos de enseñanza activa, me esforcé, no siempre con éxito, en diferenciar experimentos (hechos, datos...) de teorías (explicaciones, sugerencias...), rehuendo en todo caso extraer conclusiones no sustentadas en datos o hechos comprobables. Cuando los estudiantes (y los ciudadanos en general) responden a cualquier pregunta con un “yo creo que...”, mal andamos. Claro que, en un país dominado desde siempre por las creencias, el método científico, basado en datos y comprobaciones, resulta costoso de asimilar.

La transversalidad en la enseñanza contribuiría también a dar una imagen más unificada de la historia, en el que se resaltarán las analogías y diferencias entre las distintas áreas de conocimiento en una misma época, o en distintos lugares a lo largo de la historia. Sobran ejemplos. Recordemos simplemente que la fabulosa pero primitiva civilización del imperio inca se extinguió en pleno renacimiento europeo, cuando ya disfrutábamos de Leonardo o Miguel Ángel, y que los chinos asombraron a los refinados venecianos cuando vieron las maravillas que Marco Polo les trajo desde su lejano y supuestamente salvaje oriente. Sin embargo, dentro de una misma civilización, como la europea, pocos sabrían hoy citar pintores, literatos, reyes o descubridores que vivieron en la misma época que Mozart, por ejemplo, lo que de algún modo nos haría reflexionar sobre la importancia relativa de sus contribuciones.

A mí, en concreto, siempre me ha fascinado indagar cómo pudieron los científicos del siglo XIX o la primera mitad del siglo XX llegar a sus fascinantes conclusiones con medios experimentales precarios, con los cuales hoy en día apenas sabríamos hacer nada. Cuando explicaba en clase las diferencias entre los distintos hidratos de carbono, siempre gustaba de recrearme narrando cómo Emil Fischer fue capaz de elucidar las estructuras tridimensionales, con las correctas configuraciones de sus centros estereogénicos, de todas las hexosas, como glucosa, manosa, galactosa, etc., basándose en

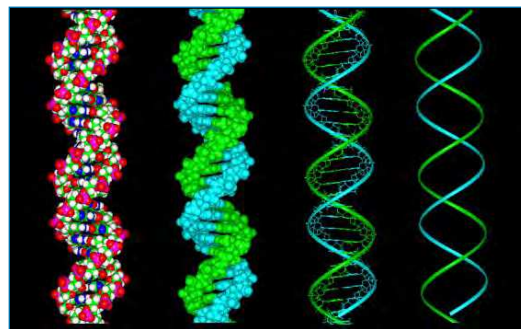


Figura: Cuatro representaciones de una doble hélice de ADN

simples reacciones que permitían transformar unas moléculas en otras, en un ejercicio intelectual deductivo digno de un experto jugador de sudokus o del mismísimo Sherlock Holmes, pero sin disponer de ninguna de las técnicas espectroscópicas que tan familiares nos resultan hoy en día. A propósito, yo siempre entendí que hidratos de carbono y azúcares eran sinónimos de una misma familia química, por lo que me sorprende ver en todos los envases de los alimentos el contenido en hidratos de carbono, grasas, proteínas y calorías expuesto en detalladas tablas en letra pequeña, mientras en el mismo envase se anuncia “sin azúcares añadidos” con grandes caracteres. A veces se indica en la tabla nutricional el contenido de hidratos, añadiendo “...de los cuales azúcares”, seguido de la misma u otra cifra. Dejando a un lado la ambigüedad del término “añadidos”, que suele indicar que en la tabla la cantidad de hidratos es ya elevada, es curioso que allí se emplee el término “hidratos de carbono”, neutro e inofensivo, mientras en el anuncio del envase se indique que no se han añadido “azúcares”, vocablo más popular y directo, pero asociado a algo negativo, que engorda y provoca diabetes. Un poco más de rigor en la industria alimentaria sería deseable. Otro día hablaré de ello más extensamente.

Dicen que la ignorancia es atrevida. Por eso son muchos los que sostienen que la química es en sí misma “mala”, ya que contamina y además huele mal. Son quienes nunca han considerado a la ciencia, y menos aún a la química como algo bello. Tomemos como ejemplo una doble hélice de ADN, como la del ADN-B de Watson y Crick (y Rosalind Franklin, no la olvidemos). Su estructural belleza resulta evidente, pero a mi juicio eso se debe en parte a que ambas hélices, una subiendo y la otra bajando, no guardan la misma distancia a cada lado, generando dos surcos de distinta anchura (Figura), al contrario de cómo suele representarse casi siempre, de forma descuidada, desde carteles hasta incluso en museos de la ciencia. Además, esa bella asimetría es fundamental para comprender sus propiedades, como asociación con otras moléculas y proteínas, formación de triples hélices, etc. Y ejemplos como este los hay a cientos en nuestra disciplina.

La cultura, despojada de la ciencia, no es más que una forma sesgada y mutilada de una única realidad, un fragmento de la misma.

JAVIER DE MENDOZA

Catedrático jubilado de Química Orgánica (UAM)

Profesor Emérito, Instituto Catalán de Investigación Química

(ICIQ, Tarragona)

SYNTHIA™

Retrosynthesis Software

Imagine what's possible.
Test what's probable.
Pioneer the pathway.

SYNTHIA™ draws from a profound database of advanced organic synthesis rules and algorithms. Quickly and efficiently scan millions of data points and pathways to help you identify viable pathways. Successfully synthesize target molecules based on your requirements and preferences.

- Accelerate the rate of pathway discovery from weeks to minutes
- Explore the most cost-effective routes to chemical targets
- Generate new ideas and intellectual property for drug discovery

Flexible Floating Licenses



Customizable packages based on

- # of Search Tokens
- # of Named Users
- License term (12-36 months)



Service

- Training & tutorials
- Technical support
- Secured access



Optional Add-Ons

- Inventory integration
- On-site workshops
- Consultation Services

LICENSING PACKAGES FOR
ACADEMIA NOW AVAILABLE

Evaluation License

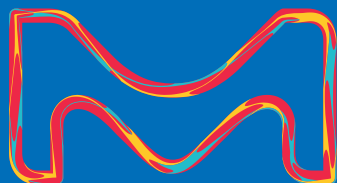


- Explore all features to determine how to customize your full-term license
- 3 months duration

Pioneer your pathway discovery with SYNTHIA™

Ready to save time and reduce costs?

Visit our website: www.sigmaaldrich.com/SYNTHIA
Or contact us today at: synthia@milliporesigma.com



©2020 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Merck, Sigma-Aldrich and Synthia 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_FL5684EN Ver. 1.0 03/2020