

ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

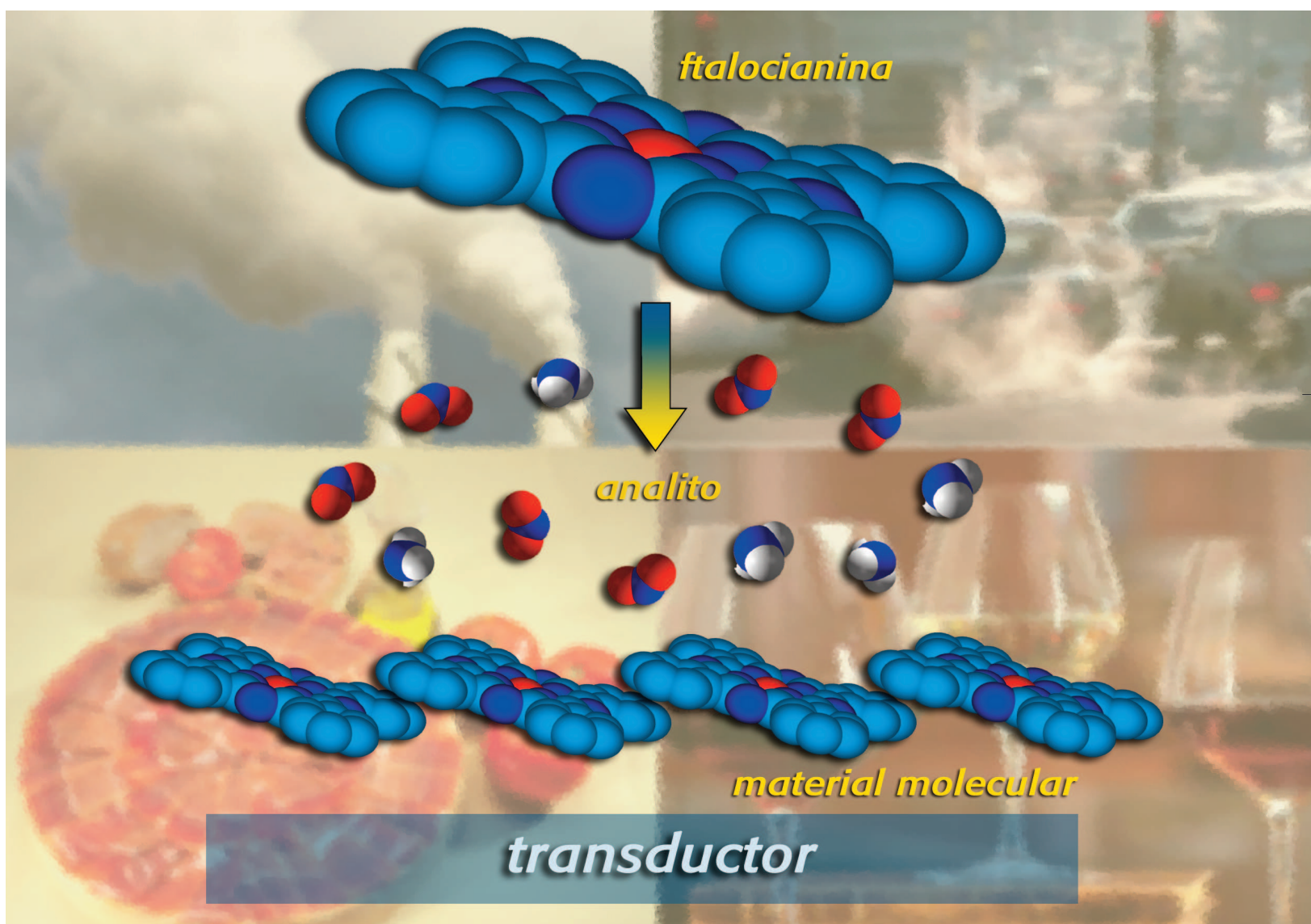
www.rseq.org/anales

Volumen 104

Número 1

Enero-Marzo 2008

Páginas 1-84



ISSN 1575-3417

ARTÍCULO DE PORTADA

V. Para
Sensores químicos basados en materiales moleculares: de la molécula al material, del material al dispositivo

HISTORIA DE LA QUÍMICA

J. R. Bertomeu y A. García
La historia de la química: pequeña guía para navegantes. Parte I: viejas y nuevas tendencias

AULA Y LABORATORIO

L. I. García
Geometría molecular en 3º de la ESO



- 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
Miquel 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 Angel Jalón Sotes

