

ANALES

de la Real Sociedad Española de

QUIMICA

ISSN 1575-3417

VOLUMEN

103

Número 4

Segunda época

OCTUBRE-DICIEMBRE

2007

www.rseq.org

NANOESTRUCTURAS DE ARBONO



Entidades
Colaboradoras



Socios
Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- Feique
- Fundación 3M
- Gomensoro
- Janssen Cilag
- Keraben
- Lilly España

Real Sociedad Española de Química • Junta de Gobierno

Presidente

Nazario Martín León

Vicepresidentes

Míquel A. Pericàs Brondo

Pilar Goya Laza

Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

Editor General

Pascual Román Polo

Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Marta Bruix Bayés

Juan Carlos Carretero

Gonzálvez

M.^a Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

Presidentes de Secciones Territoriales

Alicante

Miguel Yus Astiz

Aragón

Concepción Gimeno Floria

Asturias

Marta Elena Díaz García

Cataluña

Juan Bertrán Rusca

Castilla – La Mancha

Félix Ángel Jalón Sotes

Extremadura

Vacante

Galicia

Carlos Saa Rodríguez

Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

Islas Baleares

Vacante

Islas Canarias

Miguel Ángel Estesos Díaz

La Rioja

Pedro J. Campos García

Madrid

Otilia Mó Romero

Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

Navarra

Vacante

País Vasco

M.^a Dolores Badía Urrestarazu

Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

Sevilla

Manuel Gómez Guillén

Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

Valladolid

Rafael Pedrosa Saez

Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia

Calorimetría José M.^a Resa Díaz de Otazu

Coloides e Interfases Roque Hidalgo Álvarez

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Santiago García Granda

Didáctica e Historia Pilar Escudero González

Electroquímica Enrique Brillas Coso

Física Atómica y Molecular Gustavo García Gómez Tejedor

Física del Estado Sólido Xavier Obradors Berenguer

Fotoquímica Fernando Castaño Almendral

Hidratos de Carbono José Luis Chiara Romero

Nanociencia y Materiales Moleculares David Amabilino

Polímeros José Manuel Pereña Conde

Química Agrícola M.^a Luisa González San José

Química del Estado Sólido Teófilo Rojo Aparicio

Química Inorgánica Jaime Casabó Gispert

Química Orgánica Rafael Suau Suárez

Química Organometálica Javier Cabeza de Marco

Química Productos Naturales Alejandro Fernández Barrero

Reología Antonio Santa María Ibarburu

Resonancia Magnética Nuclear Miquel Pons Vallés

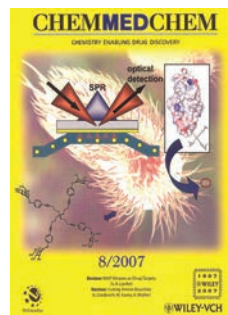
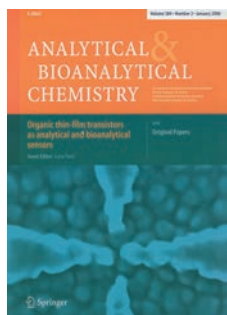
Termodinámica Jaime Amorós Arnau

Representantes

ANQUE Baldomero López Pérez

RSEF Enrique López Cabarcos

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Recientemente han sido descritas una gran diversidad de nanoestructuras de carbono (fullerenos, nanotubos, nanocorbalas, grafenos...) con nuevas propiedades y aplicaciones.

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Editor General

Pascual Román
Universidad del País Vasco, Bilbao
editor.general@rseq.org

Secretaría de Publicaciones

M.^a Angeles Herranz
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
secretaria.publicaciones@rseq.org

Comisión de Publicaciones

M.^a Luisa Blázquez
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
Pedro José Campos
Universidad de La Rioja, Logroño
Miguel Ángel Ciriano
Consejo Superior de Investigaciones
Científicas-Universidad de Zaragoza,
Zaragoza
Baudilio Coto
Universidad Rey Juan Carlos,
Móstoles, Madrid
Manuela Martín
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
Emilio Morán
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
Armando Velázquez
IB El Burgo de Las Rozas, Madrid
Paloma Yáñez-Sedeño
Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Secretaría Administrativa

Lourdes Lozano
Real Sociedad Española de Química,
Madrid
lourdes.lozano@rseq.org

Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense

Ciudad Universitaria
28040 Madrid
Tel (+34) 913 944 356
Fax (+34) 915 433 879
www.rseq.org

Diseño, Realización y Publicidad

Centauro Multimedia, S.L.
info@centauromultimedia.com
Luis Buñuel 2, bajo F-0
Ciudad de la Imagen
28223 Pozuelo • Madrid
Tel (+34) 902 933 093

Depósito Legal: M232-1958.
ISSN: 1575-3417

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Volumen 103 • Número 4 • Segunda época • Octubre-Diciembre 2007

SUMARIO

Editorial / Pascual Román Polo 4

Investigación Química

Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico 5-13
José Luis Delgado, M.^a Ángeles Herranz, Nazario Martín

SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y qué se debe cambiar? / Giorgio Soave, Baudillo Coto 14-21

Materiales híbridos en química analítica / Ramón Martínez, Félix San-
cenón, Katrin Hoffman, Knut Rurack, Ana Belén Descalzo 22-27

Dispositivos electrocrómicos orgánicos / Javier Padilla, Toribio Fernández Otero 28-34

Gerhard Ertl y el Premio Nobel de Química 2007: "por sus estudios de procesos químicos en superficies sólidas" / Rodolfo Miranda 35-38

Aula y Laboratorio de Química

Determinación experimental de la densidad del NaCl: un trabajo práctico para aplicar conceptos previamente adquiridos sobre los sistemas cristalinos y las propiedades de los cristales / Patricia Ana María Williams, Evelina Gloria Ferrer 39-44

Una experiencia sencilla con fundamentos complejos: la separación de pigmentos fotosintéticos mediante cromatografía sobre papel / Fabio Daniel Torossi Baudino 45-51

Historia de la Química

"Placer, conocimiento y utilidad": el químico y la innovación tecnológica en torno a 1800 / Victor Guijarro 52-58

Controversias científicas en la Química del siglo XIX / Soledad Esteban Santos, Fernando Peral Fernández 59-69

España y los elementos de la tabla periódica / José Elguero Bertolini 70-76

Noticias de la RSEQ, Científicas Relevantes e Índice de Autores

Noticias de la RSEQ / La Conferencia Española de Decanos de Química y la implantación del nuevo Grado en Química • Sobre la propuesta del Título "Máster en Formación del Profesorado de Educación Secundaria" • IV Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma-Aldrich (Burgos, 20-22/11/2007) • Luis A. Oro, Premio Nacional de Investigación 2007 Enrique Moles en Ciencia y Tecnologías Químicas • Entrega del "Premio Salvador Senent" en la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ (Toledo, 9-14/09/2007) • Acto de entrega de los V Premios Lilly de Investigación para alumnos de doctorado • La revista *Anales de Química* de la RSEQ cumple la totalidad de los parámetros establecidos en el proyecto Latindex • El Prof. Toribio Fernández Otero invitado a la Conferencia Solvay en Química 2007 (Bruselas 27/11-2/12/2007) • Entrega de los Premios del I Concurso de Cómic sobre Mendeléiev (Madrid, 23/11/2007) • Curso Intensivo del Máster Europeo en Química Teórica y Modelización Computacional (Madrid, 3-29/10/2007) • Celebración del Día de la Química (Tarragona, 15/11/2007) 77-86

Noticias Científicas Relevantes 87-88

Índice de Autores

89-90

EDITORIAL



Cuando el Año de la Ciencia está próximo a finalizar, es muy satisfactorio constatar que ha sido una feliz idea conmemorar en 2007 el centenario de la fundación de la Junta de Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas (JAE) y celebrarlo de la mejor manera posible: a través de la divulgación científica con implicación de científicos, investigadores y profesores de todos los niveles para hacer llegar a los estudiantes de secundaria, bachillerato, formación profesional y universitarios, y al público en general, que la ciencia forma parte de la cultura contemporánea y que, además, puede ser divertida. La gran variedad de actos que se han llevado a cabo demuestran el interés de unos y otros por acercar la ciencia al hombre de la calle y provocar su entusiasmo.

Este año podría representar el punto de inflexión para que los responsables políticos de nuestro país piensen en establecer un pacto de Estado a favor de la educación, la ciencia y la cultura. Si la JAE inauguró una etapa de desarrollo hasta entonces no alcanzado para la ciencia y la cultura españolas, las cotas de desarrollo científico alcanzadas por nuestro país en los últimos veinticinco años no pueden irse al traste. La inversión en ciencia se ha mostrado rentable y ha demostrado junto con el progreso en otros campos socioeconómicos que España puede ser una gran potencia en el concierto de las naciones más avanzadas. Los químicos han colaborado a este evento con el Año de Mendeléiev para honrar al genial químico ruso. El propio Mendeléiev nos marcó el camino a seguir a finales del siglo XIX: "Allí donde la ciencia es grande, no es menor el hombre, y allí antes o después confluyen la riqueza y la fuerza".

Los recientes datos del informe PISA 2006 indican que no se puede descuidar la formación de nuestros jóvenes y que hay que definir un modelo educativo estable y eficaz, que cual si fuera una Constitución, sirva para un buen número de años y sea la pauta a seguir por todos –gobernantes y gobernados–, prescindiendo de quien ocupe el poder. La escasez de científicos que viene acusando Europa, y en particular España, revela que es preciso potenciar la cultura científica porque nuestros científicos, investigadores e industriales están notando la falta de jóvenes capaces de incorporarse a los puestos de trabajo que se están produciendo por jubilaciones o por creación de nuevos puestos de trabajo para los que es necesaria una formación científica apropiada.

Al cierre de este número, la RSEQ ha superado los 3.104 socios en sus tres categorías –individuales (2.243), jóvenes (815) y profesores de instituto (46)–. El ritmo de crecimiento de los socios jóvenes supera al de los individuales. Sin embargo, la asignatura pendiente sigue siendo la incorporación de profesores de enseñanza secundaria e instituto a la RSEQ. Aumentar su número y participación bien podría ser uno de los objetivos de nuestra sociedad para el año 2008.

En el pasado número 3 de *Anales* se daba cuenta de que nuestra revista cumplía la totalidad de los 33 parámetros establecidos en el proyecto Latindex para alcanzar la calidad editorial que debe cumplir nuestra revista. En páginas interiores se recoge copia del certificado emitido por el Director del CINDOC –D. Luis Manuel Plaza– con fecha once de octubre de 2007.

Al repasar los acontecimientos en los que ha participado activamente la Real Sociedad Española de Química en el presente año hay que destacar la emisión del sello conmemorativo "Tabla Periódica de elementos de Mendeléiev", que Correos emitió en colaboración con la RSEQ el dos de febrero para conmemorar el fallecimiento de Mendeléiev y que ha tenido una gran acogida entre científicos y filatélicos de todo el mundo. Entre los eventos científicos organizados por los socios de la RSEQ hay que mencionar la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ (Toledo, 9–14 de septiembre de 2007) en la que participaron más de setecientos químicos con un elevado nivel científico. Además de los premios concedidos por la RSEQ, nuestros socios han sido distinguidos con apreciados galardones otorgados por importantes empresas e instituciones: Premio DuPont 2007 (Prof. Nazario Martín León) y Premio Nacional de Investigación 2007 Enrique Moles en Ciencia y Tecnologías Químicas (Prof. Luis A. Oro). Algunos otros han sido galardonados con destacadas distinciones: "Sir Geoffrey Wilkinson Lecture-ship" para el bienio 2007/2008 (Prof. Ernesto Carmona), "Robert Kellner Lecture 2007" (Prof. Alfredo Sanz-Medel) y vigesimoprimer Conferencia Solvay (Prof. Toribio Fernández Otero).

Dentro de los acontecimientos científicos organizados por y para los socios más jóvenes es de justicia mencionar el IV Simposio Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma-Aldrich celebrado en Burgos del 20 al 22 de noviembre de 2007. El hecho diferenciador con relación a pasadas ediciones ha sido la elevada asistencia de jóvenes investigadores (140) menores de 35 años de cualquier área de la química, que ha sido posible gracias al entusiasmo de los participantes y organizadores y, en particular, del Prof. Tomás Torroba.

Desde estas líneas, queremos manifestar nuestras más sinceras felicitaciones a todos los socios que han participado en los distintos eventos, a sus organizadores y, en especial, a los galardonados a lo largo del presente año. Hacemos extensivo nuestro agradecimiento a las firmas, empresas e instituciones que, con su patrocinio, hacen posible la convocatoria anual de estos premios. En la sección de *Noticias de la RSEQ*, se presenta una más amplia reseña de los eventos más recientes.

Pascual Román
Editor General

Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico

Juan Luis Delgado, M^a Ángeles Herranz y Nazario Martín*

Resumen: Desde que se llevara a cabo el descubrimiento del fullereno C₆₀, el estudio de nanoestructuras derivadas de carbono se ha convertido en una de las áreas de investigación más destacadas en ciencia. Durante la pasada década la mayoría de estos estudios se concentraron en el C₆₀ y los nanotubos de carbono, pero la capacidad de presentar diferentes formas alotrópicas que caracteriza al carbono, ha dado lugar a una gran diversidad de nanoestructuras con fascinantes geometrías y propiedades. En este artículo se recogen algunos de los ejemplos más representativos que documentan el progreso científico experimentado en este campo que, curiosamente, comenzó a raíz de un descubrimiento fortuito.

Palabras clave: fullerenos, grafenos, nanociencia, nanotubos de carbono, nanocebollas de carbono.

Abstract: Since the discovery of C₆₀ fullerene, carbon-based nanostructures became one of the hottest research topics in science. During the past decade research efforts were mainly devoted to the investigation of C₆₀ and carbon nanotubes, although the ability of carbon to exist in different allotropic forms has provided a variety of nanoscale size shapes with fascinating properties. In this article we highlight some of the most representative examples that document the scientific progress accomplished in this field which, surprisingly, started with a serendipitous discovery.

Keywords: fullerenes, graphenes, nanoscience, carbon nanotubes, carbon nano-onions.

1. Introducción

La fascinación creciente por lo pequeño ha llevado a que en los últimos años la nanociencia y nanotecnología hayan emergido como unas de las más importantes y excitantes fronteras científicas, donde confluyen la Física, la Química, la Biología y la Ingeniería. Desde el descubrimiento en 1981 del microscopio de efecto túnel por Binnig y Rohrer (premios Nobel de Física en 1986), es posible no sólo ver, sino, también, manipular y controlar la materia a escala atómica, acercándonos de este modo a un mejor conocimiento del mundo natural.^[1]

El descubrimiento de los fullerenos por Curl, Kroto y el recientemente fallecido Smalley, en 1985 (premios Nobel de Química en 1996)^[2] representa otro de los grandes logros en el desarrollo de la nanociencia. Resulta sorprendente comprobar como el fullereno C₆₀, quizás la molécula más estudiada en química en los últimos años, se obtuvo casualmente al simular las condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en atmósfera de un gas noble.^[3] En 1991, Iijima observó, al emplear el método de vaporización de grafito por descarga en arco eléctrico optimizado por Krätschmer y Huffman para la producción de fullerenos en cantidades multigramo,^[4] la formación en los electrodos de especies con forma de aguja (*needle like species*).

Mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM)[†] se comprobó como cada una de estas agujas estaba formada por estructuras tubulares concéntricas que contenían entre 2 y

50 láminas de grafito. Estas especies se conocen hoy en día como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs).^[5] Esta revelación inesperada, se complementó dos años más tarde con el hallazgo simultáneo, por Iijima e Ichihashi^[6] y Bethune y colaboradores,^[7] de que la adición de algunos elementos metálicos como Fe o Co a uno de los electrodos producía estructuras tubulares con una única lámina de grafito, conocidas como nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs). Un año antes de este acontecimiento, Ugarte describía, al observar fullerenos y nanotubos al microscopio con una fuerte irradiación electrónica, la presencia de un nuevo tipo de estructuras circulares concéntricas, similares a las muñecas rusas, hoy conocidas como nanocebollas de carbono (CNOs).^[8]

Cuando al premio Nobel Richard Feynman se le hizo la siguiente pregunta: "*¿Si usted tuviera solamente una frase para pasar a las futuras generaciones el conocimiento científico más importante que poseemos, cual sería esa frase?*". Feynman respondió: "*todo está hecho de átomos*".^[9] Este es el caso de la estructura icosaédrica truncada de 60 átomos de carbono descrita teóricamente ya por Osawa,^[10] y de los restantes fullerenos, nanotubos y nanocebollas derivados del elemento carbono que, con su carácter singular, es capaz de dar lugar a una sorprendente variedad de nanoestructuras con extraordinarias formas geométricas.

2. Fullerenos: diez años después del premio Nobel

Los fullerenos, con su estructura en forma de jaula cerrada altamente simétrica, han sido objeto de intensa investigación en las algo más de dos décadas que han transcurrido desde que se conoce su existencia. El gran número de artículos de revisión y libros que se han publicado acerca de su reactividad química, así como de las propiedades y aplicaciones que presentan en áreas como la ciencia de materiales o la biomedicina, dan buena prueba de ello.^[11] Sin embargo, todavía es posible descubrir nuevas reacciones en la superficie del fullereno^[12] las cuales son de interés para comprender la reactividad de los nuevos alotropos de carbono, cuyas propiedades pueden jugar un importante papel en el desarrollo de diferentes disciplinas. En el presente artículo se describen los



J. L. Delgado



N. Martín



M. A. Herranz

Grupo de Materiales Moleculares Orgánicos
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid. E-28040, Madrid.

C-e: nazmar@quim.ucm.es

Recibido: 07/09/2007. Aceptado: 04/10/2007.

avances más recientes en la preparación y el conocimiento de las propiedades y comportamiento químico de las nuevas nanoestructuras de carbono, destacando aquellas que han experimentado un desarrollo más espectacular en años recientes (Figura 1).

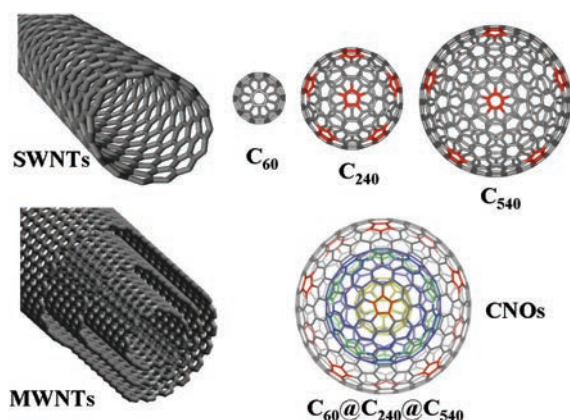


Figura 1. Nanoestructuras de carbono de pared sencilla (SWNTs) y múltiple (MWNTs) junto con fullerenos de diferente tamaño y una nanocebolla.

2.1. Fullerenos endoédricos

Desde el descubrimiento de los fullerenos y los primeros estudios de su reactividad química, siempre se especuló sobre la posibilidad de incorporar átomos o moléculas dentro de estas jaulas de carbono y sobre cómo estas modificaciones podrían afectar a sus propiedades químicas y físicas. Ya en 1985, en el mismo artículo donde se describía el descubrimiento del C_{60} ,^[2] se hablaba de la detección mediante espectrometría de masas de la presencia de fullerenos endoédricos.^[13] Sin embargo, durante algún tiempo existió cierta controversia sobre la localización de los metales, puesto que también se habían observado fullerenos funcionalizados exoédricamente con metales. Fue en 1991 cuando Smalley y colaboradores demostraron inequívocamente, que un átomo de lantano había sido incorporado dentro de la estructura de C_{82} .^[14] Desde entonces, se han descrito diferentes fullerenos con metales, gases nobles y otros tipos de átomos en su interior.^[15]

Desafortunadamente, los estudios llevados a cabo para determinar las propiedades físicas y químicas que estos fullerenos endoédricos presentan, así como su funcionalización exoédrica, se han sucedido muy lentamente en el tiempo, debido principalmente a la dificultad que presentan su síntesis, preparación y aislamiento en cantidades macroscópicas.^[16] Sólo recientemente se han llevado a cabo importantes avances en este sentido mediante las dos aproximaciones consideradas a continuación:

2.1.1. Metalofullerenos endoédricos. El estudio de fullerenos que contienen metales en su interior, conocidos como metalofullerenos, se está convirtiendo en un área de investigación extraordinariamente activa dentro del campo de los compuestos derivados de los nuevos alótropos de carbono, debido a las interesantes propiedades que presentan algunas de estas estructuras.^[17] Muchos de estos metalofullerenos endoédricos son estables a temperatura ambiente, a pesar de que los fullerenos que los encapsulan no lo sean, o de que las especies encapsuladas nunca se hayan aislado de modo independiente.

La estructura electrónica de estos metalofullerenos endoédricos es muy diferente de la de los fullerenos vacíos de los que derivan, y algunos de estos sistemas, al encapsular metales con propiedades magnéticas o radiactivas, tienen interesantes aplicaciones en biomedicina o en ciencia de nanomateriales.^[18] A modo de ejemplo, Bolskar, Wilson y colaboradores llevaron a cabo la síntesis del primer compuesto soluble de $Gd@C_{60}$ en agua, el derivado $Gd@C_{60}[(C(COOH)_2)_{10}]$ (Figura 2). En este metalofullereno endoédrico, el catión Gd^{3+} , encapsulado dentro de la estructura de C_{60} , ofrece menor toxicidad para los estudios in vivo como agente de contraste. Con características muy similares a otros agentes de contraste comerciales para resonancia magnética de imagen, el $Gd@C_{60}[(C(COOH)_2)_{10}]$ permite aplicaciones que requieran mayores tiempos de residencia.^[18a]

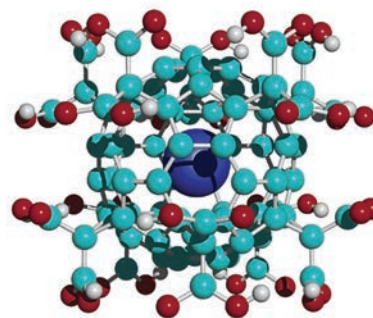


Figura 2. Estructura del $Gd@C_{60}[(C(COOH)_2)_{10}]$, empleado como agente de contraste para resonancia magnética de imagen.

Sin lugar a dudas, la contribución más significativa en el área fue llevada a cabo por Dorn y colaboradores en 1999, cuando describieron la familia de nitruros trimetálicos encapsulados en el interior de fullerenos.^[19] El método de los nitruros trimetálicos plantilla (TNT, del inglés: trimetallic nitride template), empleado por estos investigadores para preparar metalofullerenos endoédricos, ha proporcionado cantidades macroscópicas de materiales como el $Sc_3N@C_{80}$, que se obtiene mediante este método con un rendimiento que supera al del C_{84} , el cual es el tercer fullereno más abundante, obtenido en condiciones normales, después de C_{60} y C_{70} .^[4] Modificaciones posteriores del método de los TNT han conducido a la obtención de diferentes miembros de esta interesante familia de compuestos.^[20]

La obtención del $Sc_3N@C_{80}$ en cantidades macroscópicas ha permitido el estudio de su estructura y de sus propiedades físicas.^[21] Para el C_{80} existen ocho isómeros constitucionales posibles que cumplen la regla del pentágono aislado (IPR), pero hasta ahora sólo las estructuras más estables, las de simetría D_2 y D_{5d} , han sido aisladas. Por el contrario, los dos isómeros más inestables del C_{80} , los de simetría I_h y D_{5h} , son los únicos que han encapsulado nitrógeno de escandio en su interior, siendo el I_h el más abundante.^[22] Si consideramos la estructura electrónica del I_h-C_{80} es posible racionalizar estas observaciones, ya que este fullereno posee un LUMO cuádruplemente degenerado capaz de aceptar hasta 6 electrones y una afinidad electrónica de 3,75 eV. Tras la inclusión del Sc_3N , la afinidad electrónica de la molécula de $Sc_3N@C_{80}$ disminuye hasta 2,99 eV.

Las interacciones que contribuyen a estabilizar la estructura de estos metalofullerenos que incorporan nitruros trimetálicos (TNTs) se pueden resumir en cuatro, tal y como se representa en la Figura 3. En primer lugar, la estructura de fullereno está formada por enlaces covalentes C-C. Una vez formada la jaula de carbono, esta encapsula mecánicamente al nitruro metálico, pero además, existe una fuerte contribución iónica en la unión endoédrica. La molécula de $M_3N@C_{80}$ ($M = Sc, Y, La, Gd$) puede ser considerada en términos formales como la unión de tres anillos concéntricos de carga, comenzando por el nitruro (N^{3-}), que se encuentra rodeado por tres átomos metálicos cargados positivamente (M^{3+}), que están a su vez encapsulados por la estructura de $(C_{80})^{6-}$.^[23] De hecho, estudios de fotoemisión y de espectroscopía de absorción de rayos-X han determinado una transferencia efectiva de 6,3 electrones para el caso del $Sc_3N@C_{80}$.^[24] Por este motivo, el complejo exoédrico $I_h-Sc_3N@C_{80}$ presenta un salto o gap de energía HOMO-LUMO relativamente grande y es más estable que los otros isómeros del C_{80} .

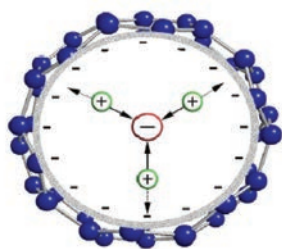


Figura 3. Distribución de carga en metalofullerenos que incorporan nitruros trimetálicos plantilla (TNT).

Con estos antecedentes, es evidente que la funcionalización química llevada a cabo sobre estos metalofullerenos endoédricos no puede clasificarse precisamente de rutinaria. Desde que se describió la preparación del primer derivado exoédrico de un metalofullereno endoédrico, el $La@C_{82}(Me_2Si)_2CH_2$,^[25] todos los resultados parecían indicar que los metalofullerenos endoédricos eran muy reactivos, ya que los intentos llevados a cabo para su funcionalización orgánica conducían a aductos múltiples o a mezclas de monoadductos regioisoméricos.^[26] Sin embargo, últimamente se ha observado en varias ocasiones una alta selectividad hacia la formación de uno de los diferentes regioisómeros posibles. En la mayoría de los casos, la regioselectividad se observa en reacciones de cicloadición de tipo Diels-Alder, Bingel (ciclopropanación), o 1,3-dipolares, llevadas a cabo

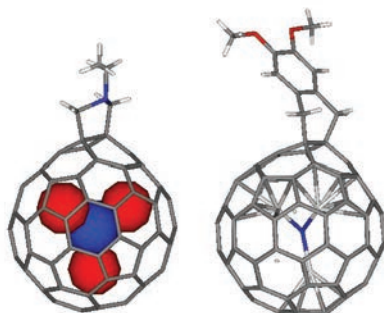


Figura 4. A la izquierda se muestra la geometría molecular del primer derivado pirrolidínico obtenido a partir de $Sc_3N@C_{80}$ (la localización del clúster de Sc_3N se muestra como un dibujo) y a la derecha la estructura cristalina del primer aducto Diels-Alder del $Sc_3N@C_{80}$.^[27]

sobre moléculas de $M_3N@C_{80}$ (donde $M = Sc, Y$ o Er) (véase Figura 4 para ejemplos representativos).^[27]

Más recientemente, se han descubierto reacciones que nada tienen que ver con la química del C_{60} .^[27] tales como reacciones de isomerización entre monoadductos regioisoméricos,^[28] o cómo es posible controlar la geometría del metal encapsulado en el interior del fullereno mediante la funcionalización química exoédrica.^[29] Estas observaciones ponen de manifiesto que éste es, aún, un campo de investigación que se encuentra en su infancia, y que existen numerosos interrogantes sobre su reactividad, propiedades y aplicaciones que a lo largo de los próximos años deberemos resolver.

2.1.2. Cirugía molecular en fullerenos. Otro reto importante, que ya desde los albores de la química de fullerenos provocó notable inquietud, consiste en la generación de fullerenos endoédricos mediante la apertura del fullereno, introducción de un átomo o una molécula huésped y regeneración de la estructura original del fullereno. En 1995, Wudl, con el artículo titulado "There is a hole in my bucky" fue el primero en describir un derivado de fullereno con una abertura de 11 átomos en la superficie del C_{60} .^[30] Sin embargo, esta abertura no fue ni tan siquiera suficiente para permitir la entrada de un átomo pequeño como el helio. Los químicos sintéticos siguieron dedicando notables esfuerzos a la preparación de estos fullerenos de estructura abierta y, en 1999, Rubin acuñó el término de "cirugía molecular (*molecular surgery*)" para referirse a la secuencia de tres pasos que empleó para la obtención de un complejo de $Co(III)$, cuyo metal se encontraba justo sobre una abertura de 15 eslabones en la superficie del C_{60} .^[31] El mismo grupo de investigación llevó a cabo la preparación de un derivado bis-lactámico de C_{60} de 14 eslabones a través de cuyo orificio se llevó a cabo la inserción de He (1,5%) e H_2 (5%).^[32]

En los últimos años, la cirugía molecular sobre el fullereno ha alcanzado la cima al haberse conseguido la regeneración de la molécula de C_{60} tras la inserción de hidrógeno molecular. La proeza fue llevada a cabo por Komatsu y colaboradores en 2005, quienes sintetizaron la estructura representada en la Figura 5, que incorpora H_2 con un 100% de rendimiento, y mediante un proceso de cuatro pasos consiguieron obtener el fullereno endoédrico $H_2@C_{60}$ en cantidades superiores a los 100 mg.^[33]

No cabe duda de que la síntesis orgánica es una herramienta muy poderosa que puede ser empleada como alternativa para la construcción de fullerenos endoédricos sin precedentes.

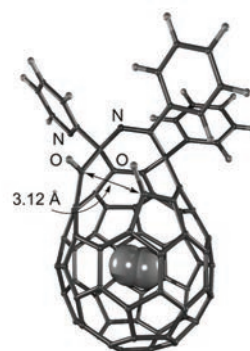


Figura 5. Geometría molecular del derivado endoédrico de H_2 sintetizado por Komatsu y colaboradores.^[33]

3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs), tanto de pared múltiple (MWNTs)^[5] como de pared sencilla (SWNTs),^[6,7] presentan propiedades electrónicas, mecánicas y químicas muy atractivas. De hecho, su elevada conductividad, su resistencia a la tensión y su estabilidad química han provocado que se utilicen para muy diversas aplicaciones tecnológicas tales como baterías, transductores electroquímicos y sensores.^[34]

Los SWNTs están formados por una lámina de grafeno (formado por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2), curvada y cerrada, mientras que los MWNTs contienen varias unidades de nanotubos de pared simple concéntricos. La estructura de los nanotubos de pared simple (SWNTs) viene determinada por la forma en que se enrolla sobre sí misma la red hexagonal de grafeno. Existen tres tipos de SWNTs, los de tipo butaca, de carácter metálico y aquiral, los de tipo quirar, de carácter semiconductor y los de tipo zigzag de carácter aquiral (Figura 6).

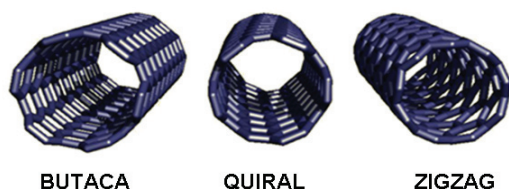


Figura 6. Representación idealizada de los tipos de SWNTs, sin defectos y con los extremos abiertos.

Los CNTs se presentan habitualmente formando racimos o paquetes de diferente diámetro, de tal forma que cada tubo puede tener diferente longitud y diámetro y presentan defectos tanto en los extremos como en la pared lateral.^[35] Estos defectos pueden ser: presencia de anillos pentagonales o heptagonales (A), produciendo curvaturas cóncavas o convexas en el NT (Figura 7), átomos de carbono con hibridación sp^3 (B), o daños producidos por las condiciones fuertemente oxidantes de purificación, que originan CNTs de extremos abiertos, con grupos carboxilo tanto en los extremos como en la pared (C).

En general, los nanotubos no son solubles en disolventes orgánicos, aunque se ha conseguido formar dispersiones de SWNTs en medios muy polares como *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N*-metilpirrolidina y hexametilfosforamida (HMPA).^[36] La funcionalización química ofrece la posibilidad de incorporar fragmentos orgánicos a los nanotubos, que pueden contribuir a aumentar su solubilidad. La peculiar estructura de los CNTs nos ofrece una amplia gama de posibilidades para llevar a cabo esta funcionalización. Así los CNTs pueden ser modificados químicamente a través de diferentes aproximaciones como son: i) funcionalización en los defectos, ii) uniones de tipo covalente sobre la pared, iii) interacciones no covalentes, e iv) inclusión endoédrica.

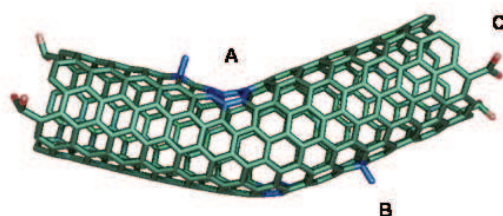


Figura 7. Representación esquemática de un CNT, en la que se muestran los diferentes tipos de defectos que puede presentar en su estructura.

3.1. Funcionalización en los defectos

Smalley y col.^[37] describieron un método de purificación de CNTs que consiste en el tratamiento con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico (3:1). Mediante este método, los CNTs con extremos cerrados originales se transforman en nanotubos más cortos con extremos abiertos, que presentan grupos carboxilo en las zonas donde se produce el daño oxidante (extremos abiertos y pared).

La presencia del grupo funcional carboxilo ha permitido desarrollar un método de funcionalización de CNTs, consistente en la introducción de fragmentos orgánicos a través de enlaces amídicos o mediante la formación de ésteres. La formación de grupos éster o amida se consigue por tratamiento de los nanotubos cortados con cloruro de tionilo u oxalilo, para generar el cloruro de ácido (más reactivo que el ácido original) que, posteriormente, se hace reaccionar con el alcohol o amina correspondiente. Esta secuencia sintética ha permitido obtener numerosos derivados de CNTs.^[38] Haddon y colaboradores^[39] describieron la funcionalización de CNTs con octadecilamina para producir la amida correspondiente. Los derivados obtenidos por este método son más solubles en disolventes orgánicos debido a la introducción de largas cadenas hidrocarbonadas.

Utilizando una metodología similar, se ha descrito la formación de materiales híbridos conjugados SWNT- C_{60} (Figura 8). El método desarrollado por Langa y colaboradores^[40] consiste en la incorporación de fragmentos de anilino-2-pirazolino [60]fullereno mediante reacción de amidación con el cloruro de ácido del SWNT. Los estudios de espectroscopia vibracional y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) de este material, prueban la existencia de moléculas de C_{60} alojadas en los extremos de los SWNTs. La presencia de unidades de C_{60} conectadas covalentemente y de forma conjugada a los SWNTs, supone un avance importante que podría mejorar las propiedades mecánicas de los CNTs así como las electrónicas del C_{60} , lo cual es importante para muchas aplicaciones optoelectrónicas.

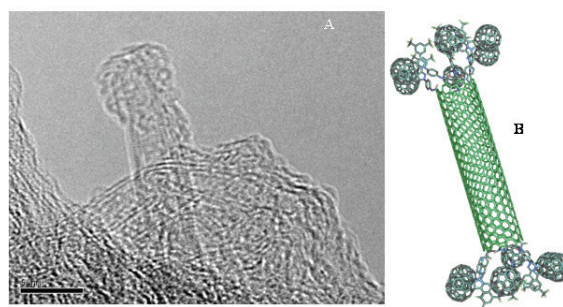


Figura 8. (A) Imagen obtenida mediante microscopía de alta resolución del híbrido SWNT- C_{60} , (B) representación idealizada de este híbrido.

Martín, Prato, Guldi y colaboradores^[41] han descrito recientemente una elegante estrategia de funcionalización de SWNTs con fragmentos fuertemente dadores de electrones derivados del tetratriafulvaleno (TTF) y sus análogos π -extendidos (exTTFs).^[42] Partiendo de nanotubos cortos y de extremos abiertos, previamente tratados con HNO_3 y H_2SO_4/H_2O_2 , los autores hicieron reaccionar estos SWNTs-COOH con fragmentos de TTF y exTTF, utilizando reacciones de esterificación y amidación (Figura 9). Este estudio

representa el primer ejemplo de la incorporación del TTF para formar sistemas dador-aceptor TTF-SWNT y evaluar así el posible uso de los CNTs como sistemas fotosintéticos artificiales, así como en la conversión de energía solar. El estudio de estos sistemas mediante diferentes técnicas electroquímicas, microscópicas y espectroscópicas, confirmó la presencia de unidades de TTF o exTTF conectadas a los SWNTs. El análisis fotofísico, mediante espectroscopia en tiempo resuelto, permitió observar la existencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida con formación del par ion radical $\text{TTF}^+-\text{SWNT}^-$ y, lo que es más importante, se consiguió modular el proceso de transferencia electrónica variando la distancia de separación entre ambas unidades electroactivas.

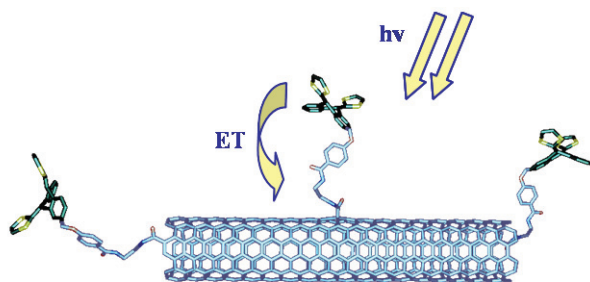


Figura 9: Representación idealizada del compuesto dador-aceptor exTTF-SWNT y su transferencia electrónica fotoinducida.

3.2. Funcionalización en la pared

La estructura curvada de los CNTs, tiene importantes consecuencias en su reactividad. Al estar la lámina de grafeno plegada sobre si misma, existe un cierto grado de piramidalización en los átomos de carbono sp^2 , que favorece las reacciones de adición. Esta piramidalización es más acusada para los CNTs de menor diámetro, que son consecuentemente los más reactivos.

Mediante funcionalización covalente de la pared lateral se han descrito reacciones de halogenación, hidrogenación, adición radicalica, adición nucleófila y cicloadición.^[38] Las reacciones de cicloadición se han utilizado de forma eficiente en la química de CNTs. Así se han obtenido numerosos derivados mediante adición de carbenos, nitrenos, nitriliminas, óxidos de nitrilo e iluros de azometino. La generación térmica de iluros de azometino mediante condensación de α -aminoácidos y aldehídos se ha utilizado para obtener derivados de pirrolidino-CNTs funcionalizados con una gran variedad de fragmentos orgánicos.^[38] Cabe destacar el derivado funcionalizado con un grupo amino terminal NH_2 -SWNT (Figura 10A), que ha sido empleado para formar complejos basados en interacción de carga. Este NH_2 -SWNT también ha sido utilizado como síntón para la preparación de CNTs fun-

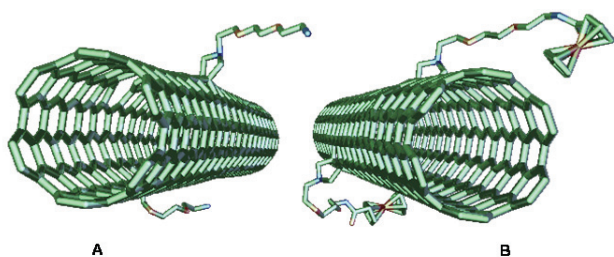


Figura 10. Representación idealizada de: (A) NH_2 -SWNT y (B) Fc-SWNT.

cionalizados con aminoácidos, péptidos, ácidos nucleicos y dadores electrónicos como el ferroceno (Fc). En el derivado Fc-SWNT (Figura 10B), los estudios de espectroscopia de absorción transitoria revelaron la existencia de un fenómeno de transferencia electrónica fotoinducida con generación del par radical ($\text{Fc}^+-\text{SWCNT}^-$), importante para el posible uso de esta molécula en la conversión de energía solar.

3.3. Funcionalización no covalente

La funcionalización no covalente nos ofrece la posibilidad de obtener complejos derivados de CNTs sin producir daños en la estructura de los mismos, preservando, así, sus propiedades electrónicas. Hasta el momento se han descrito varios ejemplos de funcionalización basados en interacciones no covalentes; con surfactantes (SDS), ADN, proteínas, polímeros y derivados de pireno.^[38]

Un ejemplo interesante de funcionalización no covalente con derivados de pireno ha sido el recientemente descrito por Guldi, Prato y colaboradores (Figura 11).^[43] En este estudio se preparó un bisaducto de C_{60} funcionalizado con pireno, que debido a las interacciones π - π (pireno-SWNT) es capaz de solubilizar los SWNTs en THF, formando los primeros híbridos supramoleculares C_{60} -SWCT descritos hasta la fecha. Los estudios electroquímicos y fotofísicos llevados a cabo con estas moléculas, confirmaron la existencia de interacciones supramoleculares entre ambas estructuras. El estudio mediante microscopia de transmisión electrónica permitió observar la formación de agregados de SWNTs, así como unidades individuales de SWNTs, sin que se observase la presencia de unidades de fullereno sobre la pared de los nanotubos.

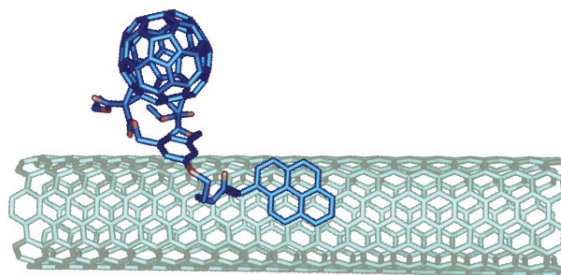


Figura 11. Representación idealizada del híbrido supramolecular C_{60} -pireno-SWNT.

3.4. Funcionalización endoédrica

Los CNTs, debido a su peculiar estructura, presentan una cavidad interna capaz de alojar diferentes especies. Como ejemplos de este tipo de funcionalización, se han descrito: inclusión de elementos químicos como oro y plata, metalocenos, haluros metálicos, óxidos metálicos, proteínas pequeñas como la lactamasa, fullerenos y metalofullerenos endoédricos.^[38]

Se han desarrollado diferentes procedimientos para introducir C_{60} en la cavidad interior de los CNTs. Uno de los métodos que proporcionan un mayor rendimiento consiste en calentar (400 – 600 °C) a vacío CNTs de extremos abiertos en presencia de C_{60} (Figura 12). El estudio de estos derivados mediante microscopia electrónica ofrece imágenes claras de la inclusión del C_{60} en el interior de los CNTs. Sorprendentemente, el calentamiento en torno a 1200 °C, produce la coa-

lescencia de las unidades de fullereno localizadas en el interior del CNT, formándose tubos endoédricos con un diámetro en torno a 0,7 nm. Es decir, se obtienen MWNTs a partir de SWNTs.^[44]

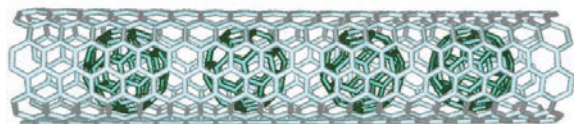


Figura 12. Representación idealizada de la inclusión de C₆₀ en un CNT.

4. Otras formas de nanotubos de carbono

Mediante la aplicación, cada vez mayor, de diferentes técnicas microscópicas tales como la microscopía de fuerza atómica (AFM) o la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM), junto con el desarrollo de novedosas estrategias en Química, ha sido posible acceder a nanoestructuras de carbono cada vez más sorprendentes. Así, se ha comprobado como se puede llevar a cabo la elongación controlada de SWNTs mediante un mecanismo catalizado por sales de hierro,^[45] o como a partir de complejos endoédricos C₆₀@SWNT dopados con I₂, se accede a CNTs de pared doble o triple.^[46]

Además, el procedimiento empleado para la generación de nanotubos,^[4] sujeto a pequeñas modificaciones, sorprende a menudo con nuevas estructuras de fascinantes geometrías, tal y como se recoge en los siguientes apartados.

4.1. Nanotubos de carbono con forma de cuencos apilados (cup-stacked carbon nanotubes). Este tipo de estructuras, formadas por láminas cónicas truncadas de grafeno (Figura 13A), se caracterizan por presentar diámetros comprendidos entre los 50 y los 150 nm y longitudes de alrededor de 200 µm. A diferencia de los nanotubos de carbono convencionales, los extremos de estas estructuras parecen más accesibles a una posible funcionalización química. Además, experimentos fotofísicos recientes, han demostrado como las diferentes capas de estos nanotubos se pueden separar, mediante reducción, dando lugar a estructuras de diámetro y tamaño controlado.^[47]

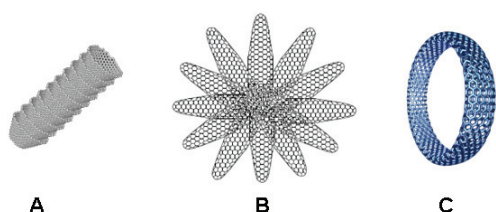


Figura 13. Representaciones idealizadas de nanotubos de carbono con forma de cuencos apilados (A), punta o nanocuernos (B), o de tipo toroidal (C).

4.2. Nanotubos de carbono en forma de punta o nanocuernos (Carbon nanohorns). Se observan al microscopio electrónico con una geometría muy similar a la flor de la dalia (Figura 13B), y con respecto a sus homólogos, los CNTs, se caracterizan por obtenerse con una mayor pureza (ya que no se emplean catalizadores metálicos en su producción), en forma de agregados de tan sólo 10–50 nm y con una superficie heterogénea, lo que facilita su dispersión en diferentes di-

solventes aromáticos. La funcionalización química de estas estructuras ha sido llevada a cabo considerando tanto aproximaciones covalentes como supramoleculares, y las propiedades observadas en los derivados obtenidos son similares a las de los CNTs, si bien, los productos obtenidos son más fácilmente procesables.^[48]

4.3. Nanotubos de carbono con forma toroidal (carbon nanotori). Fueron observados por primera vez en 1997 por R. E. Smalley y colaboradores^[49] mientras estudiaban el material formado durante el proceso de obtención de SWNTs mediante ablación láser. Estas curiosas moléculas están formadas por un único nanotubo continuo y circular (Figura 13C), dando lugar a estructuras toroidales cuyo diámetro está comprendido entre los 300–500 nm. Teóricamente existen dos mecanismos de formación de estas estructuras, uno consiste en la unión covalente de los extremos de un nanotubo curvado y, otro, en la conexión de fragmentos de diferentes nanotubos, a través de pares de heptágonos y pentágonos que aportan la curvatura final a la molécula. Estudios teóricos y experimentales han revelado que estas moléculas presentan interesantes propiedades electrónicas, tales como carácter conductor, corriente persistente y respuesta magnética. En la actualidad, se trabaja en el desarrollo de modelos teóricos que expliquen la influencia de factores tales como curvatura, hibridación, presencia de defectos y quiralidad, en las propiedades electrónicas de estas singulares y casi desconocidas formas de carbono.

5. Nanocebollas de carbono

A pesar de que las nanocebollas de carbono (CNOs) fueron descubiertas prácticamente al mismo tiempo que los nanotubos de carbono,^[8] estas moléculas todavía no han sido objeto de numerosos estudios. Desde que Ugarte las observó al microscopio electrónico, para su fabricación se han empleado fundamentalmente dos métodos: i) el templado de nanopartículas de diamante a temperaturas por encima de 1.200 °C, y ii) el método descrito más recientemente por Sano y colaboradores,^[50] que se basa en la descarga en arco eléctrico de dos electrodos de carbono en un medio acuoso. Mediante ambas metodologías las moléculas formadas son muy diferentes. Así, mediante el templado de nanopartículas de diamante se consiguen nanocebollas pequeñas, de alrededor de 5 nm (6–8 capas), mientras que empleando el método de Sano se han llegado a aislar nanocebollas de 15–25 nm (20–30 capas) (Figura 14).

La mayoría de los ensayos llevados a cabo para determinar la reactividad química de estas nanoestructuras se han realizado sobre moléculas obtenidas a partir del templado de nanopartículas de diamante que, dado el elevado tamaño que presentan, muestran cierta analogía con la inercia química que exhibe el grafito. A pesar de los graves problemas de solubilidad que presentan las nanocebollas, Echegoyen y colaboradores^[51] han conseguido separarlas por tamaños y llevar a cabo la funcionalización química de las más pequeñas.

Las CNOs han conseguido atraer la atención de la NASA para ser empleadas como aditivos en aplicaciones aeroespaciales debido a la potente capacidad lubricante que presentan. Comparados con otros materiales lubricantes derivados del grafito empleados hasta la fecha, cabe prever un futuro muy prometedor para estas nuevas estructuras.^[52]

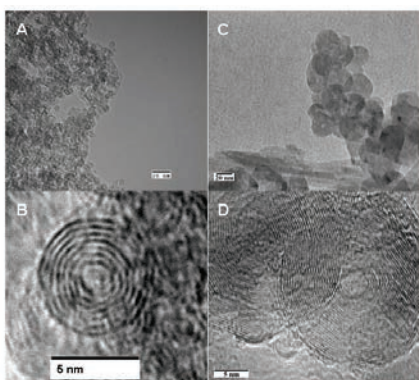


Figura 14. Imágenes TEM de A) baja y B) alta resolución, obtenidas para CNOs preparadas a partir de nanopartículas de diamante o mediante el método de descarga en arco eléctrico, C) baja resolución, D) alta resolución. La escala corresponde a 20 nm (baja resolución) o a 5 nm (alta resolución).

6. Grafenos

A diferencia de los sistemas tridimensionales anteriores, los grafenos son estructuras bidimensionales constituidas por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Es decir, son una única lámina de grafito.

La obtención de estas estructuras puede acometerse a través de dos estrategias diferentes: i) mediante la síntesis química,^[53,54] con la que se han obtenido numerosos derivados de hexa-peri y hexa-cata benzocoroneno, además de otros grafenos de mayor tamaño. La preparación de grafenos mediante esta metodología implica el uso de complicados procedimientos experimentales, así como bajos rendimientos de obtención en los productos finales.

ii) A partir del grafito, consistente en la exfoliación por medios químicos^[54] o mecánicos^[55] para obtener láminas de grafito o de óxido de grafito. Estudios recientes han demostrado que los grafenos presentan excelentes propiedades de transporte electrónico. Sin embargo, la obtención de grafenos está limitada por la alta energía de cohesión del grafito. Para vencer esta elevada energía de cohesión se han desarrollado varias estrategias. En este sentido, Haddon y colaboradores^[55] han descrito recientemente una vía de obtención de láminas de grafito funcionalizadas con cadenas hidrocarbonadas (octadodecilamina; G-ODA) a partir de grafito microcristalino (Figura 15). El grafito microcristalino es transformado en óxido de grafito mediante tratamiento oxidante con ácido sulfúrico y ácido nítrico. Como consecuencia de este tratamiento, el óxido de grafito presenta diversos gru-

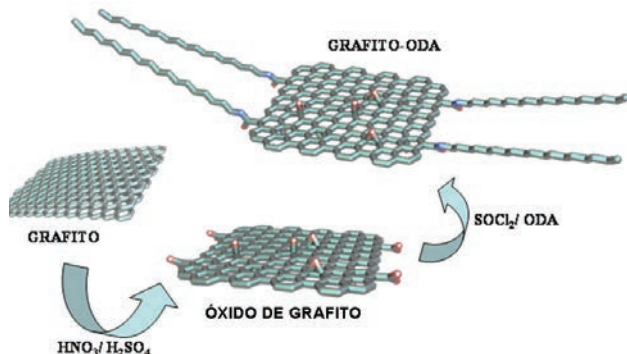


Figura 15. Procedimiento sintético desarrollado por Haddon y colaboradores^[56] para la funcionalización química de grafito.

pos funcionales tales como hidroxilo, epoxi y carboxilo. Los grupos carboxilo son tratados con cloruro de tionilo y, posteriormente, con octadodecilamina para obtener el derivado amídico G-ODA. Esta estrategia permite obtener láminas de grafito solubles en disolventes polares, con lo que se mejora su procesabilidad para el posterior estudio de las aplicaciones excepcionales que estos nuevos sistemas pueden presentar.^[56]

7. Conclusiones

Hace tan sólo unos años,^[16] nada hacía presagiar el vertiginoso progreso que ha experimentado la química de los alótropos de carbono en los últimos años, desde los más conocidos fullerenos endoédricos y nanotubos hasta los menos conocidos y mucho menos abundantes nuevos alótropos recogidos en este artículo. Es evidente que el desarrollo de estos sistemas y su aplicación práctica pasa por mejorar su producción, para acceder a estos compuestos de carbono en cantidades multigramo, tal y como está sucediendo ya con los nanotubos de carbono. Aunque el conocimiento de la química de los fullerenos, especialmente del [60]fullereno, ha permitido establecer cual es la reactividad básica de estos sistemas, pudiendo utilizarse como punto de partida para el estudio de las propiedades químicas de las nuevas nanoestructuras de carbono, es evidente que la singularidad geométrica y electrónica de estos compuestos de carbono conducirá a comportamientos químicos inesperados y sorprendentes, como está sucediendo con los metalofullerenos endoédricos y, por tanto, en sus propiedades y posibles aplicaciones.

El carbono ha sido, y es, el elemento químico más próximo al ser humano, siendo esencial para la aparición de la vida en nuestro planeta y estando presente en una gran cantidad en nuestro cuerpo. No cabe la menor duda de que también estará presente en la próxima revolución social que está viniendo de la mano de las emergentes nanociencia y nanotecnología, donde las nanoestructuras discutidas en este artículo jugarán un papel esencial.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Amit Palkar y Luis Echegoyen las imágenes proporcionadas para la confección de este manuscrito, y al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2005-02609/BTQ, Programa "Ramón y Cajal", Programa "Juan de la Cierva") y la CAM (Proyecto P-PPQ-000225-0505) el apoyo económico recibido.

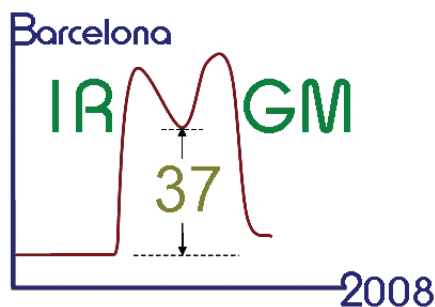
Bibliografía

† A lo largo de todo el manuscrito, se mantienen las siglas inglesas de las técnicas, moléculas o disolvente mencionados para proporcionar una mayor uniformidad con la bibliografía científica y evitar errores de interpretación.

- [1] G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, *Investigación y Ciencia* **2000**, 285, 16–22.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [3] J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 4326–4238.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fortiropoulos, D. H. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–356.

- [5] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [7] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- [8] D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707–709.
- [9] C. J. Humphreys, *Nature* **1999**, *401*, 21–22.
- [10] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, *25*, 854–863.
- [11] Entre los publicados recientemente, véase: (a) D. M. Guldi, N. Martín Eds., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, **2002**. (b) A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, **2005**. (c) F. Langa, J.-F. Nierengarten Eds., *Fullerenes. Principles and Applications*, RSC, Cambridge, Reino Unido, **2007**.
- [12] N. Martín, *Chem. Commun.* **2006**, 2093–2104.
- [13] T. Akasaka, S. Nagase, Eds., *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, **2002**.
- [14] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568.
- [15] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, T. Wakahara, en *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*; K. M. Kadish, R. S. Ruoff, Eds.; John Wiley and Sons: New York, **2000**; pp 395–436.
- [16] N. Martín, *An. Quím.* **1999**, *95(1)*, 14–23.
- [17] (a) S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamps, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdull, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427–428. (b) M. M. Olmstead, T. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 900–903. (c) J. Lu, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, Y. Gao, C. Duan, X. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23637–23640.
- [18] (a) R. D. Bolskar, A. F. Benedetto, L. O. Hudebo, R. E. Price, E. F. Jackson, S. Wallace, L. J. Wilson, J. M. Alford, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5471–5478. (b) É Tóth, R. D. Bolskar, A. Borel, G. González, L. Helm, A. E. Merbach, B. Shitaraman, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 799–805.
- [19] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maltra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [20] R. Taylor, G. A. Burley, en *Fullerenes. Principles and Applications*; F. Langa, J.-F. Nierengarten Eds.; RSC, Cambridge, Reino Unido, **2007**; pp. 1–14.
- [21] M. Krause, L. Dunsch, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1445–1449.
- [22] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230–7233.
- [23] J. M. Campanera, C. Bo, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12356–12364.
- [24] K. Glusch, S. Feil, S. Mattleubner, O. Echt, P. Scheier, T. D. Märk, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6990–6995.
- [25] T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature* **1995**, *374*, 600–601.
- [26] B. Cao, T. Wakahara, Y. Maeda, A. Han, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 716–720.
- [27] Véase: O. Lukoyanova, C. M. Cardona, J. Rivera, L. Z. Lugo-Morales, Ch. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, A. L. Balch, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10423–10430 y referencias allí citadas.
- [28] (a) C. M. Cardona, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6480–6485. (b) T. Cai, C. Slebodnick, L. Xu, K. Harich, T. E. Glass, Ch. Chancellor, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6486–6492.
- [29] X. Wang, T. Zuo, M. M. Olmstead, J. C. Duchamp, T. E. Glass, F. Cromer, A. L. Balch, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8581–8589.
- [30] (a) J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003–7004. (b) J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science*, **1995**, *269*, 1554–1556.
- [31] M. J. Arce, A. L. Viado, Y. Z. An, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3775–3776.
- [32] Y. Rubin, T. Jarrosson, G.-W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R. J. Cross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1543–1546.
- [33] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, *307*, 238–240.
- [34] Véase (a) número especial dedicado a nanotubos de carbono, editor R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 997–1113. (b) N. Martín, *Rev. Esp. Física*, **1999**, *13(1)*, 21–24.
- [35] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853–1859.
- [36] K. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff y M. Korobov, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8911–8915.
- [37] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez Macias, Y. S. Shon, T. Randall, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253–1256.
- [38] (a) A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 193–237. (b) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [39] M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95–98.
- [40] J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. Urbina, J. T. López-Navarrete, J. Casado, F. Langa, *Carbon* **2007**, *45*, 2250–2252.
- [41] M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4478–4482.
- [42] E. M. Pérez, G. Fernández, L. Sánchez, L. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7127–7128.
- [43] D. M. Guldi, E. Menna, M. Maggini, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, S. Campidelli, M. Prato, G. M. A. Rahman, S. Schergna, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3975–3983.
- [44] O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2326–2329.
- [45] R. E. Smalley, Y. Li, V. C. Moore, B. K. Price, R. Colorado, H. K. Schmidt, H. Hauge, A. R. Barron, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15824–15829.
- [46] L. Guan, K. Suenaga, T. Okazaki, Z. Shi, Z. Gu, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8954–8955.
- [47] (a) K. Saito, M. Ohtani, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 25327–25328. (b) K. Saito, M. Ohtani, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2007**, 55–57.
- [48] (a) N. Tagmatarchis, A. Maigné, M. Yudasaka, S. Iijima, *Small* **2006**, *2*, 490–494. (b) C. Ciofi, S. Campidelli, C. Soambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3938–3945.
- [49] J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans y C. Dekker, *Nature* **1997**, *385*, 780–781.
- [50] N. Sano, H. Wang, M. Chlowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *Nature* **2001**, *414*, 506–507.

- [51] (a) A. S. Rettenbacher, B. Elliott, J. S. Hudson, A. Amirkhani, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 376–387. (b) A. S. Rettenbacher, M. W. Perpall, L. Echegoyen, J. Hudson, D. W. Smith, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1411–1417.
- [52] A. Hirata, M. Igarashi, T. Kaito, *Tribol. Int.* **2004**, *37*, 899–905.
- [53] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [54] J. Wu, W. Pisula y K. Mullen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [55] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon y R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7720–7721.
- [56] En el pasado mes de julio de 2007 se describió la preparación de papel con óxido de grafeno: D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Poner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Rufo, *Nature* **2007**, *448*, 457–460.



37th Inorganic Reaction Mechanisms Group Meeting – 37IRMGGM 9–12 January 2008 in the University of Barcelona

The study of the reaction mechanisms in Main Group, Coordination, Supramolecular, Bioinorganic, and Organometallic Chemistry is a firmly established field in Inorganic Chemistry. Recent advances in kinetic instrumentation and experimental procedures for the study of reaction intermediates, as well as the development of powerful computational procedures, facilitate a more comprehensive understanding of the intimate details of the different types of reactions.

Every year the Inorganic Reaction Mechanisms Group of the Royal Society of Chemistry, in cooperation with a European University, organizes a Meeting dedicated to studies on the mechanistic aspects of reactions in Inorganic Chemistry. The 37th IRMGGM will be held in Barcelona from the 9th to the 12th of January 2008 and is presented as a forum for the discussion of recent results in the field. A useful meeting point for people willing to find partners for complementary collaborative work will so be provided, and the currently active subjects in the field will be discussed.

Our Sponsors

Ministerio de educación y ciencia
www.mec.es/ciencia/

Facultat de Química (Barcelona)
www.ub.edu/quimica

Universidad de Cádiz
www.uca.es

Royal society of Chemistry
Inorganic Reaction Mechanism interest group
www.rsc.org

Real Sociedad Española de Química
Grupo Especializado: Química Inorgánica, QIN
www.rseq.org/qin.htm

Afora
www.afora.es

Organizing Committee

RSC Group: Mike George, Chairman
Simon Duckett, Secretary

Chair: Manuel G. Basallote; Universidad de Cádiz
Manuel Martínez; Universitat de Barcelona

Universitat de Barcelona

Gabriel Aullón López
Guillermo Muller Jevenois
Mercè Rocamora Mercé

Universidad de Cádiz

María Jesús Fernández-Trujillo Rey
María Ángeles Mániz Muñoz

Contact:

C-e: irmgm2008@ub.edu

http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/IRMGGM2008/index.htm

SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y qué se debe cambiar?

Giorgio Soave y Baudilio Coto

Resumen: Este trabajo proporciona una descripción de la conocida ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Se muestran algunas limitaciones de su forma original y se proponen algunas modificaciones importantes para mejorarla.

Palabras clave: Termodinámica, modelos termodinámicos, ecuación de estado, propiedades termodinámicas, equilibrio de fases.

Abstract: The paper gives a description of the well known SRK (Soave-Redlich-Kwong) equation of state. Some drawbacks of its original form are evidenced and some important modifications of it are suggested in order to improve it.

Keywords: Thermodynamics, thermodynamic model, equation of state, thermodynamic properties, phase equilibria.

Introducción

Han pasado 35 años desde la publicación de la ecuación de estado SRK (Soave, 1972).^[1]

SRK está basada en una ecuación de estado anterior debida a Redlich-Kwong (RK).^[2] La elección de la ecuación de estado RK se basó en su simplicidad (únicamente 2 parámetros) y en la mejor descripción que proporcionaba para las propiedades de los compuestos ligeros (por comparación con otras ecuaciones de 2 parámetros).

Pese a su simplicidad, permitió realizar cálculos suficientemente precisos del equilibrio líquido-vapor (ELV) y de las propiedades físicas de las fases líquida y gaseosa. Esto permitió, por un lado, la simulación del ELV a altas presiones, donde los métodos basados en el coeficiente de actividad (γ) eran poco precisos. Por otro lado, permitió el cálculo simultáneo de propiedades físicas consistentes (densidad, entalpía, entropía, capacidad calorífica, etc.), que previamente debían ser estimadas por separado y tenían menor precisión.

La ecuación SRK era lo bastante sencilla para que fuese posible su aplicación en los ordenadores de 1972 (mucho menos potentes y rápidos que los actuales), y fue el primer método de cálculo basado en la utilización de ordenadores que encontró amplia aplicación en el diseño de procesos.

Su campo de aplicación, originalmente restringido a compuestos ligeros no polares, se extendió a sustancias pesadas (incluyendo polímeros) y a compuestos muy polares. Para permitir la ampliación a dichos sistemas, han tenido que ser añadidas muchas modificaciones y mejoras, lo cual en algunos casos ha reducido la simplicidad del método original. En este trabajo se pretenden mostrar, brevemente, algunas modificaciones esenciales que pueden ser introducidas sin recargar excesivamente el método, así como algunas aplicaciones muy específicas del mismo.



G. Soave¹

B. Coto²

¹ I-20097 San Donato Milanese, Italia
C-e: giorgio_soave@virgilio.it

² Dpto. Tecnología Química y Ambiental. ESCET
Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles. Madrid.
C-e: baudilio.coto@urjc.es

Recibido: 04/10/2006. Aceptado: 03/07/2007.

Dependencia con la temperatura de los parámetros de la ecuación de estado

Para el covolumen, b , normalmente se asume un valor constante que se obtiene imponiendo las condiciones del punto crítico. Se ha demostrado que se requiere un covolumen constante para mantener la estabilidad térmica a alta presión.

Sin embargo, el parámetro atractivo, a , debe ser dependiente de la temperatura para poder ajustar las presiones de vapor de los compuestos puros. Esta dependencia se introduce en términos de la temperatura reducida, T_r , a través de α , $a(T) = a(T_c) \cdot \alpha$.

No existe una relación universal α - T_r válida para todos los compuestos. Inicialmente, la ecuación SRK propuso la linealidad de $\sqrt{\alpha}$ con $\sqrt{T_r}$ (válida para compuestos no polares), tal como se muestra en la Figura 1.

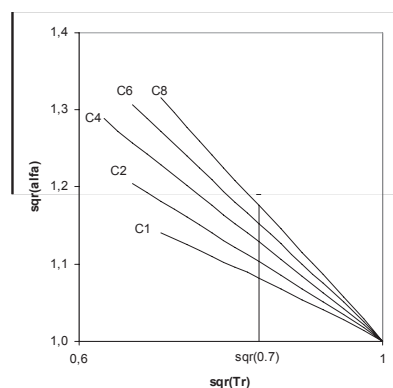


Figura 1. Dependencia de α con la temperatura reducida

La expresión propuesta para α es:

$$\alpha_i = a_i(T) / a_i(T_{ci}) = \left[+ m(\omega_i)(1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

Dichas expresiones son muy simples (solo se utiliza ω para definir cada componente) pero resultan poco precisas para compuestos no polares por debajo de sus temperaturas de ebullición normales y muy imprecisas para compuestos polares en todo el rango de temperaturas (ver Figuras 2 y 3).

La expresión propuesta para α en la ecuación SRK debe ser utilizada solo para compuestos no polares para los que se conoce la temperatura de ebullición pero no se dispone de presiones de vapor experimentales (por ejemplo hidrocar-

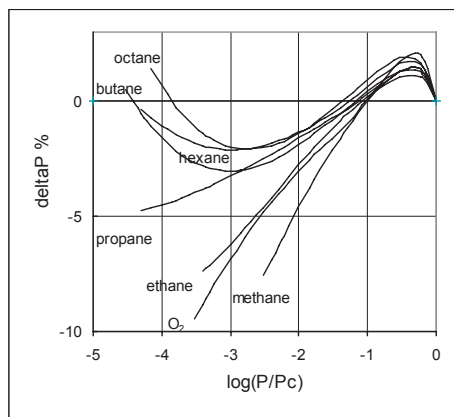


Figura 2. Desviaciones en la presión de vapor para compuestos no polares

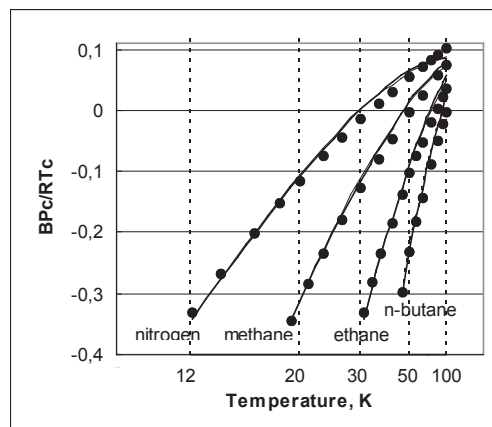


Figura 4. Segundo coeficiente de Virial (línea continua: MC, línea discontinua: ecuación modificada)

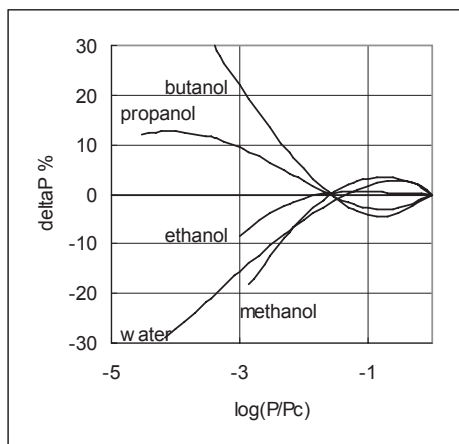


Figura 3. Desviaciones en la presión de vapor para compuestos polares

Mejora de la descripción de las propiedades volumétricas

Las ecuaciones de estado cúbicas, en general, no son precisas para determinar densidades, especialmente para líquidos y/o cerca del punto crítico. Puede ser verificado matemáticamente que dichas ecuaciones no pueden ser precisas cerca del punto crítico.

Sin embargo, la ecuación RK es la que da mejores resultados, en promedio, para sustancias ligeras, tanto a lo largo de la isoterma crítica (en las Figuras 5 y 6 se comparan resultados obtenidos mediante las ecuaciones SRK y Peng-Robinson, PR) como para densidades de líquidos saturados (Figura 7).

Los resultados obtenidos para compuestos ligeros mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson son peores que me-

buos pesados). Cuando dichas presiones de vapor están disponibles, es preferible utilizar ecuaciones más precisas, por ejemplo la debida a Mathias y Copeman (MC):^[3]

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + m_3(1 - \sqrt{T_r})^3$$

Los coeficientes m_i se obtienen del ajuste de presiones de vapor de compuestos puros.

Para temperaturas supercríticas, $T > T_c$, dada la no disponibilidad de datos de presión de vapor, α debe ser estimado. Es bastante común extrapolar por encima de la temperatura crítica la ecuación obtenida para $\alpha(T_r)$. Desafortunadamente la ecuación MC diverge cuando $T > T_c$ (debido a los términos potenciales en T_r), y lo usual es truncarla imponiendo $m_2 = m_3 = 0$, aunque esto introduce una discontinuidad de las derivadas de α (i.e. h , S , C_p) en la temperatura crítica.

Un procedimiento más riguroso consiste en sustituir la expresión MC cuando $T_r > 1$ por otra ecuación manteniendo la primera y segunda derivadas de α :

$$\alpha = 1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + (m_2 / 4)(1 - 1/T_r)^2$$

Ambas ecuaciones (MC truncada y la nueva) reproducen con suficiente precisión los segundos coeficientes de Virial, i.e. las propiedades de los gases, a altas temperaturas como se puede ver en la Figura 4.

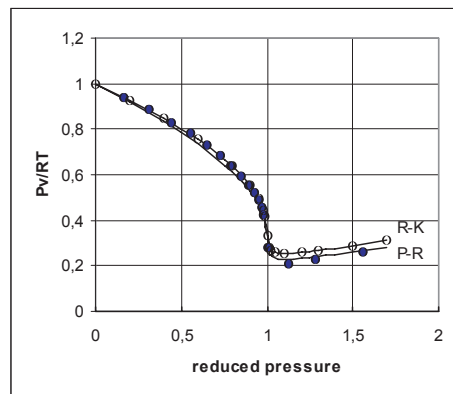


Figura 5. Isotherma crítica del etano puro: rango de presiones bajas

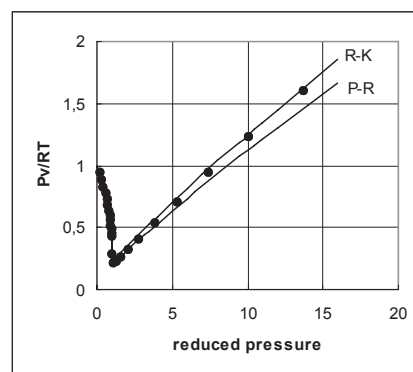


Figura 6. Isotherma crítica del etano puro: rango de presiones altas.

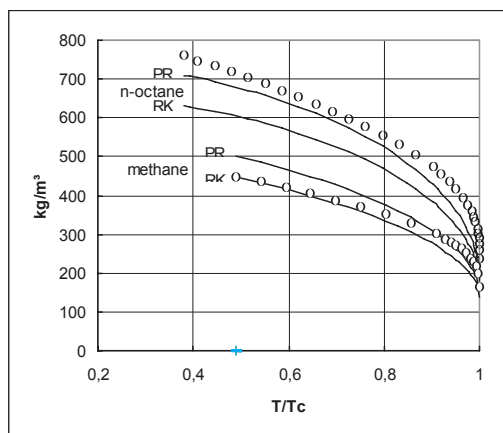


Figura 7. Densidades de la fase líquida para metano y n-octano: valores experimentales (círculos) y calculados (líneas).

dante la SRK, pero ocurre lo contrario para los pesados. Se puede concluir por tanto que no existe una ecuación de estado de 2 parámetros óptima para todos los compuestos.

Una buena mejora (propuesta para SRK pero que podría ser aplicable con éxito a cualquier ecuación de estado) se consigue utilizando un desplazamiento volumétrico (Peneloux, 1972),^[4] es decir, reemplazando el volumen (v) en la ecuación por ($v+d$):

$$P = \frac{RT}{v+d-b} - \frac{a(T)}{(v+d)(v+d+b)}$$

$$d = \sum_i x_i d_i = \sum_i x_i \delta_i RT_{ci} / P_{ci}$$

donde la magnitud adimensional i es una constante específica para cada componente, que se determina a partir de un valor de densidad del líquido (frecuentemente a la temperatura de ebullición o a 20°C). En la ecuación SRK se fija $\delta_i=0$ para compuestos ligeros, ya que la ecuación original SRK suministra valores de densidad correctos para el metano líquido. Por resolución de la ecuación cúbica se obtiene ($v+d$) y basta restar el parámetro d para obtener el volumen molar.

La introducción del desplazamiento del volumen multiplica por el mismo factor los coeficientes de fugacidad en ambas fases. De este modo la descripción del equilibrio de fases no

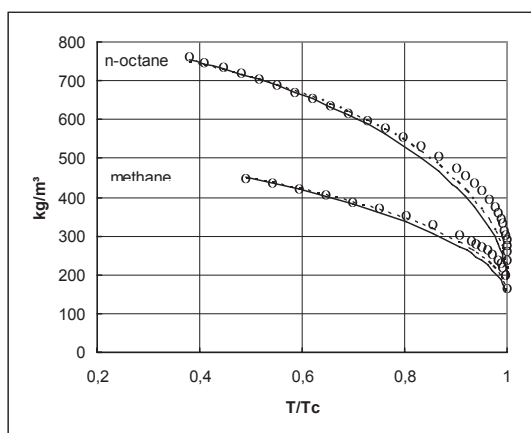


Figura 8. Densidades del líquido saturado para metano y n-octano: valores experimentales (círculos) y calculados con desplazamiento volumétrico mediante la ecuación SRK (línea continua) y PR (línea discontinua).

se ve afectada y cualquier $\alpha(T_r)$ determinado para la ecuación SRK original sigue siendo válida.

La introducción del desplazamiento del volumen mejora mucho los valores de densidad calculados para todos los compuestos y mezclas en condiciones alejadas del punto crítico (donde todas las ecuaciones cúbicas fallan), tal y como se muestra en la Figura 8 para los mismos compuestos de la Figura 7.

Reglas de mezcla

• Reglas de mezcla clásicas (SRK original)

Las reglas de mezcla clásicas se pueden formular mediante las siguientes expresiones:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Un hecho interesante, que contrasta con mucho de lo dicho en la bibliografía, es que dichas reglas de mezcla cuadráticas clásicas son muy adecuadas para reproducir el equilibrio de fases de la mayoría de los sistemas con compuestos polares y no polares (sin asociación). Para ello es necesario que las presiones de vapor de los compuestos puros se reproduzcan de forma precisa (usando expresiones multiparamétricas para α) y se utilicen valores adecuados para k_{ij} (es una suposición muy común para hidrocarburos tomar $k_{ij}=0$, pero es una aproximación solo válida para pares alcano-alcano). Las figuras 9 a 12 muestran los resultados para la correlación de datos experimentales de ELV utilizando las reglas de mezcla cuadráticas clásicas con solo un parámetro.

Sin embargo, las reglas de mezcla clásicas no funcionan bien para sistemas con compuestos asociados (agua, alcoholes) tal como puede verse en las Figuras 13 y 14.

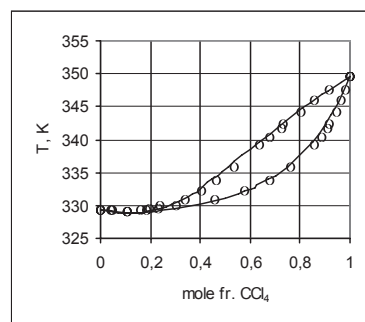


Figura 9. Sistema cloroformo-acetona a 1 atm ($k_{12}=-0,0578$).

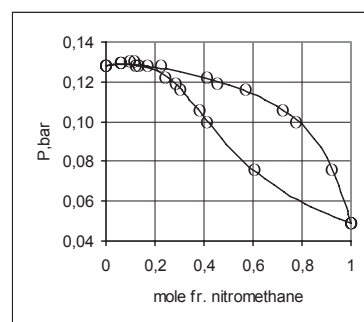


Figura 10. Sistema nitrometano-benceno a 25°C ($k_{12}=0,0542$).

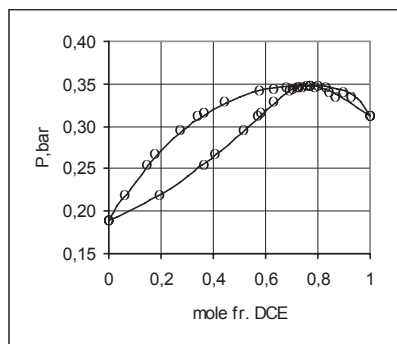


Figura 11. Sistema 1,2-dicloroetano-heptano a 50°C ($k_{12}=0,035$).

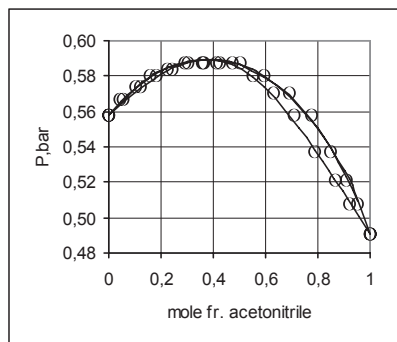


Figura 12. Sistema acetonitrilo-acetato de etilo a 60°C ($k_{12}=0,027$).

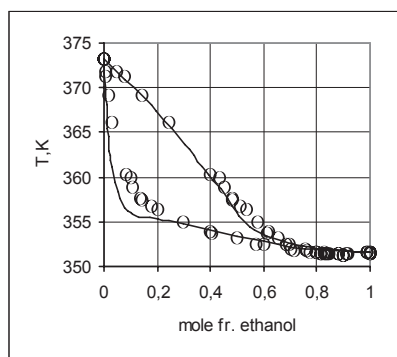


Figura 13. Sistema etanol-agua a 1 atm ($k_{12}= 0,0855$).

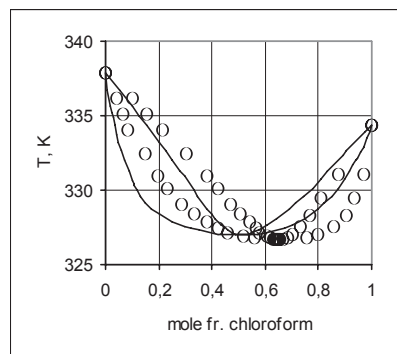


Figura 14. Sistema cloroformo-metanol a 1atm ($k_{12}=0,070$).

En dichos sistemas se requiere una mayor flexibilidad que puede ser introducida en el modelo de varias formas. Las más utilizadas se presentan a continuación.

1. Regla de mezcla también cuadrática para el covolumen:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - d_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2}$$

Es una modificación efectiva ya que asegura una regla de mezcla cuadrática para el 2º coeficiente de virial: $B = b a/RT$. Sin embargo, la correlación cruzada de k_{12} y d_{12} puede dar lugar a valores anómalos para sistemas no ideales. Por otra parte, se pueden obtener densidades y propiedades de las mezclas líquidas anómalas como consecuencia de la proximidad de v y b y la no linealidad de b .

2. k_{12} dependiente de la composición de:

$$k_{12} = k'_{12} + \frac{x_1}{x_1 + x_2} k''_{12}$$

Tiene la limitación de ser solo válido para sistemas binarios. Además puede dar lugar al denominado síndrome Michelsen-Kistenmacher (suministra resultados diferentes si un componente se divide en dos idénticos).

3. Ecuaciones no publicadas:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c)}$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - d_{ij}) (b_i + b_j) / 2$$

Suministra densidades líquidas regulares. Al incluir dos parámetros binarios ajustables permite un ajuste de ELV excelente.

4. Reglas de mezcla de Huron-Vidal (HV) (Huron-Vidal, 1976),^[5] con referencia a presión infinita. Se aplicó en primer lugar a SRK pero es aplicable a cualquier ecuación de estado de 2 parámetros, incluso con desplazamiento volumétrico:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \Lambda g^{E\infty} = \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} - RT \Lambda \ln \gamma_i^\infty \right)$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Donde Λ es una constante que depende de la ecuación de estado (VdW: $\Lambda = 1$, SRK: $\Lambda = 1/\ln 2$), γ_i^∞ son los coeficientes de actividad de cada componente a presión infinita. Dichos coeficientes NO son los coeficientes de actividad usuales a bajas presiones, pero tienen la misma dependencia con T y x y pueden ser expresados mediante ecuaciones similares. A modo de ejemplo, cuando se utiliza NRTL se obtiene:

$$\frac{\Lambda g^{E\infty}}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}}$$

$$G_{ij} = \frac{b_i}{b_j} \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

Donde se ha añadido b_i/b_j a la ecuación original NRTL para tener $\ln \gamma_{1(2)}^\infty / \ln \gamma_{2(1)}^\infty = b_1 / b_2$ cuando los parámetros τ tienen

den a cero (disoluciones regulares).

En el caso particular de aleatoriedad completa, $\alpha_{ij}=0$:

$$\frac{\Delta g^{E\infty}}{RT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b_j \tau_{ji} + b_i \tau_{ij})}{\sum_i x_i b_i}$$

Que resulta idéntica a la ecuación de Hildebrandt para disoluciones regulares y a la ecuación obtenida a partir de las reglas de mezcla clásicas:

$$\Delta g^{E\infty} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}}{\sum_i x_i b_i} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{a_i}{b_i} b_j + \frac{a_j}{b_j} b_i - 2a_{ij} \right)}{\sum_i x_i b_i}$$

De modo que se puede extraer la conclusión de que ¡Las reglas de mezcla clásicas corresponden a una disolución regular a presión infinita!

Desde el punto de vista de la aplicación todos los sistemas se pueden englobar en dos tipos:

A: Disoluciones regulares (por ejemplo: mezclas de hidrocarburos) y todos los sistemas tratables con reglas de mezcla cuadráticas clásicas: reglas de mezcla HV con $\tau_{ij}=\tau_{ji}$ y $\alpha_{ij}=0$ (es decir, con un parámetro ajustable). Esta simplificación puede ser útil cuando se dispone de pocos datos de ELV.

B: Resto de sistemas (altamente no ideales, sistemas asociados): se han de utilizar las reglas de mezcla HV con 2 parámetros independientes τ_{ij} , τ_{ji} y $\alpha_{ij}=0.3$. En algunos casos puede ser necesario utilizar 3 parámetros τ_{ij} , τ_{ji} y α_{ij} . Las Figuras 15 a 18 muestran algunos ejemplos de correlación con las reglas de mezcla de HV para sistemas asociados que no pueden ser tratados mediante las reglas de mezcla cuadráticas o mediante las reglas de HV con un parámetro binario ajustable.

• Reglas de mezcla basadas en el UNIFAC

El principal inconveniente de las reglas de mezcla HV es la necesidad de determinar los parámetros binarios mediante correlación de datos de ELV experimentales. Como alternativa, muchos autores han tratado de usar valores de coeficientes de actividad obtenidos mediante el método UNIFAC para determinar los parámetros de las reglas de mezcla de la ecuación de estado cúbica.

1. El primer procedimiento, que puede ser considerado trivial, consiste en generar datos TPxy "sintéticos" mediante UNIFAC para cada pareja de componentes y correlacionar dichos datos mediante SRK+HV para determinar parámetros NRTL a presión infinita.

Este procedimiento tiene la ventaja de que la contribución de grupos interviene solo inicialmente.

2. También es posible generar datos de coeficientes de actividad a dilución infinita mediante UNIFAC para cada pareja de componentes y a partir de ahí determinar sus coeficientes de actividad a presión infinita:

$$\ln \phi_{1(2)}^0 = \ln \phi_{1(SRK)}^0 + \ln \gamma_{1(2)}^0(\text{UNIFAC})$$

$$\ln \phi_{1(2)} = \frac{b_1}{b_2} \left(\frac{Pv_2}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(v_2 - b_2)}{RT} - \left(\frac{a_1}{RTb_1} - \Lambda \ln \gamma_{1(2)}^0 \right) \ln \left(1 + \frac{b_2}{v_2} \right)$$

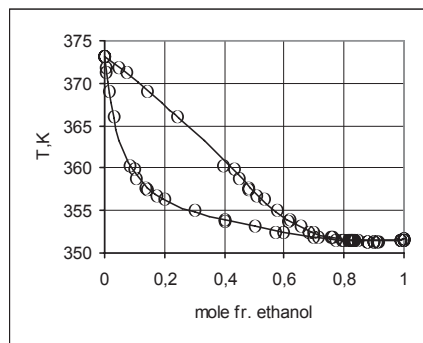


Figura 15. Sistema etanol-agua a 1 atm (Regla HV, 3 param.).

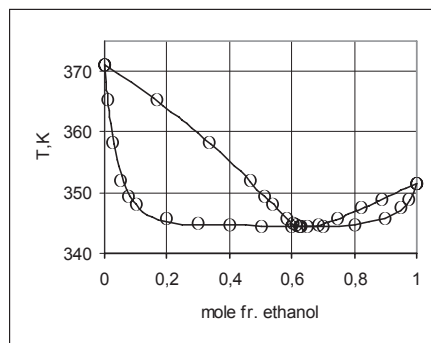


Figura 16. Sistema etanol-n-heptano a 1 atm (Regla HV, 3 param.).

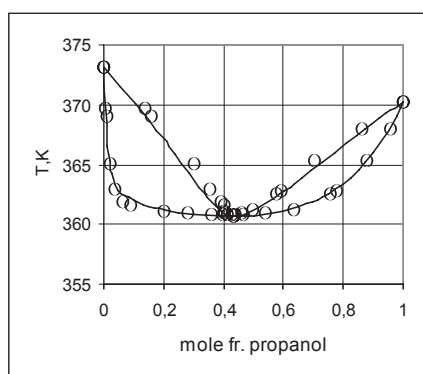


Figura 17. Sistema propanol-agua a 1 atm (Regla HV, 2 param., $\alpha_{12}=0,3$).

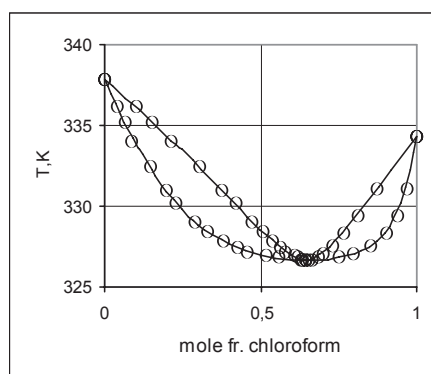


Figura 18. Sistema cloroformo-metanol a 1 atm (Regla HV, 2 param., $\alpha_{12}=0,3$).

donde v_2 se obtiene de la resolución de la ecuación de estado para el componente 2. De ahí se obtiene $\gamma_{1(2)}^0$ y el mismo procedimiento se utiliza para $\gamma_{2(1)}^0$. A partir de $\gamma_{1(2)}^0$ y $\gamma_{2(1)}^0$ se determinan los parámetros NRTL a presión infinita.

Se tiene la ventaja de utilizar la contribución de grupos solo inicialmente.

3. Otros métodos propuestos aplican UNIFAC en el cálculo de cada valor de K , lo cual requiere tiempos de cálculo mayores, ya que, dada la conocida expresión del modelo UNIFAC,

$$\ln \gamma_i = \sum_k^{ngr} v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}) \quad \text{UNIFAC}$$

se requieren $n_{groups} + n_{comp}$ cálculos de Γ para cada punto en ambas fases.

4. Un método muy utilizado es el de Huron-Vidal modificado (Michelsen, 1990),^[6] con referencia a presión nula:

a) Huron-Vidal modificado de primer orden, MHV1:

$$\frac{a}{RTb} = \sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} + \frac{1}{q_1} \left(\frac{g^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} \right)$$

donde $q_1 = -0.593$, y (g^E/RT) se determina mediante UNIFAC. Es un procedimiento simple, pero no demasiado preciso.

b) Huron-Vidal modificado de segundo orden MHV2:^[7] donde $q(a/RTb)$ es una función cuadrática de (a/RTb) . Es un procedimiento complejo, pero más preciso.

$$q\left(\frac{a_m}{RTb_m}\right) = \sum_i x_i q\left(\frac{a_i}{RTb_i}\right) + \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} + \frac{g^E}{RT}$$

5. Método PSRK (Holderbaum y Gmehling, 1991):^[8] se utiliza la misma ecuación que en MHV1 (siguiendo una aproximación diferente), con $q_1 = -0.64663$.

Basándose en dicho procedimiento se ha ampliado la tabla de aplicación del modelo UNIFAC a gases ligeros.

6. Reglas de mezcla de Wong y Sandler, WS, (1992).^[9] Se utilizan las reglas de mezcla de HV para (a/RTb) identificando con los valores determinados mediante UNIFAC y una regla cuadrática para el segundo coeficiente de virial, $B = b - a/RT = b(1 - a/RTb)$, donde:

$$b = \frac{B}{1 - a/RTb} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij})(B_i + B_j)/2}{1 - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{RTb_i} - \Lambda \ln \gamma_i \right)}$$

El parámetro adicional k_{ij} se define como aquel que suministra el mismo valor de g^E que el modelo de coeficiente de actividad en el punto $x_1 = x_2 = 0.5$.

Este procedimiento no está libre de inconvenientes. Por un lado, supone un procedimiento de cálculo complicado. Se obtiene un parámetro b que depende de la temperatura, lo cual conduce incluso a valores negativos de C_v a altas temperaturas. Michelsen y Heideman (1996)^[10] han mostrado otras inconsistencias.

Aplicaciones específicas

• Sistemas agua-hidrocarburo

Las interacciones existentes en los sistemas agua-hidrocarburo son tan intensas que la fase líquida se divide en una fase orgánica con trazas de agua y una fase acuosa con trazas de hidrocarburos.

La solubilidad mutua aumenta con la temperatura hasta llegar a una temperatura crítica superior (UCST) en la que las dos fases líquidas son indistinguibles. Esta gran dependencia con la temperatura de la solubilidad del agua en hidrocarburos es la base de un proceso de desalación del agua de mar.

El equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) que se establece en los sistemas agua-hidrocarburo puede ser simulado mediante la ecuación de estado SRK. Las reglas de mezcla clásicas son adecuadas para la fase de vapor y para la fase orgánica utilizando $k_{hc-w} \approx 0.5$ (alcanos), o $k_{hc-w} \approx 0.4$ (aromáticos), ya que la cantidad de agua en la fase orgánica es muy baja y se puede despreciar la asociación. Sin embargo, en la fase acuosa las concentraciones de hidrocarburos son muy bajas y dado que el agua es un componente que se encuentra altamente asociado, son necesarias unas reglas de mezcla más flexibles.

Algunos programas que utilizan reglas de mezcla clásicas simplifican los cálculos de "flash" de 3 fases suponiendo una separación completa del agua y los hidrocarburos. Dicha suposición suele conducir a resultados aceptables de ELLV.

• Hidratos gaseosos

La ecuación de estado SRK se ha utilizado para el cálculo de la formación de hidratos de gas,^[11] incluso en presencia de inhibidores (normalmente metanol).

• Equilibrio químico

En los cálculos de equilibrio químico en fase líquida o en fase gaseosa a alta presión se deben tener en cuenta las desviaciones de la idealidad:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} = \prod_i (x_i^{v_i} \phi_i^{v_i}) P^{\sum v_i}$$

Dónde v_i son los coeficientes estequiométricos y ϕ_i los coeficientes de fugacidad.

Los coeficientes de fugacidad en fase gaseosa en condiciones lejanas del punto crítico de cada componente se ven poco afectados por la regla de mezcla utilizada para el parámetro atractivo. De este modo se puede hacer una predicción precisa para la composición en el equilibrio incluso suponiendo $k_{ij} = 0$ (a modo de ejemplo, ver la aplicación para la síntesis de amoniaco a varios miles de bares, Soave et al., 1995).^[12]

Sin embargo, en la zona crítica los coeficientes de fugacidad se encuentran muy alejados de la unidad y son muy sensibles a la temperatura, la presión y la composición. Bertucco et al. (1995)^[12] encontró resultados interesantes para la síntesis de metanol en condiciones cercanas a su punto crítico, al aumentar la conversión y la concentración de metanol, su coeficiente de fugacidad disminuye y eso fuerza una mayor conversión.

• Extracción supercrítica

La extracción supercrítica es un proceso de extracción muy conveniente para sustancias térmicamente inestables. Se realiza mediante un disolvente (normalmente CO_2) en condiciones de fluido supercrítico, a temperatura por encima de su temperatura crítica (en torno a $50^\circ C$ para el CO_2) y a alta presión. En dichas condiciones la densidad y el poder disolvente del fluido son solo ligeramente inferiores los correspondientes para la fase líquida.

Los procesos de extracción con disolventes líquidos convencionales requieren la separación posterior del soluto a temperaturas que pueden dañarlo. Esta etapa en el proceso de extracción supercrítica es mucho más simple, ya que basta un descenso de la presión para reducir drásticamente la densidad del fluido y su capacidad como disolvente, con ello el extracto se separa de la disolución en una sola etapa a baja temperatura.

La densidad y la capacidad como disolvente para un fluido cerca de su punto crítico es muy sensible a la temperatura y la presión, pero incluso una ecuación de estado cúbica tan simple como la SRK puede ser usada para correlacionar datos experimentales de solubilidad y para predecir dicha solubilidad en otras condiciones.

Para llevar a cabo cálculos de la extracción de un compuesto líquido mediante un fluido supercrítico se han de tener en cuenta los siguientes puntos:

- Ambas fases son mezclas fluidas que han de ser tratadas de la misma forma.
- Las composiciones se pueden calcular mediante los algoritmos usuales de "flash" para líquido-vapor.
- Los parámetros de cada componente (propiedades críticas, presión de vapor) son conocidos.
- Es recomendable utilizar 2 parámetros ajustables: τ_{12} y τ_{21} para γ^∞ (reglas de mezcla HV).
- También se puede utilizar la versión simplificada, $\tau_{12}=\tau_{21}$ y $\alpha_{12}=0$ con valores de τ_{12} determinados a partir de datos de solubilidad.

En cambio, en la extracción de un compuesto sólido mediante un fluido supercrítico^[13] hay algunas consideraciones diferentes:

- Las propiedades críticas del soluto sólido normalmente son desconocidas. Las únicas propiedades disponibles suelen ser la densidad y la presión de vapor.
- La ecuación de estado se aplica únicamente a la fase gaseosa (tratamiento asimétrico) y las ecuaciones resultantes son más simples:

$$f_2^S = f_2^{sat} \exp\left(\frac{v_2(P - P_2^{sat})}{RT}\right) \approx P_2^{sat} \exp\left(\frac{v_2 P}{RT}\right)$$

$$f_2^V = \phi_2^V P y_2$$

De donde se obtiene

$$y_2 = (P_2^{sat} / P) \exp(v_2 P / RT) \phi_2^V$$

- Utilización de la ecuación SRK con reglas de mezcla HV. Se puede suponer una fase gaseosa formada por el disolvente puro, $b_v=b_1$, $v_v=v_1$, sabiendo:

$$\ln \phi_2^V = \frac{b_2}{b_1} \left(\frac{P v_1}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(v-b_1)}{RT} \right) - \left(\frac{A_2}{B_2} - \Lambda \ln \gamma_2^\infty \right) \ln \left(1 + \frac{b_1}{v} \right)$$

- Asumiendo $b_2 \approx v_2$, los únicos parámetros ajustables son P_2^{sat} y $(A_2/B_2 - \Lambda \ln \gamma_2^\infty)$, que pueden ser ajustados a partir de datos experimentales de solubilidad. Si se dispone de datos a varias temperaturas, ambos pueden suponerse inversamente proporcionales a T.

Conclusiones

La ecuación SRK es aún una herramienta útil para el cálculo de ELV y otras propiedades. Ha encontrado aplicación en gran variedad de sistemas y condiciones, pero son necesarias algunas mejoras para obtener mejores resultados.

La utilización de la ecuación original para α (parámetro atractivo) limita la precisión de muchos resultados. En el caso de que se disponga de datos de presión de vapor, resulta mucho más conveniente la utilización de una ecuación multiparamétrica para α (por ejemplo la propuesta por Mathias-Copeman).

Se mejora la descripción de densidades y entalpías (entropías y capacidades caloríficas no se ven afectadas) utilizando un desplazamiento de volumen (Peneloux). Los datos de equilibrio de fases tampoco son afectados y por ello las ecuaciones para α determinadas mediante la ecuación de estado "sin desplazamiento" se pueden mantener.

En el caso de componentes asociados (agua, alcoholes) o con interacciones moleculares muy intentas no resulta adecuada la utilización de reglas de mezcla clásicas. Para estos casos se recomiendan las reglas de mezcla de Huron-Vidal, combinados con una versión modificada del NRTL para la determinación de propiedades de exceso a presión infinita.

Las reglas de mezcla HV se reducen a las clásicas como un caso particular ($\alpha_{ij}=0$, $\tau_{ij}=\tau_{ji}$). Cuando se permite $\alpha_{ij}>0$, el número de parámetros ajustables se eleva de 1 a 2 (o 4 si se supone una dependencia con la temperatura). De esto modo se asegura una mayor flexibilidad para el modelo (que puede ser aún mayor si se ajusta el parámetro α_{ij}).

Cuando no se dispone de datos experimentales de ELV para la obtención de los parámetros de interacción binaria, se puede utilizar el modelo UNIFAC o cualquier modelo de coeficientes de actividad cuyos parámetros sean conocidos.

La ecuación SRK permite el cálculo no solo de equilibrio de fases sino de todas las propiedades (ρ , h , S , C_p , etc.) de un sistema, lo cual resulta conveniente ya que llevar a cabo dicho cálculo mediante el mismo modelo proporciona conjuntos de propiedades consistentes.

Bibliografía

- [1] G. Soave. "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State". *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1197-1203.
- [2] O. Redlich, J. N. S. Kwong. "On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions". *Chemical Reviews* **1949**, *44*, 233-244.
- [3] P. M. Mathias, T. W. Copeman. "Extension of the Peng-Robinson equation of state". *Fluid Phase Equil.* **1983**, *13*, 91-108
- [4] A. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze. "A consistent correction for the Redlich-Kwong-Soave volumes". *Fluid phase equil.* **1982**, *8*, 7-23.
- [5] M. J. Huron, J. Vidal. "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures". *Fluid Phase Equil.* **1979**, *3*, 255-271.
- [6] M. L. Michelsen. "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state". *Fluid Phase Equil.* **1990**, *60*, 213-219.
- [7] S. Dahl, A. Fredenslund, P. Rasmussen. "The MHV2 model: A UNIFAC-based equation of state model for prediction of gas solubility and vapour-liquid equilibria at low and high pressures". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1936-1945.
- [8] T. Holderbaum, J. Gmehling. "PSRK. A group contribution equation of state based on UNIFAC". *Fluid Phase Equil.* **1991**, *70*, 251-265.

- [9] D. S. H. Wong, S. I. A. Sandler. "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state". *AIChE J.* **1992**, *38*, 671–680.
- [10] M. L. Michelsen, R. A. Heidemann. "Some properties of equation of state mixing rules derived from excess Gibbs energy expressions". *I&EC Research* **1996**, *35*, 278–287.
- [11] S. Skjold-Jørgensen, J. Munck, P. Rasmussen. "Computations of the formation of gas hydrates". *DTU*, SEP 8620.
- [12] A. Bertucco, M. Barolo, G. Soave. "Estimation of chemical equilibria in high-pressure gaseous systems by a modified Redlich-Kwong-Soave equation of state". *I&EC Res.* **1995**, *34*, 3159–3165.
- [13] G. Soave. "A simple model for the supercritical extraction of solids". *J. Supercr. fluids* **2000**, *19*, 19–24.





espectrómetro

USB portátil

Aplicaciones potente
preciso

- Medida de espectro de absorción de medios acuosos
- Estudio de la Ley de Beer en una o mas longitudes de onda simultaneamente
- Estudios de cinetica de absorción en una o mas longitudes de onda simultaneamente frente al tiempo
- Estudios de equilibrio de concentraciones frente al tiempo y/o absorbancia frente a concentración
- Estudios de espectro de emisión con el acoplamiento de fibra óptica



Características Técnicas

Physical Dimensions (mm) 89.1 × 63.3 × 34.4
Weight (g) 190
Detector
Type Linear Silicon CCD Array
Pixels 325 enabled pixels 650 enabled pixels
Pixel Size (µm) 14 × 200
Pixel Well Depth –62,500
Sensitivity (photons/count @ 400 nm) 75
Optical Bench
Design f/4, asymmetrical crossed Czerny-Turner
Focal Length (mm) 42 (input); 68 (output)
Entrance Aperture 25 µm wide slit
Fiber Optic Connector SMA 905
Spectroscopic
Wavelength Range (nm) 350-1000
Signal-to-Noise Ratio 250:1 (at full signal)
A/D Resolution (bit) 12
Dark Noise 3.2 RMS counts
Dynamic Range 2 × 10⁸; 1300:1 for a single acquisition
Integration Time 3 ms to 65 s (15 s typical maximum)
Stray Light <0.05% @ 600 nm; <0.10% @ 435 nm
Corrected Linearity >99.8%




Otros desarrollos experimentales



Teoría cinética
Termodinámica/Calorimetría
Equilibrio Químico
Química Interfacial
Cinética Química
Electroquímica
Fotometría y Fotoquímica

www.sidilab.com
sidilab@sidilab.com
902103425 - 916659203

Materiales híbridos en química analítica

Ramón Martínez,* Félix Sancenón, Katrin Hoffman, Knut Rurack y Ana Belen Descalzo

Resumen: El desarrollo de receptores sintéticos complejos basados en conceptos de la química supramolecular no garantiza en ocasiones un reconocimiento molecular selectivo. Una alternativa en ciertos aspectos más simple y prometedora es el empleo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos preparados mediante la funcionalización de sólidos inorgánicos porosos con receptores sintéticos adecuados. El anclaje de estos sistemas coordinantes a un soporte sólido da lugar a ciertos efectos sinérgicos que no están presentes ni en el material inicial ni en el receptor por separado y que sugieren que estos nuevos materiales híbridos pueden ser empleados en el desarrollo de nuevos sensores y nuevos protocolos de reconocimiento molecular y/o iónico.

Palabras clave: Soportes inorgánicos, receptores sintéticos, materiales híbridos, efectos sinérgicos, química analítica.

Abstract: The development of synthetic receptors based in supramolecular chemistry concepts will no allow a selective molecular recognition. A more simple, convenient and innovative approach relies on the use of organic-inorganic hybrid materials. These hybrid materials will be prepared by the grafting of certain synthetic receptors onto porous inorganic solids. The grafting of these coordinating systems onto a solid support leads to synergic effects that are hardly achievable with only the synthetic receptors or the solids alone. The presence of these synergic effects suggests that these organic-inorganic hybrid materials will be used for the development of novel sensory systems and novel molecular and/or ionic recognition protocols.

Keywords: Inorganic supports, synthetic receptors, hybrid materials, synergic effects, analytical chemistry.

Introducción

El campo de la química supramolecular ha tenido un gran auge en los últimos 20 años siendo la preparación de receptores sintéticos para el reconocimiento molecular una de las líneas de investigación que más interés ha despertado.^[1] Estos receptores sintéticos han evolucionado desde estructuras muy simples (generalmente con una sola unidad coordinante) hasta moléculas muy complejas (con varias unidades coordinantes de distinta naturaleza preorganizadas espacialmente) con el objeto de aumentar la selectividad hacia ciertas especies.^[2-5] Sin embargo, en muchas ocasiones el esfuerzo sintético en la preparación de receptores no se ve recompensado con un reconocimiento molecular selectivo. Además, la mayoría de los receptores preparados funcionan mucho peor en condiciones analíticas reales que en las condiciones en las que se realizan los estudios de coordinación. Como muestran ciertos trabajos publicados recientemente, una alternativa a estas aproximaciones clásicas es la posible utilización de materiales híbridos preparados por simple funcionalización de sólidos nanoscópicos inorgánicos, como los empleados en nanotecnología y en catálisis, combinados con conceptos de química supramolecular.^[6-11] Algunos de estos sistemas muestran de manera interesante que el anclaje de los receptores en determinados soportes nanométricos puede originar ciertos efectos sinérgicos que no están presentes ni en el material inicial ni en el receptor por separado y que apuntan hacia

que algunos de estos materiales híbridos puedan ser empleados en el desarrollo de nuevos sensores y nuevos protocolos de reconocimiento molecular y/o iónico. Estos sistemas están basados en la interconexión de soportes inorgánicos con biomoléculas,^[12] con grupos funcionales orgánicos, con colorantes o con receptores moleculares simples.^[13] En los ejemplos que siguen se intenta mostrar como la química analítica puede beneficiarse de efectos cooperativos generados por la combinación de conceptos supramoleculares con ciertos andamios nanométricos.

Concentración efectiva y aumento de la señal

Las sondas moleculares o sensores químicos son moléculas con capacidad de indicar la coordinación con un analito determinado a través del cambio de una propiedad física. Son especialmente útiles aquellos sensores químicos en los que la coordinación con el analito es capaz de inducir cambios de color o de fluorescencia. Generalmente la generación de señal es un proceso en dos pasos: en primer lugar la coordinación selectiva del analito de interés y en segundo lugar la transducción del proceso microscópico de la coordinación en una respuesta espectroscópica (o en ocasiones electroquímica). En este apartado presentaremos varios ejemplos de cómo, mediante el empleo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, se puede obtener una amplificación tanto del evento microscópico de la coordinación como de la señal macroscópica que se genera.

Se ha descrito que la funcionalización de materiales sólidos con moléculas receptoras simples de manera que las unidades coordinantes se ordenen formando una monocapa en la superficie del material puede producir un aumento del proceso (supra)molecular de coordinación del analito conocido como "efecto quelato superficial".^[14] Este efecto puede ser utilizado adicionalmente para la mejora de la detección óptica o fluorimétrica del analito si, por ejemplo, la molécula receptora anclada en la superficie cuenta con una unidad indicadora. Siguiendo este esquema conceptual, se ha descrito un material silíceo mesoporoso del tipo MCM-41^[15] funcionalizado con grupos alquilaminoantraceno que ha sido empleado para la detección fluorescente del anión adenosin trifosfato (ATP,



R. Martínez^a F. Sancenón^a K. Hoffman^b K. Rurack^b A.B. Descalzo^a

^aInstituto de Química Molecular Aplicada. Departamento de Química. Universidad Politécnica de Valencia.

C-e: rmaez@qim.upv.es

^bDiv. 1.5. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Berlín-Alemania

Recibido: 16/02/2007. Aceptado: 06/03/2007.

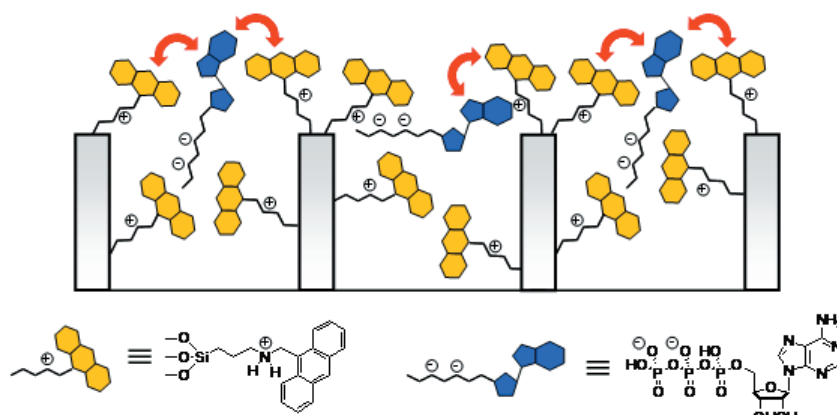


Figura 1. Sílice mesoporosa del tipo MCM-41 funcionalizada con grupos aminoantraceno protonados para la detección de ATP. Las flechas rojas indican interacciones de tipo π y desactivación de la fluorescencia por transferencia electrónica.

Figura 2. Una superficie funcionalizada con grupos dansilo asegura la proximidad espacial necesaria para una comunicación óptima entre las unidades coordinadas y las no coordinadas. Esto conlleva una amplificación de la señal. Las flechas rojas indican el mecanismo de la desactivación de la fluorescencia por la presencia del analito.

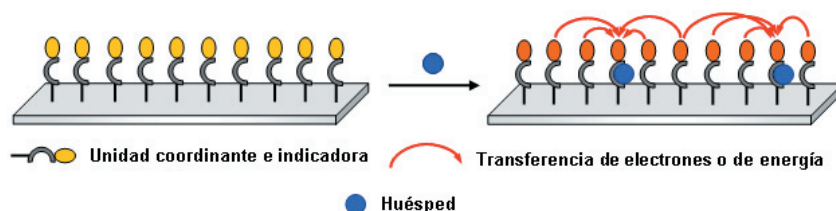


Figura 1).^[16] En este material el grupo amino secundario protonado es el que coordina con el anión ATP^{2-} mientras que el antraceno actúa como unidad indicadora y, adicionalmente, estabiliza la coordinación a través de interacciones de tipo π . Como los grupos amino cuaternarios están colocados formando una monocapa con carga positiva, muy densa y con alta capacidad coordinante se produce una gran ventaja estadística en relación a la coordinación en clara analogía con el "efecto quelato superficial" descrito anteriormente. Esto último se traduce en una constante de asociación entre el material híbrido y el ATP^{2-} que es superior en dos órdenes de magnitud a la que presenta la sonda molecular libre en disolución. Como el antraceno también actúa como unidad indicadora la presencia del ATP^{2-} es detectada mediante una desactivación de su fluorescencia a través de un proceso de transferencia electrónica entre el antraceno y la adenina en suspensiones acuosas a pH ácido. La estructura mesoporosa regular que presenta la MCM-41 favorece la obtención de un aumento en la respuesta frente a ATP^{2-} debido a un aumento de la concentración efectiva de dicho anión en la superficie del material.

Además de una mejora en la capacidad de reconocimiento, la preorganización en superficies sólidas también puede producir amplificaciones en la señal macroscópica. Un ejemplo de esta amplificación de señal se produce al anclar fluoróforos con capacidad para interactuar con ciertos analitos como es el caso de ciertos derivados dansílicos (dansilo = 5-dimetilamino-1-naftalenosulfonilo) en soportes inorgánicos (en este caso nanopartículas de sílice).^[17] La coordinación parcial de los grupos dansilo con ciertos iones metálicos produce una gran desactivación de la fluorescencia, no sólo del grupo dansilo que está coordinado con el ión metálico sino que también de dansilos libres (Figura 2). Se produce así una amplificación en la respuesta óptica, ya que en la modulación de la señal se ven implicadas más unidades fluorescentes de las que realmente están coordinando a iones metálicos. Se ha comprobado que un solo ión Cu^{2+} es capaz de producir la desactivación de la fluorescencia de 13 grupos dansilo.

Una estrategia relacionada ha sido empleada para la preparación de materiales sensores para cationes como Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} y Pb^{2+} mediante el empleo de monocapas autoensambladas en substratos de vidrio. En este caso la superficie ha sido co-funcionalizada con dos unidades: (i) receptores con capacidad para coordinar con cationes y (ii) con colorantes fluorescentes.^[18] De esta forma se han preparado monocapas sensoras modulables mediante métodos de química combinatoria y a partir de moléculas receptoras simples y fluoróforos comerciales. Esta colección de monocapas autoensambladas presentan diferentes grados de selectividad y sensibilidad y son uno de los primeros sistemas sensores híbridos con capacidad para detectar cationes metálicos en agua mediante cambios en fluorescencia.

Detección mediante procesos de agregación

Otro mecanismo de detección ampliamente utilizado, que aprovecha la preorganización de moléculas orgánicas en materiales inorgánicos, opera a través de cambios de color que se producen por agregación de nanopartículas de oro. Estas nanopartículas de oro presentan bandas "plasmón" de absorción muy características. La agregación o desagregación de estas nanopartículas en disolución inducida por un analito puede provocar cambios de color generados por la inducción mutua de dipolos, que es función del tamaño de los agregados y de la distancia interpartícula. Este fenómeno puede ser explotado para la detección colorimétrica de ciertos analitos.

Un ejemplo significativo es la obtención de un biosensor con alta sensibilidad hacia Pb^{2+} , basado en el uso de nanopartículas de oro funcionalizadas con ADN que sufren un proceso de agregación inducido por el ADN catalítico ("DNAzyme").^[19] En presencia de este catión metálico la DNAzyme rompe la doble hélice de ADN, que asegura la agregación de las nanopartículas, produciéndose un cambio de color de azul a rojo indicativo de la desagregación de las nanopartículas.

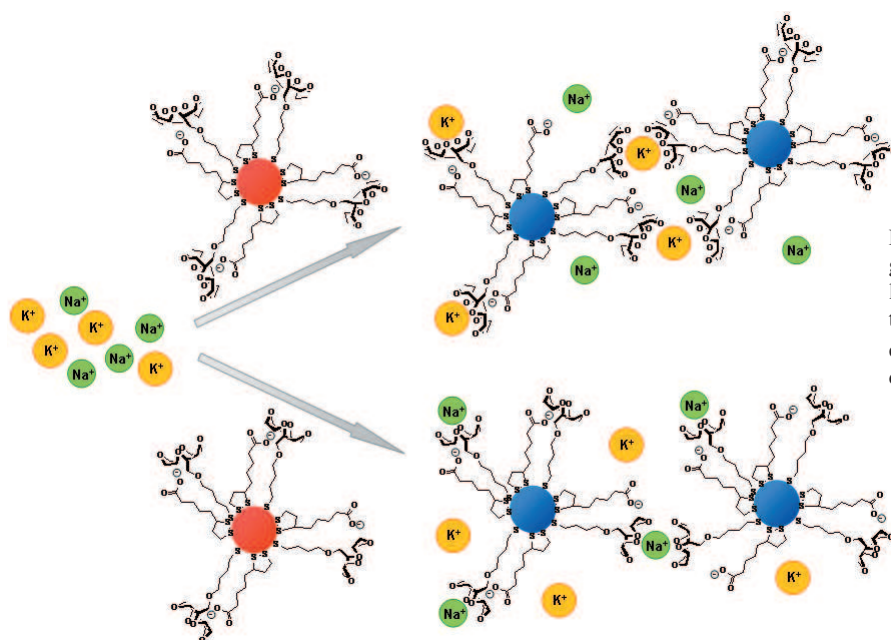


Figura 3. Dibujo esquemático de la agregación de nanopartículas de oro funcionalizadas con alquitiol-éteres corona / ácido tióctico / alquilcarboxilatos inducida por los cationes Na^+ y K^+ a través de la formación de complejos tipo "sándwich".

En otro ejemplo reciente se describen nanopartículas de oro que están recubiertas con dos tipos de moléculas orgánicas: (i) éteres corona funcionalizados con agrupaciones alquitiol y (ii) ácido tióctico (Figura 3).^[20] Dependiendo del tamaño del éter corona se puede detectar selectivamente el catión Na^+ en presencia de K^+ o el catión K^+ en presencia de Na^+ mediante cambios de color inducidos por la agregación de las nanopartículas. Estas nanopartículas han sido empleadas con éxito en la determinación del contenido en Na^+ y K^+ en muestras de orina.

La generación de una señal espectroscópica producida por los cambios en el estado de agregación en presencia de un analito no está restringida a las nanopartículas de oro. También se han descrito algunos ejemplos para puntos cuánticos de CdS.^[21] Chen y Rosenzweig sintetizaron varios puntos cuánticos de CdS modificados con ciertas moléculas orgánicas y descubrieron que la funcionalización con L-cisteína produjo un material que presentó selectividad hacia el catión Zn^{2+} . La presencia de Zn^{2+} fue capaz de inducir un aumento de la intensidad de emisión del 50 %. La adición de otros cationes metálicos como Cu^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} , que generalmente compiten por la coordinación con el Zn^{2+} , no fueron capaces de modificar la intensidad de la emisión. El aumento de la intensidad de emisión en presencia del catión Zn^{2+} fue asignado a la formación de clusters de puntos cuánticos que fueron detectados por microfluorimetría.

Aproximaciones bio-miméticas

El desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados para reconocimiento bio-mimético está basado en la forma en la que la naturaleza se enfrenta a los problemas de la selectividad en el reconocimiento. Así, muchas proteínas se coordinan fuertemente con ciertas especies químicas en agua a través de interacciones débiles como enlaces de hidrógeno o interacciones π . Esto es posible porque en estas proteínas la estructura coordinante o sitio activo está embebido en un entorno altamente hidrofóbico que es capaz de extraer el sustrato del agua. Estos sitios activos están situados en una superestructura flexible que puede cerrarse sobre sí misma cuando entra

el sustrato específico dejando fuera a las moléculas de agua que, de otra manera, podrían competir por la coordinación con el sustrato.

Estas ideas han sido aplicadas en ciertos materiales silíceos mesoporosos ordenados con estructuras tridimensionales y multifuncionalizados. Después de funcionalizar la superficie con ciertas unidades coordinantes una segunda funcionalización permite controlar la polaridad del interior de los poros. La selectividad de estos materiales híbridos es muy superior a la que presentan las mismas unidades coordinantes en disolución, no sólo por la presencia de un mayor número de unidades de coordinación en el interior de los poros, sino también por el hecho de tener un control sobre el tamaño y la polaridad del huésped. Este control adicional permite excluir a determinadas especies o acelerar los procesos de extracción.

Así, en uno de los primeros ejemplos, Lin y colaboradores funcionalizaron el interior de los poros de la MCM-41 con grupos hemitiocetal *o*-ftálicos que son capaces de reaccionar con aminas para dar lugar a la formación de isoindoles altamente fluorescentes. Para aumentar la selectividad del sistema, los poros fueron co-funcionalizados adicionalmente con grupos alquilo o fenilo (Figura 4a).^[22] Alguno de estos sólidos híbridos fue capaz de diferenciar selectivamente entre la dopamina y la glucosamina. Más interesante fue el hecho de que esta selectividad no fuera observada cuando, en lugar de MCM-41 como material sólido, se empleó una sílice amorfa funcionalizada con las mismas agrupaciones orgánicas.