Extremadura
Vacante

Galicia
Carlos Saa Rodríguez

Granada
Juan Manuel Salas Peregrín

Islas Baleares
Vacante

Islas Canarias
Miguel Angel Esteso 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 Bñares 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

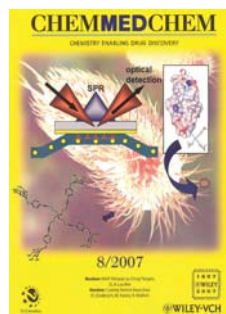
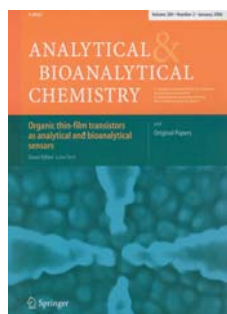
Resonancia Magnética Nuclear Miquel Pons Vallés

Termodinámica Jaime Amorós Arnau

Representantes

ANQUE Baldomero López Pérez
RSEF Enrique López Cabarcos

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





El desarrollo de la Electrónica Orgánica está dando pie a la aparición de numerosos dispositivos basados en materiales moleculares como las fitocianinas. Muchos de ellos son sensores químicos y acaparan un amplísimo campo de aplicación".

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 Ángeles 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 104 • Número 1 • Segunda época • Enero-Marzo 2008

SUMARIO

Editorial / Pascual Román Polo	4
Investigación Química	
Sensores químicos basados en materiales moleculares: de la molécula al material, del material al dispositivo / Vicente Parra García	5-14
La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos / Cristina Nevado Blázquez	15-22
Nuevas aportaciones al estudio estructural de glicopéptidos / Alberto Avenzoza, Jesús Héctor Busto, Francisco Corzana, Jesús Manuel Peregrina	23-30
Química y Medio Ambiente	
Eliminación catalítica de contaminantes en motores Diésel / Germán Garrigós, Ión Such, Sonia Parres, Agustín Bueno, M. ^a José Illán, Concepción Salinas	31-37
Aula y Laboratorio de Química	
Una propuesta de actuación para la enseñanza de una química sostenible / Carmen Orozco, Antonio Pérez, M. ^a Nieves González	38-41
¿Puede la teoría de enlace de valencia ayudar a comprender las geometrías de los complejos que poseen elevados índices de coordinación? / Ángel Terrón, Ángel García-Raso, Miquel Barceló-Oliver	42-46
Cómo introducir la geometría molecular en 3º de la ESO / Luis Ignacio García González	47-49
Historia de la Química	
2007, el Año de Mendeléiev: una iniciativa para la divulgación de la Química / Javier García Martínez, Pascual Román Polo	50-55
La historia de la química: pequeña guía para navegantes. Parte I: viejas y nuevas tendencias / José Ramón Bertomeu Sánchez, Antonio García Belmar	56-63
Las artísticas formas dendríticas producidas en la electrodeposición de metales / Enrique Julve	64-68
Noticias de la RSEQ, Científicas Relevantes, Calendario de Eventos y Normas de Publicación	
Noticias de la RSEQ / Avelino Corma recibe el Premio "Garbor A. Somorjai" de la American Chemical Society • Pablo Espinet, Premio "Elhuyar-Goldschmidt" de la Sociedad Alemana de Química • Entrega del Premio "José María Savirón" de Divulgación Científica 2007 a Pascual Román Polo (Zaragoza, 29/02/2008) • Gabriel Pinto, Premio a la "Excelencia Docente" de la Universidad Politécnica de Madrid • El orden de los elementos antes y después de Mendeléiev. Una exposición virtual • Dr. Joan María Coronas Ribera (1912-2007). <i>In Memoriam</i> • Presentación del libro Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005 (Residencia de Estudiantes, Madrid, 16/10/2007)	69-73
Noticias Científicas Relevantes	74-77
Calendario de Eventos 2008-2009	78-81
Normas de Publicación	82