Recientemente se ha desarrollado un nuevo material híbrido para la determinación de aminas biogénicas basado en el uso de MCM-41 y un derivado de pirilio como unidad sensora.^[23] Los derivados de pirilio reaccionan de manera inespecífica con aminas primarias para dar las correspondientes sales de piridinio con un cambio de color asociado (Figura 4b). Sin embargo, cuando el derivado de pirilio se ancla en el interior de los poros de un sólido tridimensional y, después, se hidrofoba el interior de los mismos mediante un segundo paso de funcionalización, se obtienen materiales bio-miméticos con una respuesta selectiva. Estos materiales híbridos fueron empleados en ensayos en medios acuosos reales y mostraron que solamente las aminas biogénicas, como por ejemplo la

histamina, son capaces de inducir la reacción y el consiguiente cambio de color mientras, que por ejemplo, los aminoácidos no fueron capaces de inducir ningún cambio. La presencia de aminas de cadena larga tampoco fue capaz de producir la reacción. El material híbrido permite pues discriminar claramente aminas por tamaño y polaridad y por lo tanto inducir un cambio de color selectivo.

La bifuncionalización de las paredes de los poros también puede dar lugar a efectos cooperativos en los procesos de coordinación. En otro ejemplo reciente, se describe la funcionalización de MCM-41 con derivados de urea-fenoxazinona como unidad cromó-fluorogénica y coordinante (Figura 4c).^[24] En disolución, la fenoxazinona se comporta como un receptor para aniones no selectivo. Sin embargo, su anclaje en el interior de los poros altamente hidrófobos de MCM-41 (obtenidos por pasivación de la superficie silicea con grupos trimetilsililo) genera un material con capacidad para detectar selectivamente ácidos grasos de cadena larga. Esta selectividad se explica porque el material híbrido extrae los ácidos grasos de cadena larga desde la fase acuosa al interior de los poros. De esta manera se facilita la interacción de los carboxilatos con el grupo urea de la fenoxazinona. Además, la presencia de interacciones de van der Waals entre las cadenas alquílicas de los ácidos grasos y la pared hidrofóbica también intervienen en la selectividad observada. Estos centros coordinantes artificiales responden selectivamente a carboxilatos

de cadena larga en agua pero no dan respuesta en presencia de carboxilatos de cadena corta, aniones inorgánicos, cationes y especies biológicas (triglicéridos y ácidos biliares). Aparentemente, sólo los analitos suficientemente hidrófobos son capaces de introducirse en el interior de los poros, coordinarse con la molécula indicadora a través de enlaces de hidrógeno e inducir un cambio significativo de color y fluorescencia.

Estos resultados demuestran que el reconocimiento molecular selectivo puede ser alcanzado tanto por métodos tradicionales, empleando conceptos de química supramolecular consistentes en sintetizar moléculas receptoras complejas, como mediante la combinación de estructuras inorgánicas nanoporosas con posibilidades de presentar interacciones específicas con los analitos que pueden ir desde débiles hasta relativamente fuertes. Un paso importante de cara a obtener materiales híbridos sensores con alta selectividad es el control de la polaridad en el interior de los poros.

Estas cavidades artificiales que contienen unidades coordinantes también se pueden emplear en ensayos de desplazamiento colorimétricos para aniones (Figura 5).^[25] Así, mediante una adecuada funcionalización, es posible inmovilizar moléculas de ciertos colorantes sobre el material al coordinar estas con los receptores presentes en las cavidades. Este enlace debe ser suficientemente fuerte, pero no selectivo, así la presencia de determinados aniones capaces de formar

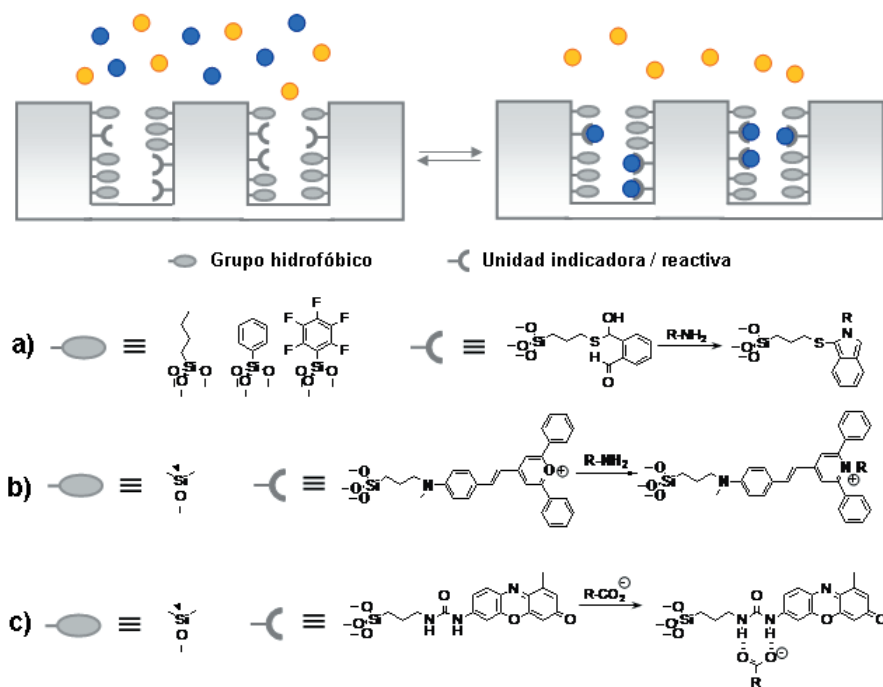
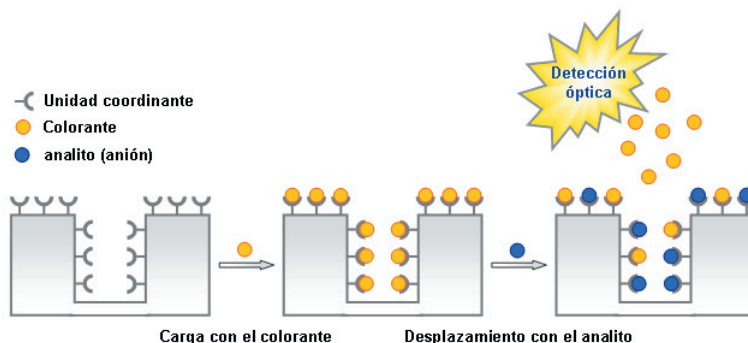


Figura 4. Sílice mesoporosa funcionalizada con grupos hidrófobos y con unidades coordinantes para el reconocimiento de aminas (a) y b) o ácidos grasos (c).

Figura 5. Esquema del principio de funcionamiento de un ensayo de desplazamiento colorimétrico basado en materiales mesoporosos funcionalizados.



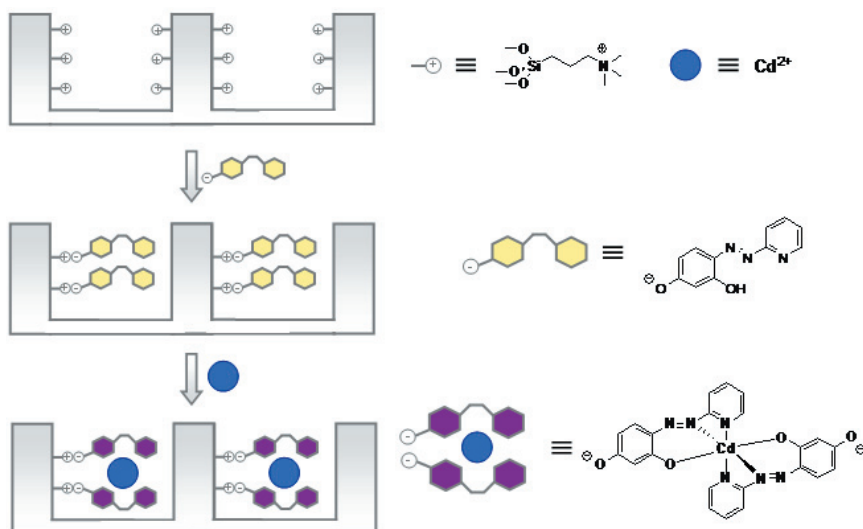
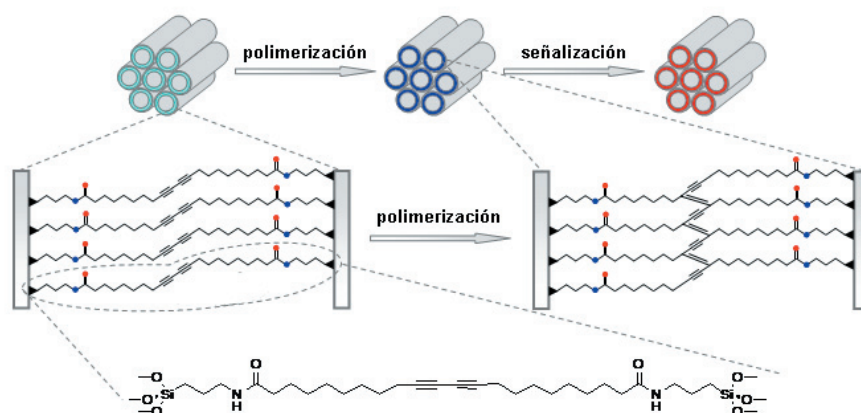


Figura 6. Esquema de un material sensor basado en SBA-15 con un colorante (PAR) fijado mediante interacciones electrostáticas para la detección colorimétrica de Cd^{2+} .

Figura 7. Topo-polimerización de un material híbrido generado mediante un proceso de autoensamblaje de un compuesto conteniendo agrupaciones diacetileno-silesquioxano y la correspondiente respuesta quimio-cromática.



enlaces más fuertes con las unidades coordinantes forzará el desplazamiento del colorante del sólido a la disolución produciéndose un cambio de color. Siguiendo este esquema se han preparado dos materiales híbridos basados en el sólido mesoporoso MCM-41. El primero se ha obtenido funcionalizando el interior de las cavidades con grupos guanidinio y se ha empleado para la detección de citrato con el colorante azul de metiltimol. El segundo material, funcionalizado con carbohidratos en el interior de los poros, se ha empleado para la detección del anión borato con un colorante azoico funcionalizado con un ácido borónico.

Nuevas tendencias

Recientemente, Balaji y colaboradores han preparado un sensor óptico de bajo coste (fácil de preparar) para la detección de Cd^{2+} en medios acuosos.^[26] En este caso como material de soporte se ha empleado un sólido mesoporoso del tipo SBA-15^[27] con poros de 5–30 nm de diámetro. En el material se funcionalizó el interior de los poros con un espaciador orgánico conteniendo un grupo trimetilamonio terminal y, posteriormente, se ancló el 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) mediante simples interacciones electrostáticas lo que evita procesos más complejos de anclaje. La presencia de Cd^{2+} induce un cambio de color de amarillo-naranja a violeta debido a la complejación con el PAR (Figura 6). Este material híbrido también presenta cierto grado de respuesta en presencia de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} que puede ser minimizada emplean-

do reactivos enmascarantes. El material híbrido ha sido empleado con éxito en muestras reales y, debido a lo sencillo que resulta el anclaje del colorante, se puede anticipar que en un futuro esta aproximación puede dar lugar a una variedad de nuevos materiales sensores compuestos.

Otro material sensor con una estructura híbrida jerárquica basado en un esqueleto inorgánico y agrupaciones orgánicas ha sido sintetizado, en un paso, por autoensamblaje espontáneo de moléculas conteniendo agrupaciones diacetileno-silesquioxano en presencia de moléculas de surfactante (Figura 7).^[28] Después de la eliminación del surfactante y de un proceso de topo-polimerización se obtiene un material híbrido mesoporoso, ordenado y con propiedades termocrómicas reversibles que presenta una respuesta quimio-cromática y gran estabilidad térmica.

Como conclusión, la combinación de conceptos conocidos de química supramolecular y distintos tipos de soportes inorgánicos está dando lugar a la preparación de nuevos materiales híbridos que presentan propiedades optimizadas respecto al reconocimiento molecular y a la señalización en relación con posibles aplicaciones analíticas. Todos estos materiales híbridos tienen en común la presencia de efectos sinérgicos dando lugar a efectos que no se pueden obtener con los receptores anclados o con los sólidos nanoestructurados por separado. La presencia de estos efectos sinérgicos hace que estos materiales sean altamente atractivos y los hace potencialmente aplicables en el campo de las determinaciones analíticas.

Bibliografía

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419–4476.
- [3] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486–516.
- [4] S. L. Wiskur, H. Ait-Haddou, J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 963–972.
- [5] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [6] R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6661–6664.
- [7] C. Coll, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1675–1678.
- [8] P. D. Beer, D. P. Cormode, J. J. Davis, *Chem. Commun.*, **2004**, 414–415.
- [9] A. Callegari, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vazquez, M. Prato, *Chem. Commun.* **2003**, 2576–2577.
- [10] S. Watanabe, M. Sonobe, M. Arai, Y. Tazume, T. Matsuo, T. Nakamura, K. Yoshida, *Chem. Commun.* **2002**, 2866–2867.
- [11] E. Brasola, F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Commun.* **2003**, 3026–3027.
- [12] E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042–6108.
- [13] A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5924–5948.
- [14] R. C. Major, X.-Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8454–8455.
- [15] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [16] A. B. Descalzo, D. Jiménez, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltrán, P. Amorós, M. V. Borrachero, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 966–969.
- [17] M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2810–2814.
- [18] R. Zimmerman, L. Basabe-Desmonts, F. van der Baan, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2772–2777.
- [19] J. Liu, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6642–6643.
- [20] S. Y. Lin, C. H. Chen, M. C. Lin, H. F. Hsu, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4821–4828.
- [21] Y. Chen, Z. Rosenzweig, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5132–5138.
- [22] V. S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S.-A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11510–11511.
- [23] B. García-Acosta, M. Comes, J. L. Bricks, M. A. Kudinova, V. V. Kurdyukov, A. I. Tolmachev, A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, A. Moreno, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, K. Rurack, J. M. Barat, I. Escriche, P. Amorós, *Chem. Commun.* **2006**, 2239–2241.
- [24] A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisshoff, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, P. Amorós, K. Hoffmann, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 184–200.
- [25] M. Comes, G. Rodríguez-López, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2918–2922.
- [26] T. Balaji, M. Sasidharan, H. Matsunaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 488–494.
- [27] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, G. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [28] H. Peng, J. Tang, L. Yang, J. Pang, H. S. Ashbaugh, C. J. Brinker, Z. Yang, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5304–5305.



NMR: a tool for biology VIII
RMN : un outil pour la biologie VIII

January 28-30, 2008
 Institut Pasteur, Paris, France

VARIAN INSTITUT PASTEUR

Theme of the conference.

Scientific Organizing Committee:

John Breslin, Varian
 Muriel Delepierre, Institut Pasteur, Paris, France
 Anne Lecroisey, Institut Pasteur, Paris, France
 Paolo Santino, Varian

Contact

* For your registration inquiries and information concerning sponsorship:

Registration RMN VIII

Institut Pasteur
 CIS/Gestion des Colloques
 28 rue du Dr Roux - 75724 Paris cedex 15 - FRANCE
 Fax : +33 (1) 4061 3721

* For information concerning your abstract:

Muriel Delepierre

Anne Lecroisey

Institut Pasteur

Unité de Résonance Magnétique Nucléaire des Biomolécules

25-28 rue du Dr Roux - 75724 Paris cedex 15 - FRANCE

Fax: +33 1 4568 8929

* Contact Varian:

Dialamba Sylla

Ce: dialamba.sylla@varianinc.com

Dispositivos electrocrómicos orgánicos

Javier Padilla y Toribio Fernández Otero*

Resumen: El electrocromismo es la capacidad de un material para cambiar continua y reversiblemente su color por medio de una reacción electroquímica. En el presente artículo se describen las aplicaciones más relevantes desarrolladas en base a estos materiales, el proceso de cambio de color, los principales materiales orgánicos electrocrómicos (polímeros conductores) y el proceso de ensamblado de los dispositivos. Se discuten asimismo las limitaciones y perspectivas de esta tecnología en un futuro próximo, tanto en el campo de la generación de imagen como en el de la domótica.

Palabras clave: electrocromismo, polímeros conductores, sistemas duales, dispositivos en estado sólido, transmisión variable.

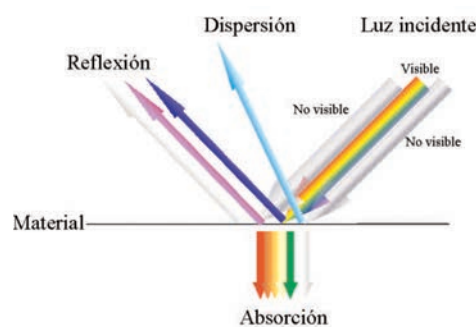
Abstract: Electrochromism is defined as the ability of a material to reversibly and continuously change its colour by means of an electrochemical reaction. In the present article the most relevant applications of these materials are described, together with the colour change process, the most widely employed organic electrochromic materials (conducting polymers) and the device assembling process. Limitations and perspectives of this technology in a near future are also discussed, in the fields of image generation as well as domotics.

Keywords: Electrochromism, conducting polymers, dual systems, solid state device, variable transmission.

1. Color y Electrocromismo

El color, como la Real Academia de la Lengua lo define en dos de sus acepciones, es la "sensación producida por los rayos luminosos que impresionan los órganos visuales y que depende de la longitud de onda" y la "propiedad de la luz transmitida, reflejada o emitida por un objeto, que depende de su longitud de onda". Es, por lo tanto, una percepción subjetiva de un fenómeno físico objetivo. Dentro del espectro de radiación electromagnética el ojo humano es sensible al rango de longitudes de onda comprendido entre 350 y 850 nm., lo que llamamos el espectro visible. Cuando un haz de luz incide sobre un material ciertas longitudes de onda son absorbidas y otras reflejadas; si ninguna de las longitudes de onda absorbidas está dentro del rango del visible, no percibimos ningún cambio y el material nos resulta transparente, mientras que si se producen absorciones dentro del rango visible, se genera la sensación de color. La absorción está determinada por la configuración electrónica del material, concepto que será tratado con más profundidad más adelante. El color que de una determinada sustancia química percibimos es el resultado de las longitudes de onda que no son absorbidas (figura 1).

El electrocromismo está definido como la capacidad de un material para cambiar reversiblemente su color mediante una reacción electroquímica de oxidación o reducción provocada por la aplicación de un potencial.^[1] La aplicación de un potencial eléctrico adecuado (anódico o catódico) al material, en presencia de un electrolito, induce el paso de una corriente por el dispositivo con extracción ó inserción de electrones



Espectro visible 350 nm-850 nm

Figura 1. Cuando radiación electromagnética cuya longitud de onda comprende entre 350 y 850 nm (rango perceptible por el ojo humano) incide sobre un material, el color que percibimos se corresponde con las longitudes de onda que no son absorbidas.

(oxidación ó reducción), modificando la estructura electrónica del material, generando nuevos niveles energéticos electrónicos desocupados u ocupados, respectivamente, lo que permite que aquellas longitudes de onda cuya energía coincida con el hueco o gap entre un nivel electrónico ocupado y uno desocupado sean absorbidas, provocando las correspondientes transiciones electrónicas, y por lo tanto, modificando el color del material.

2. Aplicaciones: desde el papel electrónico al ahorro energético

Las posibles aplicaciones de los materiales con estas características comprenden cualquier dispositivo de creación de imágenes, dinámicas o estáticas, y la modulación del color en sistemas de visión. En el campo de la creación de imagen dinámica existen tecnologías maduras, como pueden ser la generación en tubo de rayos catódicos ó el empleo de cristales líquidos, plasma o de diodos emisores de luz (inorgánicos-LEDs, orgánicos-OLEDs, o poliméricos-PLEDs), frente a las cuales la tecnología electrocrómica aún no es capaz de competir, principalmente por la baja velocidad de refresco (velocidad del cambio de color requerida) y por la corta vida media (entendida como el número de ciclos de cambio de color que



J. Padilla

T. F. Otero

Universidad Politécnica de Cartagena, Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes, Aulario General II, Campus Alfonso XIII, 30204, Cartagena.

C-e: javier.padilla@upct.es, toribio.fotero@upct.es

Recibido: 28/02/2007. Aceptado: 25/04/2007.

son capaces de soportar) de estos nuevos materiales, si bien el avance, en ambas propiedades, está siendo muy rápido en los últimos años. Otras aplicaciones en las que el cambio de color requiere velocidades y vidas medias menores, están siendo explotadas comercialmente. Quizá la aplicación más relevante comercialmente sea el papel electrónico, habiendo sido ya desarrolladas aplicaciones en pantallas de relojes, tarjetas de crédito o marcadores de precios (figura 2).



Figura 2. (De izquierda a derecha) Primer dispositivo de pantalla enrollable, de Polymer Vision Inc.; tarjeta de crédito inteligente, de AVESO; reloj basado en la tecnología NANO-CHROMICS® de NTERA Ltd., y edición limitada del modelo SPECTRUM de SEIKO.

Sin embargo, donde las aportaciones del electrocromismo son más significativas es en el campo de la modulación de color en dispositivos ópticos, hasta ahora controlados por sistemas lentos, termocromismo, o con poca capacidad de control por parte del usuario final, fotocromismo. El interés generado por este tipo de dispositivos en el campo de la domótica y la arquitectura ecológica proviene de la capacidad de control del estado de iluminación de los habitáculos así como de su mejora en el rendimiento energético de la construcción. Algunos estudios estiman que el uso de ventanas electrocrómicas en edificios podría representar un ahorro energético de entre el 30–40 % en refrigeración.^[3]

Simultáneamente, espejos retrovisores capaces de modificar la absorción de destellos provenientes de otros vehículos, o lentes capaces de modular su color permitiendo en todo momento el confort visual del usuario, tanto en actividades deportivas, como laborales o militares, vienen siendo desarrollados con éxito basándose en este concepto.



Figura 3. El Ferrari Superamerica cuenta con un techo solar electrocrómico. Los espejos retrovisores antideslumbramiento de Gentex Co. se encuentran en distintos modelos de automóviles. Varias firmas han desarrollado soluciones arquitectónicas electrocrómicas, como este techo de Sage Inc.

Electrocromismo de transmisión variable

La definición más amplia de un dispositivo electrocrómico es la de un dispositivo capaz de controlar mediante una o varias reacciones electroquímicas reversibles la cantidad de luz que pasa a su través en diferentes rangos de longitudes de onda. Habitualmente se denomina dispositivo electrocrómico al que presenta cambios de absorción perceptibles por el ojo humano.^[1] Esta concepción, incorrecta en términos estrictos,

deberá ampliarse en un futuro próximo, puesto que se están desarrollando dispositivos capaces de modular su absorción en el rango infrarrojo o ultravioleta.^[2] La extensión de la absorción a nuevas longitudes de onda permitirá desarrollar aplicaciones en el campo de la protección antirradar o escudos frente a radiación electromagnética (ondas de radio y de telecomunicaciones).

Los dispositivos de transmisión variable se encuentran en un punto intermedio entre estos dos grupos (figura 4). Son dispositivos concebidos para permitir la variación controlada de la absorción entre un estado, generalmente lo más transparente posible, y diversos estados de absorción creciente.

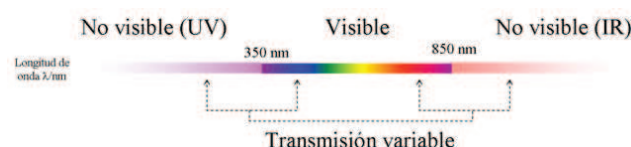


Figura 4. Existen distintos tipos de electrocromismo en función de las longitudes de onda en la que se produzcan las absorciones: Visible (entre 350–850 nm), no visible (fuera de este rango) y de transmisión variable. Éste último se sitúa entre los dos grupos anteriores: uno de los estados de color es no visible (transparente) mientras que otro es visible (absorbente).

Los requerimientos en cuanto a variación óptica del dispositivo dependerán de la aplicación deseada; visores, gafas o espejos retrovisores antirreflectantes necesitarán una disminución de la transmisión hasta el nivel deseado, pero permitiendo en todo momento la visión a través de ellos, mientras que para ventanas inteligentes integradas en edificios, automóviles o invernaderos, puede ser deseable un estado completamente absorbente, por razones de privacidad o de ahorro energético.



Figura 5. (superior) Dispositivo electrocrómico flexible de transmisión variable integrado en un sistema de visión desarrollado por los grupos del Pr. G.A. Sotzing (Institute of Materials Science, UCONN) y Pr. T.F. Otero (Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes, UPCT) (inferior) Ventana inteligente desarrollada por la compañía SAGE.

La capacidad de absorción de un material se cuantifica a través de la absorbancia, magnitud definida para una determinada longitud de onda como

$$A = -\log(I_f/I_i) \quad (1)$$

Siendo I_i la intensidad de la radiación electromagnética con la longitud de onda considerada, que incide sobre el material, y I_f la intensidad de esa radiación después de atravesarlo, como

se muestra en la figura siguiente. Magnitudes derivadas de ésta son la transmitancia $T=10^{-A}$, medida de la cantidad de luz que transmite el material, y el contraste, ΔT , diferencia de transmitancia entre dos estados de un mismo material.

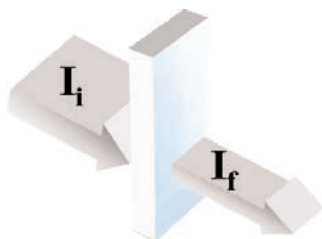


Figura 6. Una radiación electromagnética de intensidad inicial I_i incide sobre el material. Una vez atravesado, la intensidad resultante disminuye hasta un valor de I_f . La absorbancia del material, A , se define como $A=-\log(I_f/I_i)$.

Por lo tanto los materiales que sean candidatos para su utilización en dispositivos de transmisión variable deberán tener la capacidad de variar desde un estado de absorbancia significativa (bien sea en estado oxidado o reducido) dentro del rango del visible, hasta otro cuya absorbancia dentro de este rango sea lo mínima posible.

3. Materiales electrocromicos

Dos tipos de materiales han sido utilizados mayoritariamente en aplicaciones electrocromicas: los óxidos de metales de transición (inorgánicos) y los polímeros conductores (orgánicos). Entre los primeros destacan por su uso mayoritario el trióxido de Wolframio (WO_3) [4-6] ó el pentóxido de Vanadio (V_2O_5). [7, 8] Las limitaciones de estos sistemas vienen motivadas por las velocidades de cambio de color, los altos potenciales necesarios para completar el proceso, y las dificultades en el procesamiento y deposición de los materiales. Las ventajas que presentan los polímeros conductores frente a estos materiales inorgánicos son una amplia capacidad de ajuste del color, facilidad de procesado y deposición, funcionamiento a bajos potenciales y una extraordinaria capacidad de modificación de las estructuras químicas, [9] generando un abanico de posibilidades en el cambio de color ajustable a cada necesidad concreta y en constante actualización.

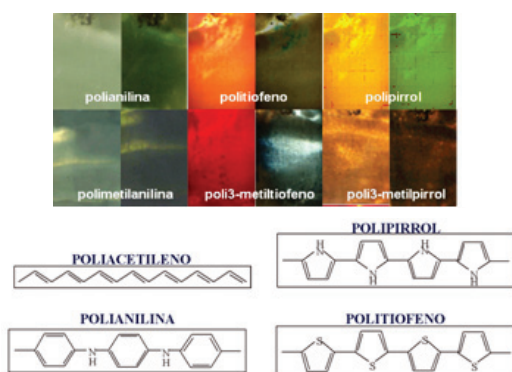


Figura 7. (Superior) Electrocromismo (polímero neutro a la izquierda, oxidado a la derecha) de distintos polímeros conductores: polianilina, polimetilanilina, politiofeno, poli-3-metiltiofeno, polipirrol y poli-3-metilpirrol. (Inferior) Estructura química de varios polímeros conductores: poliacetileno, polianilina, polipirrol y politiofeno.

Asimismo, las propiedades mecánicas de los polímeros pueden permitir la creación de nuevas generaciones de dispositivos flexibles. Recientemente, Reynolds *et al.* describieron la construcción del primer dispositivo electrocromico completamente plástico, constituyendo una primera prueba de su posible aplicación. [10]

Polímeros conductores. ¿Por qué cambian de color?

La característica principal de los polímeros conductores es la existencia de enlaces de carbono-carbono simples y dobles alternados a lo largo de las cadenas poliméricas.

La configuración de los enlaces moleculares carbono-carbono dobles a lo largo de las cadenas está formada por enlaces tipo σ , estables energéticamente hablando en los que los electrones están muy localizados, y enlaces de tipo π , mucho menos estables, como es sabido, y con posibilidad de deslocalización. La cadena polimérica, formada por n átomos de carbono, puede ser tratada, desde un punto de vista teórico, mediante la teoría de bandas propia de los metales. A pesar de no contar con una estructura cristalina, los niveles energéticos de los electrones en una cadena polimérica pueden ser representados mediante diagramas de bandas, análogos al caso de semiconductores inorgánicos tradicionales, definiendo de esta manera un hueco o gap energético entre la banda de valencia y de conducción. El proceso de "dopado" se genera por la inserción de átomos ajenos en la estructura cristalina en el caso de semiconductores inorgánicos. En las cadenas poliméricas conductoras, es la oxidación o reducción del material lo que permite la creación de niveles energéticos intermedios dentro del gap de energía, modificando de esta manera las propiedades del material. Centrándonos exclusivamente en las propiedades ópticas, el rango de frecuencias de la radiación que son absorbidas por el material en estado neutro viene determinado por el valor de dicho gap energético. El efecto del dopado (oxidación electroquímica en el caso de polímeros conductores) es el de crear estados intermedios de energía accesibles, reduciendo la energía necesaria (o lo que es lo mismo aumentando la longitud de onda, en el caso de radiación electromagnética, recordemos que $E=hc/\lambda$) para que una determinada radiación pueda ser absorbida: la radiación absorbida se desplaza a un rango de longitudes de onda mayores.

La creación de estos nuevos niveles energéticos viene motivada por el proceso de oxidación, mediante la extracción de electrones de la banda de valencia. La reacción reversible de oxidación de una película de polímero conductor (CP) en presencia de un electrolito constituido por un disolvente (H_2O) y una sal, se suele representar en la literatura como:



Cadenas neutras

Cadenas oxidadas

La reacción de oxidación ocurre a través de pasos consecutivos con pérdida de un electrón por paso, con entrada de un contraión (A^-) desde la disolución. Una cadena polimérica se oxida a través de n pasos consecutivos, pudiéndose establecer un equilibrio en cada paso, en los que se irán formando, al

¹ E = Energía, h = Constante de Planck, c = Velocidad de la Luz, λ = Longitud de onda

aumentar el potencial, los sucesivos compuestos: CP , $(CP^+)A^-$, $(CP^{2+})A^{2-}$, $(CP^{3+})A^{3-}$, $(CP^{4+})A^{4-}$, $(CP^{5+})A^{5-}$, $(CP^{6+})A^{6-}$,..., $(CP^{n+})A^{n-}$, en los que CP representa la cadena del polímero conductor y A^- el anión que compensa la carga positiva sobre la cadena. La cadena neutra de polímero conductor tiene una distribución de los dobles enlaces diferente de las que tiene un radical catión (polarón en la nomenclatura física), formándose una nueva estructura conjugada, por lo tanto conductora electrónica, a lo largo de varias (de 3 a 6) unidades monoméricas. La reorganización de los enlaces origina movimientos conformacionales al pasar de una estructura con rotación libre entre unidades monoméricas (con muchas posibles conformaciones) a una estructura plana. Otra característica de los polímeros conductores, como en todos los materiales poliméricos, es que las longitudes de las cadenas susceptibles de ser oxidadas no son todas iguales: tiene una distribución maxwelliana. Los niveles electrónicos enlazantes y antienlazantes, la anchura del gap y la energía de los niveles polarónicos y bipolarónicos varía ligeramente de unas cadenas a otras con distinta longitud: de esta manera, las bandas de absorción polarónicas o bipolarónicas son muy anchas, incluyendo varios cientos de nm.

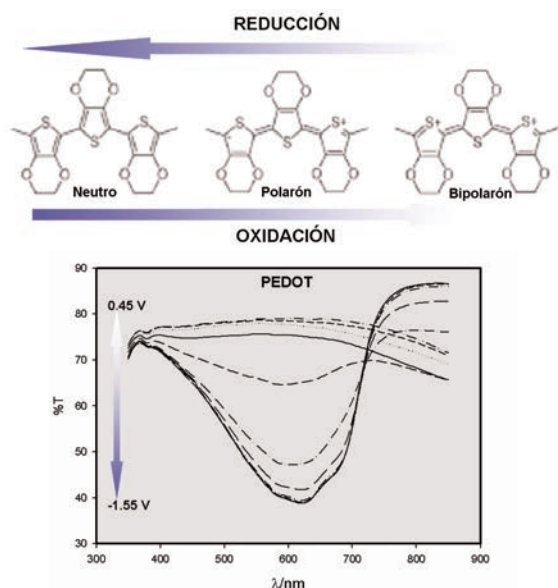


Figura 8. (*Superior*) Cambios en la estructura química del PEDOT (polietilendioxitiófono) durante la oxidación o reducción del material, con la formación de polarones y bipolarones. (*Inferior*) Ajuste gradual y reversible del espectro de transmisión del PEDOT en función del potencial (grado de oxidación) aplicado (potencial referido al electrodo de referencia Ag/Ag^+ , 0.456 vs. NHE).

Cuando la concentración de radicales cationes a lo largo de la cadena polimérica es elevada, al extraer un nuevo electrón dos radicales-cationes se recombinan para dar un dicatión (bipolarón en la nomenclatura física). Los polarones y bipolarones generan nuevas bandas electrónicas (desocupadas) entre la banda de valencia y la de conducción. Los polarones y bipolarones que se van generando dentro de la película polimérica son los cromóforos cuya concentración nos dará la absorbancia mediante la ecuación de Lambert-Beer. El aumento progresivo de su concentración con la oxidación hace que el material vaya cambiando de color de forma continua con el grado de oxidación del polímero: la población de las bandas, el número de orbitales, está controlado por el número de elec-

trones que hemos extraído. Al ser la reacción electroquímica reversible podremos ajustar infinitesimalmente el grado de oxidación y por lo tanto la absorción del material.

La figura siguiente muestra las estructuras químicas del polietilendioxitiófono (PEDOT) en el proceso de oxidación, junto con la creación de los niveles electrónicos asociados. Las diferentes transiciones electrónicas permitidas entre estos nuevos niveles del polímero oxidado corresponden a longitudes de onda diferentes de las que tiene el polímero reducido, por lo tanto modificando el espectro de absorción que presenta el material.

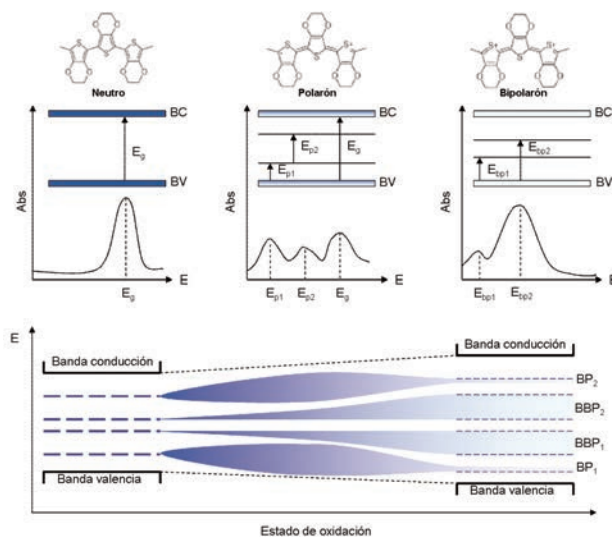


Figura 9. Estructuras químicas, espectros UV-Vis y niveles electrónicos (modelo de bandas) del polietilendioxitiófono (PEDOT) en el proceso de oxidación. Al arrancar electrones, creamos nuevos niveles vacíos, y por lo tanto nuevas transiciones electrónicas posibles (determinadas por las reglas de exclusión), indicadas con flechas en el diagrama. Una mayor oxidación aumenta la población (anchura) de las bandas polarónicas (BP), permitiendo a su vez el inicio del proceso de creación de bipolarones a partir de dos polarones, cuando el número de éstos últimos a lo largo de la cadena es suficientemente elevado. La población relativa de bandas polarónicas (BP) y bipolarónicas (BBP) viene determinada por el grado de oxidación y por el propio material. Notación utilizada: E_g : gap energético, diferencia de energía entre banda de valencia y banda de conducción. E_{p1} : nivel energético polarónico enlazante. E_{p2} : nivel energético polarónico antienlazante. E_{bp1} : nivel energético bipolarónico enlazante. E_{bp2} : nivel energético bipolarónico antienlazante. BP_i : banda energética polarónica. BBP_i : banda energética bipolarónica.

Dos tipos de polímeros para aplicaciones de transmisión variable

Como hemos visto, el efecto de la oxidación es la creación de bandas energéticas intermedias dentro del gap, por lo tanto disminuyendo la energía a la que la radiación electromagnética incidente puede ser absorbida. Teniendo en cuenta estas observaciones, se deduce que habrá dos tipos de materiales transparentes, es decir que absorban fuera del visible y susceptibles de originar por oxidación o por reducción nuevos niveles capaces de absorber en el visible y generar dispositivos de transmisión variable: materiales que en uno de sus estados de oxidación absorben sólo en el UV y materiales que absorben sólo en el IR. Puesto que el espectro de luz visible comprende las longitudes de onda entre 350 nm y 850 nm (3.55 eV y 1.46 eV), materiales que en alguno de sus estados de oxidación tengan tanto un gap energético mayor que 3.55

eV, como inferior a 1.46 eV, tendrían sus espectros de absorción fuera del visible, resultando transparentes al ojo humano. Diversos polímeros con características muy próximas a éstas han sido desarrollados en los últimos años.^[11] A los primeros, con gaps energéticos en sus estados neutros alrededor de 3 eV, se les denomina polímeros de alto gap de energía y a los segundos, con gaps cercanos a 1 eV, polímeros de bajo gap de energía. Puesto que el efecto de la oxidación de un polímero es la de desplazar el espectro de absorción a longitudes de onda mayores, y el efecto de la reducción es el contrario, los polímeros de alto gap de energía absorberán en el visible en su estado oxidado (coloración anódica), mientras que los de bajo gap energético lo harán en su estado reducido (coloración catódica). Esto puede aprovecharse, como veremos más adelante, para incluir dos polímeros complementarios en un mismo dispositivo y aumentar el rendimiento del dispositivo, en los denominados sistemas duales.

Buscando el mayor contraste posible

Los primeros estudios de electrocromismo de polímeros conductores se centraron en el polipirrol^[12] y polianilina.^[13] El punto de inflexión histórica fue marcado por el desarrollo del PEDOT (polietilendioxitiofeno),^[14] polímero de bajo gap energético empleado en múltiples aplicaciones^[15] y que ópticamente tiene la ventaja de presentar una transparencia muy alta en su estado oxidado frente a un azul intenso, en su estado reducido, resultando en contrastes alrededor del 40 %.^[16] Estas características junto con su elevada estabilidad, lo que permite soportar gran número de ciclos de oxidación-reducción sin degradarse y sin perder electrocromismo, lo ha convertido en uno de los polímeros más utilizados en dispositivos de transmisión variable.^[15] Su estructura química se muestra en la figura siguiente.

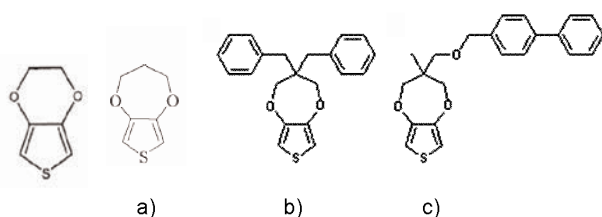


Figura 10. (Izquierda) Estructura química del polietilendioxitiofeno (PEDOT), el polímero que más comúnmente se ha utilizado en dispositivos electrocromáticos de transmisión variable. (Derecha) Estructuras químicas del (a) 3,4-propilendioxitiofeno (ProDOT) y dos monómeros derivados de él, mediante la introducción de grupos sustituyentes, (b) dibencil-ProDOT y (c) bifenyloximetil-ProDOT.

Sin embargo, en los últimos años, el diseño de nuevos monómeros específicamente pensados para aplicaciones electrocromáticas ha perseguido la mejora de las propiedades ópticas respecto al PEDOT. La idea más sencilla es utilizar las herramientas de la Química Orgánica para modificar la reactividad química, y la estructura electrónica, de monómeros cuyo polímero tenga buenas propiedades electrocromáticas, como el EDOT. Se han sintetizado monómeros como el ProDOT (3, 4-propilendioxitiofeno) y derivados de éste por medio de la introducción de grupos sustituyentes del H en la estructura cíclica del anillo de dioxano, como el dibencil-ProDOT o el bifenyloximetil-ProDOT capaces de exhibir grandes contrastes en sus λ_{\max} (>60 %).^[17, 18]

4. Dispositivos electrocromáticos como celdas electroquímicas. Sistemas duales y polímeros complementarios

La capacidad de los polímeros conductores para modificar electroquímicamente no solo sus propiedades ópticas, sino el volumen, carga almacenada, porosidad, etc. ha sido utilizada para desarrollar diferentes dispositivos electroquímicos, como músculos artificiales,^[19] displays electrocromáticos,^[20] membranas inteligentes,^[21] baterías poliméricas^[22] o supercondensadores.^[23] Las distintas arquitecturas de los dispositivos varían dependiendo de la funcionalidad deseada, pero independientemente de su configuración, todos estos dispositivos no son más que celdas electroquímicas. Un flujo externo de electrones provoca procesos de oxidación (o reducción) en uno de los electrodos, junto con el transporte simultáneo de carga iónica a través del electrolito y la reducción (oxidación) del electrodo opuesto. Las dos reacciones, reducción y oxidación, que tienen lugar en los electrodos, cátodo y ánodo respectivamente, y un electrolito constituido por un disolvente (líquido o sólido) son los elementos imprescindibles de la celda que constituye cualquiera de los mencionados dispositivos.

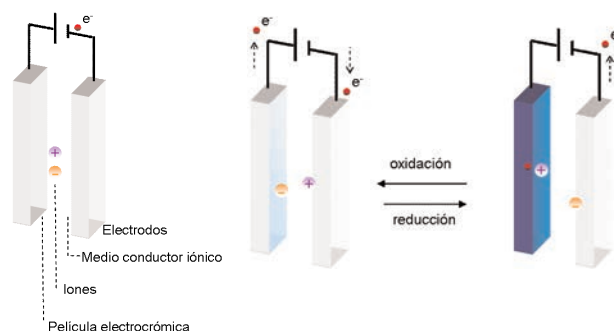


Figura 11. (Izquierda) Un dispositivo electrocromático es una celda electroquímica, y consta de: dos electrodos (al menos uno de ellos recubierto de material electrocromático, el segundo sería un material conductor electrónico) y un medio conductor iónico entre ellos. (Derecha) Por medio de la oxidación o reducción de la película electrocromática, ésta se colorea o transparenta; simultáneamente en el electrodo opuesto el paso de la corriente producirá reacciones que consumen energía y cambian el ambiente químico sin producir cambio de color.

Desde esta perspectiva, la eficacia de un dispositivo electrocromático puede aumentarse mediante una configuración en la que la celda (el dispositivo) contenga dos electrodos poliméricos con características ópticas complementarias: la absorbancia aumenta con la oxidación para uno de ellos, y con la reducción en el otro. Los dos se oscurecen simultáneamente ya que cuando el primero actúa como ánodo y se oxida, el segundo necesariamente actúa de cátodo y se reduce. Al invertir el sentido de la corriente el primer electrodo se reducirá y el segundo se oxidará: los dos se aclaran. Así ambos materiales electrocromáticos modifican simultáneamente sus propiedades, contribuyendo a un mayor rendimiento de la energía eléctrica consumida.

Este tipo de configuraciones han sido especialmente útiles en el diseño de músculos artificiales^[24] o dispositivos electrocromáticos duales.^[25,26] La figura siguiente muestra la configuración de un dispositivo electrocromático de estas características.

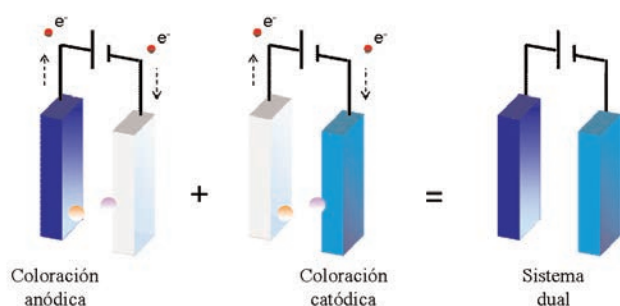


Figura 12. Existen polímeros coloreables por oxidación (coloración anódica) o por reducción (coloración catódica). La utilización de dos de estos polímeros simultáneamente en una misma celda constituye el concepto de sistema dual complementario: aumenta el contraste óptico y la eficiencia de la corriente.

Este concepto, utilizando únicamente polímeros conductores en ambos electrodos, fue aplicado por primera vez en dispositivos electrocrómicos por el grupo del profesor Reynolds,^[27] mediante la síntesis de monómeros derivados del carbazol que originan polímeros con características complementarias al PEDOT.^[28] Cabe destacar, igualmente, las aportaciones que en el desarrollo de los sistemas complementarios ha tenido el grupo del profesor De Paoli,^[29, 30] que había utilizado con anterioridad el concepto de sistema dual combinando polímeros conductores con óxidos de metales de transición.

Dispositivos en estado sólido

Los potenciales usos de los dispositivos electrocrómicos se desarrollan en relativa proximidad al ojo del usuario, y pueden ser expuestos a temperaturas considerablemente altas. Por lo tanto, por razones de seguridad, se desaconseja el uso de electrolitos líquidos dentro del dispositivo. En esta dirección, el uso de distintos electrolitos poliméricos basados en óxido de polietileno (PEO) ha sido descrito.^[31,32] Aparte de las consideraciones de seguridad, los electrolitos poliméricos, sólidos, o en forma de gel, aumentan el número de ciclos de funcionamiento de los dispositivos, evitando la evaporación del disolvente desde el medio conductor iónico. Este es un problema que se suele presentar cuando se emplean electrolitos líquidos basados en disolventes orgánicos. Para su utilización en ventanas electrocrómicas, el electrolito polimérico debe ser una película muy delgada, buen conductor iónico, excelente aislante electrónico y ser suficientemente transparente.

Una práctica común en la fabricación de los dispositivos es la de formar la capa de electrolito polimérico por medio de la técnica de *casting*, consistente en la aplicación del electrolito disuelto en disolventes orgánicos, y la posterior formación de la membrana conductora iónica sólida por medio de la evaporación del disolvente. Una reciente aproximación, más práctica de cara a la construcción de dispositivos de gran superficie, consiste en el empleo de precursores (monómeros u oligómeros) en la preparación del electrolito, seguida de la fotopolimerización del precursor por medio de radiación ultravioleta.^[33] Así se reduce considerablemente el tiempo de ensamblado del dispositivo y se consigue una excelente adherencia entre la película de electrolito y los polímeros que constituyen los electrodos.

Ensamblado de dispositivos

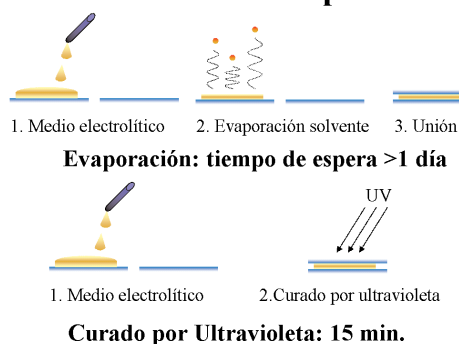


Figura 13. El uso de geles poliméricos como medios conductores iónicos permite ensamblar los dispositivos en condiciones de seguridad para el usuario, evitando posibles accidentes en caso de rotura en presencia de medio líquido. La figura muestra dos técnicas de ensamblado de dispositivos en estado sólido, evaporación y fotopolimerización. La primera consiste en dejar evaporar un solvente orgánico previamente disuelto en el gel, hasta que éste es suficientemente viscoso como para unir los dos electrodos; este proceso puede llevar horas si no se acelera artificialmente. La fotopolimerización por radiación UV acelera considerablemente el proceso hasta 15–20 minutos.

5. Perspectivas

En el campo de la generación de imagen, la tecnología electrocrómica basada en materiales orgánicos tiene ante sí el reto de competir con otras tecnologías más maduras e implantadas (tubo de rayos catódicos, plasma, cristal líquido, LEDs, OLEDs y PLEDs, etc.) con la desventaja de la hasta ahora insuficiente vida útil de los materiales, entendida como números de ciclos de cambio de color, o su baja velocidad en el proceso. Sin embargo cuenta con significativas ventajas, como son el mantenimiento del estado óptico en ausencia de voltaje aplicado, con el consiguiente ahorro energético, el ajuste gradual de los estados intermedios de color (frente a los únicamente dos estados accesibles de tecnologías como el cristal líquido), contraste independiente del ángulo de visión, posibilidad de construcción de dispositivos flexibles y ultraplano, o el bajo coste de los materiales. No es probable que los dispositivos electrocrómicos desplacen por completo a estas tecnologías, sino que las complementen en aplicaciones específicas. En un mundo saturado, pero continuamente necesitado de dispositivos ópticos de información, ocio o entretenimiento (televisores, ordenadores, pantallas de publicidad, paneles de información, teléfonos móviles, etc.), cualquier tecnología barata y fiable es bien recibida.

Sin embargo, el campo en el que el electrocromismo está llamado a desarrollar más su potencial es la arquitectura sostenible. La posibilidad de modular la transmisión de luz hacia un habitáculo no sólo en el rango de la radiación visible, sino de la infrarroja y ultravioleta, repercute considerablemente en el confort de los habitáculos (edificios, automóviles, trenes, aviones, etc), así como en el ahorro energético en refrigeración (al evitar el calentamiento del mismo), o en calefacción (al permitir el paso de radiación infrarroja). Se han estimado ahorros energéticos de hasta un 40 %, cumpliendo las ventanas inteligentes electrocrómicas, por lo tanto, una función tanto estética y de confort, como práctica, contribuyendo al desarrollo de estructuras eficientes energéticamente. El escalado a la fabricación de dispositivos de gran superficie (al menos 1 m²), así como los problemas

derivados de la degradación de los materiales en condiciones severas de humedad o temperatura, son los retos más importantes a los que se enfrenta esta tecnología que ya está superando el estadio de dispositivos de laboratorio y planta piloto para transformarse en productos disponibles en el mercado. Son mayoritariamente empresas de carácter marcadamente tecnológico, surgidas como *spin-offs* dentro de las propias universidades, conjuntamente con grandes multinacionales consolidadas en el sector de la creación de imagen, las que lideran el desarrollo de estos productos y marcarán los siguientes avances para esta prometedora tecnología en los próximos años, junto con la generación de miles de puestos de trabajo.

Bibliografía

- [1] Monk P. M. S, Mortimer R. J., Rosseinsky D. R., *Electrochromism: Fundamentals and applications*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] I. Schwendeman, J. Hwang, D. M. Welsh, D. B. Tanner, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 634–637.
- [3] A. Azens, C. G. Granqvist, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7*, 64–68.
- [4] C. G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens, *Thin Solid Films* **2003**, *442*, 201–211.
- [5] C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *60*, 201–262.
- [6] R. D. Rauh, *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 3165–3176.
- [7] S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti, R. D. Rauh, *Journal of Applied Physics* **1989**, *66*, 1333–1337.
- [8] A. Talledo, C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **1995**, *77*, 4655–4666.
- [9] A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. Macdiarmid, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4401–4412.
- [10] A. A. Argun, A. Cirpan, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1338–1341.
- [11] J. C. Gustafsson Carlberg, O. Inganäs, M. R. Andersson, C. Booth, A. Azens, C. G. Granqvist, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2233–2235.
- [12] R. H. Baughman, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **1991**, *51*, 193–215.
- [13] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *161*, 419–423.
- [14] G. Heywang, F. Jonas, *Advanced Materials* **1992**, *4*, 116–118.
- [15] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2077–2088.
- [16] Q. B. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, *Polymer* **1994**, *35*, 1347–1351.
- [17] A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 896–902.
- [18] S. P. Mishra, R. Sahoo, A. V. Ambade, A. Q. Contractor, A. Kumar, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1896–1900.
- [19] T. F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez, C. Santamaria, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *341*, 369–375.
- [20] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, *27*, 2–18.
- [21] A. C. Partridge, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1199–1202.
- [22] Y. Gofer, H. Sarker, J. G. Killian, T. O. Poehler, P. C. Searson, *Applied Physics Letters* **1997**, *71*, 1582–1584.
- [23] K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, A1058–A1062.
- [24] T. F. Otero, M. T. Cortes, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 279–282.
- [25] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 808–811.
- [26] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 2101–2108.
- [27] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 808–811.
- [28] G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloducho, R. Musgrave, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1578–1587.
- [29] A. M. Rocco, M. A. DePaoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 2805–2816.
- [30] M. A. DePaoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, A. M. Rocco, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *435*, 217–224.
- [31] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, *Journal of Power Sources* **2000**, *88*, 169–191.
- [32] W. A. Gazotti, M. A. S. Spinace, E. M. Giroto, M. A. De Paoli, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 281–291.
- [33] V. Seshadri, J. Padilla, Bircan H., Radmard B., R. S. Draper, M. V. Wood, T. F. Otero, G. A. Sotzing, *Organic Electronics* **2007**, *8*, 367–381.



ICREA+ICIQ
SUPRACat

Conference on
Supramolecular
Approaches to
Catalysis

Barcelona
2nd-5th March 2008

Contact

If not registered, to make sure you receive the 2nd Circular (e-mail) please sign up to our e-mail list on the conference web page, or send your contact details via facsimile to:

Secretariat ICREA-ICIQ Conference on Supramolecular Approaches to Catalysis Institute of Chemical Research of Catalonia, ICIQ

Av. Països Catalans, 16
43007 Tarragona, Spain
Fax 34 977 920 228

supracat@iciq.es / www.iciq.es/icrea_iciq_supracat

Gerhard Ertl y el Premio Nobel de Química 2007: "por sus estudios de procesos químicos en superficies sólidas"

Rodolfo Miranda

Resumen: El Premio Nobel de Química de 2007 ha sido concedido a Gerhard Ertl, un científico alemán de 71 años, con un enorme prestigio, agradable personalidad y excepcional talento. Desde finales de los años 70, Ertl ha sido pionero en la introducción de técnicas extraordinariamente sofisticadas para estudiar la interacción de moléculas con superficies sólidas, en las que las superficies monocristalinas a estudiar se mantienen aisladas de la atmósfera en el interior de un recipiente de ultra alto vacío.

Palabras clave: Premio Nobel, ciencia de superficies, ultra alto vacío, catálisis, proceso Haber-Bosch.

Abstract: The Nobel Prize in Chemistry 2007 has been awarded to Gerhard Ertl, a German scientist 71 years old, with an enormous prestige, kind personality and exceptionally talented. At the end of the 70's, Ertl pioneered the introduction of extremely sophisticated techniques to investigate the interaction of molecules with solid surfaces. The monocrystalline surfaces under investigation were encapsulated in an ultra high vacuum camera and isolated from the atmosphere.

Keywords: Nobel Prize, surface science, ultra high vacuum, catalysis, Haber-Bosch process.

Una fría mañana de principios de 1981 atravesé la tortuosa Sophienstrasse hasta alcanzar la imponente puerta del Instituto de Físico-Química de la Universidad de Munich y entré en aquel edificio del XIX para incorporarme al grupo de investigación de Gerhard Ertl como becario postdoctoral Humboldt. En aquel edificio de piedra oscurecido por el tiempo, entre sus pasillos recubiertos de madera, sus despachos de techos inalcanzables y sus sombríos laboratorios, Ertl estaba poniendo en marcha el grupo de investigación multidisciplinar que le permitiría abordar su sueño.

Gerhard Ertl había nacido en 1936, en un suburbio de Stuttgart y se había formado como físico en la Universidad de Stuttgart con Heinz Gerischer, del Instituto Max Planck de Investigación en Metales de Stuttgart, al que acompañó a la Universidad Técnica de Munich en 1962. Allí obtuvo la tesis doctoral en 1965 y la habilitación dos años después. Siguiendo la muy sana costumbre alemana de cambiar de universidad para obtener su primera posición permanente, Ertl, aceptó a los 31 años una cátedra de Físico-Química en la Universidad de Hannover, donde se ocupó del problema científico que había despertado su imaginación mucho tiempo antes. Y no estaba en el campo tradicional de la física, sino que se originaba en sus ensoñaciones juveniles con los grandes descubrimientos de la química alemana de comienzos del siglo XX. En particular, en la figura contradictoria y trágica de Fritz Haber, descubridor de la síntesis del amoníaco en los años 1905–1908, Premio Nobel de Química en 1918, fiel y leal servidor del imperio alemán en la Primera Guerra mundial y, más tarde, despreciado y marginado por los nazis por su origen judío. Fritz Haber había ilustrado de forma paradigmática la importancia esencial de los catalizadores para facilitar la reacción de síntesis del amoníaco. Muchos investi-



R. Miranda

Catedrático de Física de la Materia Condensada de laUAM
Director del IMDEA Nanociencia
Facultad de Ciencias, Módulo C-IX, 3ª planta
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-28049 Madrid
Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
C-e: rodolfo.miranda@uam.es
Recibido: 13/11/2007. Aceptado: 26/11/2007.

gadores habían intentado desvelar el mecanismo de esa reacción de importantes consecuencias económicas y técnicas. Los procesos relevantes parecían ocurrir en las superficies de los catalizadores, pero ¿cómo ocurrían en detalle los procesos atómicos asociados a la reacción? ¿era posible entender la acción de un catalizador a nivel atómico? ¿sería posible mejorarlo de una manera predictiva, superando el habitual método de prueba y error?



Figura 1. El científico Gerhard Ertl.

Gerhard Ertl empezó a organizar en Hannover el equipo de investigación que le permitiría empezar a abordar estos problemas, en el que destacaban Jürgen Küppers, Klaus Christmann, y Klaus Wandelt. En 1973 el todavía joven Gerhard Ertl recibió la llamada de la Universidad de Munich para sustituir a Georg-Maria Schwab como director del Instituto de Físico-Química de la universidad, trasladó a su equipo y comenzó a desarrollar su plan de acción. Gracias al desarrollo de la carrera espacial y la industria de semiconductores, a mediados de los años sesenta se empezó a disponer en los laboratorios de tecnología de Ultra Alto Vacío (UHV), lo que permitía fabricar campanas de experimentación donde mantener una muestra en condiciones de atmósfera controlada, evitando la contaminación superficial, inevitable en condiciones de vacío menos exigente. Además, al mantener la superficie de la muestra libre de contaminación y en vacío, era posible examinarla con técnicas experimentales, más comunes en física, que empleaban haces de partículas cargadas (electrones o iones) incidentes y analizaban las partículas extraídas de la muestra. De este modo, se podía estudiar la interacción de moléculas con superficies sólidas, revelando los detalles de los procesos elementales que tenían lugar durante esta interacción con una precisión sin precedentes.

La decisión de desarrollar un programa experimental en el que se estudiase como sistemas modelos la interacción de moléculas sencillas como CO, N₂, O₂, NO, H₂, etc con super-

ficies de monocristales (en los que los átomos estuviesen ordenados espacialmente) metálicos y aleaciones en UHV, requería una planificación cuasi-militar y una capacidad sobrehumana de atraer talento y gestionarlo adecuadamente. En efecto, era preciso agrupar científicos procedentes de terrenos diversos, desde físicos experimentales hasta químicos de diversas especialidades, pasando por teóricos de estado sólido, químico-físicos experimentados en espectroscopías moleculares y expertos capaces de desarrollar nuevos instrumentos y técnicas experimentales para caracterizar los complejos sistemas objeto de estudio.

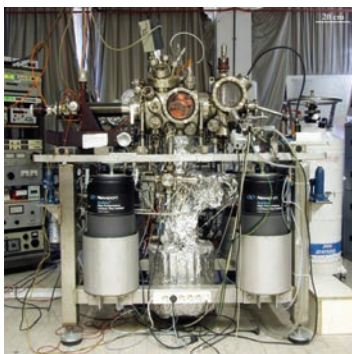


Figura 2. Campana de Ultra Alto Vacío equipada con los instrumentos de varias técnicas experimentales modernas de ciencia de superficies.

Gerhard Ertl tuvo la capacidad y el talento de hacerlo, construyendo pacientemente una metodología nueva, creando un grupo de trabajo de enorme talento y encontrando el modo de renovarlo bajo su dirección, siempre suave en las formas, pero férrea en la persecución de los objetivos científicos. Así, Ertl, creó una nueva disciplina a medio camino entre la física y la química: la moderna ciencia de superficies.

Hay que poner en valor que en aquel momento hacía falta una fe considerable para sostener que la información obtenida en esas condiciones tan alejadas de la realidad (ultra alto vacío, bajas temperaturas, superficies monocristalinas, reducidas concentraciones moleculares) podía ser relevante para comprender y mejorar el funcionamiento de un catalizador real (alta presión, elevadas temperaturas, partículas metálicas dispersas en una matriz de óxidos, alta concentración molecular). Ertl fue capaz de transmitir esta visión al reducido grupo de jóvenes al que me incorporé aquella mañana de enero de 1981, y, al mismo tiempo, conseguir el más amplio respeto por parte de sus colegas establecidos en otras universidades, de manera que la ciencia de superficies adquirió rápidamente un prestigio muy notable y una popularidad creciente.

Bajo su dirección, se desarrolló la técnica de Difracción de Electrones de Baja Energía (Low Energy Electron Diffraction, LEED), heredera directa de la primera observación de difracción de electrones en la superficie un cristal de NiO(111) en 1927 por Clinton Davisson y Lester Germer, que le valió al primero el Premio Nobel de Física en 1937. Con esta nueva técnica, que Ertl había empleado por primera vez durante su habilitación en 1967, se envía un haz de electrones de baja energía (del orden de 100 eV) sobre la superficie de un monocristal que se mantiene en UHV. Los electrones de este rango de energías tienen longitudes de onda del orden de 0.1 nm, comparables con las distancias interatómicas en un cristal, pero, además, no penetran en el interior del cristal más que unas pocas capas atómicas (debido a su fuerte

interacción con el sólido) y, por tanto, al difractarse traen de vuelta información sobre la red cristalina, tamaño de la celda unidad y contenido de ésta *en la superficie* de la muestra. Inmediatamente, fue posible comprobar que el orden cristallino, incluso de las superficies limpias, era muy distinto del existente en el volumen: los átomos de la superficie se organizan de modos muy imaginativos para compensar la disminución en el número de vecinos a que están sometidos. Superficies limpias de metales, semiconductores y óxidos empezaron a mostrar reconstrucciones superficiales de distinto grado de complejidad.

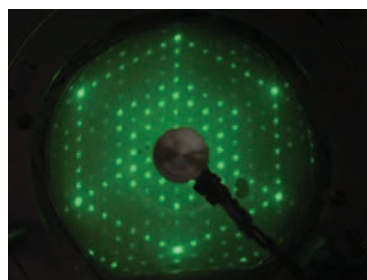


Figura 3. Diagrama de difracción de electrones de baja energía (LEED) obtenido sobre una superficie de Si(111) que muestra una reconstrucción 7x7.

Sin embargo donde las sorpresas fueron más frecuentes fue al descubrir la asombrosa variedad de estructuras ordenadas que aparecían al absorber moléculas simples en superficies. La comparación cuantitativa de la intensidad experimental de los haces difractados en función de la energía de los electrones incidentes con la intensidad calculada, permitió determinar la geometría de las moléculas adsorbidas y su sitio de absorción sobre la superficie. La estructura de los adsorbatos se determinó por medio de análisis dinámico de las intensidades difractadas en LEED a través de una fructífera colaboración con Michel van Hove y Wolfgang Moritz.¹

El enlace de las moléculas con la superficie, la posición en energía de sus orbitales moleculares, y la modificación de éstos producida por la interacción con el sustrato, así como si las moléculas estaban adsorbidas intactas o se habían disociado durante la absorción, eran cuestiones fundamentales que se abordaron sistemáticamente en el grupo de Ertl mediante el desarrollo de la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones con radiación Ultravioleta o Rayos X (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS y X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). La espectroscopía UPS se derivaba directamente del efecto fotoeléctrico, cuya explicación en términos de cuantos de luz o fotones le valió a Albert Einstein el Premio Nobel de Física en 1921 y, en 1923, a Robert Millikan, el hombre que al intentar probar que la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico era errónea, verificó experimentalmente su exactitud. La demostración inicial de la espectroscopía de electrones de alta resolución (XPS) le valió el Premio Nobel de Física a Kai Siegbahn en 1981, lo que fue un acicate considerable para el grupo de Munich. Usando fondos conseguidos por Ertl de la universidad de Munich, se montó un espectrómetro de UPS en el que la muestra se mantenía en UHV a 30K², cuyo montaje y puesta a punto fue la primera tarea que se me encomendó al incorporarme al grupo.

Armado con las sofisticadas herramientas experimentales antes descritas, el grupo de jóvenes ilusionados que dirigía Ertl abordó el estudio de los mecanismos atómicos detallados

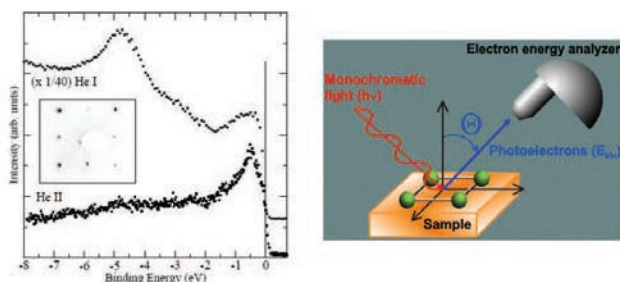


Figura 4. Espectro UPS de media monocapa de N adsorbido sobre Fe(100). El pico alrededor de 5 eV corresponde al nivel 2p del N atómico. La figura recuadrada muestra el diagrama de difracción de electrones LEED (Cortesía de Cristina Navío y colaboradores en el Laboratorio de Superficies de la UAM (LASUAM)). Esquema de la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones.

de la síntesis de amoníaco. El catalizador empleado en la práctica consistía en partículas de Fe con hidróxido potásico añadido depositadas sobre un soporte de alumina, y, desde el punto de vista básico, el conocimiento acumulado se podía resumir en estas palabras de Paul Emmet: "*The experimental work of the past 50 years leads to the conclusion that the rate determining step in ammonia synthesis is the chemisorption of nitrogen. The question, however, as to whether the nitrogen species is molecular or atomic, is still not conclusively resolved*" (1975).

Ertl y sus colaboradores estudiaron la interacción de N_2 y H_2 con superficies monocristalinas de Fe de distinta orientación,³ desarrollaron técnicas que mantenían las superficies a bajas temperaturas para congelar los procesos y poder identificar los estados intermedios⁴ y depositaron controladamente átomos de K a las superficies de Fe para simular el efecto de los promotores añadidos a los catalizadores y estudiar su efecto.⁵ En esta serie memorable de publicaciones, Ertl y su grupo demostraron, a través del uso inteligente de las herramientas de ciencia de superficies que el paso que limita la velocidad global de la reacción es la *disociación* de N_2 y que la especie activa es N atómico, disociativamente adsorbido en la superficie de Fe, que es hidrogenado paso a paso. En un elegante broche final, fue posible determinar cada paso de la reacción y las energías involucradas en ellos, como resume la Figura 5.

Una de las mayores habilidades de Gerhard Ertl ha sido siempre su capacidad para reconocer muy pronto el potencial de los desarrollos científicos incipientes, incorporarse a ellos y, con su talento natural, dirigir el campo. Así lo hizo en 1982, cuando llegaron a Munich los rumores del desarrollo en los laboratorios de IBM en Zurich de un nuevo Microscopio de

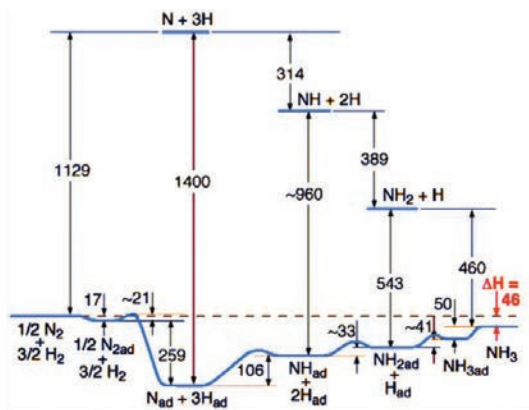


Figura 5. Esquema de las energías involucradas en el proceso de síntesis del amoníaco.

Efecto Túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, que les valdría el Premio Nobel de Física en 1986. Mientras muchos investigadores aún permanecían escépticos, Ertl, comisionó a Jürgen Behm para que construyera un STM que permitiera visualizar con resolución atómica los cambios de las superficies durante las reacciones y los procesos de difusión de las especies moleculares sobre aquellas. Siguiendo su método de reinvestigar los problemas cuando nuevas técnicas permitían estudiarlo con mayor precisión, Ertl volvió a las reconstrucciones superficiales. La primera imagen a escala atómica de la compleja reconstrucción de la superficie de Au(111) fue obtenida por Johannes Barth y Harald Brune en el grupo de Ertl.⁶

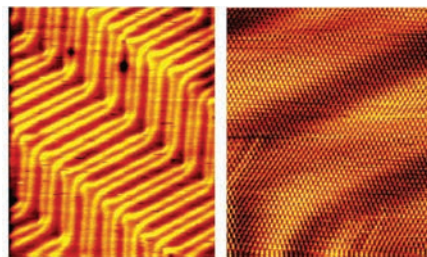


Figura 6. Imagen STM de la reconstrucción superficial de Au(111) en UHV tomada por Roberto Otero y colaboradores del LASUAM con un microscopio STM de baja temperatura. El ancho de la imagen es 65 nm. La figura a la derecha muestra resolución atómica en esta superficie.

Pero, además, Gerhard Ertl no descuidó la transferencia de los resultados obtenidos en UHV a las condiciones reales de trabajo de los catalizadores, demostrando que la superficie de un catalizador comercial del proceso Haber-Bosch en las condiciones reductoras en que se usaba estaba compuesta esencialmente por Fe y K, de modo que los resultados de UHV eran extrapolables a condiciones reales. Pronto se desarrollaron catalizadores más eficientes para la síntesis del amoníaco. Este éxito fue la base de un programa de investigación con industrias que permitió que una parte esencial de los actuales catalizadores que encontramos en los tubos de escape de los coches se desarrollara en los laboratorios del grupo de Ertl a principios de los años 80. Esta parte del ciclo se había cerrado. Nadie dudaba ahora que el conocimiento obtenido en sistemas modelo y mediante experimentos en condiciones ideales era utilizable para mejorar resultados prácticos.

En 1986 Ertl, ya una figura universalmente respetada, recibió una oferta que no pudo rechazar para incorporarse como profesor honorario a las universidades Libre (FU) y Técnica (TU) de Berlín y sustituir a su antiguo director de tesis, Heinz Gerischer como director del Instituto Fritz Haber de la Sociedad Max Planck en Berlín. Allí tuvo la oportunidad de disponer de medios abundantes para explotar su madurez intelectual y lo hizo con tal brillantez que resultados, colaboradores, descubrimientos y reconocimientos se fueron acumulando. El departamento de Físico-Química del Fritz Haber llegó a tener más de 100 colaboradores, incluyendo estudiantes y personal de gestión. Tras la caída del muro, fue nombrado en 1996 profesor de la Universidad Humboldt, lo que le convirtió en la primera persona que simultaneaba esta posición en las tres universidades de Berlín.

Una de las reacciones más estudiadas en el grupo de Ertl ha sido la oxidación del CO. En ella, una molécula quimisorbida de CO reacciona con un átomo de oxígeno, también quimisorbido sobre la superficie (tras la rotura de la correspondiente molécula de O_2), para formar una molécula de CO_2 débil-

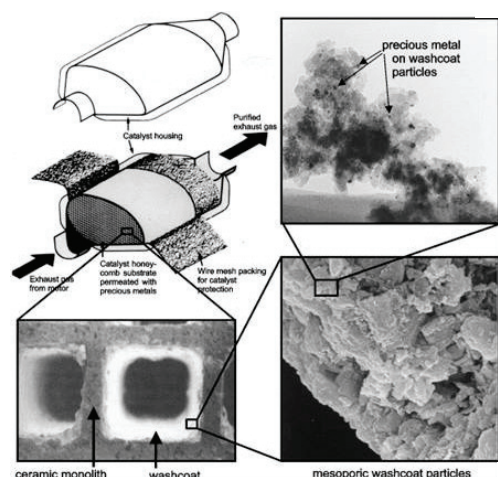


Figura 7. Catalizador del tubo de escape de un automóvil.

mente ligada a la superficie, de tal manera que la puede abandonar con facilidad. Durante su investigación de la oxidación catalítica de CO sobre superficies de platino, Ertl y su estudiante J. Rüstig descubrieron en 1982⁷ que la cantidad de CO₂ producido oscilaba con el tiempo: era el modelo más simple del importante fenómeno de oscilaciones cinéticas en la velocidad de reacción, hasta entonces encontrado sólo en reactores técnicos. En 1977 Ilya Prigogine había recibido el Premio Nobel de Química por sus contribuciones a la termodinámica de no-equilibrio y a la teoría de estructuras disipativas, pero nada así era conocido en superficies. ¿Cuál era el mecanismo molecular detrás de la cinética no-lineal?

Gerhard y su grupo realizaron un legendario conjunto de experimentos que les permitieron desarrollar un modelo microscópico para estos fenómenos no lineales.⁸ Y la clave era la presencia de una reconstrucción superficial en el Pt. En las superficies (100) y (110) de Pt se produce una reconstrucción para reducir la tensión superficial. La absorción de CO eliminaba la reconstrucción superficial de la superficie limpia de Pt(100), lo que facilitaba la adsorción de oxígeno sobre ella, ya que el coeficiente de captura era mayor en la superficie sin reconstruir. La mayor presencia de los reactantes aumentaba la velocidad de formación de CO₂, que, al resorberse, permitía que la superficie reconstruyera, lo que volvía a comenzar el ciclo. Como resultado de esta alternancia entre las fases reconstruidas y sin reconstruir de la superficie del catalizador la velocidad de la reacción oscilaba.

Las oscilaciones temporales representan el comportamiento integral del sistema. Sin embargo, en las reacciones oscilatorias las variables de estado del sistema dependen también de las coordenadas espaciales. Ertl se ha caracterizado particularmente por su habilidad para diseñar experimentos que aislaran e identificaran los puntos clave de los problemas en que se ha ocupado. Así, que una vez descubiertas las oscilaciones temporales, Ertl encargó a Rotermund el desarrollo de un microscopio de fotoemisión (PEEM) que permitiese visualizar espacialmente los cambios estructurales y de recubrimiento que ocurren en la superficie durante la reacción.⁹ Como las oscilaciones son fenómenos mesoscópicos, una resolución por debajo de la micra era suficiente y el resultado (ver Figura 8) fue la observación de hermosísimas oscilaciones espacio-temporales de las zonas ricas en CO y O, respectivamente, con patrones espirales, ondas propagantes y estacionarias y comportamientos caóticos.¹⁰

El paso final de solución de este problema, tras el modela-

do teórico, fue el desarrollo de un microscopio elipsométrico, que permitió seguir las oscilaciones espacio-temporales de la reacción in-situ, esto es, en presencia de una fase gaseosa a presión atmosférica.¹¹

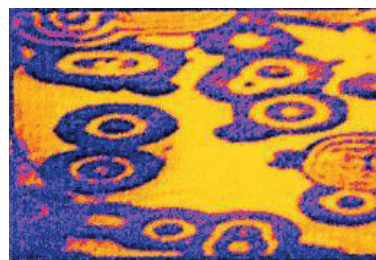


Figura 8. Imagen de una superficie de Pt durante la reacción de oxidación del CO. Las áreas azules son ricas en CO y las amarillas en O.

Ertl y su grupo han realizado asimismo innumerables estudios de cinética y dinámica de reacciones usando técnicas de haces moleculares para investigar la dispersión reactiva de moléculas por superficies y, más tarde, en combinación con espectroscopía láser, han estudiado la distribución de energía entre los grados de libertad rotacionales, vibracionales y traslacionales durante estos procesos. Las últimas actividades científicas de Gerhard Ertl antes de su retiro en 2004 se han concentrado en el desarrollo de técnicas de bombeo y medida, usando láseres de femtosegundo para estudiar procesos ultrarrápidos en superficies, en especial la dinámica de electrones durante fotoexcitación y la excitación de moléculas adsorbidas,¹² fenómenos relevantes para la desorción inducida por láser, un campo en el que Gerhard Ertl ya publicó un artículo en 1972.

Gerhard Ertl ha tenido más de 100 doctorandos, incontables colaboradores, postdocs, becarios y premiados Humboldt. Muchos de ellos se han convertido en científicos prestigiosos. Estoy seguro que para todos ellos representa un honor haber trabajado con el científico excepcional que ha recibido el Premio Nobel de Química de 2007, y, que todos guardan en sus corazones los recuerdos del ser humano lleno de bonhomía, sentido del humor y trato exquisito con el que compartieron algún tiempo.

Bibliografía

- [1] R. Imbhil, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, *Surface Sci.* **1982**, *123*, 129–140.
- [2] R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, *Surface Sci.* **1983**, *131*, 61–91.
- [3] F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, *J. of Catalysis* **1977**, *49*, 18–41.
- [4] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surface Sci.* **1982**, *114*, 515–526.
- [5] G. Ertl, M. Weiss, S. B. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 391–394.
- [6] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*, 9307–9318.
- [7] G. Ertl, P.R. Norton, J. Rüstig, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 177–180.
- [8] R. Imbhil, M. P. Cox, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3519–3534.
- [9] H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, G. Ertl, *Nature*, **1990**, *343*, 355–357.
- [10] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. Von Oertzen, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3013–3016.
- [11] G. Ertl, *Science*, **1991**, *254*, 1750–1755.
- [12] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 535–538.

Determinación experimental de la densidad del NaCl: un trabajo práctico para aplicar conceptos previamente adquiridos sobre los sistemas cristalinos y las propiedades de los cristales

Patricia Ana María Williams y Evelina Gloria Ferrer*

Resumen: El objetivo del presente trabajo consiste en la propuesta de una actividad experimental que permite establecer una estrategia diferente para el aprendizaje de las sustancias iónicas, los cristales y sus propiedades. En este trabajo se presentan las siguientes actividades experimentales: una propuesta sencilla para la preparación de monocristales de NaCl a partir de sal común, la determinación de su densidad sobre la base del método de Arquímedes, y los cálculos de propiedades físicas correspondientes al sistema cristalino que pertenece tanto a la sustancia medida como la de otras sustancias pertenecientes al mismo sistema cristalino.

Palabras clave: Sustancias iónicas, propiedades de los cristales, densidad de un cristal, método de Arquímedes, sistema cristalino.

Abstract: The aim of this work is the application of an experimental activity that employs a different strategy in order to get a deeper insight in the study of the properties of ionic substances and their crystals. In the present article the following experimental activities are proposed: a simple method to obtain monocrystals of NaCl prepared from culinary salt, the use of Archimedes' principle with the purpose of the determination of its density and the use of the cell parameters of the cubic crystalline system of NaCl and related salts to calculate their densities.

Keywords: Ionic substances, crystal properties, crystal density, Archimedes' principle, crystalline system.

Introducción

Los cristales son sólidos con formas regulares y caras planas y brillantes. Desde la antigüedad ha llamado la atención la regularidad de su apariencia externa, sus diferentes formas y colores, a los cuales se les atribuían diferentes tipos de propiedades mágicas y/o curativas. El avance del conocimiento de las propiedades de este tipo de sustancias vino dado de manera consecutiva por etapas que involucraron la descripción de las propiedades generales y de sus diferentes simetrías y etapas posteriores de desarrollo de diferentes teorías junto a la determinación de las estructuras cristalinas gracias al empleo de la difracción de rayos X.^[1] Dentro de los aspectos más relevantes a considerar y en el contexto de las propiedades de las redes cristalinas, se encuentran la descripción de las catorce redes espaciales que se repartieron entre los siete sistemas de simetría cristalina: cúbico, hexagonal, tetragonal, rómbico, trigonal, monoclinico y triclínico. Esta descripción junto a los estudios de difracción de rayos X, trajo aparejado el establecimiento definitivo de la existencia de una distribución regular para los átomos, moléculas o iones que conforman el cristal.^[1,2] De esa manera se generó la idea de la existencia de las "celdas unitarias".

Las celdas unitarias de una red tridimensional constituyen los bloques básicos para la construcción de un cristal, estas se conocen como los siete sistemas cristalinos y presentan requisitos mínimos de simetría. Así por ejemplo, el sistema cúbico al cual pertenece el NaCl, presenta los siguientes parámetros para su celda unidad: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y $a=b=c$.



P. A. M.
Williams



E. G. Ferrer

*Cátedra de Química Inorgánica,^bCátedra de Química I, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115. La Plata. ARGENTINA

C-e: evelina@quimica.unlp.edu.ar

Recibido: 26/02/2007. Aceptado: 28/06/2007.

Cualquier otra sustancia cristalina cuyos parámetros sean idénticos pertenecerá también al sistema cúbico.

Sobre esta idea se trabaja especialmente con los alumnos cuando se intenta introducir los conceptos que permiten la descripción de lo que es un cristal. Surge entonces la necesidad de trabajar sobre nociones de lo tridimensional, lo que denominamos celda unitaria, la definición y clasificación de estructuras, posiciones y tamaños de los átomos, moléculas o iones dentro de ellas, de sus propiedades en general y de los diferentes tipos de enlace en particular. Si bien para generar e introducir estos conocimientos la mayoría de los docentes nos apoyamos en la utilización de modelos que nos permitan explicar y hacer entender estos diferentes aspectos, es relevante la utilización de un trabajo experimental que soporte y aporte al aspecto visual y conceptual, así como lo que estamos tratando de mostrar, enseñar y/o analizar.

Sobre esa base se enmarca este trabajo práctico que se fundamenta principalmente en la preparación y seguimiento del crecimiento de un cristal, para lo cual se hace necesaria tanto la aplicación de conceptos previos relacionados a la solubilidad así como la adquisición de una técnica común de laboratorio para la cristalización de sustancias.

Por otra parte se espera que la observación del aspecto externo del cristal, dé lugar a la discusión respecto a la disposición interna de átomos, iones o moléculas, que en definitiva determinan la forma externa así como del resto de las propiedades de un cristal. El ejemplo seleccionado para el trabajo práctico es el cloruro de sodio, la sal de mesa común, la cual pertenece al sistema cúbico compacto, su celda unidad se conforma por iones cloruro formando el empaquetamiento compacto y los iones sodio ocupando todos los huecos octaéd-

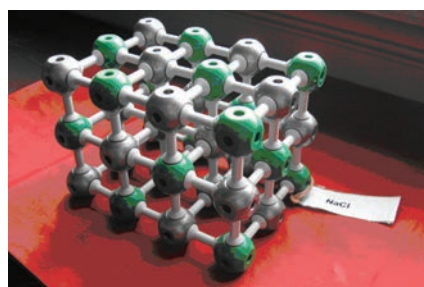


Figura 1. Disposición interna de los iones en el NaCl

dricos ubicados en el centro del cuerpo y en mitad de las aristas en una disposición como se muestra en la Figura 1.

Se hará hincapié en que lo llamativo y sorprendente es que se necesitan 10^{17} bloques como éste para formar un solo grano de sal de forma cúbica con 1 mm de arista (1 mm^3 de sal). Esto es 100.000.000.000.000.000 bloques; es decir, cien mil billones de bloques.^[3]

Se procede además a la aplicación de conceptos de la física, como lo es el principio de Arquímedes para la determinación de una de las propiedades más común para un sólido como su densidad. Y finalmente, la utilización de conceptos nuevos como el del sistema cristalino, que permitirán a partir del dato experimentalmente obtenido la obtención de otros datos y parámetros para otras sustancias químicas por medio de una vía indirecta.

Experiencia en el laboratorio

Primera Etapa

Preparación de cristales de NaCl a partir de sal común

El objetivo de esta primera etapa consiste en conocer, diseñar y/o desarrollar diferentes metodologías sencillas para la preparación de cristales.

En este punto se hace interesante, revisar las diferentes formas en que se puede proceder al fenómeno de cristalización de una sustancia:^[4]

(i) Por enfriamiento: en este caso es fundamental el conocimiento de los datos de solubilidad de la sustancia a cristalizar, ya que el fundamento del mismo se basa en la disminución de la solubilidad con la disminución de la temperatura.

(ii) Modificación de la constante dieléctrica de la solución: en este caso, una disminución de la constante dieléctrica tiende a producir un aumento en la fuerza de atracción entre las cargas opuestas, favoreciendo la cristalización. Esto se logra, por ejemplo, con el agregado a una solución acuosa de un solvente orgánico.

(iii) Por fusión: se procede a fundir la sustancia, la que luego se somete a un paulatino enfriamiento.

(iv) Por evaporación: este método de uso común en el laboratorio consiste en la disolución de la sustancia, con la que luego se procede a la evaporación lenta de la solución ya sea a temperatura ambiente o con modificación de la misma.

Sobre la base de procedimientos algunos conocidos y de uso común en el laboratorio y algunos otros detallados en trabajos previamente publicados^[3,5] proponemos a nuestro criterio dos formas sencillas de proceder en un laboratorio de química a la preparación de monocristales de NaCl.

Propuestas

Método A (Lento). Preparación a partir de una solución saturada.

Productos y materiales:

Sal común (cloruro sódico, NaCl), agua destilada, vaso de precipitado, varilla de vidrio espátula, vidrio de reloj, fuente de calor.

1) Preparación de una solución saturada.

Como todos sabemos, una disolución que se encuentra en equilibrio con su soluto no disuelto está saturada. Así, una determinada cantidad de un solvente disolverá solamente una determinada cantidad de una sustancia. Cuando tenemos con exactitud esa cantidad en la solución, decimos que tenemos una disolución saturada de esa sustancia y la cantidad de soluto que necesitamos para preparar esa solución es lo que se denomina o conocemos como solubilidad. La solubilidad es un dato que se determina experimentalmente y que podemos encontrar tabulado para diferentes sustancias.

Nuestra primera actividad será buscar el dato de solubilidad del NaCl, nos encontraremos entonces con valores como los siguientes (ver Tabla 1, Figura 2), donde podemos apreciar que a diferencia de la generalidad de las sustancias, la solubilidad del NaCl en agua no varía apreciablemente con el aumento de la temperatura.

Tabla 1: Datos de solubilidad del NaCl.

NaCl (gr de sal en 100 gr de H ₂ O)	T(°C)
35.7	0
35.8	10
36.0	20
36.3	30
36.6	40
37.0	50
37.3	60
37.8	70
38.4	80
39.0	90
39.8	100

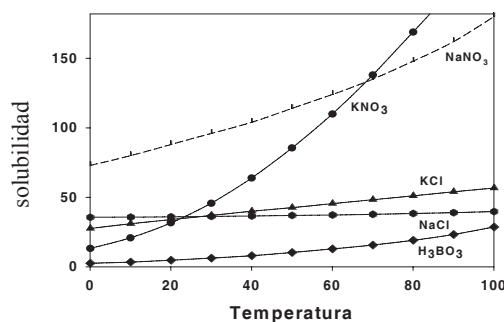


Figura 2: Gráfica que representa la variación de la solubilidad para diferentes sustancias en función de la temperatura.

De acuerdo al dato de solubilidad determinamos una cantidad de NaCl, que procedemos a pesar. Trasvasamos con mucho cuidado el material sólido al vaso de precipitado, agregamos lentamente el volumen indicado de agua destilada de acuerdo a la tabla de solubilidades (Tabla 1) mientras agitamos la solución con varilla de vidrio. Si utilizamos sal común, observaremos que si bien se formará una disolución, una parte quedará sin disolver en el fondo del recipiente dándole cierto grado de turbidez (a veces los granos de sal envasada están recubiertos de una sustancia insoluble e inoocua para no absorber humedad). Se deja la mezcla en reposo por 24 hs, donde se observará que la disolución apare-

cerá transparente, con un depósito sólido en el fondo. Mediante entonces un proceso común de laboratorio que denominamos decantación, separamos la solución sobrenadante con cuidado de no arrastrar partículas sólidas.

2) Crecimiento de los cristales y observación de su crecimiento

Se deja reposar la solución durante unos días. Cuando aparezcan las primeras partículas sólidas en el fondo del recipiente, se pueden comenzar a mirar con una lupa.

Se puede por ejemplo, marcar externamente desde el fondo del recipiente el lugar y/o la partícula que observaremos crecer, día tras día. Las partículas que se van formando de manera gradual a partir de la disolución son cristales de sal. Si puede verlos desde las primeras etapas de su formación observará que su apariencia externa es cuadrada o rectangular, y que hay algunos un poco deformados o con defectos. A medida que crecen, sus lados forman ángulos rectos unos con otros y mantienen esta geometría. (Figura 3).



Figura 3: Cristales de NaCl

Utilizando una pinza, seleccione uno o más cristales bien formados, séquelos con cuidado y conserve los mismos en un lugar seco para su posterior utilización. Tal como lo mencionan Mishournyi y colaboradores,^[4] las ventajas que presenta este método están relacionadas principalmente a que el material que se utiliza es de fácil acceso y además, no se requiere demasiado equipamiento de laboratorio debido a que se trabaja a temperatura ambiente y en general los cristales crecidos a bajas temperaturas tienen menos defectos y mayor pureza. Las desventajas del método en este caso, tienen que ver con la sustancia elegida, el NaCl, el cual presenta una cristalización muy lenta debido a la poca variación de la solubilidad con la temperatura lo que también da lugar a un menor rendimiento.

Método B. Cristalización denominada volumétrica

Productos y materiales: Sal común (cloruro sódico, NaCl), espátula, estufa calefactora, cápsula de porcelana.

Este método consiste en calentar cristales de sal (NaCl) hasta una temperatura superior a su temperatura de fusión ($T_f = 800^\circ\text{C}$), de tal manera que la sal se funda por completo. Lentamente se comienza a bajar la temperatura hasta alcanzar el punto de fusión, allí se formará en el seno de la fase líquida un primer cristal de sal que comenzará a crecer y el proceso terminará cuando toda la fase líquida se haya cristalizado. En este caso, se trata de una metodología que permite que

todo el volumen de la masa fundida cristalice, se obtienen además cristales de gran volumen y de allí deriva la denominación del método como método volumétrico de cristalización.

Los inconvenientes del método, se relacionan con las altas temperaturas utilizadas donde alguna impureza o parte del recipiente contamine el material fundido.

Segunda Etapa

Determinación de la densidad del cristal de NaCl por el método de Arquímedes.

La densidad es una magnitud intensiva que depende de la temperatura y se utiliza ampliamente para caracterizar las sustancias y en especial los sólidos cristalinos. Se define como la cantidad de masa en una unidad de volumen de la sustancia. Se expresa comúnmente en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) o gramos por mililitros (g/ml) y al informar la densidad se debe dar también como dato la temperatura.^[6]

El método de Arquímedes se fundamenta en el principio físico que lleva su nombre,^[7] el cual expresa que un cuerpo sumergido en un fluido es empujado con una fuerza igual al peso del fluido desplazado. La determinación de la densidad de un sólido puede realizarse con diferentes metodologías,^[8,9] siendo a nuestro criterio una forma sencilla de realizar en un laboratorio de química la que se propone a continuación. Los objetivos de esta segunda etapa se enmarcan en la utilización de conceptos inherentes de física para la caracterización de una sustancia química. Así se realizarán los cálculos para la determinación de la densidad del NaCl preparado mediante la aplicación y comprobación del Principio de Arquímedes.

Productos y materiales: Cristal de NaCl, Cloroformo (CHCl_3) ($d = 1.48 \text{ g/ml}$, 20°C), Ioduro de metileno (CH_2I_2) ($d = 3.32 \text{ g/ml}$, 20°C), balanza, probeta graduada de 25 ml, pipeta.

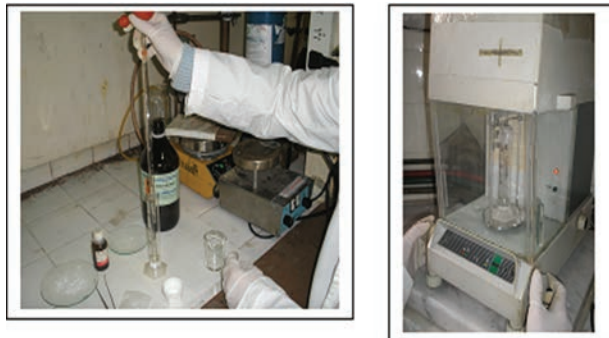
Procedimiento A: Comenzando con el solvente de menor densidad, el cloroformo.

1) Selecciona una probeta de 25 ml si es posible, lávala y sécala bien. Tápala con un parafilm, o papel metálico y luego procede a pesarla en la balanza. Anota su peso (**Dato 1**).



Dato 1.

2) Con la ayuda de una pipeta de 10 ml, agrega 7.5 ml de cloroformo en la probeta. Tápala rápidamente para impedir la evaporación del cloroformo que es muy volátil!!!. Vuelve a pesar todo y anota el peso (Dato 2).



Dato 2.

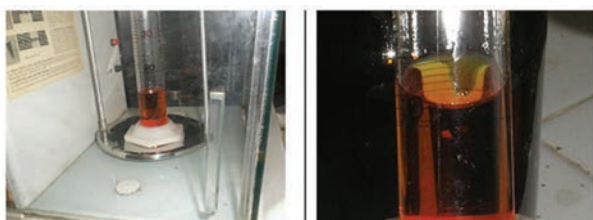
3) Selecciona un cristal bien formado y utilizando una pinza, introduce el cristal. Cuando lo sueltes observarás que se va al fondo (los sólidos poseen densidades muy elevadas!!!). Procede a pesar todo (Dato 3).



Dato 3.

4) Ahora agrega lentamente y gota a gota el yoduro de metileno (ten cuidado!!!, es muy pesado y se escapa fácilmente de la pipeta!!!). Observarás que a medida que agregas más cantidad comienza a subir lentamente.

5) Cuando el cristal se encuentra flotando en el sector medio de la mezcla de solventes (se comprueba aquí el Principio de Arquímedes igualando el líquido la densidad del sólido). Tapa rápidamente y procede a pesar nuevamente (Dato 4).



Dato 4.

6) A continuación lee el volumen que marca la probeta (Dato 5).

Procedimiento B: Comenzando con el solvente de mayor densidad, el yoduro de metileno.

El procedimiento es el mismo que el utilizado en el apartado A, sólo varía en el hecho que se agregan inicialmente 7.5 ml de yoduro de metileno.

Cálculos

Procedimiento A:

Comenzando con el solvente de menor densidad, el cloroformo.

Datos

1	Peso probeta vacía + parafilm	16.13764 g
2	Peso probeta + 7.5 ml de cloroformo + parafilm	28.40002 g
3	Peso probeta + 7.5 ml de cloroformo + parafilm+ cristal de NaCl	28.4956 g
4	Peso probeta + 7.5 ml de cloroformo + parafilm + cristal de NaCl + Yoduro de metileno agregado	45.65386 g
5	Volumen final con mezcla de solventes.	14 ml

Cálculos

Masa NaCl= Dato 3-Dato 2 **Dato 6:** 0.09560 g

28.4956 g-28.40002 g.
Masa de la solución= Dato 4-(Dato 1+Dato6) **Dato 7:** 29.13000 g

45.65386 g-(16.13764 g +0.0956 g)
Densidad Experimental 2.08000 g/ml

d=m/V
d= Dato 7/Dato5

d=29.13000 g/14ml
Densidad tabulada 2.16000 g/ml

Error relativo 3.7%

Cálculos

Procedimiento B:

Comenzando con el solvente de mayor densidad, el yoduro de metileno

Datos

1	Peso probeta vacía + parafilm	16.488243g
2	Peso probeta + 7.5 ml de yoduro de metileno + parafilm	31.19882g
3	Peso probeta + 7.5 ml de yoduro de metileno + parafilm + cristal de NaCl	31.87979g
4	Peso probeta + 7.5 ml de yoduro de metileno + parafilm + cristal de NaCl + cloroformo agregado	44.18594g
5	Volumen final con mezcla de solventes.	13.5 ml

Cálculos

Masa NaCl=	Dato 6:
Dato 3-Dato 2	0.68097 g
31.87979g -31.19882g.	
Masa de la solución=	Dato 7:
Dato 4-(Dato 1+Dato6)	27.02254 g
44.18594g -(16.488243 g +0.68097 g)	
Densidad Experimental	2.00000 g/ml
d=m/V	
d= Dato 7/Dato5	
d=27.02254g/13.5 ml	
Densidad tabulada	2.16000 g/ml
Error relativo	7.4%

Comparación entre los dos métodos

- El método con menor error es el método A.
- El error más importante que se comete con el método B se fundamenta en la alta presión de vapor del cloroformo que provoca en definitiva diferencias de peso importantes a la hora de pesar.

Tercera Etapa

Una aplicación teórica del dato experimental: cálculo de la densidad de otra sustancia perteneciente al mismo sistema cristalino que el NaCl.

La densidad de un cristal puede obtenerse a partir del volumen de la celda unitaria y la masa del contenido de dicha celda. Tanto la masa como el volumen pueden calcularse en base a las siguientes fórmulas:[2]

$$m=z \cdot M / N_A$$

m=masa

z= número de átomos, moléculas o iones por celda unidad

M= masa molecular

NA=número de Avogadro

$$V=a^3$$

V=volumen

a= dimensión de la celda unidad

Bajo las consideraciones mencionadas, se puede realizar utilizando el dato experimental de la densidad del NaCl, el cálculo de la densidad de otra sustancia perteneciente al mismo sistema cristalino, por ejemplo el LiF.

Procedemos de la siguiente manera:

1. Cálculo de las masas moleculares a partir de los datos de la tabla periódica

M (LiF)= 25.939 g/mol

M (NaCl)=58.442 g/mol

2. Cálculo de la suma de los radios para la estimación de las dimensiones de la celda unidad:

$r_{Li^+} + r_{F^-} = 0.60 + 1.36 = 1.96 \text{ \AA}$

$r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 0.95 + 1.81 = 2.76 \text{ \AA}$

3. Cálculo de la relación de densidades:

$d(\text{LiF}) = z M(\text{LiF}) / V(\text{LiF})$

$d(\text{NaCl}) = z M(\text{NaCl}) / V(\text{NaCl})$

$d(\text{LiF}) / d(\text{NaCl}) = [z M(\text{LiF}) / V(\text{LiF})]$

$/[z M(\text{NaCl}) / V(\text{NaCl})]$

$d(\text{LiF}) = d(\text{NaCl}) \cdot [z M(\text{LiF}) / V(\text{LiF})]$

$[z M(\text{NaCl}) / V(\text{NaCl})]$

$d(\text{LiF}) = 2.08 \text{ g/ml} \cdot [(25.939 \text{ g/mol}) / (58.442 \text{ g/mol})] \cdot [(2.76 \text{ \AA})^3 / (1.96 \text{ \AA})^3]$.

Resultado: d (LiF)=2.57 g/ml

Comentarios Finales

Precauciones a tener en cuenta

Con las prevenciones necesarias la práctica no presenta riesgo alguno para los estudiantes ni tampoco los residuos originados por la realización de la misma. Se debe tener en cuenta

la potencial toxicidad de los solventes halogenados durante el manipuleo de los mismos por lo tanto se sugiere la utilización de la campana extractora de laboratorio como sistema de prevención.

Posibles fuentes de error

Si bien pueden cometerse errores en la determinación de la temperatura y volumen, el error más común es el de pesada para la determinación de la masa del solvente de mayor presión de vapor, y la que produce mayores dispersiones en los cálculos finales.

Otra fuente de error es utilizar solventes que contengan trazas de agua.

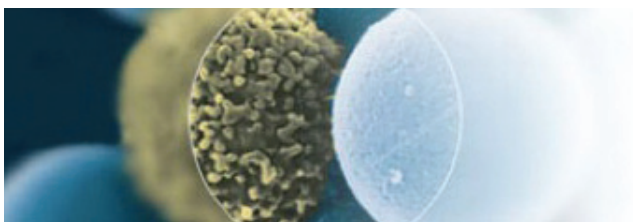
Conclusiones

El trabajo propuesto es de fácil ejecución, los requerimientos de materiales son accesibles para un curso universitario o nivel medio.

Con las prevenciones necesarias la práctica no presenta riesgo alguno para los estudiantes ni tampoco los residuos originados por la realización de la misma.

Permite además de las expuestas, las siguientes posibilidades en cuanto a discusión y análisis:

- Comparación del valor teórico con el valor experimental de densidad para el LiF ($d(\text{LiF})=2.63899 \text{ g/ml}$).
- Cálculo de la $d(\text{LiF})$ como en (3) pero usando el dato experimental de densidad de NaCl.
- Cálculo de las dimensiones de la celda unidad.
- A partir del dato experimental de densidad, calcular z (número de moléculas, átomos o iones por celda unidad).



La decimoprimer edición del Encuentro Peptídico Ibérico (XI EPI) se celebrará en la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela entre los días 6 y 7 de marzo de 2008.

Esta reunión científica reúne periódicamente a los investigadores españoles y portugueses que desarrollan su actividad en el campo de los péptidos.

Organization

José Luis Mascareñas
Eugenio Vázquez
Olalla Vázquez
Elena Pazos
Mark van Raaij
Adrian Jiménez
Cecilia Portela

Bibliografía

- [1] N. N. Greenwood en *Cristales iónicos y defectos reticulares y no estequiométricos*, Editorial Alhambra, Madrid, **1970**.
- [2] L. Smart, E. Moore en *Química del Estado Sólido, una Introducción*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, **1995**.
- [3] E. A. Wood en *Crystals and Light, an Introduction to Optical Crystallography*, Van Nostrand, Princeton, NJ, USA, **1964** (1a edición).
- [4] E. S. Dana en *Manual de mineralogía; tratado moderno para la enseñanza en universidades y escuelas especiales y para guía de ingenieros de minas y geólogos*, Reverté, Buenos Aires, **1960**.
- [5] V. A. Mishournyi, I. C. Hernández del Castillo, A. Yu. Gorbatchev y A. Lastras Martínez, *Avance y Perspectiva 21* (**2002**) 205–211.
- [6] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. Bursten, J. R. Burdge en *Química la Ciencia Central*, Pearson Educación de México, S. A. de C. V., México.
- [7] F. W. Sears, M. W. Zemansky en *Física General*, Aguilar, Madrid, **1978**.
- [8] J. Bierman, E. Kincanon, *The Physics Teacher*, **2003**, *41*, 340–344.
- [9] P. Román, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 167–168.

XI ENCUENTRO PEPTÍDICO IBÉRICO, SANTIAGO, 6/7 MARZO 2008 XI IBERIAN PEPTIDE MEETING, SANTIAGO, MARCH 6/7 2008

Scientific Committee

Ernest Giralt
Fernando Albericio
Jesús Jimenez Barbero
Carlos Cativiela
David Andreu

Contact

Eugenio Vázquez (XI EPI)
Depto. de Química Orgánica - Facultad de Química.
Avda. de las Ciencias SN - Campus Sur
Universidad de Santiago de Compostela
15782, Santiago de Compostela - SPAIN
C-e: 11epi.scq@gmail.com
Tel.: 981563100 ext 14346 (Eugenio Vázquez)
626 356 667 (cell phone) 981595012 (FAX)

Una experiencia sencilla con fundamentos complejos: la separación de pigmentos fotosintéticos mediante cromatografía sobre papel

Favio Daniel Torossi Baudino

Resumen: La separación mediante cromatografía sobre papel de los pigmentos fotosintéticos en general y de los de la espinaca en particular, frecuentemente es explicada en base a sus diferencias de solubilidad. Esta incorrección, junto a la percepción de una metodología considerada como una auténtica y pura partición entre dos fases líquidas inmiscibles, pone de manifiesto la necesidad de analizar y esclarecer el complejo entramado conceptual que subyace tras la aparente sencillez de esta clásica práctica de laboratorio. Los fundamentos teóricos y experimentales que permiten dilucidar parte de dicha complejidad se presentan, en este artículo, con la finalidad de propiciar modelos explicativos más coherentes con los fenómenos involucrados.

Palabras clave: Cromatografía; cromatografía sobre papel; pigmentos fotosintéticos; clorofila; polaridad.

Abstract: The separation of photosynthetic pigments by paper chromatography in general and those of the spinach in particular, frequently is explained on the basis of its differences of solubility. This incorrect explanation, next to the perception of a methodology considered like an authentic and pure partition between two immiscible liquid phases, shows the necessity to analyze and clarify the conceptual framed complex that sublies after the apparent simplicity of this classic laboratory practice. The theoretical and experimental foundations that allow to explain part of this complexity are presented, in this article, with purpose of causing more coherent explanatory models with the involved phenomena.

Keywords: Chromatography; paper chromatography; photosynthetic pigments; chlorophyll; polarity.

Introducción

Sin lugar a dudas, la cromatografía (del griego *chroma*, color y *graphos*, escritura) está íntimamente relacionada con los pigmentos fotosintéticos. El término fue utilizado por el botánico ruso Tswett en su experiencia publicada en 1906, para definir el procedimiento de separar un extracto vegetal a través de una columna rellena con carbonato de calcio. Los diferentes colores de los pigmentos obtenidos no solo inspiraron al nombre sino además, propiciaron el inicio formal de una metodología que revolucionó los campos más diversos de la química. Su impacto científico fue confirmado cuando los británicos Martin y Syngé recibieron el Premio Nóbel en 1952 por la invención de la cromatografía de partición en el año 1941. Posteriormente, la utilización de trozos de papel en lugar de las tradicionales columnas, dieron origen a la cromatografía sobre papel descrita por Consden, Gordon y Martin en el año 1944.^[1]

Esta técnica, rápidamente adquirió una gran aplicación en la separación de mezclas complejas puesto que posibilitó al mismo tiempo, la identificación de los componentes por comparación con patrones específicos. El nuevo procedimiento no solo permitió la identificación de sustancias químicas sino además, el estudio y ejemplificación de muchos de los factores que intervienen y condicionan los propios procesos cromatográficos.^[2]

Desde diferentes disciplinas y con objetivos también diferentes, la separación mediante cromatografía sobre papel de los pigmentos fotosintéticos en general, y los de la espinaca



F. D. Torossi

Cátedra de Química Orgánica Ic. Facultad de Bromatología.
Universidad Nacional de Entre Ríos,
Perón N° 64, CP. 2820, Gualeguaychú, Argentina.
C-e: faviotorossi@yahoo.com.ar
Recibido: 28/02/2007. Aceptado: 12/04/2007.

en particular, es una actividad experimental clásica en los laboratorios de ciencias, tanto en los niveles de enseñanza básica como universitaria. Es ampliamente valorada por su utilidad, sencillez y economía. En efecto, los pigmentos contenidos en un extracto vegetal pueden ser separados simplemente depositando una pequeña muestra sobre el extremo de un papel particular, por el cual se hace fluir un disolvente por capilaridad. Pero a pesar de su simpleza, los fundamentos teóricos en los cuales se sustenta suelen prestarse a diferentes interpretaciones conceptuales, motivando explicaciones no siempre acertadas y factibles de generar confusiones y concepciones equivocadas.

El objetivo de este trabajo es intentar esclarecer algunos conceptos relacionados con la separación de estos pigmentos mediante cromatografía sobre papel, y proporcionar fundamentos tanto teóricos como experimentales, que permitan una mayor comprensión de los fenómenos involucrados en esta sencilla, pero al mismo tiempo, compleja experiencia de laboratorio.

El proceso de separación mediante cromatografía sobre papel

La IUPAC define a la cromatografía, como un método físico de separación mediante el cual los componentes de una mezcla se separan por distribución entre dos fases: una estacionaria (FE) y otra móvil (FM).^[3] El proceso de separación de cada sustancia es el resultado de un equilibrio entre dos conjuntos de fuerzas contrapuestas: las de propulsión, promovidas por el flujo de la fase móvil y las fuerzas de retención, originadas por la fase estacionaria.^[4,5] De este modo, cada sustancia migra de forma diferencial, conforme a sus propias características físicas y al tipo de fuerzas intermoleculares que pueda establecer con ambas fases.

Aunque diferentes criterios son utilizados para clasificar a los métodos cromatográficos en los cuales la fase móvil es un líquido, el basado en el tipo de mecanismo de separación que se establece entre las sustancias a separar y las fases involucradas es ampliamente compartido en la bibliografía (Tabla 1).^[4, 6, 7]

Tabla 1. Clasificación general de los métodos cromatográficos según el mecanismo de separación en cromatografía líquida.

<p>Cromatografía de adsorción: Las sustancias se separan por distribución entre una FM líquida y una estacionaria sólida llamada adsorbente, mediante equilibrios de adsorción y desorción.</p> <p>Cromatografía de partición: se efectúa entre una FM líquida y una FE también líquida, retenida en la superficie de un sólido. La separación de las sustancias se basa en las diferentes solubilidades que presenten entre ambas fases.</p> <p>Cromatografía de intercambio iónico: la separación se lleva a cabo mediante equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los contenidos en la superficie de una resina sólida que actúa como FE.</p> <p>Cromatografía de exclusión por tamaño: se basa en la habilidad que posee una FE de porosidad definida, para separar los componentes de una mezcla de acuerdo al tamaño efectivo de las moléculas.</p>
--

Si bien esta clasificación no es categórica, debido a la posible confluencia de diferentes mecanismos en una misma tipología, es oportuna para comenzar a esclarecer algunos conceptos inherentes a la cromatografía sobre papel (CP) convencional, es decir, la que no se realiza con papeles impregnados o químicamente modificados. Mientras que algunos autores la consideran como un proceso de partición,^[8] otros la clasifican como de adsorción,^[6,9] o una combinación entre ambas.^[10] Sin embargo, la primera clasificación es la que prevalece en los guiones de prácticas y manuales de laboratorio, donde usualmente es definida como una técnica cromatográfica mediante la cual, la separación de las sustancias se lleva a cabo por un proceso de partición entre una fase acuosa retenida sobre la superficie de un papel, y una fase móvil constituida por un disolvente o mezcla de disolventes que se desplaza sobre ella.^[11,12]

La cromatografía sobre papel ¿es realmente un proceso de partición?

Para dar una posible respuesta a esta pregunta es conveniente, en primer lugar, examinar la estructura del papel utilizado normalmente en esta técnica. La celulosa, su principal constituyente, consiste en largas cadenas de moléculas de glucosa unidas mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico y estabilizadas paralelamente, a través de fuertes enlaces de hidrógeno. Esta disposición propicia la formación de agregados cristalinos muy ordenados junto a zonas más amorfas (Figura 1). Tanto el agua como otros disolventes hidrofílicos pueden absorberse en las zonas amorfas, quedando una parte enlazada químicamente a la celulosa y la otra, disponible para los procesos de separación cromatográfica.^[4] Así, el papel, que en condiciones de aire seco, contiene alrededor de un 5% de agua, puede absorberla hasta en una proporción del 20%.^[6,13]

En un principio, se creyó que la separación de las sustancias sólo se debía a un reparto entre el disolvente y el agua retenida por el papel, y se acordó darle el nombre de cromatografía de reparto sobre papel.^[13] Sin embargo, trabajos posteriores demostraron que no todos los efectos encontrados podían explicarse por un simple reparto,^[5,8,10,13] y que la existencia de una película de agua recubriendo al papel como un auténtico sistema de partición entre dos fases líquidas inmiscibles no es la forma más adecuada de representar al proceso de separación, puesto que disolventes como el agua o miscibles en ella, también pueden ser utilizados.^[6,8]

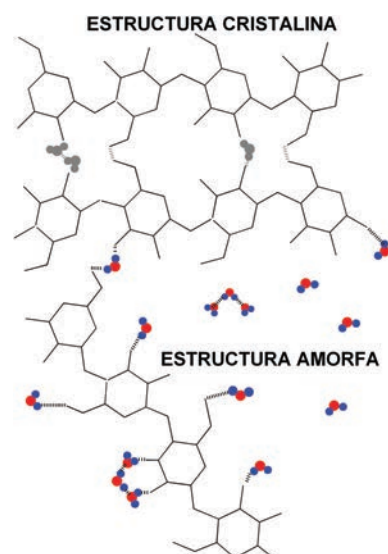


Figura 1. Esquema de la estructura del papel para cromatografía. El agua absorbida en la zona amorfa es la disponible para los procesos de separación. (Adaptado de los trabajos de Consden^[14] y Khan & Pilper.^[15]).

Algunos autores postulan la existencia de una fase estacionaria constituida por pequeñas *células elementales*, en las cuales el reparto de las sustancias se produce entre el agua retenida por ellas y el disolvente que las atraviesa.^[5,19] Otros la interpretan como un *complejo celulosa-agua* o una *solución concentrada de polisacárido*,^[14] y como finísimas capas de moléculas de agua que, sin formar una auténtica interfase, se unen a los grupos hidroxilo libres de la celulosa, constituyendo la fase estacionaria que adsorbe los solutos desde la disolución en movimiento.^[6,8] Dada la complejidad de los fenómenos presentados en CP, muchos modelos, e inclusive, teorías matemáticas han intentado interpretarlos. Pero la información empírica ha dado más explicaciones que la propia discusión teórica, de ahí la pertinencia de la última frase del segundo párrafo de este artículo. No obstante, y considerando el actual estado de la cuestión, es más factible emitir juicios sobre cuales no son los modelos que se corresponden con dicha evidencia experimental, más que dar una teoría inequívoca del mecanismo de separación. Así, debe quedar claro que el papel utilizado en este tipo de cromatografía no es un soporte inerte, como se lo presenta en muchos libros de texto, y que la simpleza misma de esta técnica encierra un complejo entramado de mecanismos que van desde la partición, adsorción y hasta el intercambio iónico, dependiendo del tipo de sustancias a separar, de los disolventes utilizados y de las condiciones operativas de trabajo.^[4,9,10,13,14]

La caracterización general de la CP como proceso de partición puede fundamentarse en el hecho que desde su invención, se concibió como un cambio de soporte para continuar los estudios iniciados por Martin y Syngé en la separación de aminoácidos mediante columnas, operando bajo un principio de partición líquido-líquido,^[1] y que, generalmente, es utilizada para la separación de sustancias hidrosolubles como aminoácidos, azúcares o colorantes por ejemplo, donde el agua retenida en el papel cumple una función primordial. Pero, como se verá en el próximo apartado, no todas las sustancias factibles de ser separadas mediante CP lo hacen a través de un mecanismo basado solo en la partición.

Separación de los pigmentos fotosintéticos mediante cromatografía sobre papel

Los pigmentos fotosintéticos de las plantas superiores están representados por las clorofilas *a* y *b*, y un amplio grupo de sustancias denominadas carotenoides, que se dividen en carotenos y xantófilas.^[17] Las moléculas de clorofila poseen un átomo central de Mg contenido en un anillo de porfirina junto a un alcohol insaturado llamado fitol (Figura 2). Ambas estructuras sólo difieren en el sustituyente del carbono C-3. Mientras que la clorofila *a*, posee un grupo metilo (-CH₃), la *b* dispone de un grupo aldehído (-CHO). Esta sutil diferencia no solo se traduce en cambios de coloración, un verde azulado para la clorofila *a* y verde amarillento para la *b*, sino además, en una mayor polaridad de esta última con respecto a la primera.^[17,18]

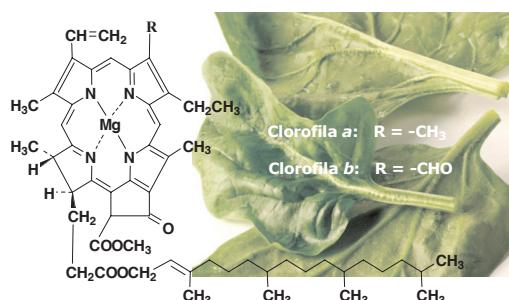


Figura 2. Estructura de las clorofilas *a* y *b*. La diferencia entre ambas radica en el sustituyente (R) del carbono C-3. La polaridad de la molécula está dada por el núcleo tetrapirrólico mientras que su naturaleza hidrofóbica, está originada por la presencia de la larga cadena de fitol.

Los carotenos son hidrocarburos que contienen únicamente hidrógeno y carbono, son solubles en disolventes no polares, poseen coloraciones que van desde el amarillo hasta el anaranjado y los más abundantes son el β -caroteno y el α -caroteno. Las xantófilas en cambio, son derivados oxigenados de los anteriores, solubles en alcohol, con coloraciones generalmente amarillas y las más abundantes son la luteína y violaxantina. (Figura 3).^[2,17]

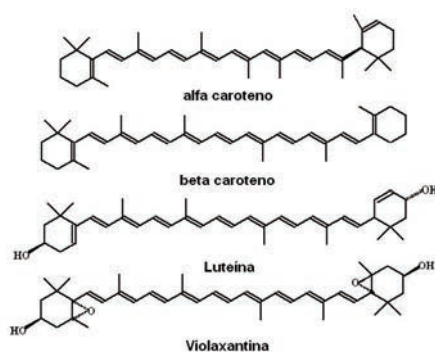


Figura 3. Principales carotenos y xantófilas presentes en los pigmentos fotosintéticos de las plantas superiores.

Debido a las diferentes solubilidades que presentan estos pigmentos en los disolventes orgánicos, es muy usual que en los guiones de prácticas y en algunos textos se tome como parámetro esa diferencia para explicar su separación mediante cromatografía sobre papel, lo cual es un error.^[16] En efecto, esta idea, asociada a la concepción de un proceso de sepa-

ración como una auténtica y pura partición, dónde la diferencia de solubilidad de una sustancia con respecto a las dos fases líquidas condiciona su retención o su movilidad, no es correcta para el caso de la separación de estos pigmentos, puesto que de ser así, ninguno se podría separar, dado que todos son hidrofóbicos y con solubilidades semejantes entre miembros de una misma clase.^[16,17]

La separación de los pigmentos fotosintéticos mediante cromatografía sobre papel transcurre fundamentalmente, a través de un mecanismo de adsorción física (fenómeno superficial diferente al de absorción), dónde se establecen una serie de equilibrios de adsorción-desorción que dependen de la polaridad de cada pigmento y del tipo de fuerzas intermoleculares que puedan establecer con los hidroxilos libres de la celulosa del papel y con la estructura del disolvente de la fase móvil. Así, la clorofila *b*, más polar que la *a*, se adsorbe más intensamente y presenta, en consecuencia, un factor de retardo (R_f) menor. Los carotenos en cambio, son hidrocarburos, y aunque la deslocalización de los electrones pi de sus estructuras le otorguen una mayor preponderancia de fuerzas del tipo van der Waals,^[12] no son lo suficientemente fuertes como para interactuar con la estructura del papel, por lo que quedan disueltos en la fase móvil y arrastrados por ella, presentando en consecuencia, un factor de retardo mayor.

El disolvente o eluyente (como también suele nombrarse a la fase móvil en cromatografía) no solo actúa como fuerza propulsora sino que, además, su propia estructura química contribuye a que los pigmentos puedan separarse mediante sucesivos equilibrios de adsorción-desorción. Si el mismo sólo estuviese constituido por un disolvente no polar como el hexano o el éter de petróleo, las clorofilas no se podrían separar puesto que quedarían adsorbidas en el punto de aplicación. La adición de una pequeña proporción de un disolvente polar como la acetona, por ejemplo, en el cual ellas son solubles, posibilitará el establecimiento de esa serie de equilibrios y, por ende, su separación. Como puede apreciarse, la solubilidad de cada pigmento en la fase móvil tiene importancia, pero ella, por si sola, no explica su separación. La polaridad del eluyente es un factor clave en la separación cromatográfica y además, causa de una confusión semántica que se abordará en el próximo apartado.