EDITORIAL



El pasado 7 de febrero fue clausurado el Año de la Ciencia por las señoras vicepresidenta primera del Gobierno y ministra de Educación y Ciencia, en el que la vicepresidenta del Gobierno anunció la creación de una nueva ley de la Ciencia, Tecnología e Innovación y un pacto del Gobierno y las universidades, empresas y organizaciones en torno a la comunidad científica española con el entusiasta objetivo de alcanzar en 2015 "que España sea uno de los diez países más avanzados del mundo". Además, adelantó la contratación de 50.000 personas en el sistema de ciencia y tecnología, de ellas dos tercios en el sector privado y el otro tercio en el sector público. Estas noticias son realmente esperanzadoras para la comunidad científica y la segunda coincidente con los informes recientemente aparecidos en los medios de comunicación donde se avanza que España necesitará 50.000 científicos en los próximos cuatro años. Sin embargo, estos mismos medios precisan que el estudio de las ciencias ya no seduce a los jóvenes estudiantes españoles.

El mayor problema que plantea el desarrollo científico y tecnológico es la falta de personal cualificado al que no es ajena la química en todas sus vertientes: industria, educación, investigación y gestión. El estudio de las ciencias y, en particular, la química ya no garantiza una salida profesional. Tras un espectacular crecimiento en el periodo 1988–2003, en los últimos cinco años se aprecia un cambio de tendencia. Entre los indicadores que podemos analizar se hallan: el descenso en el número de alumnos matriculados en primer curso en la titulación de Química, la disminución de la oferta y la demanda de empleo entre los químicos, el declive de las vocaciones científicas, la alarmante disminución de la calidad de los estudiantes universitarios y no universitarios, la indefinición de la carrera investigadora –problemas no resueltos de la incorporación de los contratados doctores Ramón y Cajal y los estudiantes de doctorado "precarios", hacen que se cree una pésima imagen entre los jóvenes y sus familiares, que la perciben como un mal negocio de cara a su futuro–, la falta de incentivos económicos y profesionales para iniciarse en la carrera investigadora y la polarización hacia determinadas carreras –ingenierías, medicina, economía y biotecnología, entre otras–. Estas últimas carreras universitarias junto con otras de ciclo corto son ejemplos de los nuevos modelos considerados de éxito entre los estudiantes universitarios que restan candidatos para cursar estudios de ciencias experimentales.

A todo lo anterior hay que añadir la práctica desaparición en los estudios de enseñanza secundaria y bachillerato de las asignaturas del área de las ciencias experimentales, en particular, de la física y la química. A partir del curso 2008–2009, los estudiantes de bachillerato cursarán la asignatura "Ciencias para el Mundo Contemporáneo", donde es muy difícil identificar la química como área de conocimiento y, sobre todo, las horas dedicadas al estudio y prácticas de esta disciplina. La desaparición de la cultura del esfuerzo y la escasa influencia familiar para cursar estudios científicos son factores a tener muy en cuenta por su importancia. La situación es tan delicada que, en algunas comunidades autónomas, se están incentivando económicamente los estudios de formación profesional para tratar de atraer a los estudiantes más jóvenes para cubrir puestos de trabajo en el sector industrial pagando las prácticas obligatorias en empresas. En algunos casos, es tal la necesidad de las empresas que contratan a estudiantes de formación profesional antes de concluir sus estudios o mientras realizan las prácticas obligatorias en ellas. Todos estos factores hacen poco atractivos los estudios universitarios entre los jóvenes estudiantes españoles. La oferta de algunos laboratorios, grupos de investigación universitarios y del CSIC para atraer a jóvenes investigadores se dirige a estudiantes extranjeros, dándose la paradoja que en algunos centros hay más estudiantes de doctorado extranjeros que españoles.