Diferentes acepciones para el término polaridad

Los procesos de separación llevados a cabo mediante cromatografía líquida en general, y sobre papel en particular, requieren de un adecuado equilibrio de fuerzas intermoleculares entre soluto, fase móvil y fase estacionaria. Estas fuerzas se describen cualitativamente en términos de polaridad relativa a cada uno de ellos.^[7] Es decir, el término "polar" se utiliza tanto para describir las sustancias a cromatografiar, como a las fases estacionarias y a los disolventes utilizados como fase móvil. En el caso de estos últimos, se los caracteriza en términos de polaridad, a pesar de que no todos posean un momento dipolar. Esto puede ser fuente de confusión,^[13] y no siempre es debidamente aclarado. Recordemos que una sustancia es polar cuando posee un momento dipolar.^[20] En cromatografía, la polaridad de los disolventes se describe mediante ciertos índices, como el de *Polaridad P de Snyder* (para cromatografía de partición) o la *fuerza eluyente ϵ^0* (para cromatografía de adsorción), que son parámetros relativos de

polaridades y fuerzas eluyentes,^[7] pero que no tienen que ver con la polaridad en términos de momento dipolar. Así, es usual presentarles a los alumnos los disolventes más utilizados en CP, ordenados conforme a su polaridad relativa, mediante la denominada serie eluotrópica (Tabla 2).^[7,10] En esta serie, por ejemplo, el tetracloruro de carbono es más polar que el hexano en términos cromatográficos, aunque ninguno de los dos posea un momento dipolar. Los disolventes utilizados en cromatografía como fase móvil, usualmente son denominados como eluyentes, término mediante el cual se referirá a ellos, a partir de esta sección.

Tabla 2. Serie eluotrópica de disolventes ordenados de acuerdo a su polaridad relativa creciente, según Skoog et. al.^[7] y Miller.^[10]

Disolvente	Índice de polaridad P'
Pentano	0,0
Éter de petróleo	0,01
Ciclohexano	0,04
Hexano	0,1
Tetracloruro de carbono	1,6
Tolueno	2,4
Benceno	2,7
Cloruro de metileno	3,1
n-propanol	4,0
Tetrahidrofurano	4,0
Cloroformo	4,1
Étanol	4,3
Acetato de etilo	4,4
Dioxano	4,8
Acetona	5,1
Metanol	5,1
Agua	10,2

Algunas consideraciones experimentales

Aunque la cromatografía sobre papel es una técnica extremadamente sencilla, es frecuente observar en la bibliografía, procedimientos que minimizan la importancia de variables fundamentales en la separación de los pigmentos, o que priorizan en otros casos, cuestiones irrelevantes, dando como resultado, cromatogramas con separaciones muy imprecisas que desvirtúan claramente, la potencialidad práctica, conceptual y didáctica que posee la técnica. A continuación, se exponen algunas consideraciones experimentales, con la finalidad de fundamentar y optimizar los procedimientos para después, al finalizar este apartado, presentar un protocolo experimental muy sencillo y con excelentes resultados, que puede implementarse en los laboratorios de docencia de cualquier nivel educativo.

La muestra de ensayo

¿Qué tiene de particular la espinaca para que siempre se la utilice en cromatografía sobre papel? La respuesta puede ser decepcionante, nada en especial que la diferencie, al menos en cuanto al tipo de pigmentos, de un perejil por ejemplo. Todas las plantas superiores poseen clorofilas *a* y *b* y carotenoides, siendo estos últimos susceptibles de presentar diferentes composiciones según el tipo de planta de la cual se trate.^[2] En cuanto a la concentración de los pigmentos fotosintéticos, no sólo varía entre especies, sino que depende entre otros fac-

tores, del estado nutricional de la planta, edad, factores medioambientales y de su historia lumínica previa.^[18,21] La utilización de la espinaca (*Spinacea oleracea L.*) se ha transformado en una costumbre, quizás, sostenida en el hecho que se trata de un alimento de consumo frecuente, de hojas tiernas y color verde muy intenso.

Extracción de los pigmentos

Si bien se han descrito múltiples procedimientos y disolventes, la extracción directa con acetona es muy utilizada debido a su polaridad, escasa selectividad y amplio margen de solubilización.^[22] El proceso de extracción debe ser rápido, en un ambiente fresco, con luz tenue y evitando disgregar la muestra con el disolvente, para no propiciar la formación de compuestos de degradación.^[5,18,22,23] Mientras que los carotenoides son bastante estables y sólo se han descrito oxidaciones e isomerizaciones posteriores al desarrollo de la cromatografía,^[2] las clorofilas, son muy lábiles, se degradan por el calor, los ácidos y por acción de la enzima clorofilasa del propio tejido vegetal. En medio débilmente ácido, se transforman fácilmente en *feofitinas a* y *b*, sustancias de color pardo oliva en las cuales se ha sustituido el magnesio por dos átomos de hidrógeno.^[2,5,18,23] La aparición de estos compuestos durante el desarrollo de la cromatografía (Figura 4) suele ser objeto de confusión, puesto que interfieren en el cromatograma y no son representativos del contenido pigmentario. Son compuestos de degradación que se forman fundamentalmente durante la cocción y el procesado de los alimentos,^[18] y en el caso de las prácticas de laboratorio, especialmente en el transcurso de la extracción.^[18,23] En efecto, al disgregar la muestra, los ácidos presentes en el vegetal catalizan su formación. Por ello, es muy importante que el procedimiento de extracción sea rápido y que la muestra se disgregue en presencia de sales magnésicas como el $MgCO_3$ ^[22] o $MgSO_4$,^[23] las cuales protegen electrostáticamente a la molécula de clorofila y absorben, al mismo tiempo, el agua presente en las hojas, optimizando así el proceso de extracción de los pigmentos.^[23]

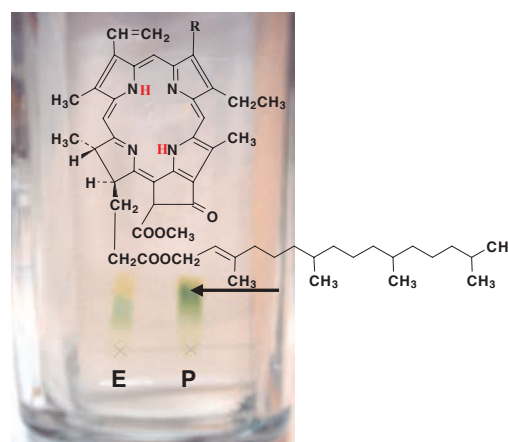


Figura 4. Desarrollo inicial de una cromatografía en la cual se ha aplicado una muestra de espinaca fresca (E) y una de perejil deshidratado (P). En este último, se observa la presencia de feofitinas originadas en el proceso de deshidratación. Las estructuras de las feofitinas no contienen Mg de ahí su menor polaridad que las clorofilas. Al igual que éstas, se diferencian solo por el sustituyente R. La *feofitina a* contiene un grupo metilo y la *feofitina b* un grupo aldehído.

Saturación de la cubeta, equilibrado del papel y condiciones de desarrollo

Bajo la concepción de un proceso regido por la partición, en un principio, se consideró muy importante el proceso de equilibrado, es decir, establecer un verdadero equilibrio termodinámico en el sistema cromatográfico antes de efectuar la experiencia.^[5] Así, los eluyentes se saturaban con agua, y las tiras de papel con las muestras aplicadas se colocaban horas antes dentro de las cubetas para que se saturaran con los vapores del eluyente. Estudios posteriores demostraron que se obtenían cromatogramas idénticos con distintos tiempos de equilibrado, y que dicho procedimiento solo era justificable cuando se utilizaban fases móviles muy complejas con mezclas de cuatro o más componentes.^[5] Actualmente, las cubetas deben saturarse con el eluyente durante unos 30 minutos, a fin de evitar que el mismo se evapore del papel durante el proceso de desarrollo. Si esto ocurriese, el aporte de FM al frente del eluyente puede ser insuficiente para la separación de las sustancias.^[6]

Como las alteraciones fotoquímicas se aceleran cuando los pigmentos están adsorbidos en las superficies cromatográficas,^[5,22] es una condición fundamental para el desarrollo, que la cubeta se proteja de la luz mediante papel de aluminio o una funda oscura.

Elección del eluyente

Aunque es una de las variables más importantes,^[4] nunca ha podido ser descrito un único eluyente que pueda separar de forma óptima a todos los pigmentos fotosintéticos, debido a sus diferentes polaridades.^[24] No obstante, con mezclas que contengan uno o varios disolventes no polares con una pequeña proporción de uno polar, se pueden separar e identificar los más representativos.^[24] Aunque las combinaciones pueden ser múltiples, los criterios de toxicidad, inflamabilidad y economía deben primar en la selección. Como se ha expresado anteriormente, no es necesario que el eluyente se sature con agua.

Tipos de papeles para cromatografía

La elección es importante puesto que del grosor y de la porosidad del papel dependerá la velocidad de desarrollo y la resolución. Aunque los papeles de filtro estándar son muy utilizados, son recomendable los de calidad controlada como los Whatman® N°1 o similar para fines analíticos y los 3MM para fines preparativos. Estos últimos, al ser más gruesos, permiten aplicar una mayor cantidad de muestra y aunque el tiempo de desarrollo es mayor, posibilitan una mejor resolución. Deben cortarse en lo posible, en el sentido de formación de la hoja (usualmente viene marcado), ya que la velocidad de desplazamiento del eluyente es distinta en la dirección de la fibra que perpendicularmente a ella.^[13]

Valores R_f: reproducibilidad e identificación de los pigmentos fotosintéticos

La identificación de los pigmentos a partir del cromatograma, suele llevarse a cabo mediante el parámetro R_f, factor de retardo o de retención, que representa la relación entre la dis-

tancia recorrida por cada pigmento y la del eluyente (Ecuación 1).^[4,5,13,19]

$$R_f = \frac{\text{distancia recorrida por el pigmento}}{\text{distancia recorrida por el eluyente}}$$

Ecuación 1. El valor R_f oscila entre 0 y 1, los pigmentos más polares como las clorofilas tendrán un factor de retardo menor que los carotenos, por ejemplo, menos polares.

Este valor, en condiciones invariantes y específicas de trabajo puede ser utilizado para identificar a una sustancia, pero está condicionado por múltiples factores como la temperatura, características del papel, cantidad de muestra aplicada, dimensión y saturación de la cubeta, volumen, volatilidad y composición del eluyente, etc.^[4,5] Por lo que, para darlo como una característica propia de cada pigmento, es imprescindible especificar todas las condiciones en las que se ha realizado la experiencia, lo que obviamente no es sencillo. Por ello, como los valores R_f de compuestos lábiles como los pigmentos vegetales no suelen ser reproducibles, para identificarlos es habitual aplicar junto a la muestra problema, sustancias patrones de los pigmentos en estudio y desarrollar la cromatografía en paralelo.^[4,5] Debido a que estos pigmentos han sido ampliamente estudiados y que por medio de un eluyente con las características ya señaladas, su orden relativo de separación siempre es el mismo,^[5] pueden identificarse sin inconvenientes consultando la bibliografía.^[24] En el caso de los pigmentos fotosintéticos, la mayor utilidad del valor R_f no radica tanto como criterio de identificación, sino más bien, como indicador de la adsorción relativa de cada uno de ellos y para seleccionar, entre diferentes eluyentes, el que proporciona una mayor y mejor separación de los mismos.^[4]

Tanto las clorofilas como las feofitinas pueden detectarse por fluorescencia cuando son irradiadas con luz UV (254 nm) apareciendo, en consecuencia, una coloración rojo rosada sobre el cromatograma. Pero como esto puede acelerar la degradación de los pigmentos, debe hacerse después de haber marcado con lápiz cada una de las manchas.^[5,22]

Cantidad de muestra y aplicación sobre el papel

Una de las mayores causas de error y de resoluciones deficientes e indefinidas es la cantidad de muestra aplicada.^[2,4] Cuando se hace en exceso y/o no se tiene la precaución de dejar evaporar el disolvente entre cada aplicación, se obtienen separaciones con manchas superpuestas y, generalmente, con grandes colas difusas. Para papeles con fines analíticos, como los de filtro estándar, Whatman® N°1 o similar, la cantidad de muestra más adecuada es de 2 µL,^[2,4] pudiendo ser mayor en el caso de papeles más gruesos o de uso preparativo como el Whatman® 3MM. Un error frecuente en los guiones de práctica es recomendar la utilización de un secador de cabello con aire caliente para evaporar el disolvente entre cada aplicación. Usualmente no es necesario debido a la volatilidad de los mismos, pero si se utiliza, debe hacerse siempre con aire frío para evitar la degradación de los pigmentos.

Protocolo de experimentación

La experiencia se plantea a partir de la extracción de los pigmentos fotosintéticos de muestras de espinaca fresca (*Spinacea oleracea L.*) y de perejil deshidratado comercial

(*Petroselinum sativum L.*), para comprobar, en este último caso, la presencia de feofitinas originadas en el proceso de deshidratación. El método de extracción es directo^[23] y el desarrollo se efectúa mediante la modalidad ascendente con una mezcla de hexano-acetona (8,5:1,5 v/v) como eluyente.

Materiales y reactivos

- Hojas de espinaca fresca y perejil deshidratado comercial.
- $MgSO_4$ y arena de mar
- Disolvente de extracción: acetona
- Eluyente: 40 mL de una mezcla de hexano-acetona (8,5:1,5 v/v)
- Papel de filtro de calidad, Whatman® N°1 o similar de 5 x 21 cm
- Cubetas: pots de cristal de café de 20,5 cm de alto por 7 cm de diámetro, adaptados con una pequeña varilla de madera a presión para suspender el papel.
- Capilares de vidrio o micropipetas, mortero con pilón y material de vidrio de uso general.

Seguridad química



Tanto el hexano como la acetona son disolventes altamente inflamables por lo que se deberá trabajar lejos de llamas y/o fuentes de calor.

Procedimiento experimental

Se trituran en mortero 2 g de hojas de espinaca fresca, previamente secadas con papel absorbente, exentas de nervaduras y cortadas con tijera, junto a 2 g de $MgSO_4$ y 4 g de arena de mar durante pocos minutos. La pasta obtenida se transfiere a un tubo de ensayo y se añaden 8 mL de acetona, se tapa, se envuelve con papel aluminio y se agita de forma intermitente durante 10 minutos. Una vez obtenido el extracto, se trasvasa a un tubo de centrifuga para eliminar los sólidos en suspensión por centrifugación o bien se transfiere, mediante pipeta, a un tubo de ensayo pequeño para sembrar directamente. Con el perejil deshidratado se procede de la misma forma.

Antes de aplicar los extractos, se traza con lápiz una línea recta a 1,5 cm del borde inferior del papel, sobre la que se marcan dos pequeñas cruces separadas 1 cm entre si y de los extremos de la tira para depositar las muestras sobre ellas, mediante capilares o micropipeta (2 μL o tres toques con capilares de diámetro interno no mayor a 2 mm), hasta formar una mancha nítida de 0,5 cm de diámetro, dejando evaporar el eluyente entre cada aplicación.

El papel se suspende dentro de la cubeta con la precaución de que el eluyente sólo alcance el punto de aplicación por capilaridad. Se cierra, se cubre con papel de aluminio o una funda oscura para evitar la fotodescomposición de los pigmentos y se deja desarrollar por espacio de 20 minutos hasta que el eluyente alcance una altura inferior a un cm del borde superior del doblez del papel. Una vez retirado, se traza la línea de máxima altura del eluyente, se seca con corriente de aire, se marcan las manchas de los diferentes pigmentos para determinar su orden de separación y se miden los correspondientes valores R_f para analizar la adsorción relativa de cada uno de ellos.

Evaluación del cromatograma e interpretación de resultados

Se presentan los resultados obtenidos a partir de la cromatografía efectuada a muestras de dos extractos diferentes: uno de espinaca fresca (E) y otro de perejil deshidratado (P).

Ambas muestras fueron aplicadas por duplicado sobre papel Whatman® 3MM de 10 x 19 cm el cual se dobló posteriormente en forma de V y se colocó dentro de la cubeta. Como eluyente se utilizó una mezcla de hexano-acetona (8,5:1,5 v/v) y el tiempo de desarrollo fue de 35 minutos. La identificación de cada uno de los pigmentos se efectuó conforme a su orden relativo de separación contrastado con los datos bibliográficos.^[2,4,24]

Como puede observarse en la Figura 5, el orden en que se eluyen los pigmentos es de forma inversa a su polaridad, es decir, los más polares quedan retenidos cerca de la línea de aplicación mientras que los menos polares, cerca de la línea de máxima altura del eluyente.

Generalmente, los β -caroteno y el α -caroteno se mueven con el frente del eluyente formando una sola mancha (5). Las xantófilas más comunes: luteína (4) y violaxantina (3), usualmente se distinguen debajo de los carotenos y su orden está en relación al número de átomos de oxígeno que posee la molécula. Algunas de las xantófilas más oxidadas como la neoxantina, suele quedar superpuesta con la clorofila *b* o quedar retenida cerca del punto de aplicación.^[24] Las feofitinas se pueden observar como una o dos manchas situadas usualmente entre los carotenos y la luteína (6). La clorofila *a* menos polar (2) siempre se localiza por encima de la clorofila *b*, más polar (1).

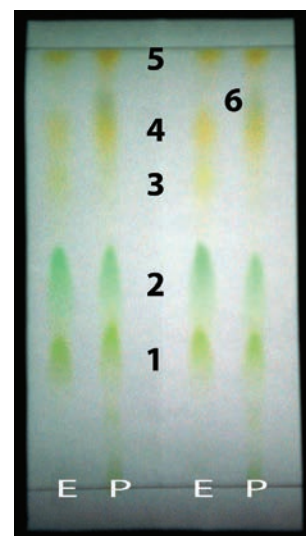


Figura 5. Cromatograma en papel Whatman® 3MM en el cual se han aplicado, por duplicado, una muestra de un extracto de espinaca fresca (E) junto a uno de perejil deshidratado (P). Los diferentes pigmentos se han identificado mediante los números: 1) clorofila *b*; 2) clorofila *a*; 3) violaxantina; 4) luteína; 5) β -caroteno; α -caroteno y 6) Feofitinas como producto de degradación sólo en el extracto de perejil deshidratado.

La presencia de feofitinas solo se observa en la muestra del extracto de perejil deshidratado. La aparición de estos productos de degradación en los alimentos procesados se debe fundamentalmente a la acción del calor, donde los cloroplastos se retraen y agrupan formando una masa de protoplasma coagulado. Así, la clorofila queda expuesta a la acción de la savia celular ácida, que propicia su degradación a feofitinas.^[25] En relación a las xantófilas del perejil, se observa un cierto grado de alteración con respecto a la espinaca. Esto es debido a que el alto grado de instauración de los carotenoides en general les hace susceptibles a la oxidación, dando lugar a la pérdida de color tras la deshidratación de los alimentos que los contienen.^[25]

Implicaciones didácticas

A partir del marco conceptual y experimental analizado en el presente artículo, las siguientes consideraciones deben ser tenidas en cuenta al momento de proporcionar explicaciones y fundamentos sobre la propia cromatografía en papel y sobre la separación de los pigmentos fotosintéticos mediante su aplicación.

- Al igual que otros polisacáridos como el almidón y el azúcar pulverizado, el papel no es un soporte inerte y puede actuar como un sólido con actividad superficial de diferentes formas: a) adsorbiendo sustancias mediante enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo; b) absorbiendo y adsorbiendo cantidades variables de agua donde las sustancias hidrosolubles pueden quedar retenidas; o c) propiciando procesos de intercambio iónico a través de los grupos carboxilos derivados de impurezas u oxidaciones de la propia celulosa.
- Dada la posibilidad de actuar mediante diferentes mecanismos, no siempre diferenciados y dependientes de múltiples factores operativos, sería más adecuado clasificar a la cromatografía sobre papel en función del tipo de soporte empleado para la fase estacionaria. Así, el término de cromatografía plana,^[6] que hace alusión a una fase estacionaria sólida extendida en contacto con una fase móvil líquida, se alejaría del condicionamiento que supone el mecanismo de separación y evitaría generar preconceptos y confusiones en los alumnos.
- La separación mediante cromatografía sobre papel de los pigmentos fotosintéticos en general, y de los de la espinaca en particular, transcurre fundamentalmente a través de un mecanismo de adsorción, donde se establecen una serie de equilibrios de adsorción-desorción que dependen de la polaridad de cada pigmento y del tipo de fuerzas intermoleculares que puedan establecer con la estructura del papel y la del eluyente.
- Las diferencias de solubilidad que presentan los pigmentos fotosintéticos con respecto a un eluyente determinado, por sí sola, no explica su separación, puesto que poseen solubilidades semejantes entre miembros de una misma clase. La solubilidad es una propiedad diferencial que posibilita los equilibrios de adsorción-desorción de acuerdo a la intensidad de las fuerzas intermoleculares que cada pigmento pueda establecer con la fase móvil y estacionaria. Al ser todos hidrofóbicos, las diferencias de solubilidad entre el eluyente y el agua contenida en el papel, tampoco es una explicación correcta para describir su separación.
- La percepción de una cromatografía sobre papel como una auténtica y pura partición entre dos fases líquidas inmiscibles y bien diferenciadas no es correcta puesto que el agua misma puede ser utilizada como eluyente. Los procesos de partición prevalecen en la separación de sustancias hidrofílicas, siempre que la fase móvil no sea agua o la contenga en gran proporción, puesto que de ser así, los procesos de adsorción regirían la separación.^[18]
- En cromatografía, el término polaridad posee una doble acepción que es necesario explicitar para que no se confunda con la polaridad en términos de momento dipolar.

Agradecimientos

A la Dra. Paulina Bermejo Benito de la Facultad de Farmacia. UCM y a la Dra. Manuela Martín Sánchez de la Facultad de Educación. UCM, por el apoyo y la posibilidad de disponer de los laboratorios para la puesta a punto de esta experiencia, y a la Agencia Española de Cooperación Internacional por la beca otorgada para realizar el Programa de Doctorado en el Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales de la Facultad de Educación. UCM.

Bibliografía

- [1] G. López Cueto. *Lección inaugural ciclo lectivo 2004/5*. Universidad de Alicante. España. **2004**
- [2] H. Strain, J. Sherma. *J. Chem. Educ.* **1969**, 46 (8), 476–483.
- [3] IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 819–872.
- [4] J. Sherma, G. Zweig, *Handbook of Chromatography. Volume II*. CRC Press. USA. **1972**
- [5] I. Smith, J. G. Feinberg. *Cromatografía sobre papel y capa fina*. Alambra. España. **1979**
- [6] A. Braithwaite, F. Smith, *Chromatographic Methods. 5th Ed.* Kluwer Academic Publisher. **2001**
- [7] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental. 5ª Ed.* Mc. Graw. Hill. España. **2003**
- [8] R. Stock, C. Rice. *Chromatographic Methods. 3rd Ed.* Chapman and Hall Ltd. London. **1974**.
- [9] P. Sewell, B. Clarke. *Chromatographic Separations*. John Wiley & Sons. Great Britain. **1987**
- [10] J. M. Miller, *Chromatography: concepts and contrasts*. John Wiley & Sons. USA. **1988**
- [11] M. J. Insausti, P. Redondo, E. Charro. *Manual de experimentación básica en química*. UVA Universidad de Valladolid. España. **1999**.
- [12] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, R. Engel. *Microscale and Macroscale Techniques in the Organic Laboratory*. Harcourt Collage Publishers. USA. **2002**.
- [13] D. R. Browning. *Cromatografía*. Toray Masson. Barcelona. **1971**.
- [14] R. Conden, The cellulose water complex. *Stationary phase in paper and thin layer chromatography*. Edit by K. Macek and I. Hais. Elsevier Pub. Co. The Netherlands. **1965**.
- [15] F. Khan, N. Pilper, *Powder Technol.* **1987**, 50, 237–241.
- [16] P. Maitland, D. Maitland. *J. Biol. Educ.* **2002**, 37 (1), 6–8.
- [17] H. Curtis, S. Barnes, *Biología*, Médica Panamericana. Buenos Aires. **2005**
- [18] S. J. Schawartz, T. V. Lorenzo. *Food Sci. Nutr.* **1990**, 29 (1), 1–17
- [19] D. Abbott, R. S. Andrews. *Introducción a la cromatografía. 3ra Ed.* Alambra. España. **1973**
- [20] F. Carey. *Química Orgánica. 6ª Edición*. Mc Graw Hill. México. **2006**.
- [21] E. Manrique. *Ecosistemas*. **2003**, Año XII, 1
- [22] M. C. Rodríguez Doderó, I. Moreno Garrido. *An. Quim.* **2002**, 3, 34–39.
- [23] H. Quach, R. Steeper, W. Griffin. *J. Chem. Educ.* **2004**, 81(3), 385–387.
- [24] Z. Sestak. *Chromatographic Reviews*. **1959**, 65–97.
- [25] D. B. Ott, *Manual de laboratorio de ciencias de los alimentos*. Acribia. España. **1992**.

"Placer, conocimiento y utilidad": el químico y la innovación tecnológica en torno a 1800

Víctor Guijarro

Resumen: A. Lavoisier, C. L. Berthollet y H. Davy son personajes que cuentan con un puesto de honor en la memoria histórica de la teoría química. Pero de la misma forma, cuando se examina el conjunto de sus contribuciones, merecen una similar muestra de atención por sus intereses y aportaciones prácticas. Esta dualidad fue un rasgo claramente difundido y asumido entre los químicos de finales del siglo XVIII y principios del XIX, así como entre los de tiempos anteriores. Se verá en este trabajo el alcance y preferencias de estas preocupaciones técnicas, su origen y las claves culturales y económicas que las promovieron.

Palabras clave: Historia, química, XVIII, XIX, tecnología.

Abstract: A. Lavoisier, C. L. Berthollet y H. Davy enjoy a significant place in the history of chemical theory. A closer examination of all their contributions reveals that they played as well an important role in fields properly related to practical issues. This wide range of occupations was something assumed by a great number of chemists of the period considered in this study, the second half of the XVIIIth Century and the beginning of the XIXth Century. Thus the paper will focus on offering details of the areas that drew the attention of relevant chemists of the period mentioned and on the ideas that legitimize their labours.

Keywords: History, chemistry, XVIIIth-C., XIXth-C., technology.

Introducción

¿Cuál fue el resultado de la aproximación de los químicos al mundo dominado por las manufacturas y los intereses comerciales y estratégicos? Para responder a esta cuestión, en las siguientes líneas se analizará y documentará el alcance que esta asociación de la teoría con la innovación técnica conoció entre los científicos de la época ilustrada y de principios del XIX. En este trabajo se ofrecerá una visión general del químico, de su formación, dedicaciones e intereses profesionales. Así, se exponen los resultados de un examen centrado en el perfil biográfico de 80 personajes, vinculados con la disciplina por sus relevantes contribuciones teóricas, cuyo trabajo se desarrolla en ese período. A partir de estos datos, en la conclusión se discutirán algunas ideas acerca de la supuesta influencia que estas labores, especialmente las de los representantes franceses e ingleses, la gran mayoría de la muestra anterior, tuvieron en los sectores industriales y productivos de sus respectivas economías.

Además, con el fin de delimitar con mayor claridad el estilo de estos entre sabios e ilustrados, como se les consideraba en la época, en el tercer apartado se presentan algunos detalles de la figura del inglés Humphry Davy, uno de los químicos más famosos e influyentes de las primeras décadas del siglo XIX. Es uno de los últimos representantes de la cultura científica del "placer, el conocimiento y la utilidad", en la que no existen límites claramente definidos entre la teoría y la práctica. Su fallecimiento en el año 1829 coincide con el lento inicio de una etapa de especialización, profesionalización,



V. Guijarro

Área de Historia de la Ciencia,
Dpto de Ciencias Sociales,
Facultad de Ciencias de la Comunicación, Campus de Fuenlabrada
Universidad Rey Juan Carlos, 28943 Fuenlabrada, Madrid.
C-e: victor.guijarro@urjc.es
Recibido: 04/10/2006. Aceptado: 25/10/2006.

surgimiento del científico teórico y, de forma paralela, promoción de las enseñanzas técnicas. En definitiva, una nueva forma de entender las relaciones de la ciencia y la técnica, así como de la innovación, que culminará con los laboratorios industriales del último cuarto de siglo.

Precedentes

F. Bacon (1561–1626) era un firme partidario de la ciencia útil. Para él, la ciencia era una fuente de saber que conducía a la producción de inventos que nos hicieran la vida más cómoda y al mismo tiempo proporcionara riqueza a la nación. Una de sus obras más representativas, *La Gran Restauración* (1620), estaba concebida para contar con un método seguro, basado en procedimientos inductivos, que sirviera a su vez para la creación de objetos útiles. En su proyecto, los estudios experimentales se encuentran asociados con las artes mecánicas. La sexta parte de *La Gran Restauración* está dedicada a presentar las condiciones que debían cumplir esas investigaciones, reunidas dentro de la sección titulada "historia natural y experimental". Una de estas "historias", que eran compendios organizados de conocimientos de la naturaleza, estaba destinada a las artes (o técnicas, según el vocabulario más familiar) y, entre ellas, según mantiene el autor, había que prestar especial atención a las que "presentan, alteran y preparan los cuerpos y los materiales de las cosas, por ejemplo, la agricultura, el arte culinaria, la química, el arte de teñir, la elaboración del vidrio, del esmalte, del azúcar, de la pólvora, de los fuegos artificiales, del papel, etc". Estas eran superiores a las que consistían en el ejercicio exclusivo de habilidades manuales, como el "arte de tejer, de fabricar, la arquitectura, la construcción de molinos, relojes y similares", aunque estas últimas tampoco "deben ser abandonadas en absoluto".^[2]

Cierra la obra un catálogo de 130 historias particulares, es decir, una relación de temas de investigación prioritarios, según los criterios establecidos en el texto, donde puede comprobarse lo dicho anteriormente: la clasificación de labores teóricas junto con las técnicas, vinculadas a los oficios y manufacturas de la época. Dentro del inventario aparece la referencia específica en 4 ocasiones, en función del ámbito de aplicación, a "historias químicas". Allí donde se asumiera este

programa de trabajo, por ejemplo en la Royal Society (establecida en 1660) [3] era legítimo y aconsejable la dedicación de los científicos al estudio de los procedimientos prácticos. En concreto, la química estaba relacionada con numerosas ocupaciones y técnicas, desde la distinción de propiedades de minerales hasta la práctica de destilaciones, la elaboración de tintes y de productos farmacéuticos o la observación de los efectos de la combustión sobre determinadas sustancias (principalmente en el proceso de fundición de metales). Aunque estas labores no contaran aún con un esquema conceptual coherente, estaban plenamente justificadas.

En el siglo XVIII las propuestas anteriores recibieron una atención especial. La más conocida de las empresas enciclopédicas, producida en suelo galo, fue la *Encyclopédie* de Diderot y de D'Alembert, que presenta la característica de reunir en el mismo compendio las ciencias y las artes. La *Encyclopédie, ou Dictionnaire Raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers* [Diccionario razonado de las Ciencias, Artes y Oficios] se publicó entre 1751 y 1772, comprendiendo 17 volúmenes de texto y 11 volúmenes de láminas. Contenía 72.000 artículos y fue un éxito de ventas en la segunda mitad del siglo XVIII: se vendieron en torno a 25.000 ejemplares. Su filosofía respondía a las propuestas elaboradas por Bacon, autor que aparece citado en diversas ocasiones en el "Discurso preliminar" escrito por D'Alembert. A partir del gran esquema de los conocimientos, expuesto en esta parte, podemos hacernos una representación de la concepción que en la Ilustración se tenía de las ciencias y las técnicas. Por un lado, existía una extensa colección de artes y oficios (desde la cerrajería y herrería hasta la ebanistería, contando aproximadamente 250) pertenecientes a la "historia de la naturaleza". Por otro lado, dentro del ámbito racional, el destinado según la tradición a buscar las causas de los fenómenos, presidido por la "filosofía o ciencia", se clasificaban ocupaciones con un componente práctico importante, como la hidráulica y la navegación (derivadas de la hidrodinámica); la geografía y la cronología (derivadas de la cosmografía, a su vez incluida en la astronomía geométrica); la medicina y la veterinaria (derivadas de la zoología); la metalurgia y la tintorería (vinculadas con la química, conocimiento destinado a



Ilustración 1. Figura correspondiente a la *Encyclopédie (Recueil de planches, vol. 10)* que muestra una fase de las operaciones de tintura llevadas a cabo en la fábrica de Gobelins, creada en el siglo XVII durante el reinado de Luis XIV y situada en París.

la búsqueda artificial de las propiedades interiores y ocultas de la naturaleza). [4]

Una parte del mundo de la química ilustrada y la de principios del siglo XIX ejemplifica, pues, entre otras disciplinas, el ideal previsto en los planes baconianos. La ciencia acapara si no toda, como deseaba el canciller inglés, al menos una parte de la innovación. Aquí y allá, como se verá en la siguiente sección, se encuentran científicos que alternan compromisos teóricos, es decir, investigaciones originales con labores técnicas y propias de los ingenieros. A algunos, incluso, se les encuentra ocupados en iniciativas industriales que reportan elevados beneficios. En este grupo, por citar un caso, se encuentra el físico y químico británico W. H. Wollaston (1766–1828), descubridor del paladio y del rodio, pero también de un método para producir platino maleable.

El perfil del químico ilustrado

La química era notablemente popular en el siglo XVIII. Los estudiantes se desplazaban a otras universidades atraídos por los cursos impartidos en Glasgow, Edimburgo y París; había conferenciantes itinerantes que podían hacer de esta práctica un medio de vida, y la Royal Institution, como se comprobará más adelante, eligió esta disciplina para contratar el profesorado inicial que formaría parte de la misma. Esta fama procedía de las potenciales aplicaciones de la química tanto a la medicina como a la tecnología. [5] Aquí se examinará especialmente este segundo aspecto.

Para ello se ha empleado como referencia la clasificación de aportaciones en el terreno de la química que para el período 1770–1820 aparece en la obra de R. M. Gascoigne *A Chronology of the History of Science, 1540–1900*. [6] Esta lista se ha ampliado con la relación de "químicos" nacidos a partir de 1735 que se citan en *A Historical Catalogue of Scientists and Scientific Books, from Earliest Times to the Close of the Nineteenth Century*, [7] del mismo autor (que obviamente incluye el grupo anterior). De estos, a su vez, se han elegido los que cuentan con una entrada biográfica en el *Dictionary of Scientific Biography* [8] y que, al mismo tiempo, han realizado aportaciones significativas al ámbito de la química pura (lo que en la época se conocía como la dedicación propia de un "filósofo químico"). De los 80 personajes resultantes de diversos países europeos nos interesaba especialmente la información que respondiera a las siguientes cuestiones. Primera, ¿cuántos o qué porcentaje de los aquí reunidos alternaban las ocupaciones teóricas con las técnicas?, y segunda, ¿qué tareas constituían las áreas de interés de estos autores, es decir, los posibles espacios comunes de interrelación de la ciencia y la técnica? [9]

En función de la semblanza biográfica, se han tenido en cuenta las contribuciones que, además de sus logros en el ámbito teórico, realizaron explícita y directamente al campo de la técnica. [10] De la misma forma, se atiende a otra información que pueda contribuir a obtener una concepción más precisa del perfil del reconocido como químico en su momento, como pueda ser su formación y la dedicación profesional (eventual en varias ocasiones).

Para comprobar el primer aspecto analizado, el de la formación, es preferible previamente desestimar las ideas con las que estamos familiarizados. En la actualidad, un científico sigue un itinerario, cuyo curriculum, en términos generales, se desenvuelve dentro de las ofertas educativas y demandas pro-

fesionales e investigadoras de un campo de estudio determinado. Los resultados obtenidos no deben juzgarse pues según estos parámetros: para empezar, la química estaba dando sus primeros pasos como disciplina autónoma consolidada académicamente. Ahora bien, según los datos, el acceso a esta disciplina no era aleatorio e imprevisible, ya que una mayoría significativa contaba con una formación que muy bien podía servir de introducción a los contenidos más o menos aceptados por la comunidad. Sólo una minoría había estudiado de manera específica esta materia (en torno al 6%). Sin embargo, también podían servir de aproximación los estudios de medicina, farmacia o la formación recibida en una escuela técnica (especialmente en el caso francés), lo que significaba en los dos últimos casos una preparación adecuada en técnicas experimentales y de laboratorio. [11] La enseñanza de la medicina, en concreto, se había transformado a lo largo del siglo XVIII. Había, por ejemplo, reservado en su plan docente una parte dedicada a la formación práctica, impulsando la asistencia a los hospitales y el establecimiento de laboratorios, anfiteatros, jardines botánicos y maternidades. En sus facultades se cursaba fisiología, química, botánica, obstetricia y clínica. [12] Por otra parte, como aprendiz de alguna rama afín a las mencionadas se recibía una instrucción práctica notable. En conjunto, como se observa en la tabla, estas vías de inserción representan algo más del 65%.

	Formación %	A+B+C+D+E
A. Química.	6,25	
B. Medicina.	20	
C. Asistente de botica rio, farmacéutico, cirujano, ayudante de laboratorio.	28,75	66,25
D. Escuela técnica (con contenidos relacionados con la química).	7,5	
E. Ciencias.	3,75	
Otros.	33,75	33,75

En cuanto a la ocupación profesional, quien se dedicaba a la química no vivía en la incertidumbre ni se dedicaba a una tarea ajena completamente a sus investigaciones. Como se comprueba en el cuadro, una parte importante era profesor en una universidad, en una escuela técnica superior o, incluso, aunque eso sí muy pocos, vivía de la investigación. Este grupo, el de los docentes, ya fuera parcial o permanentemente, representa casi el 70%.

Ocupación profesional	%
Tipo de profesión	
Docencia en ciencias y disciplinas técnicas e investigación (academia u otro centro).	43,75
Docencia + técnica y cargo en manufacturas.	21,25
Docencia + otras.	3,75
Técnica y cargo en manufacturas.	20
Técnica y cargo en manufacturas + otras.	6,25
Otras	2,5

Por fin, los que cuentan con una anotación en la columna de *aportaciones técnicas e industriales* representan el 76,25%. El químico, pues, contemplaba como una dedicación complementaria, junto a sus labores teóricas, la participación en alguna de las variedades comprendidas en el ámbito tecnológico-manufacturero de la época (inventos específicos, cargos en el sector privado y responsabilidades en proyectos surgidos de iniciativas estatales). Las áreas de interés dominantes, seleccionadas según la información reunida en la columna de aportaciones técnicas mencionada, se repartían de la siguiente manera:

Aportaciones en sectores técnicos y manufactureros

Área ^[1]	Ocupaciones
Docencia y asesoría.	Docencia con contenidos prácticos ^[2] , asesoría técnica (planificación de enseñanzas técnicas y atención a consultas de productores) y difusión (elaboración de obras de química práctica).
Dirección.	Cargos en manufacturas y explotaciones mineras.
Sector manufacturero e industrial.	Investigación, síntesis y mejora de productos industriales (destaca el procedimiento de elaboración de sosa ^[3] , relativos a la minería y la metalurgia (cobre, hierro, acero, plata...), así como innovación en métodos de producción en general.
Sector agroalimentario y biomédico	Investigación y desarrollo en alimentación, agricultura y ganadería, salud pública y farmacia. Como ejemplos, cabe destacar el análisis de alimentos, procedimientos de extracción y elaboración de azúcar, refinado de aceite, industria de curtido,...
Sector militar	Máquinas y productos de interés militar (análisis de materiales para la producción de cañones y pólvora).
	Investigación en procedimientos alternativos de iluminación.
	Instrumentación científica.
	Otros inventos, donde destaca la aerostación.

Esta versatilidad del científico se manifestó no sólo en la química sino también en otras disciplinas. Las que también pueden reclamar un cierto protagonismo en asuntos técnicos de la época son la mecánica experimental (donde cabe incluir la subdisciplina de la instrumentación científica) y la astronomía de posición. La primera mantenía vínculos con la ingeniería civil y militar, [16] y la segunda con los problemas de pilotaje y localización de barcos. Pero la única que propiamente creó una "industria" fue la química. Ahora bien ésta tuvo un carácter secundario en la época considerada, ya que estaba supeditada a las manufacturas textiles y del vidrio y a la elaboración de jabones. [17]

Davy, el filósofo químico y las artes prácticas

Humphry Davy (1778–1829) es un representante de la tradición que venimos describiendo, que, según lo visto, contaba con más de cien años de existencia y que contemplaba a la química como un complemento ideal de las manufacturas. En concreto, su acceso a esta disciplina se realizó a través del aprendizaje de un oficio y mediante la familiarización con las técnicas de laboratorio. Más tarde, sus habilidades experimentales y sociales le situaron en la Royal Institution, representando uno de los pocos casos de investigador profesional.

Procedía de la región inglesa, situada en el suroeste, de Cornualles, área dedicada a la agricultura pero con importantes explotaciones mineras. [18] De su formación destaca, por coincidir con otros personajes dedicados a la química, según se vio en la tabla anterior, que pasara un tiempo como aprendiz junto a un boticario y cirujano. Sus contactos con las novedades teóricas del momento, como pudiera ser la obra de Lavosier, fueron producto de un plan personal. [19] En esta época adquirió junto a las pericias propias del oficio una destacada predisposición hacia la investigación teórica, hecho que, junto a la lectura de las obras anteriores, influyó en su decisión de abandonar su propósito inicial, los estudios de Medicina.

Con 20 años Davy era nombrado supervisor del laboratorio de química que pertenecía a la Pneumatic Institution. Su cometido era la investigación de los efectos terapéuticos de ciertos gases, campo vinculado al más general de las propiedades de los "aires" (nombre con el que preferentemente eran conocidos en la época) que se había introducido

en la química tras los descubrimientos y sugerencias de R. Boyle, S. Hales y J. Priestley. En particular, se dedicó con excesivo celo a las propiedades del óxido nitroso, el "gas hilarante". Los experimentos incluían comprobaciones personales que incidentalmente enturbiaban la fría objetividad del científico. Según cuenta el propio Davy, el 17 de abril de 1799, una vez inhalado el gas notó:

sensaciones análogas a una ligera presión en todos los músculos, acompañadas de un plácido escalofrío, particularmente en el pecho y en las extremidades. Los objetos a mi alrededor comenzaron a deslumbrarme y mis oídos se volvieron más sensibles. En las últimas inhalaciones, los escalofríos se incrementaron, la impresión de fortaleza muscular creció y al final se despertó en mí un irrefrenable deseo de moverme. Tomé nota de manera imprecisa de lo que siguió; reconozco que mis movimientos eran diversos y violentos. [20]

Esos y otros resultados, que cabría reconocer esta vez como científicos según la ortodoxia, aportaron fama a Davy. Poco tiempo después, se le ofreció el puesto de profesor de química en la recientemente creada Royal Institution. Aquí fue donde consolidó su posición como científico, como personaje público y como individuo predispuesto a intervenir en las mejoras técnicas. Desde ese momento se convirtió en uno de los pocos casos de investigador profesional.

La Royal Institution, situada en Abermarle St., en el corazón de Londres, era un foco de intereses científicos y técnicos. La capital inglesa, no reducida a ser una mera ciudad administrativa, era la urbe en la que se encontraban representantes de sectores científicos, económicos y profesionales diversos. Había oportunidades para la investigación, la enseñanza técnica y la asesoría industrial. [21] Estas diferentes sensibilidades se reflejaban en la Royal Institution. [22] Creada por B. Thompson, el conde de Rumford, en 1799 para asegurar la instrucción en las artes aplicadas, con el tiempo había, sin embargo, evolucionado hacia una institución en la que más que atenderse con un programa sistemático a las clases populares, se ofrecían enseñanzas informales a las élites comerciales, especialmente a los propietarios de tierras. [23] En la agricultura se deseaba emplear la ciencia, entendida como cuerpo organizado de conocimientos; [24] es decir se querían sistematizar sus prácticas. La personalidad y concepciones de Davy se ajustaban perfectamente a los propósitos generales y específicos de la institución. Dos de sus líneas de trabajo, la relativa a los análisis para la mejora de los curtidos de pieles y los estudios y conferencias sobre química agrícola respondían a estos requerimientos.

En 1813 publicaba las conferencias que sobre el último de los temas había pronunciado, desde 1802, en el Board of Agriculture. Representaba la perspectiva contemplada en estos trabajos el primer intento consistente de aproximación de la química al arte de las explotaciones agrícolas. En el primer capítulo declaraba Davy:

La composición química de las plantas ha sido estudiada con éxito en los últimos tiempos por numerosos eruditos. Sus investigaciones forman una bella parte de la química general, sin embargo su exposición ocuparía aquí demasiada extensión, por lo que nos limitaremos a aquéllas de las que se puedan derivar algunas reglas prácticas. [25]

Así pues, el texto abarcaba, en sus dos volúmenes, los principios generales de la materia que influyen en la vegetación;



Ilustración 2. Caricatura de J. Gillray sobre los experimentos que con el gas hilarante se realizaban en la Royal Institution. Un joven Davy con cierto regocijo mueve unos fuelles; en la puerta, el conde de Rumford parece disfrutar igualmente con la escena (el grabado se encuentra, entre otras instituciones, en las colecciones del Science Museum de Londres).

la estructura y constitución química de las plantas; los tipos de suelo; la atmósfera; abonos y fertilizantes; la acción de arar y el riego, y en la edición francesa que se ha consultado, apéndices con los resultados de los análisis correspondientes a diversas clases de hierbas.

Davy ilustraba adecuadamente la realidad descrita en los apartados anteriores: alternaba las ocupaciones de investigación pura con los intereses técnicos, creía en la contribución de la ciencia al avance de las manufacturas, así como a la riqueza de la nación, y pertenecía a una institución en la que lo teórico y lo práctico no contaban con límites definidos. Con ventisiete años, por ejemplo, convertido en uno de los principales científicos de Inglaterra, presentaba los resultados de sus estudios sobre el funcionamiento de la pila de Volta y, en general, sobre las relaciones de la electricidad y la química. Un año después descubrió un nuevo elemento, esta vez de naturaleza metálica, que bautizó con el nombre de "potasio". Posteriormente seguirían otros hallazgos, como el bario, el estroncio, el sodio, etc. Sus inquietudes igualmente alcanzaban los terrenos más especulativos, como la naturaleza de las fuerzas que explicaban la afinidad química.

Junto a estas contribuciones, en un orden diferente, el año 1816 leía ante la Royal Society un artículo en el que se analizaban los experimentos con el peligroso gas grisú, el metano desprendido en las minas. El informe estaba acompañado de una propuesta: un modelo de lámpara de seguridad para evitar los numerosos accidentes que ocurrían en las explotaciones. Para Davy, para la comunidad de propietarios de minas y para el público la innovación significaba el triunfo de la ciencia útil. [26] Al mismo tiempo, sin embargo, sin utilizar conocimientos teóricos, G. Stephenson, convertido posteriormente en uno de los impulsores del ferrocarril por la fabricación de la primera locomotora funcional, inventó un artilugio con finalidades similares. La coincidencia generó una polémica, pero Davy era ya un personaje poderoso, por lo que no se vio afectado, y además, en un gesto que contribuía a la imagen mítica del uso filantrópico del conocimiento, no solicitó una patente. [27]

En esos momentos, nuestro personaje contaba con la asisten-



Ilustración 3. La lámpara de seguridad ideada por Davy; en ella la malla de un tejido metálico impide que la llama se propague.

cia del conocido M. Faraday, nombrado ayudante de laboratorio de la Royal Institution en 1813. Con el tiempo había desarrollado sus propias líneas de investigación, que posteriormente darían diversos frutos en los campos de la física y la química. Pero igualmente, reflejando las tendencias que se vienen comentando, su labor conoció una vertiente pública que fue reconocida en la época. Fue un brillante conferenciante, siguiendo la tradición de su mentor, además de ser el creador de las Conferencias Navideñas para niños. En los años 20, cuando se encontraba realizando descubrimientos de gran relevancia en el terreno de la química (en esa década publicó su único libro, *Chemical Manipulation*), se forjó una destacada reputación como asesor industrial. De igual forma, siguiendo las demandas de la Royal Society se dedicó a investigaciones puramente tecnológicas, relacionadas en particular con el cristal óptico y con las propiedades del acero. Aunque no llegaron a completarse, obtuvo resultados parciales de gran interés.^[28]

Davy, por su parte, no era ajeno a las consecuencias de su trabajo ni a las ideas que inspiraban su labor como científico. Al final de su vida compuso una obra, *Consolations in Travel; or, the Last Days of a Philosopher*,^[29] un ejercicio retórico entre poético, literario y filosófico (desde niño había sido aficionado al verso) en el que ofrecía una síntesis de sus pensamientos. Compuesta en forma de diálogo para facilitar su difusión, aquí nos interesa el quinto, el titulado "Apología de la química o Filosofía de las ciencias", modelo, como se verá en los detalles, de la filosofía baconiana aplicada ahora a las oportunidades que ofrecía la Revolución Industrial.

El Desconocido, uno de los personajes centrales de *Consolations*, responde a las objeciones que plantea Filaletes, uno de los interlocutores, sobre el interés y utilidad de la química, reducida según el segundo exclusivamente a su aprovechamiento en la botica y en la cocina. Comienza en su contestación con un canto a favor de la técnica, sinónimo de civilización y de oposición al estado de barbarie, ideas que recuerdan las visiones optimistas asociadas en la Grecia Antigua con el mito de Prometeo.^[30] A la hora de aportar pruebas, de descender a los hechos como le demanda uno de los interlocutores, atribuye el curtido de pieles, el blanqueo y teñido de tejidos, las transformaciones metalúrgicas, las combinaciones de diversos compuestos para mejorar la calidad de materiales ópticos o de porcelanas y otros a operaciones químicas. Pero, replica Filaletes, "me parece que lo que atribuyes a la ciencia en realidad no es más que resultado de la casualidad".^[31] Aquí es donde, para defender su posición, El Desconocido expone una necesaria amplia concepción de la ciencia en la que aún aceptando que algunos descubrimientos son el resultado de accidentes, los procedimientos cientí-

ficos y la experimentación son precisos para transformar estos hallazgos en algo aplicable a la vida ordinaria. "De hecho —afirma— la ciencia no es sino sentido común refinado, en efecto, y se basa sobre la observación de hechos ya conocidos para obtener hechos nuevos".^[32] A continuación, se enumeran y comentan diversos ejemplos que ilustran lo expuesto, desde la refinación de azúcar hasta la preparación de nitros, la manufactura de ácidos, sales, la pólvora e incluso el invento de la máquina de vapor.^[33]

La discusión no finaliza ahí. Los contertulios, todavía disconformes, siguen planteando algunas dudas. Primero, porque numerosos descubrimientos, presentados de forma altisonante, o bien leyes abstractas, no han conocido aplicación alguna, y segundo, porque se reclama de manera precipitada el título de gran hallazgo a algunas observaciones intrascendentes, a demostraciones improcedentes o novedades que dejan de serlo en un par de meses.^[34] Como era de esperar, El Desconocido, que manifiesta la postura del autor, rehaza las objeciones, argumentando que los "filósofos verdaderos, que no actúan por el beneficio" han hecho grandes contribuciones a las artes útiles. Por ejemplo, el cloro o ácido muriático oxigenado de Scheele, era desconocido hasta que Berthollet lo aplicó a los procedimientos de lavado de tejidos; el ácido muriático de Priestley era ignorado hasta que Guyton de Morveau lo empleó para evitar los procesos de contagio. Además, podrían añadirse los casos de las utilidades del platino, convertido en un producto maleable, así como de otros metales.^[35] Después, sigue una larga explicación que, esta vez sí, termina convenciendo a los dubitativos participantes, que no necesitan más pruebas. Finaliza el diálogo con una definición de la disciplina^[36] acompañada de una exposición de los requisitos necesarios para su dominio y de los instrumentos y aparatos que son precisos para llevar a cabo diversas prácticas, "menos costosos y voluminosos que los empleados por los antiguos".^[37]

Comentarios finales

La dedicación de los químicos a los asuntos prácticos no era una elección oportunista ni una consecuencia fundamental de incertidumbres profesionales ni de una escasa especialización. Observamos que la formación, a través de la medicina y oficios afines, estaba ajustada al nivel de desarrollo que la disciplina tenía en ese momento^[38] y que las investigaciones relacionadas con la química teórica procedían, en una parte importante, de individuos que pertenecían a un sector laboral determinado, el de la docencia.^[39] Este tipo de instrucción habilitaba a estos personajes a ejercer tareas técnicas así como a su intervención en alguno de los procesos relacionados con las manufacturas, especialmente en el de la invención y análisis de sustancias nuevas.

Además, la atención a los asuntos prácticos por parte de los instruidos en los contenidos científicos o los "savants" estaba legitimada por ideas dominantes en la época, ideas que contaban con una expresión social en instituciones y academias, o bien en locales de discusiones informales o "coffe-houses". En algunos casos, como el que hemos visto de Davy, o el del matemático, químico y ministro francés G. Monge y el del también galo J. A. Chaptal^[40], estas decisiones respondían a razones con fundamentos reconocidos explícitamente.

Aquí, a su vez, se ha mostrado el alcance que estas ideas lograron entre un colectivo de personajes representativos de

la comunidad científica del momento, el de los ocupados en investigaciones vinculadas a la química teórica. De estos, se ha prestado una especial atención a quien podemos considerar como uno de los últimos representantes de esta cultura, el inglés H. Davy. Un año después de su muerte se abría una etapa en la que el establecimiento de diversas instituciones,^[41] los trabajos del alemán J. Liebig y la defensa de la química académica,^[42] representan signos de un período nuevo de relaciones entre este saber científico y las técnicas del momento, lo que aconseja abandonar ahí nuestras indagaciones.

En este estudio se ha indicado la difusión en términos cuantitativos de estas prácticas. De la misma forma, se han puesto de manifiesto las bases que permitieron el uso de la química como un agente de la innovación en el terreno de la salud, las manufacturas textiles, la agricultura, la minería y otros sectores. Estos presupuestos beneficiaron probablemente, confirmando la afirmación de Brock recogida al comienzo del tercer apartado, el reconocimiento y expansión de la química.

Sin embargo, no puede corroborarse de la misma manera que esta disciplina fuera en esos momentos decisiva, salvo excepciones, en los indicadores económicos tomados en su conjunto. Baste una comparación para poner de manifiesto que no todas las innovaciones, en este caso, se traducían o empleaban en el incremento de los beneficios industriales. En la lista de científicos que se ha empleado para este trabajo el número de franceses (más de 1/3 del total) es significativamente mayor que el de ingleses, e incluso el porcentaje de participación en cuestiones técnicas es superior (90%, para los franceses, y 74%, los ingleses).^[43] Pero el desarrollo tecnológico de estos últimos así como su economía era superior en una medida muy apreciable a la de los primeros. Este hecho indica que en la tecnología y en las aventuras empresariales los conocimientos teóricos sólo representan una parte de un sistema complejo en el que hay que tener en cuenta otros elementos. En la Francia anterior a la revolución, los empresarios y los ingenieros se encontraban en universos diferentes, no poseían, como declara la historiadora M. C. Jacob, un vocabulario común; los detalles relativos a las obras públicas eran un asunto exclusivo del segundo grupo.^[44] Esta situación, siguiendo con la misma autora, era el resultado de la sociedad jerarquizada característica del viejo régimen, que dificultó el establecimiento de una cultura científica que hiciera posible la innovación y la expansión industrial.^[45] Si bien es posible compartir parcialmente la primera parte de la explicación, la segunda nos presenta alguna duda, ya que en el país galo la ciencia, como hemos visto por las cifras, contaba con una presencia elevada en los diversos asuntos públicos y relacionados con la innovación tecnológica. El problema posiblemente no sea tanto la inserción social de la ciencia como el que tiene que ver con factores puramente económicos e industriales (organización, acceso a materias primas y mercados, transporte, fuentes de energía), lugar en el que Inglaterra superaba a otros países. Como dice el historiador de la economía D. S. Landes:

Las innovaciones tecnológicas son sólo una parte de la historia. La cuestión que se plantea es por qué tuvieron el efecto que consiguieron. El orden institucional es un sistema extraordinariamente complejo y elástico; no todo se puede invertir de una vez. Sólo cambios de un cierto tipo y alcance podían haber transformado el modo de producción e iniciado un proceso autosostenido de desarrollo económico.^[46]

Ciencia, innovación y beneficios industriales no es una secuencia necesaria y predeterminada, aunque entre los dos primeros elementos sí exista una notable relación de dependencia. Los resultados de la aproximación cuantitativa de este estudio confirman otra de las ideas expuestas igualmente por Landes: más que cualquier otra industria, los cambios en las manufacturas químicas dependieron de la investigación; ahora bien, eso no significa que se emplearan todos los resultados derivados de ese trabajo teórico y de laboratorio. Las mejoras más importantes se debieron no tanto a las novedades como a una "efectiva organización de los factores de producción dentro de un marco científico y tecnológico predominante".^[47]

Agradecimientos

El autor agradece al Prof. Baudilio Coto la invitación a participar en la sección dedicada a Historia de la Química de la revista *Anales de la Real Sociedad de Química*.

Referencias

- [1] Parafraseamos aquí la declaración del químico H. Davy, recogida en la obra finalizada en 1829 *Consolations in Travel or, the Last Days of a Philosopher* al final del quinto diálogo (sobre la edición empleada, véase la nota 37). La frase completa dice así: "It may be said of modern chemistry, that its beginning is *pleasure*, its progress *knowledge*, and its objects *truth and utility*" (la cursiva es mía). No era contradictorio, pues, ocuparse del conocimiento por sí mismo, por placer (herencia de algunas posiciones de la Grecia Antigua) y la búsqueda simultánea de vías de aplicación de los descubrimientos.
- [2] Bacon, F., *La Gran Restauración*, Ed. de Miguel A. Granada, Alianza, Madrid, 1985, p. 89, p. 376. Ideas análogas aparecen también en su *The Usefulness of Experimental Natural Philosophy*, cf. Musson, A. E. y E. Robinson, E., *Science and Technology in the Industrial Revolution*, Gordon and Breach, Londres, 1989 (1ª de 1969), p. 16.
- [3] Cf. Merton, R. K., *Ciencia, tecnología y sociedad en la Inglaterra del siglo XVII*, Alianza, Madrid, 1984, pp. 224–230 y 281 (sobre tinturas); sobre la difusión de estas ideas, Musson y Robinson, *opus cit.*, pp. 16–26.
- [4] La cursiva es mía.
- [5] Brock, W. H., *Historia de la química*, Alianza, Madrid, 1998, p. 240.
- [6] Garland Publ. Inc, Nueva York, 1987.
- [7] Garland Publ. Inc, Nueva York, 1984.
- [8] C. Gillispie, Ed., Charles Scribner's Son, Nueva York, 1981, 16 vols. (desde ahora, DSB).
- [9] Obsérvese que la dedicación de un científico (el que ha realizado una aportación relevante a la química) a asuntos reconocidos como técnicos también está considerado como un signo de interrelación ciencia-técnica, aunque no haya empleado de manera clara y consciente alguno de los conocimientos teóricos disponibles.
- [10] Por ejemplo, no se ha considerado en este apartado como aportación técnica la del químico inglés C. W. Scheele, descubridor del cloro, aunque mencionara en una carta las propiedades blanqueadoras de esta sustancia, así como la posibilidad de su uso en los tejidos, algo que sí se tendría en cuenta y se pondría en práctica un poco más tarde por otros.

- [11] En el caso de Alemania, destacaban especialmente las escuelas de minería; sobre este tema, así como el de las ocupaciones docentes tratado más adelante, Hamburg, C., Two factors, one profession: the chemical profession in German society, 1780–1870, Knight, D., y Kragh, H., *The Making of the Chemist. The Social History of Chemistry in Europe, 1789–1914*, Cambridge University Press, 1998, pp. 39–76, y especialmente 39–62.
- [12] Cf. Zúñiga Cisneros, M., *Historia de la medicina*, Ediciones Edinue, Madrid, 1978, vol. 3, pp. 239–240.
- [13] Téngase en cuenta que un científico podía hacer aportaciones a más de un campo.
- [14] Por ejemplo, la del profesor escocés T. Thomson (1773–1852), que desempeñó un papel importante en la difusión de las ideas de Dalton; de sus estudiantes universitarios, varios se incorporaron a la industria química de Glasgow, J. B. Morrell, "Thomson, Thomas", C. Gillispie, Ed., *opus cit.*, vols. 13–14, pp. 372–374.
- [15] Que contaba con aplicaciones, en función de los productos obtenidos en su elaboración, en la industria textil (principalmente del algodón), en la fabricación de vidrio y papel y en la medicina y panadería (el bicarbonato sódico).
- [16] También algunas conexiones indirectas con la industria por la implicación de los físicos experimentales en el diseño de máquinas de vapor.
- [17] D. S. Landes, *The Unbound Prometheus. Technological Change and Industrial Development in Western Europe from 1750 to the Present*, Cambridge, Cambridge University Press, 1969 (existe traducción española pub. en Madrid, Tecnos, 1979), p. 108.
- [18] Principalmente se ha seguido la de D. Knight, *Humphry Davy. Science & Power*, Oxford, Blackwell Pubs., 1992; para la etapa anterior a su vinculación a la Royal Institution, Fullmer, J. Z., *Young Humphry Davy. The Making of an Experimental Chemist*, American Philosophical Society, Philadelphia, 2000.
- [19] En el que destaca también la lectura de la obra de W. Nicholson, *Dictionary of Chemistry*, autor representativo de la tradición baconiana.
- [20] Después durmió bien y sin resaca, cit. en Knight, *opus cit.*, p. 30.
- [21] Cf. Bud, R. F. y Roberts, G. K., *Science versus Practice. Chemistry in Victorian Britain*, Manchester University Press, Manchester, 1984, pp. 20–30.
- [22] En general, sobre la institución, Berman, M., *Social change and Scientific Organization: The Royal Institution, 1799–1844*, Heinemann Educational Books, Londres, 1978.
- [23] Berman, M., The Early Years of the Royal Institution (1799–1810): A Re-evaluation, *Science Studies*, 2, 1972, 205–240, pp. 206–7.
- [24] Esta es la concepción que en general se tenía de la ciencia en los siglos XVII, XVIII y parte del XIX, aplicable por tanto a otro tipo de estudios, cf. Knight, D., *La era de la ciencia*, Madrid, Ediciones Pirámide, 1988, pp. 16–17.
- [25] Davy, H., *Éléments de Chimie Agricole*, París, 1819, vol. 1, p. 8.
- [26] Comprobada su eficacia también en la práctica ya que, de hecho, el número de accidentes en términos relativos disminuyeron, Knight, D., *Humphry Davy*, DSB, *opus cit.*, vol. 3, p. 603.
- [27] Declaró después de rechazar el ofrecimiento de 10.000 libras por los privilegios de la invención: "Mi sola ambición es servir a la humanidad; mi más bella recompensa, será haber producido un bien a mis semejantes", cit. en Davy, H., *Últimos días de un filósofo*, Madrid, 1878, Prólogo de C. Flammarion, p. xviii.
- [28] Las investigaciones de H. Bessemer (el autor del conocido "convertidor") estuvieron basadas en los trabajos de Faraday, Pearce Williams, L., "Faraday, Michael", DSB, *opus cit.*, vol. 4, 527–540, p. 532.
- [29] Se empleará la edición española citada en la nota anterior, cuyo título completo es *Últimos días de un filósofo. Conferencias sobre la naturaleza, las ciencias, metamorfosis de la Tierra y del cielo, la humanidad, el alma y la vida eterna*.
- [30] Davy, *ibid.*, pp. 268–269.
- [31] *Ibid.*, p. 269.
- [32] *Ibid.*, p. 271.
- [33] *Ibid.*, pp. 272–273.
- [34] *Ibid.*, pp. 275–277.
- [35] *Ibid.*, 277–278.
- [36] "La química está relacionada con las operaciones medianas las cuales se altera la constitución íntima de los cuerpos, o bien éstos adquieren nuevas propiedades", *ibid.*, p. 279.
- [37] Cita una máquina de vacío, una máquina eléctrica, una pila voltaica, fuelles y hornos, aparato para la extracción de gases, cubetas, recipientes, pipetas y reactivos químicos, *ibid.*
- [38] Recordemos que una de las transformaciones fundamentales en esta disciplina o bien "revolución", como prefieren reconocer algunos, se produjo después de las aportaciones de A. Lavoisier en el último cuarto del siglo XVIII.
- [39] Eso sin contar que en Alemania la química, en la segunda mitad del XVIII, era una disciplina académica relativamente consolidada, cf. Hufbauer, K., *The formation of the German chemical community*, University of California Press, Berkeley, 1982, cap. 3; en 1780 había 36 cátedras de química, *ibid.*, p. 48.
- [40] Ministro de agricultura, comercio e industria, así como de interior con Napoleón, profesor de química aplicada a las artes en el École Polytechnique y responsable de la primera gran exposición industrial organizada en Francia en 1801.
- [41] En Inglaterra, la British Association for the Advancement of Science o, dedicada específicamente a la disciplina, la Chemical Society.
- [42] Se reproducen aquí las ideas de Bud y Roberts, *Science versus Practice. Chemistry in Victorian Britain, opus cit.*, pp. 43–45 y 69; en la introducción afirman: "Durante ese periodo [1830–1870] la disciplina llegó a definirse siguiendo criterios académicos, a pesar de la variedad de sus vínculos con la práctica. Ayudados por la fe de la industria y de los sectores profesionales en la utilidad del conocimiento químico, los académicos llegaron a tener incluso más peso en la comunidad de químicos" (p. 15).
- [43] Científicamente, Francia fue durante esa época que se prolongó hasta las primeras décadas del XIX el país dominante en Europa.
- [44] Jacob, M. C., *Scientific Culture and the Making of the Industrial West*, Oxford University Press, Oxford, 1997, p. 184.
- [45] Esta situación comenzó a cambiar, siendo el mencionado Chaptal uno de sus artífices, a partir de 1800, *Ibid.*, p. 185.
- [46] Landes, *The Unbound Prometheus, opus cit.*, p. 80.
- [47] *Ibid.*, p. 113.

Controversias científicas en la Química del siglo XIX

Soledad Esteban Santos* y Fernando Peral Fernández

Resumen: Se estudian algunos casos representativos de las controversias científicas que contribuyeron a consolidar la Química en el siglo XIX y a establecer las teorías actuales. Se analizan especialmente las polémicas relativas a las leyes de combinación, la simbología química, los inicios de la teoría estructural y la existencia real de átomos y moléculas. El estudio conjunto de estas controversias revela contradicciones tanto de tipo dialéctico (con oposición de contrarios) como dialógico (con entidades complementarias), y sugiere que un problema central que tuvo que afrontar la Química fue la plena aceptación de la naturaleza atómico - molecular de la materia.

Palabras clave: Controversias científicas, leyes de combinación, símbolos químicos, teoría estructural, atomismo.

Abstract: Some representative cases of the scientific controversies that led to consolidate Chemistry in 19th century and to establish the present theories, are studied. Polemics related with combination laws, chemical symbols, beginnings of structural theory, and real existence of atoms and molecules, are especially analysed. The global study of these controversies shows both dialectic (with opposition of contraries) and dialogue (with complementary entities) contradictions, and suggests that one of the central problems to be accomplished by Chemistry was the full acceptance of the atomic and molecular nature of matter.

Keywords: Scientific controversies, combination laws, chemical symbols, structural theory, atomism.

Introducción

Contemplado desde la perspectiva científica, el siglo XVIII finaliza con la revolución química, personificada en la figura de Lavoisier, aunque tantos otros contribuyeran a su culminación. Muy pronto la nueva química, con sus ideas, entra en conflicto con la teoría del flogisto, dominante durante ese siglo. Y, rápidamente, esta última resulta la perdedora absoluta. Se cierra una etapa de la química y se abre otra. Aunque no por ello vayan a faltar las controversias. Cada vez hay más trabajos de investigación, descubrimientos, inventos, hallazgos... y, paralelamente, aumenta el número de revistas y de academias científicas, así como el de reuniones y congresos dedicados a publicar las innovaciones en química. El hombre de ciencia ya no está aislado en su laboratorio, sino que va a disponer de vías de comunicación para que sus colegas conozcan el fruto de sus esfuerzos. Surgen acuerdos y, tal vez, aún más desacuerdos: diferentes enfoques, distintos puntos de vista, disparidad de criterios, opiniones francamente contrapuestas o polémicas, tan fuertes en algunas ocasiones, que llegan a alcanzar el grado de verdaderas batallas científicas. No obstante, muy frecuentemente han dado un fuerte impulso al proceso dinámico de la química. De ahí el interés del estudio de las controversias suscitadas durante su desarrollo histórico para comprender cómo las principales ideas de esta ciencia se han ido concretando, dentro de una actividad en permanente construcción y revisión.

En este trabajo pretendemos examinar algunos de los casos más representativos de estas controversias.

El caso de la composición de las combinaciones químicas o Berthollet contra Proust

Aunque la necesidad del rigor en la medida fuera anterior a Lavoisier,^[1] fue él quien logró imponer esta idea en la mentalidad del experimentador. A partir de entonces, contemplar los aspectos cuantitativos de las reacciones químicas se convierte en una pieza fundamental de la investigación.

La nueva orientación de la química pronto se manifiesta en la polémica acerca de la estequiometría de los compuestos químicos. Sus protagonistas son ambos franceses y, asimismo, químicos brillantes (Figura 1).



Figura 1. Proust y Berthollet.

Joseph-Louis Proust (1754–1826) fue, al igual que Lavoisier, alumno del prestigioso profesor y químico flogístico Rouelle. Él mismo se convirtió también en profesor. Pero ante todo Proust fue un gran experimentador, fundamentalmente como analista, por lo que su investigación esencial la realizó caracterizando multitud de compuestos.^[2] Constató así la diferencia entre combinación química y mezcla: en la primera, la composición que revelaban los análisis cuantitativos era siempre la misma, mientras que en la segunda, la composición era variable.

De esta manera, enunció en 1801 la *ley de las proporciones definidas* –o de la composición definida–, su contribución más señera y por la que su nombre ha quedado para la histo-



S. Esteban^a



F. Peral^b

^aDpto. Química Orgánica y Bio-Orgánica.

^bDpto. Ciencias y Técnicas Fisiológicas.

Facultad de Ciencias. UNED

Paseo Senda del Rey, 9 - 28040 Madrid

C-e: sesteban@ccia.uned.es; fperal@ccia.uned.es

Recibido: 22/12/2006. Aceptado: 04/06/2007.

ria de la química. Mediante ella expresó que una combinación química determinada tendría siempre la misma composición. O, dicho de otra forma, cuando dos elementos reaccionaban entre sí para formar un determinado compuesto lo hacían en una relación de peso invariable.

Por su parte, **Claude-Louis Berthollet** (1748–1822), fue primero discípulo y después colaborador de Lavoisier, principalmente en la elaboración de la nueva nomenclatura. Y, como Proust, fue profesor, ejerciendo su actividad docente en París. Sin embargo, en esta labor no resultó muy brillante, debido más que nada a sus pocas dotes como comunicador, aunque tuvo importantes alumnos y asistentes —entre los que se encontraba Gay-Lussac— a los que siempre orientó y ayudó. Como investigador, por el contrario, destacó sobremanera. Era también un gran erudito, considerado por Napoleón como uno de sus sabios oficiales, por lo que le acompañó en la expedición a Egipto de 1798, en la que se encontró la famosa piedra de Rosetta.

En ese país observó Berthollet los enormes depósitos de carbonato sódico en las orillas de sus lagos salados (es decir, el *natrón* de los egipcios). Estudió la formación de este producto, llegando a la conclusión de que se originaría por reacción de la sal (cloruro sódico) disuelta en las aguas con la piedra caliza. Pero esta reacción era precisamente la inversa de la que tenía lugar en el laboratorio, por lo que supuso que la gran concentración de sal en el agua forzaría a que la reacción tomase un sentido opuesto al habitual. Escribe así en 1801 una memoria sobre la acción de las masas, acerca del papel que la cantidad o masa de un reactivo podía desempeñar en una reacción.^[3] Y es también lo que le hizo afirmar que las sustancias se combinaban en proporciones variables e indefinidas y que la composición de las especies químicas originadas dependía de la forma en que se hubiesen preparado. Rebatía con firmeza las ideas de Proust, argumentando que la composición cuantitativa de una combinación no era constante, sino que dependía de las cantidades de reactivos que intervinieran en la reacción correspondiente, con lo que las sustancias no se combinarían en una proporción fija. La postura de Berthollet se veía reforzada por las desviaciones a la ley de Proust, desviaciones que para éste último se deberían tan sólo a errores experimentales. Y efectivamente así fue, ya que poco después y gracias a **Jöns Jacob Berzelius** (1779–1848), una de las más grandes figuras de la comunidad científica de aquellos tiempos, se obtuvieron resultados más exactos. A la larga triunfó, pues, Proust, con lo cual su ley fue unánimemente aceptada.

En el fondo la idea de Berthollet no era en absoluto descabellada, sino que puede relacionarse con lo que después se enunciaría como *ley de acción de masas*. En realidad hacía referencia a vidrios y aleaciones. Por otra parte, con posterioridad se han ido encontrando materiales que no cumplen la ley de Proust, ya que su composición química no es constante, sino que varía dentro de unos límites, como ocurre en ciertos semiconductores y en sustancias con defectos en su red cristalina. El número de estos compuestos, que podríamos clasificar como no-estequiométricos, ha ido creciendo sobre todo a partir de la Segunda Guerra Mundial, y se les denominó *berthollidos*, mientras que los que sí siguen la ley son los tal vez injustamente llamados *daltónidos*, nombre dado en honor a Dalton —que no de Proust— por la aportación fundamental que aquél hizo en este sentido con su *ley de las proporciones múltiples*.

No obstante, hay que considerar los aspectos positivos de esta polémica. Impulsó a que muchos químicos comprobaran en el laboratorio las ideas de ambos investigadores, a fin de determinar quién era el dueño de la razón. Y, en definitiva, dio lugar a que aumentase el número de datos sobre la composición química de gran cantidad de sustancias. Con todo lo cual, la química siguió avanzando.^[4]

Ley de combinación de gases: ¿átomos o volúmenes?

Otro de los grandes químicos franceses, **Joseph Louis Gay-Lussac** (1778–1850), era un hijo de la Revolución y desarrolló una intensa labor científica y política durante toda su vida.^[5,6] En su juventud recibió una formación amplia en materias científicas y, necesitado de empleo, obtuvo una recomendación para trabajar como asistente de Berthollet en la prestigiosa Escuela Politécnica de París, fundada en 1794 y sostenida por Napoleón como vivero de los talentos científicos y técnicos que requería su proyecto de gobierno para Francia. Berthollet quedó impresionado por las habilidades de su joven ayudante y le propuso que trabajase también para él en la casa de campo que poseía en la localidad de Arcueil, situada junto a la residencia del no menos célebre Laplace. En ese ambiente, el joven Gay-Lussac tenía la oportunidad de conocer a muchos científicos que visitaban a su patrón y de asistir interesado a las discusiones que mantenían entre ellos.

La habilidad de Gay-Lussac para experimentar con gases le llevó a confirmar en 1802, de modo cuantitativo, la ley que rige la expansión térmica de estas sustancias a presión constante,^[7] que **Jacques Alexander César Charles** (1746–1823) había explorado en 1787 y que constituye una de las bases de la ecuación de estado de los gases ideales. Más adelante se interesó por otros estudios de orientación más química. Las relaciones de su entorno social le llevaron a tratar a **Alexander von Humboldt** (1769–1859), explorador y geógrafo de amplios intereses que incluían las reacciones en fase gaseosa. En una serie de experimentos conjuntos realizados hacia 1805 encontraron que 100 volúmenes de oxígeno se combinan con unos 200 volúmenes de hidrógeno.^[8] Dado que se formaban sólo 200 volúmenes de agua, se producía una contracción de volumen respecto de los 300 volúmenes de la mezcla inicial. Este tipo de relaciones numéricas simples eran muy significativas en esa época, en la que se gestaban las grandes leyes de discontinuidad características de la Química.

Prosiguiendo estos estudios, Gay-Lussac publicó en 1809 unos resultados acerca de la combinación de sustancias gaseosas, en los que enunciaba la *ley de volúmenes de combinación*, según la cual los gases reaccionan entre sí cumpliendo relaciones de volúmenes muy simples.^[9] Sus mediciones eran muy cuidadosas y dedicaban una especial atención a la contracción de volumen que se producía en muchos casos, que seguía también una ley regular. Ello se debía a la intención de evitar el concepto de "átomo", que muchos químicos consideraban tan sólo una especulación filosófica, utilizando en su lugar magnitudes más apropiadas para unas definiciones precisas, tales como los volúmenes. De hecho, las regularidades observadas estaban apoyadas por muchos datos experimentales, que no sólo procedían del propio trabajo de Gay-Lussac, sino también de la revisión crítica que había realizado de los resultados previos de otros autores, entre ellos Berthollet y Davy.

Entre las combinaciones gaseosas que Gay-Lussac había investigado, se encontraban la del HCl y el NH₃, que reaccionaban en la relación 1:1; la del CO y O₂, que era 2:1; la del BF₃ y NH₃, que podía ser 1:1 y 1:2; la del CO y NH₃, también 1:1 y 1:2, y la del N₂ y O₂, que resultaba especialmente intrigante porque podía ser 2:1, 1:1 y 1:2. Por tanto, en unos casos se producía contracción de volumen y en otros no. Para interpretar estos resultados, Gay-Lussac propuso que las combinaciones se realizaban de modo continuo, de acuerdo con la *ley de las proporciones indefinidas* de su maestro Berthollet, pero estaban especialmente favorecidas cuando los elementos cumplían relaciones sencillas o proporciones múltiples, según lo que denominaba "*la ingeniosa idea*" de Dalton. Con esta componenda intentaba conciliar dos teorías resueltamente contradictorias (Figura 2).



Figura 2.- Gay-Lussac y Dalton.

Por su parte, el químico inglés **John Dalton** (1766–1844) sostenía en su obra *A New System of Chemical Philosophy* (1808) que los átomos iguales no se podían combinar, debido a sus repulsiones mutuas, y sugería que las regularidades de las combinaciones tendrían que observarse en los pesos atómicos relativos, pero no consideraba para nada los volúmenes.^[10] Además, las reacciones entre gases tendrían que producir necesariamente un descenso en el número de átomos libres y por tanto tendrían que ir acompañadas siempre por una contracción de volumen, contrariamente a lo observado recientemente por Gay-Lussac. En consecuencia, en una nueva entrega de su obra publicada en 1810, Dalton criticó fuertemente la precisión cuantitativa de las medidas así como las generalizaciones efectuadas por Gay-Lussac, que en su opinión sólo podían considerarse como meras aproximaciones.^[11]

Además de los aspectos científicos, la polémica tenía aspectos nacionalistas, en parte metodológicos y en parte originados por las guerras napoleónicas que enfrentaban entonces a Francia e Inglaterra, pues Dalton identificaba las ideas de Gay-Lussac con lo que denominaba "*la doctrina francesa*". No se dejó convencer siquiera por la actitud más favorable de Berzelius y otros importantes químicos de la época, que encontraron las relaciones de volumen muy convenientes para interpretar las reacciones gaseosas y calcular los pesos atómicos de las sustancias implicadas. En particular, **Amadeo Avogadro** (1776–1856) se inspiró en la ley de los volúmenes de combinación para formular en 1811 su célebre hipótesis, según la cual volúmenes iguales de gases en idénticas condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas.

La solución al problema se demoró durante medio siglo, hasta que **Stanislao Cannizzaro** (1826–1910) presentó en el congreso de Karlsruhe de 1860 su célebre propuesta acerca de la distinción entre el peso atómico y el peso molecular de los elementos gaseosos, basada precisamente en la hipótesis de Avogadro. Así se puso en claro que podían existir moléculas diatómicas homonucleares, del tipo del N₂ y O₂, además de las heteronucleares, del tipo del CO y NO. En combinaciones que tenían lugar en la relación 1:1, se producía simplemente un intercambio de átomos y no había contracción de volumen. Desde nuestro punto de vista actual puede parecer que Dalton había confundido los conceptos de átomo y molécula, como era habitual en ese período,^[12] pero tampoco Gay-Lussac había llegado a comprender del todo el alcance de su propio descubrimiento. De hecho, la relación entre el número de moléculas y el volumen del sistema, destacada por Avogadro, era una de las premisas de la ecuación de estado de los gases ideales, que completaba a la relación entre el volumen y la temperatura descubierta anteriormente por Charles y el propio Gay-Lussac. Tanto Gay-Lussac como Dalton habían defendido aspectos parciales de una misma verdad, sin que la controversia entre ambos pudiese resolverse en ese momento porque se había planteado de modo prematuro para los conocimientos de la época. Aún así es indudable que resultó fecunda, ya que sin ella no se habría podido concretar la diferencia entre átomo y molécula, que tiene una importancia clave dentro de la teoría química.

Símbolos químicos, otro tema muy controvertido

Ya Lavoisier había apuntado la necesidad de sistematizar de una forma u otra la nomenclatura química. Epónimos, como sal de Glauber, o nombres impregnados de un sentido fantástico o poético, como cristal de Luna, azafrán de Marte o flores de cinc, muchos de los cuales se venían empleando desde las épocas alquimistas para designar los productos químicos, debían ser sustituidos por otros que proporcionasen datos sobre la constitución de la sustancia en cuestión y sobre su estado de oxidación. Este proyecto venía a enlazar con el viejo sueño de construir un idioma universal en el que cada palabra no fuese arbitraria, sino que contuviese la definición de sí misma. Además, los nombres de aquellas sustancias que no podían descomponerse en otras, es decir, sustancias simples o *elementos*, serían la base de la nomenclatura de las sustancias compuestas. Los compuestos vendrían así designados de acuerdo a los elementos que los integraran. Sulfato de sodio, nitrato de plata, óxido de hierro u óxido de cinc serían, respectivamente, los nuevos nombres de los compuestos antes mencionados. Lavoisier colaboró así, junto a sus seguidores Guyton de Morveau, Berthollet y Fourcroy, en la obra *Méthode de la Nomenclature Chimique*, publicada en 1787.^[13]

Un problema análogo surge con la manera de representar las sustancias. Los alquimistas utilizaban un signo para cada una, pero como con la llegada de la "nueva" química se desarrollan los métodos de análisis y de síntesis, el descubrimiento de elementos y compuestos toma un ritmo acelerado. Se hace evidente que ese sistema de representación ya no es válido; la creación de una simbología más general y eficaz se convierte en un imperativo inexcusable. Es en este punto cuando Dalton tiene la gran idea: emplear un símbolo específico para

cada elemento, mientras que los compuestos estarían representados por la yuxtaposición de los elementos que los formasen. En este sentido, Lavoisier había intentado representar los productos químicos según las pautas de **Jean Henri Hassenfratz** (1755–1827) y **Pierre Auguste Adet** (1763–1834), quienes se valían de determinadas figuras geométricas, como líneas rectas con distintas inclinaciones, círculos, semi-círculos o triángulos^[2] (Figura 3).

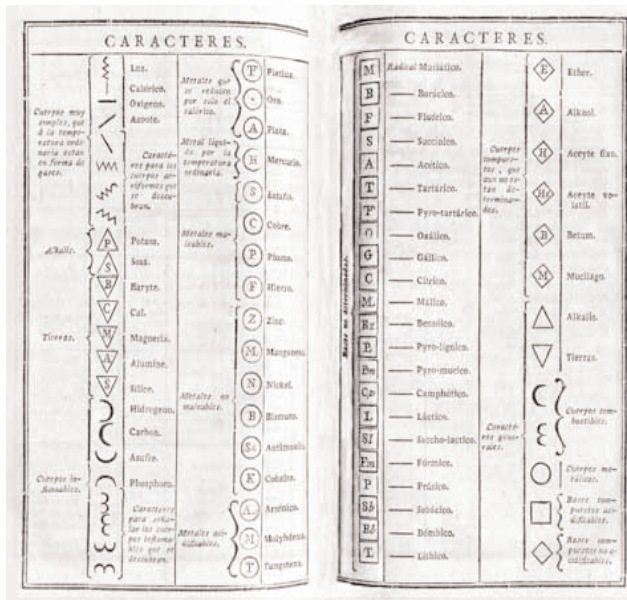


Figura 3. Símbolos de Hassenfratz y Adet.

En el caso de Dalton los símbolos consistían básicamente en pequeños círculos con alguna "señal distintiva en su interior" (punto, raya, letras, etc.), como él mismo explicaba en su *A New System of Chemical Philosophy*^[10] Dalton llega a representar 20 elementos (aunque algunos de estos elementos eran realmente compuestos, como posteriormente se demostró) y 17 compuestos (Figura 4).

Si bien en Lavoisier el referente es el cuerpo simple o elemento, en los símbolos de Dalton el referente es el átomo.^[3] Éste último consigue con sus símbolos lo que aquél ya había sugerido: representar la reacción química mediante una ecuación, con lo que su expresión resultaba mucho más

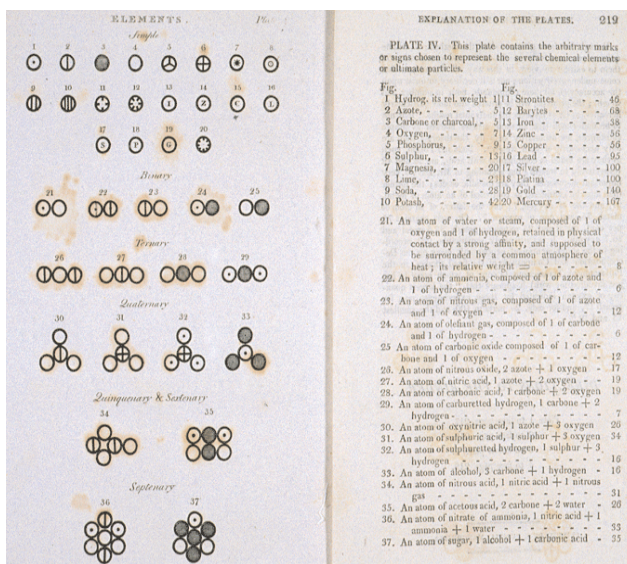


Figura 4. Símbolos de Dalton.

cómoda, pues se podía visualizar rápidamente a través de esas formas abreviadas que representaban los elementos. Pero además, en el caso de Dalton, el átomo y su representación toman un carácter cuantitativo. Su simbología tiene, pues, además de un valor práctico un fuerte contenido teórico acorde con la teoría atómica.

Era una idea brillante la de Dalton, pero no así los signos que diseñó, puesto que implicaban una considerable dificultad para los tipógrafos a la hora de imprimirlos y, además, iban resultando confusos a medida que se descubrían elementos nuevos. Por ello, no tuvieron demasiado éxito entre los químicos y surgieron otros símbolos que si bien de fondo tenían el mismo significado, de forma eran muy distintos. Es aquí cuando aparece de nuevo en escena **Berzelius**, porque unos años después (1813) introduce un sistema de símbolos basados en el nombre de los elementos en latín.^[2] El cobre sería Cu, el azufre S o el oxígeno, O. El óxido de cobre quedaría, según Berzelius, Cu+O, aunque luego, por simplificar el sistema, lo escribiría como CuO. Después, simplificando aun más, llegó a representar el oxígeno como un simple punto y el azufre, como una tilde sobre el átomo al que estuviera unido. Por ejemplo, el sulfuro de cobre sería entonces Cú. El número de átomos en un compuesto lo indicaba mediante superíndices (así S²O³), que posteriormente fueron convertidos por Liebig en los subíndices que hoy en día escribimos. Y, continuando con sus simplificaciones, cuando un elemento estaba subrayado (o también con una barra a la mitad) significaba que había dos átomos de dicho elemento (así, H sería como escribiríamos la fórmula del agua).

Este nuevo sistema de símbolos de Berzelius no empezó a ser aceptado y utilizado hasta aproximadamente 1830, ya que al principio tuvo fuertes críticas debidas en gran manera a la confusión producida paradójicamente con tantas simplificaciones. Su empleo fue sobre todo muy útil en química orgánica, lo cual a su vez dio un impulso a su extensión a toda la química. Curiosamente, fue en Gran Bretaña donde recibió una mayor acogida, siendo **Thomas Graham** (1805–1869) uno de los primeros en tomar partido por esta simbología. Y, sobre todo, gracias a la recomendación de la *British Association for the Advancement of Science*, en 1837. Poco después de este hecho, Dalton escribió sobre estos símbolos acerbos críticas, donde expresiones tales como "los símbolos de Berzelius son espantosos" o que "parecen un caos de átomos" hablan por sí solas de la opinión del creador de la teoría atómica. Pensaba, asimismo, que Berzelius se había apoderado de su idea y que la había transformado a su conveniencia. Incluso, en ese mismo año Dalton (1837) sufrió un infarto tras una fuerte discusión acerca de este tema.

No obstante, la raíz de esta profunda animadversión de Dalton ante los símbolos de Berzelius habría que buscarla con gran seguridad en otro lugar. Precisamente, en asuntos relacionados con la teoría atómica. Así, en la defensa que Berzelius hizo de la ley de los gases de Gay-Lussac, mientras que Dalton la atacaba duramente. Pero ante y sobre todo, en la decepción manifestada por Berzelius al leer el *New System* de Dalton, alegando razones tales como que su autor (es decir, Dalton) era "incorrecto" o que se permitía "unas equivocaciones... que nos dejan atónitos ante ellas".^[2]

En cualquier caso, aunque era evidente la necesidad de utilizar unos símbolos para representar las sustancias químicas, la elección del sistema de símbolos resultó verdaderamente problemática.^[14]

Liebig versus Wöhler o el comienzo de una gran amistad

Nos encontramos en los años veinte del siglo XIX. Los grandes maestros de la química de este siglo crean escuela y, entre sus discípulos, va surgiendo una segunda generación de químicos ilustres. Tal es el caso de **Justus von Liebig** y de **Friedrich Wöhler** (Figura 5). Ambos alemanes, toman rumbos geográficos muy distintos en sus inicios a la investigación. Muy joven, en 1822, Liebig (1803–1873) consigue una beca para estudiar en París, mientras que Wöhler (1800–1882) en esos momentos se encuentra en Estocolmo, como discípulo nada menos que de **Berzelius**. Pero Liebig no le iba a la zaga, pues pronto comenzó a trabajar en el laboratorio de **Gay-Lussac** y de **Louis Jacques Thenard** (1777–1857). Tras aprender las técnicas de análisis más actuales en aquella época para sustancias animales y vegetales, se dedicó a seguir estudiando un compuesto que había preparado en Alemania, concretamente en la ciudad de Erlangen, en cuya universidad había estudiado y trabajado como ayudante de la cátedra de química. Se trataba de un explosivo que contenía plata, al que Liebig bautizó como fulminato de plata, ya que afirmaba que era una sal de un ácido orgánico desconocido, el ácido fulmínico. Termina su análisis en París y lo publica junto con Gay-Lussac en 1824. En esos días Wöhler, en Estocolmo, estaba trabajando con cianatos, una de sus primeras investigaciones y que unos años más tarde (1828) le conduciría a su famosa síntesis de la urea, precisamente a partir de cianato de amonio. Analiza un compuesto de plata y llega a la conclusión de que se trata de una sal de ese metal de un ácido orgánico también desconocido, el ácido ciánico. Y obtiene unos resultados que eran idénticos a los conseguidos por Liebig para su ácido fulmínico.

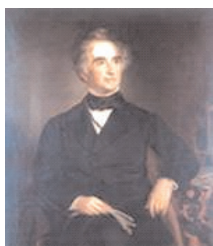


Figura 5. Liebig y Wöhler.

En ese tiempo ya está totalmente aceptada la ley de combinación de Proust y se piensa que las propiedades de las sustancias dependen fundamentalmente de su composición. En consecuencia, surge inmediatamente el dilema: siendo los dos compuestos de propiedades bien diferentes, ¿quién tiene la razón en la veracidad de esos análisis, Liebig o Wöhler? Liebig, llevado por su carácter más bien agresivo, afirma rápidamente que Wöhler era quien se había equivocado en su trabajo, pero al repetir con gran cuidado los análisis del cianato de plata se da cuenta de que su colega tenía razón y admite generosamente el error de su acusación. Y, dando un paso hacia adelante, abre las puertas al inicio de una larga amistad entre ambos que queda plasmada en una intensa comunicación epistolar integrada por más de mil cartas.^[2]

Pero, ¿a qué era debido que compuestos de composición idéntica tuvieran propiedades tan distintas? Gay Lussac lo atribuyó a la diferente manera de combinarse los átomos en cada compuesto.^[15] Pero será el gran Berzelius quien dé la

solución definitiva a esta cuestión al proponer el concepto general de isomería (1831), afirmando que en esos compuestos isómeros los átomos estarían dispuestos de forma diferente.^[16] Sin proponérselo, Liebig y Wöhler habían dado la clave para explicar la enorme cantidad de compuestos orgánicos, lo cual había provocado que la química orgánica resultase "un bosque espeso" o "una selva tropical", según palabras del mismo Wöhler.

En relación con el fulminato de plata hay que advertir que no debe confundirse con la plata fulminante, como a veces erróneamente se ha hecho,^[17] sustancia que por otra parte había recibido tal nombre del mismo Berthollet, que lo descubrió en su estudio sobre el comportamiento de los óxidos metálicos frente a los álcalis (observaciones publicadas en 1788 en su libro *Combinations des Oxydes Métalliques avec les Alcalis et la Chaux*).^[18]

Y en cuanto a nuestros dos protagonistas, pronto se convierten en brillantes químicos. Liebig, tras su etapa parisina, se traslada en 1824 a la Universidad de Giessen, donde se le había otorgado un puesto académico, gracias a la recomendación de von Humboldt, entonces embajador de Prusia en Francia y al que había conocido en París. Liebig crea en Giessen unos laboratorios donde enseñó la química práctica, que llegaron a tener tal fama que acudieron a ellos alumnos de todas partes. Se dedicó sobre todo al análisis de los compuestos orgánicos. Asimismo, se le puede considerar el fundador de la química agrícola, al introducir el uso de abonos minerales,^[19] mientras que en química fisiológica creó un método para preparar extracto de carne, hecho por el que tal vez sea más recordado por el gran público. Por su parte, Wöhler tuvo una vida menos intensa y atractiva que la de Liebig, pero fue otro gran químico, como docente y como investigador. Este médico que muy pronto se decantara por la química, durante muchos años fue profesor en la ilustre Universidad de Göttingen.

A raíz de su breve pero intensa polémica surge una profunda amistad entre ambos científicos,^[20] y esto a pesar de tener temperamentos muy distintos: algo violento el de Liebig, aunque de gran nobleza y sinceridad; mucho más tranquilo el de Wöhler, con cierta dosis de sentido del humor. Pero además, trabajan juntos, siendo uno de los más importantes frutos de esa labor conjunta el descubrimiento del radical benzoílo, a raíz de su investigación con el aceite de almendras amargas.^[3]

Una polémica fue el punto de partida de una significativa colaboración científica, que sin duda alguna contribuyó al progreso de la química.

Sobre las combinaciones orgánicas: una polémica con varios focos

Todo comienza en París, hacia 1830, durante una recepción real en las Tullerías. Las velas encendidas para iluminar la cena desprenden unos vapores acres e irritantes. Se pide a **Jean Baptiste Dumas** (1800–1884), considerado como el mejor químico francés del momento, que busque la forma de evitar este problema. Descubre que éste es debido al cloro empleado para blanquear las grasas animales con las que se fabricaban las velas, por lo que al arder se producía cloruro de hidrógeno. El problema se resuelve fácilmente, utilizando ácido sulfúrico en vez de cloro. Pero da lugar a que Dumas

comience a investigar sobre la reacción de este elemento con los ácidos grasos. Descubre en uno de sus experimentos que en el cloroforno el átomo de hidrógeno era sustituido por un átomo de cloro. Ya anteriormente había evidencia de procesos similares, al comprobarse que en determinados procesos orgánicos se había producido un cambio de hidrógeno por cloro. Así fue señalado por Gay-Lussac en sus trabajos con cianógeno (1823) o por Liebig y Wöhler en el benzaldehído, durante su famosa investigación con el aceite de almendras amargas (1831). Por otra parte, en aquellos días, **Auguste Laurent** (1807–1853), un joven ingeniero experto en cristalografía pero atraído hacia la química orgánica, trabaja como asistente de Dumas, quien también le dirige la tesis doctoral. Lleva a cabo reacciones con antraceno y encuentra que en sus nitro y dinitro derivados el grupo nitro ha reemplazado al hidrógeno.^[21] Dumas relaciona estas observaciones con sus propios hallazgos y en 1834 expone, a modo de ley empírica, que sustancias conteniendo hidrógeno, sometidas a la acción del cloro, bromo o yodo podían perder un hidrógeno ganando en su lugar un halógeno. Verdaderamente, Dumas no habló de una reacción de sustitución, sino de un intercambio o *metalepsia* (en griego, intercambio) hidrógeno/halógeno.^[22] ¿Por qué este cuidado con determinadas palabras que, en el fondo, venían a tener el mismo significado final?

La respuesta hay que buscarla en Berzelius –quien de nuevo aparece aquí– y en su teoría del *dualismo electroquímico*. En la década de 1810 el gran químico sueco había desarrollado una teoría electroquímica de la materia. Cada cuerpo, simple o compuesto, estaría caracterizado por una polaridad eléctrica, bien positiva o bien negativa, por lo que Berzelius los clasifica en electropositivos y electronegativos, respectivamente. De esta manera, las reacciones químicas se explicarían sobre la base de dos fuerzas opuestas de tipo eléctrico; es decir, se trata de un dualismo, que justifica la afinidad sobre la base de la electricidad.

Esta teoría, creada en principio para los compuestos minerales o inorgánicos, fue extendida posteriormente por Berzelius a las combinaciones orgánicas. Según el dualismo electroquímico, no cabía la posibilidad de la sustitución de un hidrógeno, elemento electropositivo, por uno electronegativo (como son los halógenos), a no ser que se produjera también un cambio drástico en las propiedades de las sustancias implicadas.^[23] Pero Laurent había comprobado en sus trabajos con derivados de antraceno –hidrocarburo del que él es el descubridor– que éstos mantenían fundamentalmente sus propiedades a lo largo de varios procesos de este tipo. Luego, la teoría dualista no resulta válida para estos compuestos, por lo que no se conforma con dar a conocer simplemente esos resultados, tal y como hizo su maestro Dumas, sino que va mucho más allá. Publica en 1836 una memoria,^[24] en la que se atreve a atacar directamente el dualismo electroquímico de Berzelius. Es fácil deducir la reacción de este último, una de las personalidades más influyentes entre los químicos de la época. Acoge las ideas de Laurent con frialdad y desprecio. No obstante, el dualismo de Berzelius aplicado a los compuestos orgánicos empieza a tambalearse. Y las relaciones entre Laurent y Dumas, también, ya que éste no apoya a su discípulo.

Laurent, sin embargo, no se detiene por ello y en 1837, al presentar su tesis doctoral, *Recherches diverses de Chimie Organique*,^[25] aparte de criticar el dualismo electroquímico propone su propia teoría sobre las combinaciones orgánicas,

la teoría del núcleo. Señala que en los compuestos orgánicos existirían unos "núcleos" o radicales fundamentales que funcionarían a modo de entidades de las que se formarían radicales derivados. Además, llevado por sus conocimientos en cristalografía, confiere a esos núcleos unas características geométricas: habría un carbono en cada vértice de un prisma y un hidrógeno en el centro de cada arista, pudiendo estos hidrógenos ser sustituidos por otros grupos.^[2]

Se multiplican las críticas a esas propuestas de Laurent, sobre todo por parte de Berzelius, que se considera ofendido, acusando también a Dumas. Éste no se atreve a contradecir a Berzelius y tacha de "burda exageración" las afirmaciones de su pupilo e, incluso, le desacredita públicamente. Pero a pesar de esto, continúa su investigación en la misma línea y en 1838 encuentra otro dato a favor de los postulados de Laurent: que al tratar ácido acético con cloro se obtiene muy fácilmente ácido tricloroacético, de propiedades muy parecidas al anterior. Era, pues, muy posible que la idea de la sustitución fuera cierta. Propone entonces Dumas, en 1839, su teoría de la sustitución y la de los tipos, a las que sigue una teoría unitaria para los compuestos orgánicos, según la cual considera la molécula de tales compuestos como un todo, en el que existirían partes que podrían ser sustituidas. Aunque no admitiera sus planteamientos geométricos, Dumas sin duda estaba influido por las ideas de Laurent, pero se atribuye la paternidad de todas estas propuestas, con lo que se agrava la tensión ya existente entre ambos.^[15] El coste para Laurent será muy alto porque se ve relegado por el poderoso Dumas desde París –epicentro científico de la Europa de aquellos días– a provincias y forzado así a realizar su investigación con muchos menos medios.

Ante todas las pruebas experimentales Berzelius, por su parte, trató de adaptar su teoría a esos nuevos descubrimientos, explicando que lo que realmente se producía era un reordenamiento de radicales. Aunque ya la evidencia fue total cuando **Louis Melsens** (1814–1886), otro alumno de Dumas, demuestra en 1842 que el ácido tricloroacético, a su vez, puede pasar a ácido acético por simple acción del hidrógeno. Toda la comunidad científica, incluido Berzelius, tiene que admitir el fenómeno de la sustitución.

Las brillantes ideas incluidas en la teoría del núcleo de Laurent pueden considerarse como el origen de la estereoquímica moderna, al implicar una estructura tridimensional en los compuestos orgánicos. Y también fueron decisivas para la interpretación futura de la cadena hidrocarbonada. Pero la clarividencia de su autor mereció tan sólo rechazo, agrias críticas e, incluso, burla entre muchos de sus colegas, como tantas veces ha ocurrido ante las nuevas ideas contrarias a las corrientes científicas del momento.^[26]

En este rifirrafe los principales protagonistas fueron el triángulo constituido por Laurent, Berzelius y Dumas (Figura 6), pero asimismo hubo otros actores secundarios. Tales fueron Liebig y Wöhler, al lado de Berzelius, y también Kolbe. Pero Laurent asimismo contó con partidarios, que aunque no numerosos sí le defendieron sincera y ardientemente. Entre estos estarían Wurtz, Williamson, Pasteur y, sobre todo su gran amigo, colaborador y compañero de desgracias Gerhardt.^[27] Éste adopta la teoría del núcleo y crea una nueva teoría de los tipos con la que alcanza el objetivo de realizar una clasificación de los compuestos orgánicos sobre la base del fenómeno de la sustitución.

No obstante, estas teorías que tanto han contribuido a la génesis de la nueva química orgánica, han sido en realidad fruto de la interacción de las ideas de todos estos científicos, a pesar de la dura contienda entre muchos de ellos. El desarrollo creciente de la química orgánica dio, pues, ocasión a importantes polémicas, como acabamos de ver. Y he aquí otra que permitió alcanzar una percepción inédita de la estereoquímica de los compuestos del carbono.



Figura 6. Laurent, Berzelius y Dumas.

Estructura espacial: ¿las moléculas tienen cuerpo?

La célebre polémica entre Kolbe y van't Hoff, que abrió paso al moderno concepto de estructura molecular, es sólo en apariencia un caso típico de conflicto entre generaciones, pues encierra también aspectos más profundos de controversia conceptual. El representante de la generación establecida, **Hermann Kolbe** (1818–1884), era editor desde 1870 de la revista *Journal für Praktische Chemie*, que en cierto modo utilizaba para imponer sus propias ideas y criticar las que no le complacían, particularmente aquellas que pretendían utilizar fórmulas estructurales para los compuestos orgánicos. En contraste, **Jacobus Henricus van't Hoff** (1852–1911) era un químico joven, con ideas nuevas que todavía no había plasmado en su tesis doctoral en realización, pero que ya chocaban con la doctrina imperante. En un trabajo publicado en 1874^[28] y un opúsculo titulado *La Química en el Espacio*, publicado al año siguiente,^[29] defendía la necesidad de considerar la orientación espacial de los átomos dentro de las moléculas, y en concreto postulaba que las fuerzas de unión del átomo de carbono están orientadas hacia los vértices de un tetraedro (Figura 7).

Realmente, estos trabajos no formaban parte de la tesis de van't Hoff, sino que recogían un estudio marginal, tal vez influido por Kekulé y Wurtz, que habían sido sus profesores en Bonn en 1872–1873 y en París en 1874, respectivamente. Recordemos que Kekulé había propuesto la unión entre átomos de carbono tetravalentes como base estructural de las cadenas orgánicas, en tanto que Wurtz era amigo de Laurent y defendía sus ideas sobre la teoría del núcleo en los compuestos orgánicos, con connotaciones geométricas.

La nueva proposición chocó con la fuerte resistencia de los químicos tradicionales a sustituir las fórmulas moleculares planas utilizadas hasta el momento por estructuras tridimensionales. Es revelador que en una carta dirigida al químico inglés Frankland en 1866, Kolbe sentenciaba con dogmatismo que había que abstenerse de esbozar la distribución espacial de los átomos tanto "como la Biblia nos previene de hacer representaciones visuales de la divinidad".^[30] No resulta extraño, pues, que criticara las proposiciones de van't Hoff desde una posición de superioridad, con la intención de ridiculizarlas, quejándose de la deficiente formación química de los jóvenes y de la tentación de lanzarse a teorizar sin una

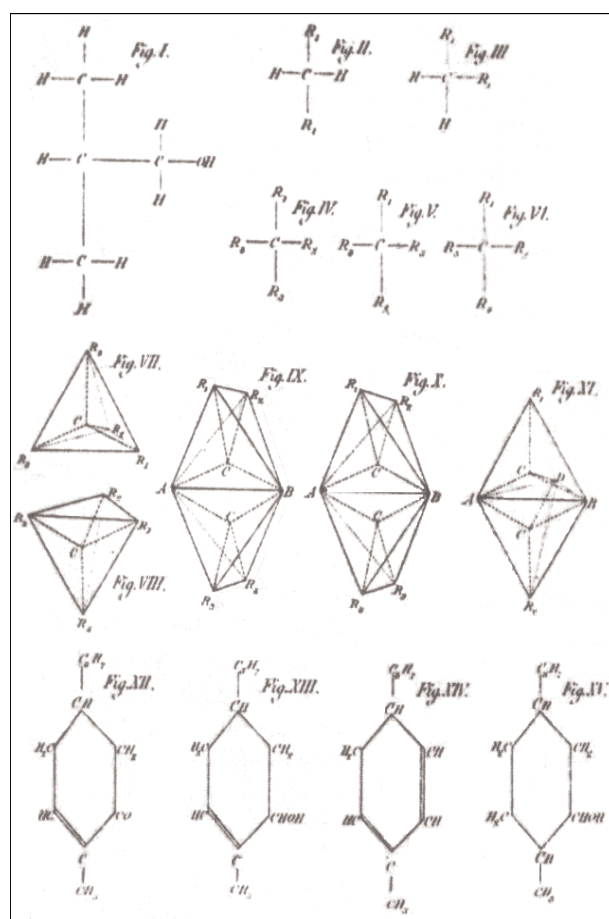


Figura 7. Modelos espaciales de moléculas orgánicas propuestos por van't Hoff en 1874.

base suficiente.^[31] Con ello parecía desempeñar la función de un editor científico que ha de examinar cuidadosamente el rigor de los trabajos que se publican, no ya dentro de su propia revista sino también en otros ámbitos. Pero su crítica revelaba su propia invidencia e incomprensión, ya que no atendía al fondo científico de la cuestión. Realmente, las afirmaciones de van't Hoff no eran una mera fantasía. Se basaban en el estudio comparativo de numerosos compuestos, cuyos isómeros explicaban satisfactoriamente. Además, la relación entre estructura espacial y asimetría se analizaba también en un estudio contemporáneo acerca de la rotación óptica de los compuestos orgánicos^[32] realizado por **LeBel**, que había sido también alumno de Wurtz, y que enlazaba con la memorable investigación de Pasteur acerca de la estereoquímica de los cristales del ácido tartárico, realizada en 1848 y que todavía no había logrado una interpretación convincente. Es evidente que la nueva teoría añadió una tercera dimensión a las fórmulas químicas que hasta entonces yacían dentro de un plano.^[33] Pero, lo que aún puede ser más importante, permitió progresar desde una mera representación simbólica hasta una representación icónica.^[30] La representación simbólica sólo pretende resumir de modo convencional la composición de una molécula dada a fin de predecir su comportamiento químico. En contraste, la representación icónica es capaz de describir además la estructura espacial de la molécula mediante un modelo en miniatura del objeto real. Desde entonces, los modelos moleculares se convirtieron en un valioso instrumento de trabajo que permitía predecir las propiedades químicas

cas de los compuestos a partir de su estructura, al tiempo que esta estructura quedaba confirmada por el comportamiento experimental observado. La teoría del carbono tetraédrico recibió pronto apoyos del propio Wurtz, Wislicenus, Baeyer, Fischer y otros muchos que encontraron en ella la base más conveniente para interpretar sus estudios.^[34] Los químicos habían descubierto un nuevo paraíso del que ya no serían expulsados, pero nuevas dificultades se avecinaban.

Atomistas frente a energetistas: ¿de verdad existen los átomos?

Hacia finales del siglo XIX, la teoría química sufrió un notable refuerzo de su carácter formal, por influencia próxima de los conceptos físicos en boga y más sutilmente por el influjo de la doctrina filosófica conocida con el nombre de positivismo, que partía de la distinción, de raíz kantiana, entre los fenómenos tal como aparecen al observador, que son científicamente comprobables, y la propia esencia de las cosas, cuyo conocimiento es imposible de conseguir.^[35] Se consideró entonces que las imágenes y modelos que habían sido tan útiles para el desarrollo de la teoría estructural, no eran sino meras construcciones subjetivas y discutibles, imposibles de demostrar, que debían ser sustituidas por esquemas matemáticos y deducciones rigurosas inspirados en los razonamientos de la Termodinámica. Ésta era en efecto la ciencia modelo para los positivistas, que admiraban su estructura de teoría abstracta, desarrollada a partir de dos únicos principios fundamentales que generalizaban los hechos comprobados por la experiencia mediante los conceptos de energía y entropía. Desde este punto de vista, la energía parecía ser una realidad más esencial que la materia formada por los átomos y moléculas de los químicos tradicionales, tal vez como una continuación de la preferencia de las fuerzas sobre la materia mostrada por el Romanticismo. Los austeros postulados del positivismo fueron defendidos por la escuela de los *energetistas*, que entre los químicos estaba encabezada principalmente por **Wilhelm Ostwald** (1853–1932) en Alemania y por **Pierre Maurice Marie Duhem** (1861–1916) en Francia. Ambos personajes hicieron valiosas contribuciones a la Química Física y aun tuvieron tiempo para prédicas más ideológicas y filosóficas. Ostwald hizo todo lo posible por difundir la influencia del pensamiento científico en la vida cotidiana (Figura 8), y con esa intención elaboró una teoría del color para uso de artistas y llegó incluso a proponer una "ecuación de la felicidad",^[36,37] en tanto que Duhem se con-



Figura 8. Residencia de Ostwald en Grossbothen, cerca de Leipzig, denominada "Energía" en honor a las convicciones de su propietario.

vertiría en el árbitro principal de la filosofía e historia de la ciencia finisecular.^[38]

Frente a ellos, los *atomistas* seguían defendiendo la realidad última de átomos y moléculas, así como la utilidad de los modelos basados en ellos. Muchos químicos practicantes eran atomistas en su fuero interno, por la simple exigencia de su trabajo cotidiano de laboratorio y sin entrar en controversias doctrinales, pero también había físicos que sondeaban los fundamentos de aquellos principios que los energetistas consideraban de una solidez indiscutible. ¿No tendrían tal vez una naturaleza estadística? ¿No serían acaso la resultante, elaborada por nuestros sentidos, de los movimientos incesantes de innumerables partículas inconcebiblemente pequeñas?

Entre ellos se alineaban **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** (1822–1888), **James Clerk Maxwell** (1831–1879) y **Ludwig Boltzmann** (1844–1906), los cuales encarnan la continuidad del pensamiento atomista en la teoría física durante el siglo XIX.

Sus argumentos no tenían en cuenta las numerosas pruebas que ya proporcionaba la síntesis química, pero en cierto modo tenían la fuerza de plantear una crítica en profundidad desde dentro de la Física. Se basaban sobre todo en la evidencia de ciertos fenómenos que se adscribían a la teoría cinética de los gases y que carecían de explicación mediante la doctrina de los energetistas. En su opinión podían ser interpretados debidamente aceptando la hipótesis de movimientos moleculares.

El estudio de los movimientos de las moléculas fue iniciado por Clausius, pero fue Maxwell quien profundizó en su análisis, llegando a sugerir en 1875, con asombrosa lucidez, que las vibraciones moleculares se estudiarían experimentalmente por métodos espectroscópicos y se analizarían mediante el cálculo, a fin de obtener evidencias acerca de la constitución interna de las moléculas.^[39] Es de suponer que en esa fecha tan temprana, pocos entenderían lo que realmente quería decir. Por su parte, Boltzmann elaboró la conexión entre los movimientos de las moléculas a escala microscópica, de carácter dinámico, y los fenómenos observados a escala macroscópica, de carácter estadístico.^[40] Por este logro hubo de sufrir duros ataques de sus rivales energetistas, principalmente Mach y Ostwald, cuya autoridad científica era entonces indiscutida, que le acarrearón continuas depresiones y acaso le llevaron al suicidio.

Cuando más sólida parecía la posición de los energetistas, la contienda se resolvió en un inesperado giro a favor de los atomistas. Las pruebas más convincentes llegaron durante el período de tránsito del siglo XIX al XX y procedían de los campos menos asequibles a las explicaciones simplemente fenomenológicas que aportaban los energetistas. En efecto, las cuestiones planteadas en el mundo microscópico por el movimiento browniano, la radiación y los espectros necesitaban una nueva mentalidad y un nuevo cuerpo doctrinal en que apoyarse. La Termodinámica de los energetistas era de gran valor para el mundo macroscópico, pero no permitía profundizar en el submundo microscópico de los fenómenos atómico – moleculares. De ahí surgió una teoría física radicalmente nueva, la Mecánica Cuántica, y con ella se revitalizaría también la teoría química, que fue capaz de alcanzar por fin la interpretación de muchos hechos que constituían su núcleo central, pero que habían permanecido inexplicables hasta entonces, tales como la estructura interna de átomos y moléculas y la naturaleza de las fuerzas existentes entre ellos.

En resumen, la discontinuidad de la materia fue aceptada

por los químicos de modo paulatino desde comienzos del siglo XIX, a partir de la polémica entre Berthollet y Proust, pero el atomismo como tal no entró a formar parte de la teoría con pleno derecho hasta principios del siglo XX. Resulta extraña esta resistencia, prolongada durante un siglo, a admitir la hipótesis atomista, que ofrecía la explicación más lógica de las grandes leyes de discontinuidad en que se funda la Química. Tal vez, aceptar al átomo como realidad fundamental no era sólo una decisión científica, sino que se requería superar el tradicional horror al vacío para poder acceder a una visión del mundo plenamente moderna.

Disociación electrolítica: ¿pueden existir partículas con carga eléctrica dentro del agua?

La teoría de la disociación electrolítica, debida a **Svante August Arrhenius** (1859–1927), fue una aportación de extraordinaria importancia que vino a apoyar en el momento más oportuno el punto de vista de los atomistas y, además, demostró que los átomos o grupos atómicos con carga eléctrica juegan un importante papel en el mundo de la química.^[41] Hacia 1882, Arrhenius emprendió en Estocolmo la realización de su tesis doctoral, orientado por el físico Edlund, que estaba muy interesado en los fenómenos eléctricos de todo tipo. La línea de trabajo estaba inspirada en una hipótesis de Clausius, que había interpretado la conductividad eléctrica de las disoluciones salinas suponiendo que las moléculas de los electrolitos están parcialmente disociadas en especies cargadas o iones, que se mueven independientemente unos de otros. En su trabajo, Arrhenius optó por estudiar disoluciones muy diluidas, ya que razonó con fundamento que sus propiedades debían ser más simples que las de las disoluciones concentradas, que se habían estudiado previamente.^[42] Al diluir las muestras, tuvo la fortuna de observar que la conductividad aumentaba y tendía a alcanzar un valor límite (Figura 9).

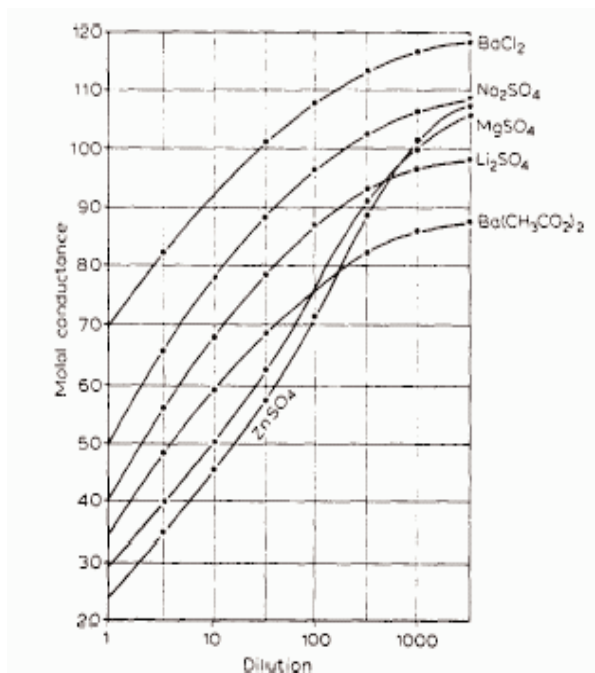


Figura 9. Variación de la conductividad molar con la concentración, estudiada por Arrhenius en diferentes electrolitos y reproducida en su lección Nobel de 1903.

La interpretación de Arrhenius fue que, a dilución infinita, todas las moléculas del electrolito están disociadas, o sea que el electrolito está totalmente ionizado, de tal modo que las propiedades de la sustancia son las de sus iones individuales. En contraste, las sustancias no conductoras no se disocian, por lo que sus propiedades no se deben a los iones liberados y son más independientes de la concentración.

Estas conclusiones estaban de acuerdo con otro tipo de observaciones experimentales, tales como las desviaciones a las leyes coligativas, entre ellas la ley de la presión osmótica enunciada por van't Hoff. Muchas disoluciones acuosas presentaban una presión osmótica mayor que la prevista, pero estas desviaciones de carácter termodinámico se podían justificar de modo cuantitativo por la existencia de disociación.

La teoría de la disociación electrolítica consiguió explicar fenómenos familiares para los químicos, como por ejemplo que el calor de neutralización de los ácidos y bases fuertes tiene siempre el valor de 56,8 kJ/mol, independientemente de la naturaleza de los ácidos y bases que reaccionan, debido a que no es más que el calor de combinación de los iones H⁺ y OH⁻ para producir H₂O sin disociar. También permitió establecer los fundamentos de diferentes aplicaciones analíticas, tales como los fenómenos de precipitación de sales y los espectros de absorción de las disoluciones de ciertas sustancias salinas, cuyo color se mantiene al cambiar el catión ya que se debe exclusivamente al anión.^[43]

No obstante estos éxitos obtenidos en campos diversos, la teoría de la disociación electrolítica, y muy especialmente la idea revolucionaria de que a dilución infinita existe ionización total, sufrió fuertes críticas. Ya en un primer momento, para que su tesis doctoral fuese aceptada en 1884, Arrhenius tuvo que refugiarse bajo la autoridad de las ideas de Clausius acerca de la disociación, así como adoptar una nomenclatura algo críptica de moléculas activas e inactivas, que resultaba más inocua que la de especies ionizadas y sin ionizar, y por tanto más defendible frente a los profesores que tenían que juzgarle. Un trabajo más elaborado se publicó en 1887, que se considera como la verdadera puesta a punto de la teoría de la disociación.^[44] Pronto se estableció una polémica con Mendeleiev, que defendía la teoría rival de los hidratos suponiendo que soluto y disolvente formaban una débil combinación química, lo que en definitiva es un fenómeno complementario de la disociación, pero no contradictorio con ella. Pero años después, durante el período 1896–1897, los químicos ingleses Armstrong, Pickering, Herroun y Fitzgerald iniciaron una dura campaña contra la teoría de Arrhenius. Sus críticas se centraban en diversos puntos problemáticos, tales como la supuesta imposibilidad de que iones con carga opuesta coexistieran independientemente en disolución, las diferencias químicas existentes entre los átomos y sus iones, la omisión por la teoría del importante papel que debía jugar el disolvente, y sobre todo la aplicación de metodologías físicas para el estudio de fenómenos que se consideraban puramente químicos. Algunas de estas cuestiones eran muy difíciles de responder adecuadamente en esa época y su resolución tuvo que esperar hasta que se produjeron avances posteriores en otras ramas de la química.^[45] Pero en conjunto, la polémica reflejaba el perpetuo conflicto entre la doctrina establecida, cómoda pero insuficiente, y las nuevas ideas que aportan una visión de la realidad más amplia pero más arriesgada.

Precisamente, el propio Arrhenius no se libró de ejercer el mismo papel intransigente que otros habían tenido con él. Una de las principales dificultades que presentaba la teoría de la disociación a principios del siglo XX era el comportamiento de los electrolitos fuertes, que no se ajustaban a las armoniosas previsiones de los equilibrios de disociación propuestos por Arrhenius y desafiaban todas las posibles interpretaciones. En un estudio de las sales de cromo en 1909, el danés Niels Bjerrum (1879–1958) encontró que los espectros eran independientes de la concentración, lo que atribuyó a que en el caso de electrolitos fuertes se producía ionización completa en todo el intervalo de concentraciones y no sólo en el límite de dilución infinita. Por tanto, la disociación de estos compuestos no era gradual y no se podía explicar por la ley de acción de masas.^[46] En realidad, esta nueva idea, que parecía tan innovadora, no hacía más que admitir la doctrina de Arrhenius acerca de la disociación de los electrolitos en sus iones constituyentes al ser disueltos en agua, si bien la generalizaba para el caso extremo de los electrolitos fuertes. No obstante Arrhenius, que había recibido el Premio Nobel poco antes, en 1903, no había logrado una interpretación tan sencilla y la consideró poco menos que una afrenta personal.^[47] El nuevo punto de vista tenía la ventaja frente a la "vieja forma de la teoría", en palabras del propio Bjerrum, de que aportaba una explicación convincente a las anomalías observadas hasta entonces en las disoluciones concentradas, pues en lugar de imaginar complicadas excepciones para un tipo particular de compuestos, bastaba suponer que los iones resultantes de su disociación, que era prácticamente completa, sufrían interacciones mutuas. Era lógico que esta idea se aceptase finalmente, y en efecto sirvió de base para desarrollos más avanzados, tales como la teoría de Debye – Hückel, que se propuso en 1923 y que con ciertos retoques continúa siendo actualmente la descripción más general del comportamiento de las disoluciones iónicas, cuya investigación dista de ser un tema agotado.

Reflexiones finales

El XIX es el gran siglo de la química, aunque no por ello vayan a faltar las controversias frecuentes. Unas veces llegan a encarnizados litigios. Otras, se quedan en polémicas más o menos corteses. En ciertos casos, con tan sólo dos antagonistas y, en otros, constituyendo una pugna entre prácticamente toda la comunidad científica frente a una minoría integrada a menudo por una sola persona; lucha desigual entre un contrincante fuerte y otro débil, víctima frecuente en esa batalla. Tal es el caso del injusto ostracismo sufrido por los franceses Laurent y Gerhardt, a los que la ciencia, no obstante, debe tanto. Aunque en otros casos la polémica desembocó en una amistad duradera, como sucedió con Liebig y Wöhler.

En ocasiones, estas polémicas conciernen a los cimientos del cuerpo teórico de la química. En otras, a aspectos más marginales, si bien fundamentales a su desarrollo. Entre las primeras cabe citar la gran controversia entre atomistas y energetistas o la surgida acerca de la composición de las combinaciones químicas. El debate sobre la simbología química, por ejemplo, se contaría entre las segundas.

Por otra parte, los casos discutidos en este trabajo pueden considerarse representativos de dos tipos diferentes de contradicciones. Unas veces, surge una contradicción dialéctica, con oposición de contrarios, como suele ocurrir cuando la doctrina establecida se confronta con las nuevas ideas emer-

gentes. Por contraste, en otros casos la polémica se establece en un plano de relativa igualdad, y así surgen contradicciones que no se pueden resolver en un nivel superior, sino que han de mantenerse de forma dialógica, como entidades complementarias que sustentan la complejidad esencial de los fenómenos químicos.

Bibliografía

- [1] J. R. Bertomeu Sánchez, A. García Belmar; *La revolución química. Entre la historia y la memoria*, Universidad de Valencia, Valencia, 2006.
- [2] W. H. Brock; *Historia de la Química*, Alianza Editorial, Madrid, 1992.
- [3] J. R. Partington; *Historia de la Química*, Espasa-Calpe, Madrid, 1945.
- [4] S. Esteban; *Introducción a la Historia de la Química*, UNED (Cuadernos de la UNED), Madrid, 2001.
- [5] M. Crosland; *Gay-Lussac: Savant et bourgeois*, Belin, Paris, 1992.
- [6] H. Goldwhite. *J. Chem. Ed.* 1978, 55, 366–368.
- [7] J. L. Gay-Lussac. *Annales de Chimie* 1802, 43, 137.
- [8] A. Humboldt, J. L. Gay-Lussac. *Annales de Chimie* 1805, 53, 239; *J. Phys.* 1805, 60, 129, 152.
- [9] J. L. Gay-Lussac. *Mémoires de la Société d'Arcueil* 1809, 2, 207–234.
- [10] J. Dalton; *New System of Chemical Philosophy, Part I*. Manchester, 1808.
- [11] J. Dalton; *A New System of Chemical Philosophy, Part II*. Manchester, 1810.
- [12] R. Mierzecki. *J. Chem. Ed.* 1981, 58, 1006.
- [13] D. I. Duveen, H. S. Klickstein. *Proceedings of the American Philosophical Society* 1954, 8 (6), 466–468.
- [14] A. García Belmar, J. R. Bertomeu Sánchez; *Nombrar la materia. Una introducción histórica a la terminología química*, Ediciones del Serbal, Barcelona, 1999.
- [15] A. J. Rocke; *Chemical Atomism in the Nineteenth Century. From Dalton to Cannizzaro*, Ohio State University Press, Ohio, 1984.
- [16] J. I. Ihde; *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York, 1984.
- [17] I. D. Jenkins. *J. Chem. Ed.* 1987, 64, 164.
- [18] F. Hoefer; *Histoire de la Chimie, vol. 2*, Gutenberg Reprints, Paris, 1866.
- [19] H. Metzger; *Chemistry*, Locust Hill Press, West Cornwall, 1991.
- [20] S. Esteban; *Proceedings of the 2nd International Conference of the European Society for the History of Science*, 2006.
- [21] B.T. Newbold. *Canadian Chem. News* 2000, 52(8), 31–34.
- [22] B. Bensaude, I. Stengers; *Histoire de la Chimie, La Découverte*, Paris, 1992.
- [23] T. H. Lereve; *Affinity and Matter. Elements of Chemical Philosophy 1800–1865*, Clarendon Press. Oxford, 1971.
- [24] A. Laurent. *Annales de Chimie* 1836, 61, 125–146.
- [25] J. Jacques. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1954, 31–39.
- [26] T. S. Kuhn; *La Estructura de las Revoluciones Científicas*, Fondo de Cultura Económica, México, 1975.
- [27] S. Esteban, F. Peral. *An. Quím.* 2005, 101(3), 57–61.
- [28] J.H. Van't Hoff. *Archives Neerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles* 1874, 9, 445–454. Reproducido y comentado en : Ramberg, P. J., *Annals of Science* 2001, 58, 51–74.

- [29] J. H. Van't Hoff; *La Chimie dans l'Espace*, Bazendijk, Rotterdam, **1875**.
- [30] M. Reggelin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 669–671.
- [31] H. Kolbe. *Journal für praktische Chemie* **1877**, *15*, 473.
- [32] J. A. LeBel. *Bull. Soc. Chim.* **1874**, *22*, 337–347.
- [33] E. W. Meijer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3783–3789.
- [34] P. J. Ramberg; *Chemical structure, spatial arrangement: The early history of Stereochemistry, 1874–1914*, Ashgate Publishing Company, Hampshire, **2003**.
- [35] L. De Broglie; *Por los Senderos de la Ciencia*, Espasa-Calpe, Madrid, **1963**.
- [36] R. Zott. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3990–3995.
- [37]] F. Szabadvary. *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 678–679.
- [38] J. Wisniak. *Chem. Educator* **2000**, *5*, 156–161.
- [39] J. C. Maxwell. *J. Chem. Soc. (London)* **1875**, *28*, 493–508.
- [40] L. Boltzmann; *Escritos de Mecánica y Termodinámica*, Edición de Ordóñez, F. J. O., Alianza Editorial, Madrid, **1986**.
- [41] M. C. Izquierdo, F. Peral, M. A. de la Plaza, M. D. Troitiño; *Evolución Histórica de los Principios de la Química*, UNED (Aula Abierta), Madrid, **2003**.
- [42] S. Arrhenius. *J. Am. Chem. Soc.* **1912**, *34*, 353–364.
- [43] S. Arrhenius; *Development of the Theory of Electrolytic Dissociation*, Lección Nobel, **1903**.
- [44] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 631.
- [45] K. C. De Berg. *Science & Education* **2003**, *12*, 397–419.
- [46] N. Bjerrum. *Proceedings of the 7th International Congress of Applied Chemistry, Section X*, 55-60, **1909**.
- [47] G. B. Kauffman. *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 863–867.



IV Certamen Teresa Pinillos de Ensayos de Divulgación Científica y Humanística

ensaya 2008 presentación

La Asociación para la comunicación científica y humanística Nexociencia, con el patrocinio de la Universidad de La Rioja, organiza Ensayo'08, IV Certamen Teresa Pinillos de ensayos de divulgación científica y humanística.

El certamen está abierto a todos los ámbitos científicos y geográficos. El trabajo debe estar redactado en español y tener una extensión máxima de 2.500 palabras. Los criterios de evaluación son la originalidad del trabajo, el interés social, la capacidad divulgativa, la calidad literaria y el rigor científico. Está dirigido a investigadores del ámbito público y privado, estudiantes de licenciatura y doctorado, periodistas y divulgadores científicos, escritores de bitácoras electrónicas, etc.

Premios: 1º: 2000 euros

2º: 1000 euros (ambos sujetos a IRPF)

Los mejores trabajos seleccionados por el jurado se publicarán en el tercer volumen del libro "Un breve viaje por la ciencia", en la web del Certamen y en cualquier otro medio que esté disponible para Nexociencia.

Jurado: estará constituido por profesionales en el ámbito de la divulgación científica, del mundo académico y del tejido socio-económico.

Plazo de presentación: del 1 de diciembre de 2007 al 31 de abril de 2008 (Los trabajos se pueden enviar por correo-e a nexociencia@nexociencia.org).

Para más detalles consultar las **bases en:**

<http://www.unirioja.es/ensaya>



España y los elementos de la tabla periódica*

José Elguero Bertolini

Resumen: La contribución española al descubrimiento de nuevos elementos de la tabla periódica es modesto (dos y medio) pero significativo, lo cual nos lleva a concluir que también en este aspecto España es un país europeo normal. Se ilustra los descubrimientos del platino, vanadio y wolframio con anécdotas históricas y culturales.

Palabras clave: tabla periódica, Mendeléiev, isótopos, platino, vanadio, wolframio.

Abstract: The contribution of Spain to the discovery of new elements of the Periodic Table is modest but significant (two and a half). We conclude that Spain is, also in this respect, a normal European country. The discovery of platinum, vanadium and tungsten is illustrated with historic and cultural details.

Keywords: periodic table, Mendeleev, isotopes, platinum, vanadium, tungsten.

1. Introducción

Los seres humanos somos muy sensibles a las efemérides. Creo que al menos por tres razones. Por el uso cotidiano del calendario. Por una muy antigua superstición numerológica. Y por los intereses comerciales de algunos grandes almacenes. Por eso nos parece más importante el día que se cumplen cien años, que el día que se cumplen 98 años, tres meses y once días, aunque ambas fechas tengan la misma escasa significación.

El día 2 de febrero de 2007 se celebró el centenario de la muerte en San Petersburgo del químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev. Con tal ocasión, el servicio español de correos, a iniciativa de la Real Sociedad Española de Química, emitió el sello "Tabla periódica de los elementos de Mendeléiev".

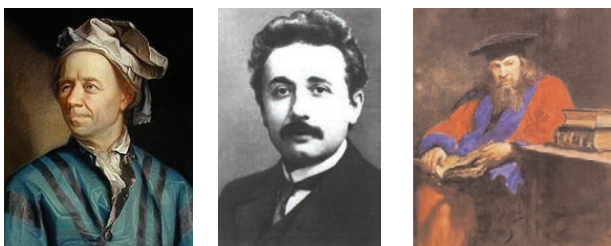


Figura 1. De izquierda a derecha: (a) Leonhard Euler (Suiza 1707–Rusia 1783), (b) Albert Einstein (Alemania 1879–EE UU 1955), (c) Dimitri Ivánovich Mendeléiev (Rusia 1834–1907).

Cada rama de la ciencia tiene sus iconos, sus estandartes, sus símbolos. Si me lo permiten mis colegas de otras disciplinas, el de los matemáticos podría ser la fórmula de Euler $e^{i\pi} + 1 = 0$ (Figura 1a). Este año celebramos el tricentenario de su nacimiento, 15 de abril de 1707, aunque si algún evento cae fuera del alcance de los ilustres organizadores, se puede celebrar el 125 aniversario o la fecha redonda más próxima).



J. Elguero

Instituto de Química Médica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Juan de la Cierva, 3 - E-28006 Madrid, España
C-e: iqmbe17@iqm.csic.es
Recibido: 05/11/2007. Aceptado: 27/11/2007

Dicha fórmula ha sido llamada por Richard Feynman "la fórmula matemática más notable" por su uso de las nociones de adición, multiplicación, exponencial e igualdad y su uso de las constantes más importantes, 0, 1, e, i y π .

De lo que no hay duda es que para los físicos (y probablemente para la humanidad) la ecuación de Einstein (Figura 1b), $E = mc^2$ es la ecuación más importante de las ciencias experimentales, sólo cuestionada por las de la mecánica cuántica, $\Delta E = h\nu$ o la ecuación de Schrödinger ($H\psi = E\psi$).

El emblema de los químicos es la **tabla periódica de los elementos** de Mendeléiev (Figura 1c). Enseñada se observa una diferencia entre la química y las ciencias físico-matemáticas. Esta tabla es más bien el resultado de un esfuerzo colectivo (Cannizzaro, Meyer, Newlands,...) y carece de la belleza cristalina de las ecuaciones antes mencionadas. Además, cambia con el tiempo.

2. El sistema periódico

No hay una tabla periódica "estándar": hay muchas versiones en muchos idiomas (Figura 2). Es tan popular que hay muchos elementos inventados en las obras de ficción. Con una premonición extraordinaria, ¡en "Los Simpsons" se habla del "bolonio"! En estos tiempos de convergencia europea, deben admitir que es una ocurrencia extraordinaria.



Figura 2. Tablas periódicas. (a) por: Arriba, a la manera de Piet Mondrian en el sello antes mencionado realizado por el Dr. Javier García Martínez, Universidad de Alicante (b) por: Abajo, en chino.

* Este texto está basado en dos conferencias: una pronunciada en el Instituto de España el 23 de mayo de 2007 y otra en la Residencia de Estudiantes el 16 de octubre de 2007 (con ocasión de la presentación de la versión española de la Nomenclatura de Química Inorgánica (IUPAC 2005) por los Profesores Miguel Ángel Ciriano López y Pascual Román Polo)

3. La tercera dimensión de la tabla periódica de los elementos: los isótopos

En la época de Mendeléiev se creía que cada elemento era único y que cada uno debía tener una masa atómica entera: hidrógeno 1, carbono 12, flúor 19, etc. Por eso las determinaciones de Cannizzaro fueron tan importantes para Mendeléiev (1869) y en ese tipo de medidas se distinguió nuestro malogrado Enrique Moles; sus datos para el bromo (1916) y otros muchos fueron aceptados por la Comisión Internacional de Pesos Atómicos de la IUPAC.

Hacia 1920, Thomson y Aston, ambos Premio Nobel, descubrieron que los elementos del sistema periódico eran mezclas de isótopos (elementos cuyo núcleo contiene el mismo número de protones pero difiere en el número de neutrones). Los experimentos de desintegración de elementos radioactivos condujeron, aproximadamente al mismo tiempo, a poner en evidencia la existencia de isótopos.

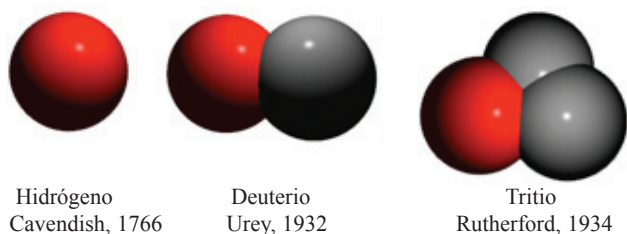


Figura 3. Isótopos del hidrógeno.

Curiosamente a mucha gente cuyo difuminado conocimiento de la tabla periódica data de sus años escolares, le resultan familiares los isótopos. El caso más sencillo es el de los tres isótopos del hidrógeno (Figura 3): El hidrógeno o **protio**, muy abundante (por eso, una masa atómica de 1 fue una buena aproximación para el hidrógeno) y muy importante en la búsqueda de energías alternativas (si se consigue la fotólisis **abiótica** del agua). El deuterio, ¿quién no ha oído hablar del sabotaje del deuterio noruego (hace falta mucha electricidad para producirlo) para impedir que Hitler consiguiese una bomba atómica (efecto discutible pero célebre)? En fin, la prensa habla del tritio iraní (el único de los tres que es radioactivo). Cuando se habla del hidrógeno sin precisar el isótopo se debe usar **hidrón**.

El sistema periódico tiene una tercera dimensión (Figura 4): **la isotópica**, muy importante en resonancia magnética nu-

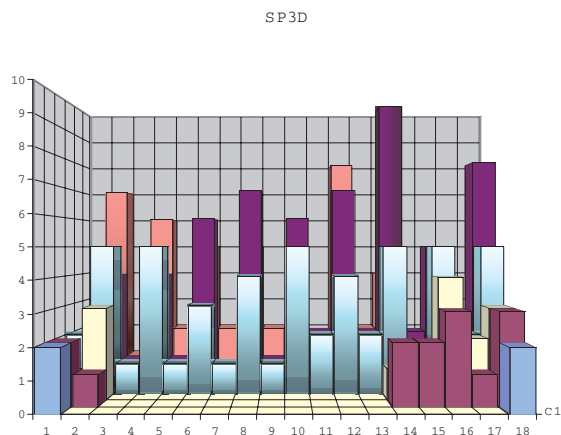


Figura 4. El sistema periódico en su tercera dimensión: la isotópica.

clear (por ejemplo, sólo el poco abundante carbono-13 es "visible", siendo el carbono-12 "transparente" al tener un espín nulo). Hay elementos que sólo tienen un isótopo (nucleido) estable: Na, Cs, Be, Al, P, As, Bi, F, I, Mn, Co, Au, Sc, V, Rb, Y, Nb, Rh, In, La, Pr, Eu. Otros tienen muchos (hasta 10).

4. Historia de los elementos de la tabla periódica por países

La figura 5 contiene dos elementos radioactivos (**tecnecio** y **prometio**) "perdidos" entre los elementos que tienen, al menos, un isótopo estable y 12 elementos que eran conocidos desde la antigüedad, incluidos los **"siete metales"**: hierro, cobre, plata, oro, mercurio, estaño y plomo. No figuran los demás elementos radioactivos.

En la Figura 6 hemos añadido los descubrimientos de dos grandes países: Francia con 14,5 (la otra "mitad" corresponde a otro país que co-descubrió el elemento) y Reino Unido con 18,5 elementos. Como los países y sus fronteras han cambiado a lo largo del tiempo, estas denominaciones son aproximadas. La barra inclinada significa que el elemento ha sido descubierto por dos países (ninguno ha sido descubierto por tres).

En la tercera figuran (Figura 7) los otros dos grandes países descubridores: Suecia con 19 y Alemania con 12 elementos: ¡ya quedan pocos huecos!

En la cuarta (Figura 8) figuran una serie de "pequeños" países (pequeños como descubridores de elementos: Suiza (3) y Rusia, Austria y Dinamarca con 2 elementos cada una).

Faltan los descubridores de un sólo elemento (insisto, no radioactivo): Finlandia (el **itrio**, Y), Rumania (el **teluro**, Te) y los Estados Unidos (el **astato**, At). Los dos huecos y medio de España quedan por rellenar, lo que hemos destacado en rojo en la Figura 9: platino, wolframio y medio vanadio (la otra mitad del vanadio es para Suecia).

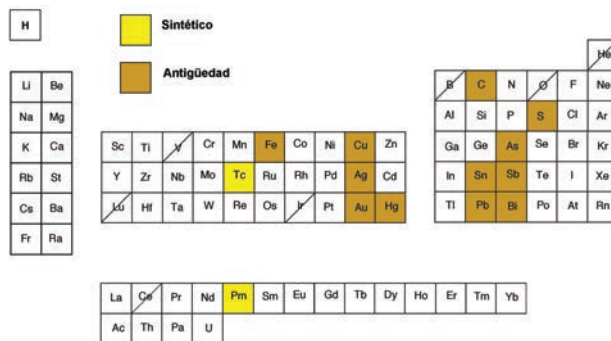


Figura 5. Elementos conocidos desde la antigüedad y dos sintéticos "perdidos" entre los elementos.

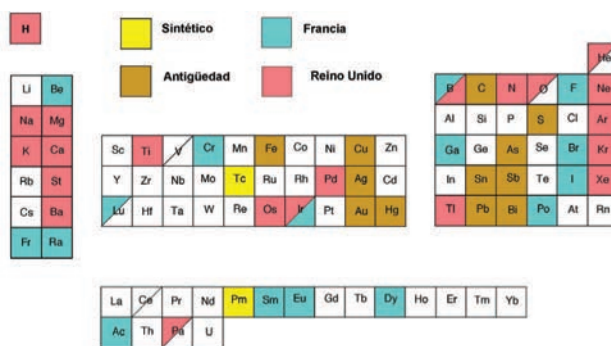


Figura 6. Añadidos los elementos descubiertos por Francia y Reino Unido.

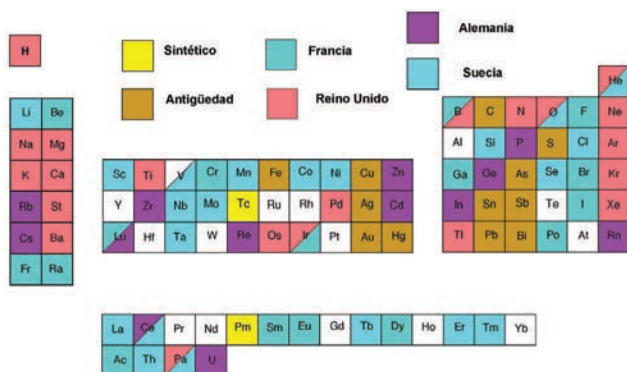


Figura 7. Elementos descubiertos desde la antigüedad y por cuatro países.

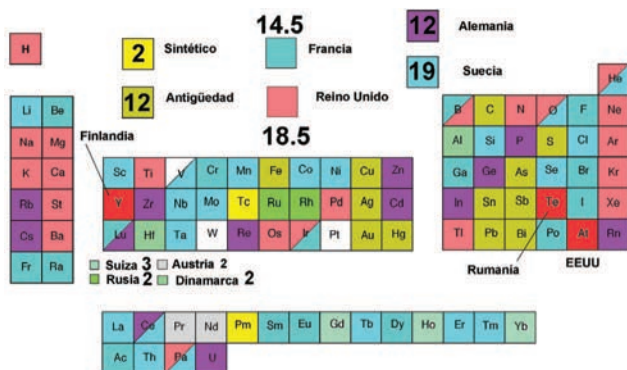


Figura 8. Elementos descubiertos desde la antigüedad y por otros países.



Figura 9. Elementos descubiertos por españoles.

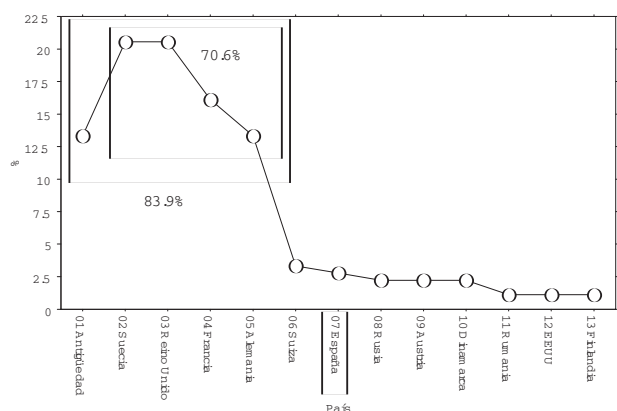


Figura 10. Distribución del descubrimiento de elementos por países.

En resumen (Figura 10), entre cuatro países descubrieron el 70% de los elementos estables y si se tienen en cuenta los conocidos desde la antigüedad, sólo quedan 16% a repartirse entre todos los países del mundo.

5. Los tres elementos "españoles": Pt, V, W.

Me he permitido insertar una pequeña cronología para situar los descubrimientos de los tres elementos en su tiempo (Figura 11). Es una cronología muy simplificada (por ejemplo, no figura Luís I) pero permite situar los descubrimientos españoles en la Ilustración, definida como el periodo que va desde el primer rey Borbón a la invasión de España por Napoleón.

Las dos fechas del platino corresponden a su descubrimiento y a la publicación del descubrimiento, como luego explicaré. Algunos datos de historia de Europa y algunos grandes descubrimientos también figuran: Newton, Fahrenheit, Franklin, Lavoisier, Gay-Lussac y Dalton.

Años	Elementos	Historia de España	Historia de Europa	Historia de la ciencia
1700				
1710		Acceso al trono de Felipe V		— Newton: luz y color
1720			— Fallece Luis XIV	— Fahrenheit: termómetro
1730				
1740	1735: platino			
1750	1748: platino	Acceso al trono de Fernando VI		
1760		Acceso al trono de Carlos III	Reinado de Federico el Grande	— Benjamin Franklin: pararrayos
1760				
1770				
1780	1783: wolframio			
1790		Acceso al trono de Carlos IV	— Revolución francesa	— Lavoisier: nomenclatura — Lavoisier: <i>Traité Élémentaire de Chimie</i>
1800	1801: vanadio		Napoleón	— Gay-Lussac: ecuación — Dalton: ley — Dalton: teoría atómica
1810			Waterloo	
1820				

Figura 11. Cronología de los descubrimientos de elementos por españoles encuadrada en hechos históricos.

a) Imágenes

Como ejemplo de platino, un crisol (Figura 12a, de 40 mL de capacidad, peso de unos 32 g y precio de unos 1.500 €) que me ha parecido más apropiado que una joya. El crisol es un préstamo de mi amigo José María Fernández Navarro quien lo usa en el Instituto de Óptica del CSIC para fundir vidrios. El platino tiene muchos isótopos estables, en particular el platino-195, con 33,8% de abundancia y espín 1/2, es perfecto para RMN.



Figura 12. De izquierda a derecha: (a) platino, (b) vanadinita, (c) wolframita.

La vanadinita $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$, Figura 12b]: es un clorovanadato de plomo. El vanadio tiene dos isótopos estables, el vanadio-51 es mucho más abundante que el otro y ambos "visibles" en RMN pero "malos", con espines muy altos.

La wolframita $[(Fe,Mn)WO_4]$, Figura 12c]: es un wolframato de hierro y manganeso (en proporciones variables). El wolframio también tiene muchos isótopos estables con uno "bueno" para RMN, el wolframio-183, aunque relativamente poco abundante (no sólo cuenta la abundancia, también cuen-

ta la sensibilidad relativa, definida con respecto a $^1\text{H} = 1,0$). Respecto al empleo del wolframio para endurecer el acero, cabe resaltar que el **acero de Damasco**, afamado por conservar el temple, contiene siempre wolframio y cromo, si bien no es probable que esto sea intencionado.

b) Historias

Afortunadamente, la historia de los descubrimientos de los elementos depende poco del país que las escribe, por ejemplo el Espasa-Calpe o la Enciclopedia Británica cuentan casi lo mismo. En efecto, ¿que valdría un libro de historia que no es reconocido por nuestros rivales? Yo tengo una historia de Méjico y otra de Argentina escritas en sus países respectivos y, desde luego, no es lo que nos enseñan aquí.



Figura 13. D. Antonio de Ulloa y de la Torre Giral (1716–1795).

- **Platino**. En 1735 (reinando el duque de Anjou con el nombre de Felipe V -1700–1746-), D. Antonio de Ulloa y de la Torre Giral (Figura 20), astrónomo y marino, en su viaje con D. Jorge Juan y Santacilia a la América Meridional observó un mineral denominado "platina" (pequeña plata) en las minas de oro del río Pinto en lo que hoy es Colombia. Al regresar a España en 1745 su barco fue atacado por corsarios y finalmente Ulloa fue capturado por la marina británica. Fue conducido a Londres y sus documentos confiscados, pero sus amigos de la "Royal Society" lo liberaron, sus documentos le fueron devueltos y él fue elegido miembro de dicha Sociedad en 1746. Mientras tanto, en 1741, Sir Charles Wood trajo a Inglaterra las primeras muestras del metal y siguiendo la publicación de Ulloa de 1748 (ya reinaba en España Fernando VI -1746–1759-), se empezaron a estudiar sus propiedades en Inglaterra y en Suecia. Se le empezó a conocer como "**oro blanco**" (ese término se usa hoy día para describir una aleación oro-paladio) y como "**el octavo metal**" (los siete metales oro, plata, mercurio, cobre, hierro, estaño y plomo, conocidos desde la antigüedad), pero hubo muchas dificultades para trabajarlo debido a su alto punto de fusión y su carácter quebradizo (debido a impurezas de hierro y cobre).

- **Wolframio**. El único elemento químico aislado en suelo español fue el wolframio, aislado en 1783 por los riojanos Juan José (1754–1796) y Fausto de Elhuyar (1755–1833) (o Delhuyar o De Luyart, Figura 21) que trabajaban en el Real Seminario Patriótico de Vergara (Guipúzcoa). Aunque no hay ninguna duda sobre la paternidad de este elemento, es el único elemento de la tabla periódica para el que la IUPAC admite (o mejor, admitía) dos nombres: **wolframio** y **tungsteno** (curiosamente, el Espasa, lo llama tungsteno). En 1781 el gran Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) que aunque sólo vivió 43 años, tiene en su haber el descubrimiento del

oxígeno, nitrógeno, cloro, bario, manganeso y molibdeno, describió el **tungsteno**, pero de este último no aisló el elemento sino su óxido, WO_3 , a partir de un mineral llamado hoy día scheelita en su honor. El elemento puro lo aislaron los hermanos Delhuyar dos años más tarde, de la wolframita. A pesar de los esfuerzos españoles, encabezados por los Doctores Pascual Román y Pilar Goya, parece ser que la IUPAC se ha inclinado por el nombre tungsteno, aunque el símbolo sigue siendo W y, en español, su nombre es wolframio y las sales se seguirán llamando wolframatos.

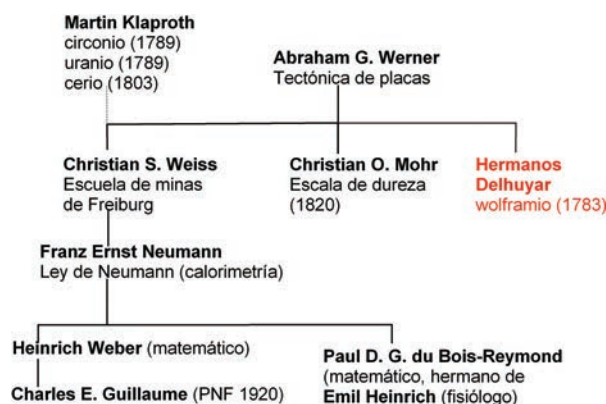


Figura 14. Los hermanos Delhuyar y su "árbol genealógico".

Los hermanos Delhuyar son claros representantes de la ilustración, viajaron mucho por Europa y forman parte de un entramado de grandes científicos (Figura 14): Klaproth (otro gran "descubridor" de elementos), Werner, el gran geólogo, Mohr, Weiss, Neumann, etc.

- **Vanadio**. En 1801 (reinando Carlos IV), Andrés Manuel del Río Fernández (Figura 15a) dijo haber descubierto el elemento 23 de la tabla periódica de los elementos, hasta entonces desconocido, en una mina de plomo mejicana (Zimapán) y como sus sales eran rojas, lo denominó **eritronio**. Cuatro años más tarde el francés Hippolye Victor Collett-Descotils dijo que lo que había aislado, era en realidad cromato básico de plomo, lo cual condujo a del Río a retirar su reivindicación. En 1830 el elemento fue **redescubierto** (de ahí el reparto entre España y Suecia) por Nils Gabriel Sefström en ciertos minerales de hierro suecos. Por la riqueza y variedad de colores de sus sales, lo denominó vanadio en recuerdo de Vanadis, la diosa escandinava de la belleza. Un año más tarde, 1831, Friedrich Wöhler (el que sintetizó la urea, Figura 15b) estableció la identidad del vanadio y eritronio.

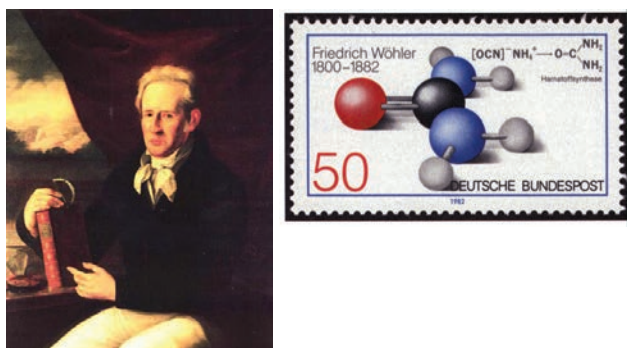


Figura 15. (a) Andrés Manuel del Río Fernández (Madrid 1764–México 1849). (b) Sello conmemorativo de la síntesis de la urea por Wöhler.

c) Literatura

a) Vanadio: "El Sistema Periódico". Uno de los capítulos (el penúltimo) del célebre libro de Primo Levi está dedicado a este elemento. Con una mezcla de ironía y tristeza, Primo Levi recuerda la figura del Dr. Müller a propósito de un envío de naftenato de vanadio, un aditivo de pinturas, a Italia.

b) Wolframio: "Uncle Tungsten". El psiquiatra neoyorquino Oliver Sacks ha dedicado un maravilloso libro al "Tío Wolframio" (un fabricante de bombillas con filamentos de wolframio) en el que se describe con bastante rigor los experimentos de los hermanos Delhuyar. Raúl Guerra Garrido fue finalista del Premio Planeta 1984 con su novela "El año del wolfram" y César Vallejo escribió en 1931 "El tungsteno" situada en una mina peruana.

c) Platino: Como el platino no es únicamente un metal muy importante en química y en la industria sino también en joyería, hay muchas referencias a él. Desde los discos de platino (más importantes que los de oro) hasta las rubias platino.

6. La Ilustración desde la perspectiva de la química.

a) La España de la Ilustración.

El espíritu de la Ilustración apareció en España, siglo XVIII, con la dinastía de los Borbones. Tal cambio dinástico supuso un extraordinario progreso en el pensamiento político, en la ciencia, en la educación, obras públicas y la cultura. Supuso la introducción de la racionalidad, tanto en la política como en la vida en general. En el reinado de Felipe V se inicia la creación de nuevas instituciones culturales con la fundación en 1714 de la Librería Real, que se convertiría más adelante en la Biblioteca Nacional, y la Real Academia Española de la Lengua. Las Academias de Medicina, la de Historia, Farmacia, Derecho y la de Artes de San Fernando, aparecieron veinte años después.

El extraordinario interés por la ciencia se traduce también por la creación del Gabinete de Historia Natural, los Jardines Botánicos, la Escuela de Mineralogía, el Gabinete de Máquinas del Retiro, el Real Laboratorio de Química y algunas Escuelas de Ingeniería. Continuamente llegaban de América nuevos minerales y especímenes zoológicos y botánicos, fruto de las expediciones científicas organizadas, y aparecieron también varios científicos eminentes: Mutis, Cavanillas, los hermanos Delhuyar, etc.

La lucha contra el aislamiento del resto de Europa con-

tribuyó enormemente a promover la actividad científica. Así se concedieron becas para formarse científicamente en el extranjero en lugar de prohibir los estudios fuera de España, como se había hecho en la época de la Contarreforma. El procedimiento se inició con una disposición de Felipe V en 1718 y se hizo habitual durante la segunda mitad de la centuria, con pensiones oficiales y privadas, y con la misma intención se contrataron científicos extranjeros: por ejemplo, en química y metalurgia, los franceses Pierre François Chavaneau (1754–1842) y Louis Joseph Proust (1754–1826). Destaca la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona como pionera en España. En 1785, el rey Carlos III y su primer secretario de Estado, el Conde de Floridablanca, decidieron fundar en la Corte una Academia de Ciencias. Entre las personas relacionadas con la química, destaca el médico murciano Diego Mateo Zapata, quién publicó en Sevilla una defensa de los medicamentos químicos titulada *Crisis médica sobre el anti-monio* (1701). Era un científico convencido de la importancia de la química desde una visión moderna de la materia fuertemente inclinada hacia el atomismo. Junto a Zapata hay que citar al boticario toledano Félix Palacios, cuya *Palestra Pharmaceutica, Chimico-Galenica* (1706) fue un tratado que contribuyó decisivamente, a través de nueve ediciones, a la difusión de la química entre los de su profesión. Palacios tradujo, además, el *Curso Químico* del francés Nicolás Lemery, versión que apareció prologada por Zapata en 1721 y que puede considerarse la primera exposición sistemática de la química en castellano.

El Real Seminario Patriótico de Vergara tuvo como primer profesor al francés François Chavaneau quién consiguió en 1777 una técnica rentable de purificación del platino. Fue el primer profesor de química que tuvo. Debido al prestigio que ello le proporcionó, fue nombrado en 1787 director de la Real Escuela de Mineralogía de Madrid, así como del laboratorio de Química Metalúrgica. También iniciaron en Vergara su trayectoria docente e investigadora los hermanos Fausto y Juan José Delhuyar, como hemos comentado anteriormente.

Otro importante científico que pasó por esa institución fue Louis Joseph Proust. En 1786, y por recomendación de Lavoisier, Proust se encargó de la enseñanza de la química y la metalurgia en la Academia de Artillería de Segovia, así como del laboratorio químico allí instalado, que era entonces uno de los mejores de Europa. Quizás lo que muchas personas desconozcan es que realizó en España la práctica totalidad de sus aportaciones científicas, entre ellas la formulación de la ley de las proporciones definidas.

El farmacéutico, entonces boticario, Pedro Gutiérrez Bueno representa otra vertiente de la química de la época, conocido esencialmente por su labor como profesor de química. Otra faceta de la obra de Gutiérrez Bueno, fue la química industrial: dirigió una fábrica de ácido sulfúrico y una instalación de blanqueo de tejidos, ideó nuevas técnicas y publicó diversas obras sobre el tema, entre ellas una titulada *Manual de arte de vidrería* en 1799. Hay que destacar su traducción de los trabajos de Lavoisier y otros autores, que promovieron la nueva nomenclatura química en una fecha, 1788, simultánea a la versión inglesa y muy anterior a la de los demás.

Merece especial atención el menorquín Mateo Orfila (Mateu Josep Bonaventura Orfila i Rotger) nacido en Mahón el 24 de abril de 1787 y fallecido en París el 12 de marzo de 1853. Su actividad científica se desarrolló en los campos de la química, la medicina legal y la toxicología, disciplina que

supo cultivar hasta el punto de que la cambió por completo. Estuvo influido por la mentalidad anatomoclínica y sus conocimientos químicos eran de gran altura, es decir, dos condiciones para convertir a la toxicología en una ciencia sujeta a un riguroso método científico. Entre sus contribuciones podemos mencionar la de aclarar que la difusión de los venenos o de los tóxicos se realizaba por vía hemática, y la de crear el concepto de antitóxico. El *Traité des poisons ou toxicologie générale* (1814–1815) recoge por primera vez los resultados de los trabajos de Orfila. El libro fue traducido al inglés, castellano, italiano y alemán. La cercanía de su trabajo experimental con el de la naciente farmacología es muy evidente, sobre todo en el escenario donde se produjeron los acontecimientos que cambiarían el rostro de estas dos disciplinas.

Cuando Proust ya había vuelto definitivamente a Francia, se le ofrece a Orfila (entonces en París) la posibilidad de regresar a España. Orfila contesta "... yo aceptaría con mucho gusto la sustitución de este sabio ilustre bajo la doble condición siguiente, nacida de un propósito que por fuerza hallaréis honorable: Primero. Cada una de las tres provincias o reinos de España enviará cuatro jóvenes bien escogidos, que deberán ser pensionados por ellos y que seguirán mis cursos teóricos y prácticos durante tres años por lo menos. Segundo. Al final de sus estudios, los que de entre todos –después de un serio concurso– hayan sido dignos de ocupar una cátedra, serán nombrados inmediatamente profesores en las Academias, en las Universidades o en las poblaciones industriales o mercantiles respectivas. Estoy convencido de que adoptando este sistema, dentro de diez o doce años, España no tendrá nada que envidiar a las demás naciones en cuanto a Química, y yo podré felicitar me de haber podido prestar a mi país un efectivo y señalado servicio". Pero el secretario de Estado de entonces no contestó, Orfila se quedó en Francia y una gran oportunidad se perdió.

b) España como país normal

En la inauguración del centro de la UNED en Lavapiés (el 17 de octubre de 2006) escuché a Mercedes Cabrera, hoy Ministra de Educación y Ciencia, hablar de la historia de España y comentar que había una escuela de pensamiento (David Ringrose, Juan Pablo Fusi, Jordi Palafox, entre otros) que defiende, en contra de "El problema de España" de Américo Castro o del "España como problema" de Pedro Laín, que nuestro país es un país europeo normal. Eso lleva a concluir que no ha habido un "milagro español" y más allá, que tampoco ha habido una generación de héroes españoles

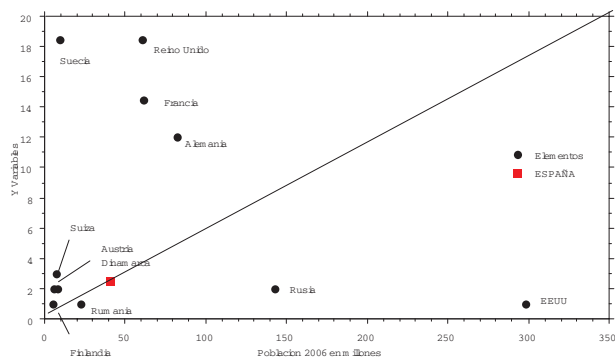


Figura 16. Número de elementos descubiertos por cada país relacionados con su población actual.

que, con un esfuerzo sobrehumano, han cambiado a España en los últimos 30 años.

Somos gente normal, en un país normal y en un momento normal de su historia.

7. Conclusión.

En la Figura 16 he representado el número (a veces fraccionario) de elementos descubiertos por cada país en relación a su población. Se trata de países actuales y de poblaciones (2006). Eso no es riguroso pero es suficiente para nuestro propósito. Como se trata de elementos estables, los grandes países descubridores (o deberíamos decir ¿sintetizadores?) de elementos radioactivos, EEUU y Rusia, pero también Alemania, están muy desfavorecidos.

El caso de Suecia es espectacular teniendo en cuenta su población: tuvo un pico de ciencia en el momento adecuado. Reino Unido, Francia y Alemania están donde deben. De los demás, hay poco que decir. Falta Italia y aparece Rumania. ¿Y España? Pues que ni tan buena como deseáramos todos los aquí presentes ni tan mala como pretenden algunos, españoles incluidos. **Ocupa un modesto pero honorable lugar.**

Si consideramos el año del descubrimiento (Figura 17, desde el cinc, 1500, al astato, 1940) y lo usamos para representar el número acumulado de elementos frente al año (dejando fuera al cinc, Figura 18) vemos que el platino se sitúa muy al principio, el wolframio ocupa una posición temprana y el vanadio se descubrió en un momento de gran actividad. Luego, España se para.

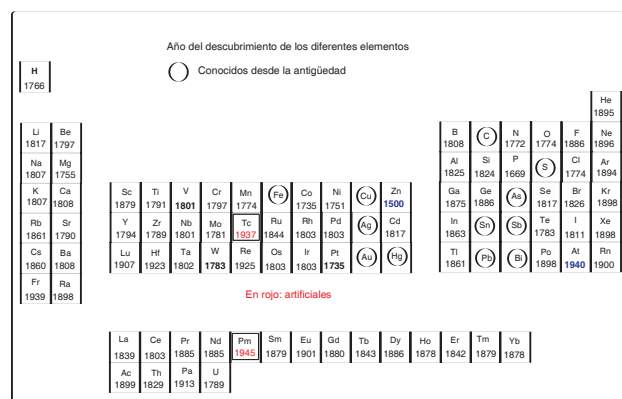


Figura 17. Año del descubrimiento de los diferentes elementos.

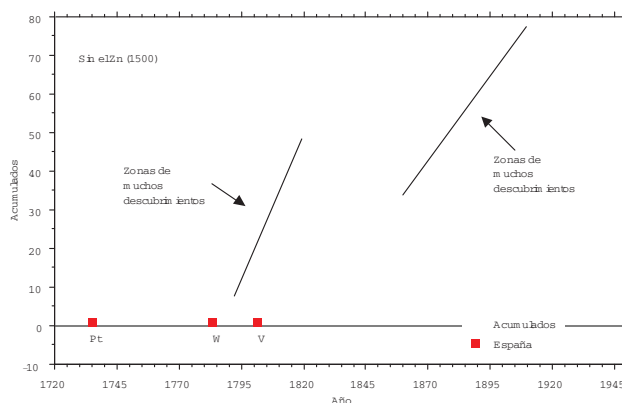


Figura 18. Número acumulado de elementos descubiertos desde 1720.

Bibliografía (por orden alfabético)

- [•] L. Bass, 'How to predict everything: Nostradamus in the role of Copernicus', *Reports on Mathematical Physics*, **2006**, 57, 13 (examen crítico del modelo de Gott).
- [•] J. R. Bertomeu-Sánchez, A. Nieto-Galan (Eds.), *Chemistry, Medicine, and Crime. Mateu J. B. Orfila (1787–1853) and His Times*, Science History Publications/USA Sagamore Beach, **2006**.
- [•] D. Bodanis, *E = mc². A Biography of the World's Most Famous Equation*, Pan Books, **2001**.
- [•] C. M. Caves, 'Predicting Future Duration from Present Age: A Critical Assessment', *Contemp. Phys.*, **2000**, 41, 143 (una demoledora crítica del principio de Gott por un estadístico profesional).
- [•] E. Clementi, *Computational Aspects of Large Chemical Systems, Lectures Notes in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlín, **1980**, 19, 12.
- [•] F. Diaz, *Europa: de la Ilustración a la Revolución*, Alianza Editorial, Madrid, **1994**.
- [•] J. P. Fusi, J. Palafox, *España 1808–1996. El Desafío de la Modernidad*, Espasa Fórum, **1997**.
- [•] R. J. Gott, 'Implications of the Copernican principle for our future prospects', *Nature*, **1993**, 363, 315 (véase también, R. J. Gott, 'A Grim Reckoning', *New Scientist*, **1997**, 15 de noviembre, 36, que contiene el calculador de Gott).
- [•] P. Goya, P. Román Polo, *Chemistry International*, **2005**, 27, 26–27.
- [•] R. Guerra Garrido, *El año del Wolfram*, El Aleph, **1984**.
- [•] B. Hargittai, I. Hargittai, 'Dmitri I. Mendeleev: A Centennial', *Struct. Chem.* **2007**, 18, 253.
- [•] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**.
- [•] A. Kohen, H. H. Limbach, *Isotope effects in chemistry and biology*, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, **2006**.
- [•] A. Lafuente, N. Valverde, *Los mundos de la ciencia en la ilustración española*, Residencia de Estudiantes, FECYT, **2003**.
- [•] P. Levi, *El sistema periódico*, Alianza Editorial, Madrid, **1988**.
- [•] M. Lora Tamayo, *La investigación química española*, Alhambra, Madrid, **1981**.
- [•] D. I. Mendeléiev, *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic*, traducción de J. M. Llinàs y L. Vicent, Societat Catalana de Química, **2005**.
- [•] E. Moles, *Del momento científico español 1775–1825*, Discurso leído en la recepción en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales; contestación de Blas Cabrera. Madrid, C. Bermejo, impresor, **1934**, 117 páginas.
- [•] D. Ringrose, Spain, Europe and the "Spanish Miracle" 1700–1900, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [•] P. Román Polo, *Los hermanos Delhuyar, la Bascongada y el Wolframio*, Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, San Sebastián, **2000**.
- [•] P. Román Polo, 'Wolframio, sí; tungsteno, no', *An. Quim.*, **2005**, 101(2), 42–48.
- [•] P. Román Polo, *El profeta del orden químico: Men-deléiev*, Nivola, **2002**.
- [•] P. Román Polo, 'El verdadero nombre del metal tungstenes: wolframio', *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, **2006**, 18, 25–31.
- [•] O. Sacks, *Uncle Tungsten. Memories of a chemical boyhood*, Picador, **2001**. Hay traducción al castellano: *El tío tungsteno. Recuerdos de un químico precoz*, Anagrama, Barcelona, **2003**.
- [•] J. M. Sánchez Ron, *Diccionario de la Ciencia*, Planeta, **1996**.
- [•] E. R. Scerri, *The Periodic Table. Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, Oxford, **2007**.
- [•] J. A. Schufle, 'Juan Jose D'Elhuyar, Discoverer of Tungsten', *J. Chem. Educ.* **1975**, 52, 325.
- [•] C. Vallejo, *El tungsteno*, Cenit, Madrid, **1931**.
- [•] J. Wagensberg, *El principio de mediocridad*, Diario El País, 07/11/2003.
- [•] E. J. Wagner, *The science of Sherlock Holmes: from Baskerville Hall to the Valley of Fear; the real forensics behind the great detective's greatest cases*, John Wiley and Sons, **2006**.

**CONTÁCTENOS A:****Secretaría del Evento:**

fesi@xal.megared.net.mx

1er. Congreso Internacional BIOPMAT**BIOPOLÍMEROS:
FUENTES, TRANSFORMACIÓN, PRODUCCIÓN
Y APLICACIONES INNOVADORAS**

6 y 7 de Marzo del 2008 – Veracruz, México

Tel/fax: Nacional: 01 228 8124470

Internacional: + 52 228 8124470

Correspondencia oficinas FESI:Moctezuma #65, Zona Centro, Xalapa,
Veracruz, México. C.P.91000

Noticias de la RSEQ

La Conferencia Española de Decanos de Química y la implantación del nuevo Grado en Química

En junio de 2003 se constituyó la Red de Química de las Universidades Españolas, la cual presentó a la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA) un proyecto para el diseño del plan de estudios y título de Grado en Química. En los meses siguientes se celebraron numerosas reuniones de trabajo, que culminaron con la presentación del Proyecto del Libro Blanco a la ANECA en marzo de 2004. La evaluación y aprobación de este proyecto por la Agencia dio lugar al Libro Blanco del Título de Grado en Química, ampliamente difundido, y que puede consultarse en la página web: www.aneca.es. El éxito de esta Red de Química, la necesidad de mantener posturas comunes sobre los problemas que afectan tanto a la enseñanza como a la investigación en Química en nuestras universidades, así como la conveniencia de difundir el papel crucial de la Química en el desarrollo de nuestra sociedad, son algunas de las razones que impulsaron la creación de la Conferencia Española de Decanos de Química. En la formación de esta asociación también influyeron poderosamente las iniciativas que habían empezado a fraguarse en algunas universidades, lideradas por las de Oviedo y Alicante que habían redactado incluso un borrador de estatutos.

En la actualidad, la Conferencia Española de Decanos de Química (CEDQ) es una asociación sin ánimo de lucro, inscrita en el registro de asociaciones del Ministerio del Interior. En ella están representados todos los centros del país en los que se imparte la titulación de Química. En sus estatutos se recogen los fines de la Conferencia que marcan las principales líneas de actuación en el futuro. El primero de estos fines establece que la asociación ejercerá: *"La representación colegiada y la defensa de los intereses para la constante mejora de los estudios de Química ante cualquier organización, pública o privada que tenga responsabilidad para la formulación, implantación o financiación de políticas de investigación y educación en Química y áreas afines"*. De acuerdo con este fin y ante la inminente implantación de los nuevos Grados en Química, la Conferencia se reunió en Madrid, en sesión plenaria, el día 26 de octubre de este año, para establecer su pos-

tura sobre este tema y ofrecer una guía que permitiera tener Grados en Química de contenido obligatorio similar en todas las Facultades españolas que lo desearan. A la reunión acudieron 32 de los 36 miembros de la asociación.

El pleno de la Conferencia estudió la situación actual en cada uno de los centros que informaron del posible calendario de implantación del nuevo Grado. Según estas previsiones, casi la totalidad de los centros intentará implantar el Grado en el curso 2009/10.

La Conferencia acordó mantener los principios que inspiraron el Libro Blanco de la titulación tanto en las materias que deben incluirse como en su extensión, adaptándola a módulos mínimos de seis créditos ECTS, tal como establece el Decreto sobre enseñanzas universitarias. Esto implica que, en ningún caso el conjunto de las materias obligatorias en cada universidad, será inferior al 70% de los créditos totales del Grado. Con objeto de establecer una distribución temporal de las materias similar en los planes de estudio de cada universidad, se aprobó recomendar que las materias obligatorias se programen en los tres primeros cursos. Esto permitirá, además, mostrar en el cuarto año la riqueza, variedad y singularidad de cada universidad. También se aprobó recomendar a las Facultades que incorporen una asignatura que capacite a nuestros estudiantes a elaborar un proyecto en Química. Los acuerdos completos que se adoptaron se recogen en el recuadro adjunto.

La Conferencia Española de Decanos de Química confía en que estos acuerdos puedan encajarse dentro de las directrices generales que, para la implantación de los Grados, previsiblemente elaborarán las universidades y las Juntas de Facultad, ya que ello redundará en beneficio de los estudiantes y del desarrollo de la Química en nuestro país.

Remitido por: **Reyes Jiménez Aparicio**

Presidente de la Conferencia Española de Decanos de Química
Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Complutense de Madrid

ACUERDOS DE LA CONFERENCIA ESPAÑOLA DE DECANOS DE QUÍMICA

1º.- Con el fin de garantizar la movilidad de los estudiantes y facilitar la convalidación de los estudios cursados, en la elaboración de los nuevos títulos de Grado en Química, se deberá mantener un conjunto de materias comunes en todas las Universidades, recogiendo, como mínimo, los contenidos formativos comunes acordados en el Libro Blanco del título de Grado en Química elaborado en su día por la Conferencia, en el ámbito del Programa auspiciado por la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA).

2º.- Se ratifican los acuerdos a que se llegó en la elaboración de dicho Libro Blanco, de tal modo que al conjunto de contenidos formativos comunes (distribuidos, de acuerdo con la terminología empleada en la elaboración de dicho Libro en "contenidos comunes obligatorios", "contenidos instrumentales obligatorios y optativos" y "proyecto ó trabajo académicamente dirigido"), se les deberá asignar, como mínimo, 170 créditos ECTS. Esa denominación de los tipos de materias se deberá acomodar a lo que establezca la norma que regule la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales.

3º.- A la vista de las disposiciones legales relativas a la estructura de los Estudios Universitarios de Grado, los créditos asignados a cada una de las materias en el Libro Blanco se deberán adaptar a módulos de 6, 9, 12 ó 15 créditos, según corresponda en cada caso y se acuerde en cada Facultad.

4º.- Se recomienda, siempre que sea posible, que los contenidos comunes, a excepción del Trabajo Fin de Grado, se incorporen a la organización de los tres primeros cursos de los Planes de estudio de los nuevos títulos de Grado.

5º.- Una vez elaborados los Planes de estudio de los nuevos títulos de Grado en Química, se establecerán, en el seno de la Conferencia, tablas de convalidaciones y equiparaciones concretas de las asignaturas y materias cursadas en todas las Universidades en estos estudios, con el fin de facilitar el reconocimiento de créditos cursados por los estudiantes de manera prácticamente automática y favorecer la movilidad de los mismos.

6º.- Conscientes de que, en un futuro próximo pueden ponerse en duda atribuciones profesionales de los titulados en Química en distintos ámbitos, se recomienda incluir una asignatura sobre "Proyectos en Química" en los Planes de estudio de Graduado en Química, posiblemente con 6 créditos ECTS.

En la sesión se encuentran presentes representantes de 32 de las Facultades en que se imparte la actual Licenciatura en Química, cuyos Decanos integran la Conferencia.

En Madrid, a veintiséis de octubre de dos mil siete.

El Secretario: Eladio J. Martín Mateos

El Presidente: Reyes Jiménez Aparicio

Sobre la propuesta del Título "Máster en Formación del Profesorado de Educación Secundaria"

Desde que la Ley General de Educación (LGE) estableció en 1970 como requisito legal para ser profesor de Secundaria haber superado los Cursos de Aptitud Pedagógica (CAP) y creó los Institutos de Ciencias de la Educación (ICEs) para que los organizaran, el objetivo teórico a cumplir era y sigue siendo proporcionar a los futuros docentes una breve formación psicopedagógica y didáctica básica, así como facilitar un primer acercamiento a la realidad educativa.

La Ley de Reforma Universitaria (LRU, 1983) permitió que algunas universidades suprimieran los ICEs y que se vinculara la docencia del CAP a los Departamentos de Didácticas específicas (creados en 1985). Poco después, la Ley Orgánica de Ordenación General del Sistema Educativo (LOGSE, 1990), alargó la educación obligatoria hasta los 16 años. En su desarrollo, se estableció el Curso de Cualificación Pedagógica (CCP, 1995), que aún no se ha implantado, y que fue rediseñado por la Ley Orgánica de Calidad de la Educación (LOCE, 2002) bajo la denominación de Título de Especialización Didáctica (TED, 2004). Este Real Decreto 1318/2004, de 28 de mayo, indicaba la futura implantación de este título, sustituto del CAP, con la obligatoriedad de estar en posesión del mismo todos aquellos que quisieran ejercer la docencia en secundaria.

Hoy el CAP, nacido en los años setenta, todavía sobrevive aunque las necesidades formativas son diferentes y todos suscriben que por insuficiente, inadecuado y desprestigiado requiere una profunda reformulación. Fundamentalmente, el curso para la obtención del Certificado de Aptitud Pedagógica, regulado por la Orden Ministerial de 8 de julio de 1971 (BOE de 12 de agosto), tiene consideración de postgrado y su objetivo es proporcionar una formación inicial psicopedagógica y didáctica a los licenciados y diplomados que quieren dedicarse a la docencia en secundaria.

El 14 de marzo de 2006 el Ministerio de Educación y Ciencia presentaba la "Ficha Técnica" correspondiente a la propuesta de Título Universitario Oficial de Máster en Formación del Profesorado de Educación Secundaria (según RD 56/2005, de 21 de enero). Se trata de un Máster que habilita para el ejercicio de la profesión y que ha sido concebido para desarrollar de manera específica las competencias necesarias que requiere el ejercicio de la función docente en la educación secundaria (profesores que se han de responsabilizar de todos los jóvenes entre 12 y 16 años y un porcentaje elevado de entre 16 y 18 años) y que pretende solventar "las deficiencias estructurales y organizativas" que la formación del profesorado de secundaria presenta desde que se implantó el CAP. Los cambios sociales de las dos últimas décadas han revolucionado la sociedad del conocimiento y, con ello, los planteamientos en los que estaba basada la educación.

Para acceder al nuevo Máster, además de los requisitos de admisión específicos y de los criterios de valoración de méritos que, "en su caso", formule cada universidad, se establecen como requisitos especiales de acceso la acreditación del dominio de los conocimientos disciplinares relativos a la especialidad que se desee cursar y la acreditación del dominio de una lengua extranjera, equivalente al nivel B1 del Marco Común Europeo de Referencia para las Lenguas.

Según el modelo propuesto por el MEC, el Máster tendrá la duración mínima de un curso académico, 60 créditos ECTS, y "según el Grado y formación de acceso y la especialidad del título que se pretenda obtener", *podrá* ser necesario que el

alumno supere además, un número de créditos de formación adicional hasta un máximo de 60 ECTS. Asimismo, se podrán incorporar en la programación de las enseñanzas once especialidades, organizadas en itinerarios, y propuestas a partir de las materias correspondientes a los estudios de Educación Secundaria Obligatoria, Bachillerato y Formación Profesional.

Los 60 créditos ECTS básicos se distribuyen en siete módulos formativos:

- * Formación disciplinaria (12 ECTS);
- * El aprendizaje y la enseñanza de las materias de la especialidad y afines (12 ECTS);
- * Aprendizaje y desarrollo de la personalidad –12 a 18 años Máster– (6 ECTS);
- * Procesos y contextos educativos (6 ECTS);
- * Sociedad, familia y educación (6 ECTS);
- * Innovación docente e iniciación a la investigación educativa (6 ECTS) y
- * Practicum (12 ECTS).

Frente a esta propuesta son muchas las voces que sostienen que el Máster, tal y como ha sido concebido no debe seguir adelante, fundamentalmente porque a la vista de los contenidos se considera que la propuesta se limita a reproducir la ya desfasada estructura del CAP o las propuestas aún no aplicadas del CCP y TEDI y en consecuencia, su puesta en práctica podría reproducir los errores que se están señalando en el CAP. A esto se añaden argumentaciones particulares sobre su organización y adscripción en el seno de la universidad, que dependen de la determinada y diferente manera que cada grupo entiende como necesidades formativas de los futuros profesores.

Hasta ahora la crítica a los licenciados para ejercer la profesión docente en Secundaria se centraba en "demasiada teoría y sobre todo alejada de la práctica profesional y de los conocimientos de la didáctica del área".¹ Por el contrario los profesionales de la didáctica apuntaban el déficit formativo en aquellos conocimientos teóricos básicos que permiten analizar e interpretar los distintos fenómenos propios de cada especialidad; licenciados e ingenieros marcaban la necesidad de sólidos conocimientos disciplinares.

Son muchas las declaraciones de Conferencias de Decanos y Directores de Centros de diferentes áreas: sociales (Geografía e Historia), humanistas (Filosofía y Humanidades, Filología) o experimentales (Biología, Bioquímica, Ciencias Ambientales, Ciencias del Mar, Física, Geología, Matemáticas, Química), que reivindican que, en ningún caso, la formación de los futuros profesores debe ser sólo didáctica-pedagógica, sino que se debe basar en una sólida formación de la disciplina, con algunos conocimientos de "recursos didácticos y metodológicos" como complemento, así como con un período de prácticas en el aula. Admiten que "para enseñar no basta con saber la asignatura" pero evidentemente hay que partir de ahí y el acceso al nuevo Máster desde un Grado por ejemplo de "Magisterio de Educación Infantil" y los complementos que cada universidad considere necesarios en formación adicional, no garantiza en ningún caso una "adecuada formación en la disciplina".

¹Tribó, G. (2005). La formación inicial del profesorado de Secundaria ante la Convergencia Europea: propuestas para un debate. *III Conferencia de Decanos y Directores de Magisterio y Educación*. Universidad de La Laguna, 17 y 18 de noviembre.

Por otra parte, la consideración del Máster como requisito legal previo para poder concurrir a las oposiciones de Secundaria, lo convierte en la práctica en obligatorio y por tanto anula la posibilidad de habilitar legalmente para esta profesión a cualquier otro Máster, organizado en aquellas titulaciones que tienen esta profesión como destino preferente de sus egresados. Sorprende además que este Máster pueda dar acceso al doctorado teniendo en cuenta que en sus contenidos no figuran créditos de formación en las técnicas o métodos de investigación de cada disciplina. En este punto y antes de que el nuevo Máster vea la luz y sea competencia de las universidades decidir su modelo organizativo en aras de su propia autonomía, creo conveniente recordar lo que recientemente se publicaba en el "Boletín Oficial de las Cortes Generales, Congreso de los Diputados" (nº 534 de 30 de marzo de 2007)² con motivo del año de la Ciencia y para su debate en Pleno:

En la exposición de motivos se puede leer:

"En el marco de la sociedad del conocimiento, donde la investigación científica y la innovación tecnológica constituyen un impulso fundamental para el crecimiento económico y desarrollo social, la valoración de la cultura científica por parte de los ciudadanos se convierte en un objetivo prioritario".

Y más adelante señalan:

"A su vez, la enseñanza de la ciencia en escuelas y universidades presenta carencias en cuanto a la poca presencia de contenidos científico-técnicos en la educación secundaria, la necesidad de mejoras didácticas y curriculares en todos los niveles educativos, y la falta de vocaciones por carreras de ciencias e ingenierías en comparación con otros países avanzados de nuestro entorno. Estas limitaciones en el sistema educativo contrastan con la alta valoración que los ciudadanos otorgan en las encuestas al conocimiento científico en distintos aspectos de la vida cotidiana".

Concluyen manifestando:

"El Congreso de los Diputados, ante la celebración en España del Año de la Ciencia 2007 (RD 6/2007, BOE núm. 14, 16/01/2007), considera que la Ciencia:

1. Constituye la base de la explicación y comprensión de la naturaleza.
2. Constituye un eje central de la historia de la cultura y las ideas.
3. Es fundamento de la nueva economía y fuente crucial de valor añadido en la producción de bienes y servicios.
4. Constituye una herramienta básica para que las personas puedan entender los fundamentos de la sociedad tecnológica y del conocimiento en la que viven.
5. Ha desempeñado, y debe seguir desempeñando con mayor profundidad, un destacado papel en los sistemas educativos y en la formación de estudiantes.
6. Su lenguaje y sus valores universales la convierten en un elemento de cooperación, solidaridad y equidad entre las diferentes naciones del mundo.
7. Forma parte del bagaje cultural necesario para la formación ciudadana en las sociedades modernas".

Parece que gran parte de estas consideraciones no se han tenido muy en cuenta tanto en el diseño del Grado de Magisterio de Educación Primaria, como en el Título de Máster en Formación del Profesorado de Educación Secundaria. Tampoco existe una correlación con lo que está planteado en universidades europeas, en las que se otorga un mayor protagonismo a los contenidos disciplinares y académicos, y el modelo que se pretende implantar en España. Evidentemente, la Universidad debe ayudar a resolver estas cuestiones propiciando la participación activa de todos los agentes implicados a fin de dar una respuesta adecuada al problema y quizás utilizando referentes europeos (exigidos para la autorización y acreditación de otros títulos de Máster) que tiene en consideración otras fórmulas alternativas para afrontar la necesaria reforma de formación inicial del profesorado de secundaria.

Remitido por: **M.^a Ángeles Álvarez Rodríguez**
Decana, Facultad de Química, Universidad de Sevilla

²162/000578. Proposición no de Ley presentada por los Grupos Parlamentarios Socialista del Congreso, Popular en el Congreso, Catalán (Convergencia i Unió), de Izquierda Republicana (ERC), Vasco (EAJ-PNV), de Izquierda Unida-Iniciativa per Catalunya Verds, de Coalición Canaria-Nueva Canarias y Mixto, sobre el Año de la Ciencia.



Local Organizing Committee

- Jordi Andreu
- Jordi Faraudo
- Santi Sala
- Jaume Veciana
- Lourdes F. Vega
- Nora Ventosa
- José Vidal

Contact

General Conference Secretary:
F. BRIONNE
I.S.A.S.F. - E.N.S.I.C.
1, rue Grandville - B.P. 451
F-54001 NANCY
e-mail: brionne@ensic.inpl-nancy.fr
Fax: +33-(0) 3 38 35 08 11
Phone: +33-(0) 3 83 17 50 03

11th European Meeting on Supercritical Fluids

May 4 - 7, 2008 Barcelona, Spain

IV Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma–Aldrich (Burgos, 20–22/11/2007)

Desde el año 2004, la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y Sigma-Aldrich, organizan un Simposio de Investigadores Jóvenes. Se trata de una reunión de tres días de duración, dirigido a investigadores españoles menores de 35 años de cualquier área de la Química, que trata de fomentar la difusión de sus trabajos de investigación en forma de conferencias o de comunicaciones cortas, permite establecer cooperaciones con investigadores de otros grupos y contribuye a la interdisciplinariedad científica. El IV Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma-Aldrich ha tenido lugar en la Universidad de Burgos durante los días 20 a 22 de noviembre de 2007.

En la presente edición se ha introducido como novedad la apertura de la participación en el simposio a jóvenes investigadores que no han sido seleccionados para presentar comunicación oral. Así, los participantes que no fueron seleccionados para la presentación de una comunicación oral tuvieron la posibilidad de presentación de una comunicación en forma de cartel.

El número total de investigadores jóvenes participantes venidos de todas las Universidades del país fue de 140. Además, las sesiones estuvieron abiertas a todos los alumnos, profesores e investigadores de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos, que acudieron a diversas sesiones. El programa incluyó 50 comunicaciones, de las que cuatro fueron conferencias plenarias, y 90 carteles, seleccionados por el Comité Científico, que estuvo constituido por Nazario Martín (Universidad Complutense de Madrid, Presidente de la RSEQ), Jesús Jiménez-Barbero (CSIC, Secretario de la RSEQ), José Luis Alonso (Universidad de Valladolid), Daniel Miguel (Universidad de Valladolid), Bernardo Moreno (Universidad de Salamanca), Tomás Torroba (Universidad de Burgos) y Javier Márquez (Director de Sigma-Aldrich-España). El Comité Organizador, de la Universidad de Burgos, estuvo constituido por Tomás Torroba, María García-Valverde, Teresa Rodríguez, y Josefa Rojo. Toda la información se encuentra actualmente disponible en la página web del Simposio <http://www2.ubu.es/4sj/>.

La organización se ha beneficiado del mayor número posible de subvenciones para evitar ser gravoso a los asistentes, por estar orientado a investigadores que están comenzando su carrera investigadora en las diversas universidades y centros de investigación nacionales y que han tenido así la oportunidad de asistir a la exposición de una selección de conferencias de entre las mejores líneas de investigación en Química que se desarrollan en el país. Para ello, ha contado con la generosa financiación de Sigma-Aldrich, la RSEQ, la Caja de Burgos, la Universidad de Burgos y el Ayuntamiento de Burgos.

El simposio ha rebasado todas las previsiones de participación y ha tenido una gran repercusión científica, con gran calidad en los trabajos presentados. Las conferencias y comunicaciones –orales y carteles–, realizadas al máximo nivel, reflejaron la actividad científica reciente de los investigadores jóvenes participantes, desarrollada en España o en sus estancias posdoctorales, cubriendo la mayor parte de las áreas de la Química. El IV Simposio de Investigadores Jóvenes ha pretendido seguir la trayectoria de excelencia fijada en anteriores ocasiones. Comenzó la tarde del 19 de noviembre, lunes, con la entrega de documentación en la Facultad de Ciencias y una recepción de bienvenida acompañada de un vino español, ofrecidos por el Decano de la Facultad de Ciencias, Profesor Ángel Ballesteros. El martes 20 de noviembre se inauguró el Simposio con la participación del Profesor José María Leal, Rector de la Universidad de Burgos, a la que siguió la conferencia inaugural a cargo de Jorge Ruiz, Premio Investigador Joven RSEQ, y se expusieron 19 comunicaciones orales. Todas las sesiones fueron moderadas por investigadores jóvenes participantes en el Simposio, que dirigieron también los intensos debates.

Durante la Recepción del Ayuntamiento de Burgos se hizo entrega de los Premios de la RSEQ y Sigma-Aldrich para Investigadores Jóvenes del año 2007 a Jorge Ruiz (Universidad de Oviedo), Salvador Conejero (Universidad de Sevilla-CSIC), Diego Peña (Universidad de Santiago) y Belén Martín (Universidad Autónoma de Madrid). Hicieron entrega de los premios, Nazario Martín, Presidente de la RSEQ, Luis Delgado, Vicerrector de Alumnos de la Universidad de Burgos, Javier Márquez, Director de Sigma-Aldrich-España, y Ángel Ibáñez, Concejal de Hacienda del Ayuntamiento de Burgos. El miércoles 21 de noviembre se impartieron las conferencias de Salvador Conejero y Diego Peña, Jóvenes Investigadores premiados, y 18 comunicaciones orales. En la mañana del jueves 22 de noviembre, Belén Martín, Joven Investigadora premiada, impartió una conferencia en el Aula Magna de la Universidad de Burgos, que fue seguida de nueve comunicaciones orales. A continuación, el Profesor Alfredo Jiménez, Vicerrector de Ordenación Académica y Rector en Funciones, junto con el Profesor Luis Delgado, Vicerrector de Alumnos, procedieron a la clausura del Simposio.

Remitido por: **Tomás Torroba**
Comité Científico, IV Simposio de Investigadores Jóvenes
RSEQ-Sigma-Aldrich



Participantes en el IV Simposio de Investigadores Jóvenes RSEQ Sigma-Aldrich (Burgos, 20–22/11/2007).

Luis A. Oro, Premio Nacional de Investigación 2007 Enrique Moles en Ciencia y Tecnologías Químicas

El jurado de los premios nacionales de investigación daba a conocer el 3 de octubre de 2007 su fallo sobre los cinco galardonados en esta edición, otorgando el Premio Nacional de Investigación Enrique Moles en Ciencia y Tecnologías Químicas al Dr. D. Luis A. Oro Giral "por la originalidad de sus contribuciones científicas en el campo de la química organometálica y catálisis homogénea, cuyo impacto científico y tecnológico ha sido ampliamente reconocido internacionalmente".

Los premios nacionales de investigación de España –en realidad son diez, aunque cada año se otorgan sólo cinco de ellos, alternando con el año siguiente– son unos premios creados por el Ministerio de Educación y Ciencia español. Estos premios se comenzaron a conceder a partir del año 2001 a investigadores de nacionalidad española en activo. Los anteriores premios nacionales de investigación Enrique Moles han sido los Drs. José Barluenga Mur (2001), Manuel Rico Sarompas (2003) y Miguel Valcárcel Cases (2005).



Nacido en Zaragoza en 1945, el Profesor Luis Oro obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Químicas en 1970 en la Universidad de Zaragoza, donde es catedrático de Química Inorgánica desde 1982, después de ser profesor de las Universidades Complutense de Madrid y Santander. Actualmente pertenece al Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (centro mixto Universidad de Zaragoza-CSIC) y es director del Instituto Universitario de Catálisis Homogénea (IUCH). Su interés en investigación se centra en la química de coordinación y organometálica de los metales del grupo del platino y sus aplicaciones en catálisis homogénea, donde es coautor de más de 500 artículos científicos, varias revisiones, libros y capítulos de libros. También ha publicado varios artículos y libros sobre investigación y política científica.

Al regreso de su posdoctorado en Cambridge, fue pionero en la introducción y difusión de la catálisis homogénea y la aplicación de estudios cinéticos y espectroscópicos para la elucidación de los mecanismos de las reacciones catalíticas en fase homogénea por complejos de metales del grupo del platino. Ha realizado también aportaciones en otras áreas, entre las que pueden destacarse las contribuciones en arquitectura molecular y química polinuclear.

Luis A. Oro es ampliamente conocido en los foros científicos en España y en el extranjero. Ha sido conferenciante invitado en numerosos congresos y el presidente de los congresos "XXII International Conference on Organometallic Chemistry" (2006), "13th International Symposium on Homogeneous

Catálisis" (2002) y "VI European Conference on Inorganic Chemistry" (2000). Forma parte de varios comités científicos así como del consejo asesor de prestigiosas publicaciones especializadas y ha sido nombrado "Highly Cited Researcher" en el campo de Química de "ISI Web of Knowledge". En el ámbito europeo, ha sido vicepresidente de la "European Science Foundation" y es miembro de las siguientes academias científicas: Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, Académie de Sciences de Francia, Academia Europaea, Hungarian Academy of Sciences, European Academy of Sciences, New York Academy of Sciences y de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.

El premio nacional de investigación Enrique Moles culmina una carrera llena de premios y distinciones entre los que pueden destacarse: Premio Solvay (1989), Premio de investigación Humboldt (1995), Pacific North West Inorganic Lectureship (1998), Premio Jaime I (1999), Premio Aragón (2001), Elhuyar-Goldsmidt Lecturership (2002), Medalla Sacconi (2003), Doctor Honoris Causa de la Universidad de Rennes I (2005) y el Premio de Investigación y Medalla de la Real Sociedad Española de Química (2007).

Su habilidad extraordinaria para la percepción del entorno y proponer numerosas iniciativas científicas confiando en la valía de los responsables de las encomiendas ha sido clave en su vida. Así, desde sus comienzos ha sabido rodearse de químicos ilusionados con la investigación y con un gran espíritu de superación, que actualmente trabajan en diversas instituciones españolas y extranjeras. En su actuación en la Administración como Director General de Investigación Científica y Técnica del Ministerio de Educación y Ciencia y Secretario General del Plan Nacional de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico (1987–1994) tuvo la misión de poner en marcha y aplicar la Ley de la Ciencia –todavía en vigor–, que supuso la consolidación del esfuerzo inicial de la investigación española en los años setenta y principios de los ochenta para traerla a la situación actual. La Ciencia española debe mucho al equipo de Javier Solana, Juan Rojo, Roberto Fernández de Caleyá y Luis Oro; entre otros, la organización de la investigación y la provisión de medios y personal necesarios para dar el salto cuantitativo a los primeros puestos en el mundo. Luis Oro fue, también, el artífice de que la RSEQ sea una de las sociedades químicas copropietarias de las revistas europeas distribuidas por Wiley desde 1999, lo que supuso el fin de la primera época de *Anales de la Real Sociedad Española de Química* como revista de investigación primaria –una situación difícilmente sostenible– y su transformación en la revista actual. En la actualidad, es el Presidente de la Unión Editorial Europea de Sociedades Químicas (EUChemSoc) y presidente del Comité Español de la IUPAC. A principios de octubre, Luis Oro ha sido elegido Presidente Electo de la Asociación Europea para Ciencias Químicas y Moleculares (EuCheMS, en sus siglas inglesas, véase <http://www.euchems.org/News/index.asp>) y será Presidente efectivo de EuCheMS en octubre de 2008.

El Comité Editorial de *Anales de Química* felicita al Prof. Luis Oro, presidente de la RSEQ (2001–2005) y se congratula de la concesión del Premio Nacional de Investigación 2007 Enrique Moles en Ciencia y Tecnologías Químicas.

Entrega del "Premio Salvador Senent" en la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ (Toledo, 9–14/09/2007)

En la XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, celebrada en Toledo durante los días 9-14 de septiembre pasado, tuvo lugar el acto institucional de entrega del "Premio Salvador Senent" en su primera edición.

El Premio ha sido instituido por el Grupo de Didáctica e Historia de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química, en memoria del Prof. Salvador Senent, catedrático de Química-Física, Medalla de Investigación de la RSEQ y antiguo Presidente del Grupo, fallecido a finales de 2006. Su objeto es estimular la investigación en el ámbito de la didáctica o historia de la Química y de la Física en niveles no universitarios y lo patrocina el Foro de la Industria Nuclear Española, una asociación de carácter civil que agrupa a las empresas españolas relacionadas con los usos pacíficos de la energía nuclear.

El acto de entrega, presidido por el Dr. Nazario Martín, Presidente de la Real Sociedad Española de Química, y la Dra. Pilar Escudero, Presidente del Grupo de Didáctica, alumna y discípula del Prof. Senent, se celebró el día 13 de septiembre.

La presentación del "Premio Salvador Senent" corrió a cargo del Dr. Julio Casado, catedrático de Química-Física discípulo del Prof. Senent a cuyo perfil humano y científico se refirió, destacando su excepcional labor universitaria durante más de cuarenta y cinco años en los que "con inmensa vocación, entrega y generosidad formó a generaciones de profesores e investigadores". "La relación maestro-discípulo –dijo el Prof. Casado– es el género más gratificante de amis-



tad. Con la muerte de un maestro como don Salvador Senent nos sentimos más empobrecidos y desamparados".

Tras la lectura del Acta de Concesión, el Prof. Nazario Martín y doña Pilar Sánchez –en representación del Foro de la Industria Nuclear Española– hicieron entrega del Premio a la Dra. Carmen Guillén Miró, autora del trabajo "Experiencia didáctica de química para el estudio de las reacciones ácido-base y oxidación-reducción por alumnos de bachillerato" seleccionado entre los originales presentados a esta primera convocatoria del "Premio Salvador Senent".

Remitido por: **Julio Casado Linarejos**
Universidad de Salamanca



Acto de entrega de los V Premios Lilly de Investigación para alumnos de doctorado

El pasado 19 de octubre se hizo entrega de los V Premios de Investigación con los que la empresa farmacéutica Lilly reconoce a los trabajos de Tesis Doctoral que supongan una aportación innovadora en el ámbito de la Química Orgánica, Farmacéutica y Analítica.

En esta ocasión, los galardonados han sido Pedro Serna (Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia y Consejo Superior de Investigaciones Científicas) por su trabajo en "Catálisis combinatoria en procesos de química fina", Roberto Javier Brea (Universidad de Santiago de Compostela), cuya Tesis Doctoral lleva por título: "Diseño, síntesis y aplicaciones de sistemas supramoleculares homo- y heterodiméricos selectivos y eficientes basados en α, β -ciclopéptidos" y Jorge Esquivias (Universidad Autónoma de Madrid) por sus investigaciones en el área de las "N-sulfonil iminas coordinantes en reacciones catalizadas por metales de transición".

En el acto de entrega de los galardones, los premiados presentaron comunicaciones orales sobre la investigación llevada a cabo en su Tesis Doctoral. El acto contó además con la presencia del Prof. Paul Wender, de la Universidad de Stanford (EE UU), quien impartió una conferencia. La sesión científica se completó con una sesión de carteles en la que otros siete doctorandos, llegados de distintos puntos de España, presentaron sus trabajos de investigación.

Con esta V edición, los Premios Lilly de Investigación, con la colaboración del Comité Europeo para las Relaciones



El Director del Centro de Investigación en Química Médica de Lilly Jesús Ezquerra, aparece a la derecha, junto a los tres galardonados.

Académicas de Lilly (EUACC, en sus siglas inglesas), se consolidan en el ámbito académico por su promoción y acercamiento entre el mundo universitario y la industria farmacéutica. Cabe destacar que la selección de los premiados se ha realizado a partir de más de medio centenar de candidaturas recibidas, caracterizadas por el elevado nivel de la investigación realizada. Junto a la alta calidad científica de estos trabajos de Tesis, se ha valorado también la participación de los premiados en trabajos recogidos en las más prestigiosas publicaciones internacionales, como *Science*, *The Journal of the American Chemical Society* o *Angewandte Chemie International Edition*, entre otras.

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

La revista *Anales de Química de la RSEQ* cumple la totalidad de los parámetros establecidos en el proyecto Latindex



MINISTERIO
DE EDUCACION
Y CIENCIA



CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

CENTRO DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION
CIENTIFICA (CINDOC)

Madrid, 11 de octubre de 2007

Sr. Editor de la revista: "Anales de la Real Sociedad Española de Química"
Real Sociedad Española de Química
Facultad de Ciencias Químicas, UCM
Madrid

El CINDOC ha evaluado la calidad editorial de la revista "Anales de la Real Sociedad Española de Química", aplicando los parámetros establecidos en el proyecto Latindex (Sistema Regional de Información en línea para revistas científicas de América Latina, Caribe, España y Portugal) y **el resultado obtenido es que cumple dichos parámetros en su totalidad.**

Los parámetros utilizados para la evaluación son:

- 1.- Consejo Editorial
- 2.- Contenido científico (al menos 40% del material publicado)
- 3.- Antigüedad mínima un año
- 4.- Identificación de los autores
- 5.- Entidad editora
- 6.- Mención del director
- 7.- Dirección postal
- 8.- Lugar de edición de la revista
- 9.- Inclusión en portada o cubierta de: título completo, ISSN, volumen, número, fecha y/o membrete bibliográfico
- 10.- Mención de periodicidad
- 11.- Tabla de contenidos (Sumario)
- 12.- Membrete bibliográfico en cada página
- 13.- Membrete bibliográfico al comienzo de cada artículo
- 14.- Miembros del Consejo Editorial
- 15.- Afiliación institucional de los miembros del Consejo Editorial
- 16.- Afiliación de los autores
- 17.- Fecha de recepción y aceptación de originales
- 18.- ISSN
- 19.- Mención del objetivo, cobertura temática y/o público al que va dirigida la revista
- 20.- Mención del sistema utilizado para la selección de originales
- 21.- Evaluadores externos
- 22.- Autores externos
- 23.- Apertura exterior de la revista (Consejo Editorial)
- 24.- Servicios de indización y bases de datos que incluyen la revista
- 25.- Cumplimiento de la periodicidad
- 26.- Contenido original
- 27.- Instrucciones a los autores para el envío de originales
- 28.- Instrucciones a los autores para la elaboración de las referencias bibliográficas
- 29.- Exigencia de la originalidad de los trabajos
- 30.- Resumen
- 31.- Resumen en otro idioma
- 32.- Palabras clave
- 33.- Palabras clave en otro idioma

Vº Bº

El director del CINDOC
Luis Manuel Plaza



C/ JOAQUIN COSTA, 22
28002 MADRID. ESPAÑA
TEL.: 91 563 54 82
FAX :91 564 26 44

C/ PINAR, 25
28006 MADRID
TEL.: 91 411 10 98
FAX: 91 564 50 69

El Prof. Toribio Fernández Otero invitado a la Conferencia Solvay en Química 2007 (Bruselas 27/11–02/12/2007)

La vigésimoprimer Conferencia Solvay en Química, que en esta ocasión llevaba por título: "*From Noncovalent Assemblies to Molecular Machines*", ha sido celebrada entre los pasados 27 de noviembre y 2 de diciembre en Bruselas. El moderador elegido para este año ha sido el Prof. Jean-Pierre Sauvage, y 45 científicos de renombre en el área han sido invitados a participar en las sesiones científicas. Por citar sólo alguno de los investigadores invitados, cabe destacar a Vincenzo Balzani, Prasanna da Silva, Ben L. Feringa, Devens Gust, Jean-Marie Lehn, David A. Leigh, Roeland Nolte, David N. Reinhoudt, Seiji Shinkai, J. Fraser Stoddart, Itamar Willner, y el español Toribio Fernández Otero.

Los dos últimas Conferencias Solvay en Química tuvieron lugar en 1995 –"*Chemical Reactions and their Control on the Femtosecond Time Scale*"– y 1987 –"*Surface Science*"–. La historia de la prestigiosa Conferencia Solvay se remonta a comienzos del pasado siglo XX, cuando el industrial y filántropo belga Ernest Solvay empleó parte de su fortuna en organizar varias conferencias sobre Física a las que eran invitadas las mentes más privilegiadas del momento. Sin duda, la más famosa de todas fue la quinta conferencia sobre Física que tuvo lugar en octubre de 1927, a la que asistieron los padres de la física cuántica y otras figuras ya consagradas en otros campos. De aquel irreplicable plantel de genios, reunidos en torno a la temática "*Electrones y Fotones*", nos queda la que para muchos es la fotografía científica más famosa de la historia. De los 29 asistentes, 17 eran, o fueron más tarde, premios Nobel.

En esta edición de la Conferencia Solvay en Química, el Prof. Toribio Fernández Otero, del Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes de la Universidad Politécnica de Cartagena, ha sido uno de los distinguidos invitados. En el año 2006, el Prof. Fernández Otero recibió el Premio CIDETEC del Grupo de Electroquímica de la RSEQ por su investigación de referencia internacional en Polímeros Conductores y su relevante proyección en la Electroquímica española. Es además uno de los fundadores de CIDETEC y fue Presidente del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ.



El Prof. Fernández Otero en la inauguración del 4th World Congress on Biomimetic, Artificial Muscles and Nano-Bio, celebrado en Cartagena el pasado mes de noviembre.

El Prof. Fernández Otero ha sido además el organizador del 4th World Congress on Biomimetic, Artificial Muscles and Nano-Bio, celebrado los pasados 6, 7 y 8 de noviembre en Cartagena, (Murcia) y que reunió a 120 expertos mundiales en áreas como los músculos, membranas o tejidos artificiales construidos con geles poliméricos, narices o lenguas electrónicas, sensores y biosensores y sus aplicaciones en la industria de la alimentación, agrícola o vinícola. En el presente número de *Anales* se recoge un artículo del Prof. Fernández Otero sobre uno de los temas de interés en su investigación.

Desde el Comité Editorial de *Anales* felicitamos al Prof. Fernández Otero por el reconocimiento internacional a su trabajo en los importantes eventos científicos en los que ha participado recientemente.



Fotografía de los asistentes a la quinta Conferencia Solvay sobre Física en octubre de 1927. En ella se reconocen, entre otros, los rostros de Pauli, Schrödinger, Einstein, Dirac, M. Curie, Bohr, Planck, Lorentz y Heisenberg.

Entrega de los Premios del I Concurso de Cómics sobre Mendeléiev (Madrid, 23/11/2007)

Entre los actos que se están celebrando dentro del Año Mendeléiev para dar a conocer la vida y obra de este genial químico ruso en el año del centenario de su muerte, destacamos aquí el I Concurso de Cómics que sobre Mendeléiev que ha organizado la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). Ésta es en realidad la segunda iniciativa que se organiza en este sentido. El verano pasado se entregaron los premios del I Concurso de Diseño de Tablas Periódicas que, con un fin similar, organizó la Sección Territorial de La Rioja de la RSEQ y Universidad de La Rioja.

El pasado viernes día 23 de noviembre y coincidiendo con la Junta de la RSEQ celebrada ese mismo día, su presidente, el Prof. Nazario Martín León y el editor general de esta revista, *Anales* de Química, el Prof. Pascual Román Polo entregaron los premios del I Concurso de Cómics sobre Mendeléiev en la sede de la RSEQ en la Universidad Complutense de Madrid. En la ceremonia se destacó la importancia de este tipo de iniciativas, que permiten, por un lado, dar a conocer la vida y obra de importantes químicos y, por otro, motivar a estudiantes de distintas edades al estudio de la Química. Atendiendo a este último objetivo, el concurso incluye premios para estudiantes de secundaria, bachillerato y universitarios.

Los premios de esta edición recayeron sobre:

Categoría Alumnos de Secundaria: M.^a de la Cueva León Merino. IES El Pinar, Alcorcón, Madrid. "Mendeléiev (1834–1907)".

Categoría Alumnos Universitarios: Aysha Zreika Pahissa, Escola d'art d'Olot, Olot, Girona. "Vida y Obra de Dimitri Mendeleiev".

Categoría Alumnos Universitarios, accésit: Sergi Segura Font, Escola d'art d'Olot, Olot, Girona. "Dimitri Mendeleiev".

Se recibieron 24 cómics de España, Méjico y Argentina de estudiantes de edades comprendidas entre los 14 y los 25 años. Los cómics finalistas y los premiados, así como las tablas periódicas presentadas al I Concurso de Diseño de Tablas Periódicas, podrán descargarse desde la página web de la RSEQ en la dirección: www.rseq.es/comics.

Esperamos que estos recursos pedagógicos, realizados enteramente por estudiantes, sean de utilidad para la enseñanza de la Química y que este tipo de iniciativas den lugar a otras organizadas, como ésta, para fomentar el estudio de la Química en nuestro país.

Remitido por: **Javier García Martínez**
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante



Entrega del premio y diploma en su categoría alumnos de secundaria del I Concurso de Cómics de Mendeléiev a Dña. M.^a de la Cueva León Merino por el Prof. Nazario Martín, presidente de la RSEQ, en la sede de la RSEQ. En la fotografía aparecen, además, el Prof. Jesús Barbero, Secretario de la RSEQ y el Prof. Pascual Román, editor general de *Anales* de Química.

Curso Intensivo del Máster Europeo en Química Teórica y Modelización Computacional (Madrid, 3–29/10/2007)

Del 3 al 29 de Septiembre de 2007 se ha celebrado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, el segundo curso intensivo (el primero se celebró en 2006 en la Universidad de Perugia, Italia) del Master Europeo en "Química Teórica y Modelización Computacional". Este curso intensivo corresponde a la primera parte (24 ECTS) del segundo año de dicho Máster. La segunda parte (36 ECTS) corresponden a la iniciación a la investigación y elaboración de una Tesis de Máster.

El curso intensivo consta de 4 semanas de docencia teórica y práctica, de ocho horas diarias de lunes a viernes, dedicándose la mañana del sábado a la evaluación de los estudiantes usando un programa de evaluación on-line y a encuestas de los profesores. Es digno de resaltar que los resultados han sido excelentes tanto en lo que se refiere al rendimiento de los alumnos como a la evaluación del profesorado.

El número de alumnos en esta edición fue de 36 de 11 países diferentes (españoles, franceses, belgas, chilenos, suecos, eslovenos, portugueses, italianos, colombianos, polacos y marroquíes). Los 27 profesores involucrados provienen de 8



Algunos de los participantes del Curso Intensivo del Máster Europeo en Química Teórica y Modelización Computacional.

países europeos diferentes que participan en el consorcio que ha puesto en marcha el Máster: T. Leininger y C. Marsden, (Univ. Toulouse), A. Largo (Univ. Valladolid), J. Ugalde (Univ.

Pais Vasco), O. Gervasi, A. Lagàna, F. de Angelis (Univ. Perugia), F. Maseras (ICIQ, Tarragona), L. Eriksson (Univ. Orëbro), M. Alcamí, A. Luna (Univ. Autónoma de Madrid), J. C. Rayez (Univ. Bordeaux I), M. Persico (Univ. Pisa), C. Pouchan (Univ. Pau), E. Sanchez-Marcos (Univ. Sevilla), R. Bröer (Univ. Gröninger), F. Fernandes (Univ. Lisboa), F. Illas (Univ. Barcelona), A. Lledós (Univ. Autónoma de Barcelona), M. Reguero (Univ. Rovira i Virgili), V. Moliner (Univ. Jaume I), P. Sautet (Ecole Normale Supérieure Lyon), N. Re (Univ. G. d'Anunzio), H. Gerard (Univ. Pierre et Marie Curie), I. Tuñon (Univ. Valencia), M. Solá (Univ. Girona), A. Ceulemans (Univ. Leuven).

En el curso se han impartido 24 horas de Teoría Avanzada

de Estructura Electrónica, 16 de Técnicas Computacionales Avanzadas, 24 de Simulación y Modelización Computacional, 16 de Teoría de la Materia Condensada, 16 de Dinámica Química y Molecular, 16 de Dinámica de Estados Excitados y Espectroscopía, 16 de Reactividad y Catálisis, 16 de Modelización de Sistemas Biológicos y 16 de Diseño de Materiales. Es importante resaltar que a este Máster se le ha concedido la distinción de EuroMaster por la European Chemistry Thematic Network Association (ECTNA).

Remitido por: **Otilia M6 Romero**
Directora del curso intensivo

Celebración del Día de la Química (Tarragona, 15/11/2007)

El pasado día 15 de noviembre se celebró en Tarragona el Día de la Química, organizado por el Foro Permanente Química y Sociedad y la Asociación Empresarial Química de Tarragona. El evento empezó con el mensaje de bienvenida que el Sr. Andreu Puñet, Presidente de la Asociación de Empresarios Químicos de Tarragona (AEQT), dirigió al numeroso público asistente.

El Sr. Juan Sancho Rof, Presidente del Foro Permanente Química y Sociedad inauguró el evento y dio paso a la ceremonia de entrega de los Premios de la Olimpiada Química. Esta ceremonia corrió a cargo del Sr. Fernando Iturrieta, Presidente de FEIQUE, quien destacó el nivel del trabajo realizado por los cuatro estudiantes premiados con la medalla de oro de la Olimpiada Nacional de Química: Andrés Suárez Velázquez (16 años), Alberto Sánchez Moreno (18 años), Víctor López Ferrando (18 años) y Alberto García Bosque (18 años). Los galardonados obtuvieron el compromiso de una oferta laboral por parte de cuatro multinacionales del sector químico, de la que podrán hacer uso cuando finalicen sus estudios.



Mesa presidencial de los actos del Día de la Química.

Seguidamente, se hizo entrega del premio ANQUE y de la Medalla de Oro de la RSEQ. El Sr. Alfredo Vara, Vicepresidente de la Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE) hizo entrega del Premio ANQUE 2007 a la catedrática de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad Politécnica de Madrid, Dra. María del Carmen Cartagena Causapé. Por su parte, el Prof. Miquel A. Pericàs, Vicepresidente de la Real Sociedad Española de Química en representación del Presidente de la RSEQ, el Prof. Nazario Martín, hizo entrega de la Medalla de Oro de la RSEQ del año 2007 al Prof. Luis A. Oro, Catedrático en Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza. Durante la presentación del investigador premiado, el Prof. Pericàs destacó que una de las características notables en la investigación del Prof. Oro ha sido el reconocimiento pionero de la importancia de la catálisis homogénea como herramienta indispensable para una producción química sostenible, y ello se ha visto acompañado, desde una perspectiva política, por una visión realista y valiente sobre alternativas energéticas y acceso a materias prima alternativas.

El Dr. Joan Santacana (Universidad de Barcelona) presentó el proyecto del futuro primer Museo de la Química y a continuación se dio paso a la ceremonia de clausura del evento por parte del alcalde de Tarragona, Sr. Félix Ballesteros, tras las breves intervenciones de los Sres. Francesc Xavier Grau Vidal, Rector de la Universidad Rovira i Virgili, Josep Anton Burgasé, Presidente de la Autoridad Portuaria de Tarragona y Josep Huguet, Conseller de Innovación, Universidad y Empresa de la Generalitat de Catalunya.

Remitido por: **Miquel A. Pericàs**
Vicepresidente de la RSEQ y Director del Institut Català d'Investigació Química



7th International Symposium on Polymer Therapeutics: From Laboratory to Clinical Practice (26/05/2008 – 28/05/2008)

Contacto:

Secretaría del congreso (Margaret Lynch)
e-mail: events@cipf.es. Tel.: +34 96 328 9681 ext. 5307. Fax: +34 96 328 95 74

Noticias científicas relevantes

Oxidación selectiva de enlaces C–H: un importante reto en síntesis orgánica

Los investigadores Cristina White y Mark Chen, de la Universidad de Illinois (EE UU), han conseguido solventar uno de los desafíos más importantes en Química Orgánica: cómo modificar, en una estructura compleja con varios grupos funcionales, enlaces carbono-hidrógeno sin necesidad de introducir sofisticados protocolos de activación o protección-desprotección (*Science* **2007**, 318, 783–787).

Mediante el empleo del catalizador de Fe(II) representado en la Figura 1, White y Chen han conseguido llevar a cabo la oxidación selectiva de enlaces C–H a enlaces C–OH, en carbonos terciarios de moléculas complejas empleando H₂O₂. Aunque el mecanismo de reacción de este nuevo catalizador no ha sido establecido, las altas estero- y regioselectividad observadas parecen indicar un proceso concertado. Además, el único subproducto de la reacción es la generación de agua, por lo que se trata de un catalizador compatible con el medio ambiente.

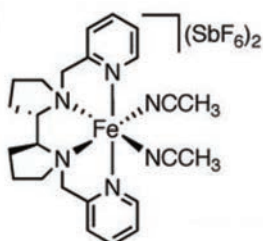


Figura 1. Catalizador de White-Chen, que oxida selectivamente enlaces C–H a C–OH, empleando peróxido de hidrógeno.

¿Cómo se une el azufre al oro?

A pesar de que desde hace siglos sabemos que el oro, uno de los metales más inertes, reacciona con el azufre y que los derivados de azufre, como tioles o disulfuros, se unen al oro, la naturaleza de esta unión no parece estar claramente establecida. Sin embargo, un grupo de investigadores de la Universidad de Stanford en California (EE UU) ha conseguido resolver la estructura de una nanopartícula de oro modificada con ácido *p*-mercaptobenzoico (*p*-MBA), proporcionando una visión extraordinariamente detallada de la misma (*Science* **2007**, 318, 430–433).

La estructura de rayos-X de esta nanopartícula modificada muestra la presencia de 102 átomos de oro rodeados de 44 moléculas de *p*-MBA (Figura 2). De todos los átomos de oro, 79 forman el núcleo de la nanopartícula y los otros 23 forman la capa externa que interacciona con el grupo tiol del *p*-MBA. Esta distribución hace que el clúster de oro sea en realidad quiral y en él, la distancia de enlace Au–S (2.2–2.6 Å) es menor que entre los átomos de Au (2.8–3.1 Å), aunque cada átomo de azufre se une a dos átomos de oro. Existe una esta-

bilización adicional en la estructura debida a las interacciones entre moléculas de *p*-MBA.

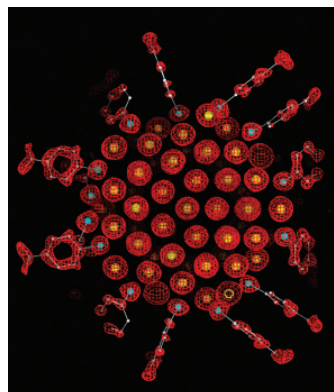


Figura 2. Estructura de rayos-X de la nanopartícula de oro funcionalizada con ácido *p*-mercaptobenzoico resuelta por Kornberg y colaboradores.

La espectroscopia Raman en el estudio de birradicales orgánicos conjugados

En dos estudios de investigación recientes, el grupo del Prof. López-Navarrete de la Universidad de Málaga ha demostrado la utilidad de la espectroscopia Raman y de los cálculos teóricos (en colaboración con el grupo del Prof. Ortí de la Universidad de Valencia) para el estudio de birradicales orgánicos conjugados. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9057–9061; *Angew. Chem. Int. Ed.*, en prensa).

En el primero de estos estudios se analizó el carácter birradicalario de una serie de oligotiofenos tetraciano sustituidos en función del número de tiofenos quinoides. Los oligómeros más largos (pentámero y hexámero) presentan un estado fundamental (S₀) singlete de carácter birradicalario y tienen estados excitados triplete (T₁) de baja energía accesibles térmicamente, los cuales son responsables de la actividad magnética que presentan estas moléculas (Figura 3). En el caso del viológeno, objeto del segundo trabajo de investigación, la superposición de los espectros Raman teóricos de los estados S₀ y T₁ explica perfectamente el espectro Raman experimental, el cual depende de la temperatura debido a la transición térmica

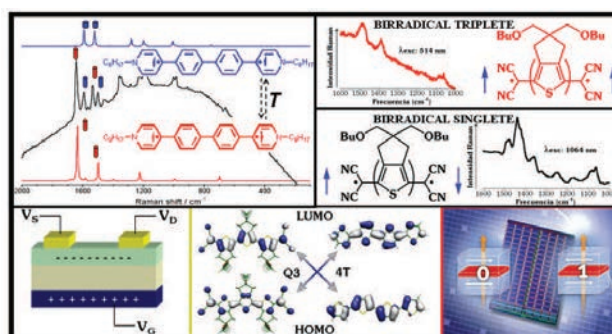


Figura 3. Los birradicales orgánicos conjugados, muy prometedores para electrónica y espintrónica molecular, pueden ser estudiados mediante espectroscopia Raman.

entre dichos estados vía cruce intersistémico. Ambos tipos de moléculas proporcionan materiales multifuncionales, ya que son electrónica y magnéticamente activos, y son especialmente atractivos para campos complementarios como la electrónica y la espintrónica molecular.

Polímeros ajustables para la separación en membranas

Un equipo internacional compuesto por investigadores australianos, coreanos y norteamericanos ha preparado un polímero que puede ser fácilmente aplicado en la preparación de membranas para la separación selectiva de iones y pequeñas moléculas (*Science* **2007**, *318*, 254–258). La novedad de esta estructura reside en el control del tamaño de poro (similar a los canales iónicos celulares), el cual puede ser modificado por efecto de la temperatura. Así, en membranas construidas con este polímero, la poliimida que lo compone, al calentarse, forma estructuras de anillos *m*- o *p*-fenilén-heterocíclicos, mucho más comprimidas y que permiten el paso de CO₂ pero no de CH₄ (Figura 4). Esta membrana posee un rendimiento y una selectividad 100 veces superior a la de membranas construidas con polímeros convencionales y podría presentar aplicaciones muy interesantes en áreas como la separación de gases, las baterías orgánicas o las pilas de combustible.

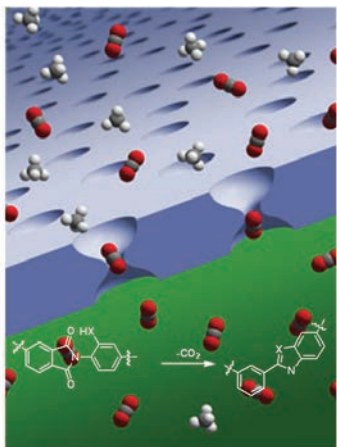


Figura 4. Polímeros con poros de tamaño controlado para una mejor separación por medio de membranas.

Control absoluto de la estereoquímica en reacciones Diels-Alder transanulares

La reacción de Diels-Alder, la cual permite formar anillos de seis eslabones a partir de un dieno y el correspondiente filodieno, es una de las más importantes en Química Orgánica. En concreto, esta reacción puede ser empleada en reacciones transanulares, que suceden en una estructura cíclica pre-existente, para dar lugar a la creación de tres anillos en un solo paso.

Recientemente, Eric Jacobsen y Emily Balskus de la Universidad de Harvard (EE UU) han descrito la primera reacción Diels-Alder transanular que transcurre en presencia

de la oxazaborolidina representada en la Figura 5, similar a la inicialmente descrita por E. J. Corey, con muy buen rendimiento y elevadas estereo- y diastereoselectividades (*Science* **2007**, *317*, 1736–1740). Después de observar que el catalizador actuaba eficientemente en un amplio rango de macrociclos, los investigadores de la Universidad de Harvard aplicaron su metodología sintética para la obtención de un complejo sesquiterpeno natural (11,12-diacetoxidrimano), que se obtuvo con un 83% de exceso enantiomérico.

Mediante esta metodología es posible acceder a diferentes tipos de productos naturales, que debido a razones estéricas no son accesibles considerando reacciones de tipo Diels-Alder inter- o intramoleculares tradicionales.

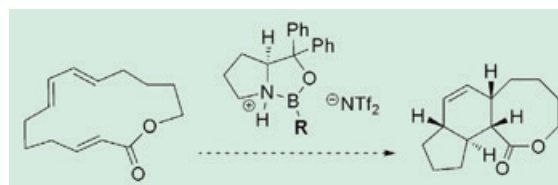


Figura 5. Las reacciones Diels-Alder transanulares catalizadas por oxazaborolidinas pueden transcurrir con elevada selectividad.

Espectrometría de masas sin preparación de muestras

Una nueva técnica de espectrometría de masas, desarrollada en el Instituto de Investigación Scripps (EE UU), podría resultar muy útil para el análisis rápido de muestras biológicas. Éstas se depositan mediante vaporización sobre una superficie que se desintegra al ser sometida a la irradiación del láser (*Nature* **2007**, *449*, 1033–1036).

Esta técnica emplea una superficie que consiste en una nanoestructura porosa impregnada con moléculas de "iniciador" sobre la que se sitúa la muestra a analizar. La irradiación láser provoca la violenta explosión del iniciador y la vaporización de la muestra a analizar (Figura 6).

La técnica NIMS (Nanostructure-Initiator Mass Spectrometry) puede detectar directamente pequeñas moléculas en muestras de sangre o tejido, sin la pérdida de tiempo que supone la preparación de la muestra.



Figura 6. Ilustración en la que se muestra una imagen de la superficie empleada en la técnica NIMS, y la correspondiente desintegración de la misma tras irradiación láser.

Secciones

Contenido del Volumen 103
2ª Época de la Revista *Anales*

Aula y Laboratorio de Química

- **Bárcena Martín, Ana Isabel**
El azúcar en la enseñanza secundaria • 2007, 103(1), 46–49.
- **De Lucas Consuegra, Antonio**
Véase De Lucas Martínez, Antonio.
- **De Lucas Martínez, Antonio**
El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis • 2007, 103(3), 48–53.
- **Dorado, Fernando**
Véase De Lucas Martínez, Antonio.
- **Ferrer, Evelina Gloria**
Determinación experimental de la densidad del NaCl: un trabajo práctico para aplicar conceptos previamente adquiridos sobre los sistemas cristalinos y las propiedades de los cristales • 2007, 103(4), 39–44.
- **González Aguado, M.ª Elvira**
Los trabajos prácticos en la construcción del conocimiento de Química • 2007, 103(3), 54–58.
- **Herrero Mateos, Francisco**
Hacer y pensar en el laboratorio de química • 2007, 103(2), 41–46.
- **Merino de la Fuente, J. Mariano**
Véase Ferrer, Evelina Gloria.
- **Sánchez Soberón, Alicia**
Véase Bárcena Martín, Ana Isabel.
- **Torossi Baudino, Favio Daniel**
Una experiencia sencilla con fundamentos complejos: la separación de pigmentos fotosintéticos mediante cromatografía sobre papel • 2007, 103(4), 45–51.
- **Valverde, José L.**
Véase De Lucas Martínez, Antonio.
- **Williams, Patricia Ana M.ª**
Véase Ferrer, Evelina Gloria.

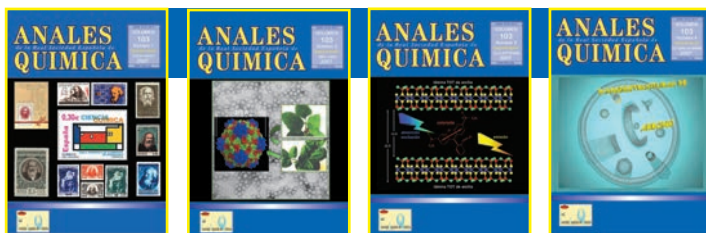
Historia de la Química

- **Álvarez-Reverter, Santiago**
La música de los elementos • 2007, 103(2), 54–63.
- **Elguero Bertolini, José**
Los premios Nobel entre 1996 y 2006 • 2007, 103(2), 64–66.
España y los elementos de la tabla periódica • 2007, 103(4), 70–76.
- **Esteban Santos, Soledad**
Controversias científicas en la química del siglo XIX • 2007, 103(4), 59–69.
- **García Martínez, Javier**
La Química a través de sus sellos: una revisión comparativa de la filatelia dedicada a Mendeléiev • 2007, 103(1), 50–57.
- **Guijarro, Victor**
Placer, conocimiento y utilidad: el químico y la innovación tecnológica en torno a 1800 • 2007, 103(4), 52–58.

- **Peral Fernández, Fernando**
Véase Esteban Santos, Soledad.
- **Román Polo, Pascual**
Santiago Ramón y Cajal, socio honorario de la SEFQ • 2007, 103(1), 58–64.
- **Salas Peregrín, Juan M.**
Véase García Martínez, Javier.
- **Toca, Ángel**
Ingeniería Química en España: los orígenes (1850-1936) I • 2007, 103(2), 47–53.
Ingeniería Química en España: los orígenes (1850-1936) II • 2007, 103(3), 59–66.

Investigación Química

- **Aranberri, Ibon**
Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo • 2007, 103(2), 23–27.
- **Aranda, Pilar**
Véase Darder, Margarita.
- **Arrabal, Raúl**
Avances tecnológicos en la lucha contra la corrosión de materiales compuestos de aluminio • 2007, 103(3), 28–35.
- **Ayllón, José Antonio**
Véase Domènech, Xavier.
- **Barea, Elisa**
Interés del almacenamiento de hidrógeno en medios de automoción • 2007, 103(1), 13–20.
- **Bismarck, Alexander**
Véase Aranberri, Ibon.
- **Coto, Baudilio**
SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y que se debe cambiar? • 2007, 103(4), 14–21.
- **Darder, Margarita**
Bio-nanocomposites: nuevos materiales ecológicos, biocompatibles y funcionales • 2007, 103(1), 21–29.
- **Delgado, Juan Luis**
Véase Martín, Nazario.
- **Descalzo, Ana Belén**
Véase Sancenón, Félix.
- **Díaz Díaz, David**
Nanotecnología sobre virus: una plataforma supramolecular, natural y accesible para la Química Orgánica • 2007, 103(2), 05–13.
- **Díaz Fernández, Natalia**
Modelización molecular de β -lactamasas y PBP's • 2007, 103(1), 38–45.
- **Domènech, Xavier**
Cómo evaluar ambientalmente procesos químicos. Estudio de un caso: degradación del colorante Procion Red H-E7B • 2007, 103(2), 28–35.



Secciones

Contenido del Volumen 103 2ª Época de la Revista *Anales*

- **Fernández-González, Alfonso**
Véase Guardia, Laura.
- **Fernández Otero, Toribio**
Véase Padilla, Javier.
- **Fin, M. G**
Véase Díaz Díaz, David.
- **García-Montaño, Julia**
Véase Domènech, Xavier.
- **Gimeno Heredia, José**
Catálisis homogénea en medios acuosos: un reto de la Química Organometálica moderna • 2007, 103(1), 05–12.
- **Guardia, Laura**
Reconocimiento molecular mediante materiales biomiméticos: impresión molecular • 2007, 103(2), 14–22.
- **Herranz, M.ª Ángeles**
Véase Martín, Nazario.
- **Hoffman, Katrin**
Véase Sancenón, Félix.
- **López Arbeloa, Fernando**
Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas • 2007, 103(3), 05–13.
- **Marinas Aramendía, Alberto**
Catálisis heterogénea y Química Verde • 2007, 103(1), 30–37.
- **Martín, Nazario**
Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico • 2007, 103(4), 05–13.
- **Martínez Mañez, Ramón**
Materiales híbridos en química analítica • 2007, 103(4), 22–27.
- **Martínez Martínez, Virginia**
Véase López Arbeloa, Fernando.
- **Menor, César**
Véase Ruiz Bermejo, Marta.
- **Merino, María**
Véase Arrabal, Raúl.
- **Miranda, Rodolfo**
Gerhard Ertl y el Premio Nobel de Química 2007: "por sus estudios de procesos químicos en superficies sólidas" • 2007, 103(4), 35–38.
- **Moncada, José Luis**
Véase Salgado Morán, Guillermo.
- **Muñoz, Iván**
Véase Domènech, Xavier.
- **Padilla, Javier**
Dispositivos electrocrómicos orgánicos • 2007, 103(4), 28–34.
- **Pardo, Ángel**
Véase Arrabal, Raúl.
- **Peral, José**
Véase Domènech, Xavier.
- **Ruiz Bermejo, Marta**
Teoría de la evolución química. Tholins: materia orgánica ubicua en el universo • 2007, 103(3), 14–22.
- **Ruiz, Nilbia**
Véase Domènech, Xavier.
- **Ruiz-Hitzky, Eduardo**
Véase Darder, Margarita.
- **Rurack, Knut**
Véase Sancenón, Félix.
- **Salgado Morá, Guillermo**
Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) • 2007, 103(3), 23–27.
- **Sancenón Galarza, Félix**
Véase Martínez Mañez, Ramón.
- **Soave, Giorgio**
Véase Coto, Baudilio.
- **Torrades, Francesc**
Véase Domènech, Xavier.
- **Viejo, Fernando**
Véase Arrabal, Raúl.

Química y Medio Ambiente

- **Bosch Ojeda, Catalina**
Véase Sánchez Rojas, Fuensanta.
- **Llanos Chang, Bertha P.**
Véase Navarro Aliaga, Abel E.
- **Maldonado García, Holger J.**
Véase Navarro Aliaga, Abel F.
- **Muñoz Llamas, A.**
Véase Sánchez Rojas, Fuensanta.
- **Navarro Aliaga, Abel E.**
Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en Lentinus edodes • 2007, 103(2), 36–40.
- **Ramos Yánac, Karim P.**
Véase Navarro Aliaga, Abel E.
- **Sánchez Rojas, Fuensanta**
Química analítica de procesos: aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis ambiental • 2007, 103(3), 36–47.

COMISIONES
DE SERVICIO¹
INDEFINIDAMENTE



clientes
particulares
+
autónomos
comercios²
inmigrantes
accionistas³
universitarios

Queremos
ser tu banco

 **Santander**
EL VALOR DE LAS IDEAS

gruposantander.es

(1) Comisiones no financieras. Beneficio de carácter no contractual. Consulta las condiciones y requisitos en las Bases disponibles en las Oficinas Santander o en www.gruposantander.es

(2) Personas físicas o jurídicas que realicen una actividad de comercio minorista con una facturación inferior a 2 millones de euros.

(3) Accionistas personas físicas que sean titulares y tengan depositadas en el Banco un mínimo de 500 acciones Santander.

How can I stay on top of the latest advances in chemistry?



Sigma-Aldrich publications are designed to keep you informed of the latest technical information for your research...

Aldrichimica Acta

- 40-year tradition of publishing
- Review articles on innovative chemistry research
- Written by prestigious authors

sigma-aldrich.com/acta

ChemNews

- Monthly chemistry eNewsletter
- Latest products
- Current trends

sigma-aldrich.com/chemnews

ChemFiles

- Monthly application guides in synthesis
- New product introductions
- Different research focus each month

sigma-aldrich.com/chemfiles

The Reporter

- Technical resource for chromatography
- Sample prep and analytical techniques
- Innovative applications and technical advice

sigma-aldrich.com/thereporter

Material Matters™

- Dedicated to materials science
- Technical reviews by leading experts
- Application notes and new products

sigma-aldrich.com/mm

Cheminars™

- Web based seminar series
- Current technology introductions
- New product applications

sigma-aldrich.com/cheminars



To subscribe, download, or view any of these topics, please visit the publication Web sites listed above. For more information, please contact:

Departamento de Marketing
Phone: 916 619 977
Email: espmarketing@sial.com

Delivering Science
Through Business Understanding

SIGMA-ALDRICH™