La sociedad está inmersa en una grave crisis de vocaciones científicas. La promoción de la ciencia y la tecnología debe realizarse en las escuelas, colegios, institutos y, entre el público en general. Las becas de formación del personal investigador no han resultado todo lo eficaces que cabría esperar. Es preciso desarrollar nuevos mecanismos que atraigan a los jóvenes hacia las ciencias. La futura ley de la Ciencia, Tecnología e Innovación y los pactos del Gobierno pueden ser el principio de una nueva era. También será preciso revisar en la Ley Orgánica de Educación (LOE) el currículo de los estudiantes de enseñanza secundaria y bachillerato para que haya una mayor y mejor presencia de la física y la química. Sin embargo, somos conscientes que en tiempos de crisis es cuando se producen las soluciones más ingeniosas para abordar un futuro más prometedor.

La principal novedad de este número es el cambio de imagen de la portada de nuestra revista. *Anales* ha querido mudar el estilo de su portada por uno más moderno y atractivo, que sea fácil de reconocer a través de la letra Q de química –que aparece en su logotipo– y el color azul identificador de las ciencias experimentales.

En nombre de la Comisión de Publicaciones hago llegar nuestras más sentidas condolencias a los químicos inorgánicos de la Universidad de Barcelona por la irreparable pérdida del Prof. Joan Maria Coronas Ribera fallecido el 24 de diciembre de 2007. Por otro lado, manifestamos nuestras más sinceras felicitaciones a los profesores Avelino Corma (Premio "Gabor A. Somorjai" de la ACS), Pablo Espinet (Premio "Elhuyar-Goldschmidt" 2008) y Gabriel Pinto (Premio a la "Excelencia Docente" en la Universidad Politécnica de Madrid) por los premios obtenidos.

Pascual Román
Editor General

Sensores químicos basados en materiales moleculares: De la molécula al material, del material al dispositivo

Vicente Parra García

Resumen: Vivimos en un mundo rodeado de sensores químicos. Sin embargo, la necesidad de desarrollar mejores prototipos es cada vez mayor debido a los avances de la Ciencia y la Tecnología, así como por las frecuentemente actualizadas leyes medioambientales. Así, el aprovechamiento de los materiales moleculares y su relación con la denominada *Electrónica Orgánica* está dando paso a la creación de sensores de nueva generación, potencialmente más versátiles que los hasta la fecha desarrollados. Para dar cuenta de ello, contemplaremos las ftalocianinas como *molécula/material* clave en su evolución, tanto en el ámbito de sensores de gases como de líquidos.

Palabras clave: Sensor, material molecular, ftalocianinas, *Electrónica Orgánica*, lengua electrónica.

Abstract: We are all surrounded by chemical sensors. Nonetheless, the advances in Science and Technology, besides the regularly updated environmental laws are increasingly requiring the development of improved prototypes. Therefore, the development of molecular materials and *Organic Electronics* is making possible the conception of next generation sensors, potentially more versatile than those used so far. To report the interest of the topic, we will consider the phthalocyanines as key *molecule/material* for their evolution in the framework of both gas and liquid sensors.

Keywords: Sensor, molecular material, phthalocyanines, *Organic Electronics*, electronic tongue.

Introducción

Es clara y notoria la interdisciplinariedad de la Ciencia actual. Hoy en día, su futuro y el de la Tecnología dependen en gran parte de la unificación de conocimientos, puntos de vista y esfuerzos derivados de diferentes campos de trabajo. ¿Un ejemplo, entre otros, representativo de tal comunión? Sin duda, los sensores químicos.

Por lo general, investigar en temas de sensores es habitualmente considerado labor más propia de físicos –o, cuanto menos, una tarea ligeramente apartada del químico–, debido a su particular carácter aplicado y a los fundamentos que en ocasiones a ella se dedican, pese a su versatilidad y gran variedad. No obstante, si nos ceñimos al ámbito de los sensores químicos o incluso de los biosensores, la formación y capacidades del químico se antojan condimentos muy necesarios para el buen desarrollo de la heterogénea sopa de ideas que constituye su diseño, optimización y aplicación. Su participación es ciertamente relevante cuando se consideran como principios de detección y transducción los cambios en las propiedades fisicoquímicas de un material molecular orgánico (MM),^[1] como alternativa a los históricamente dominantes sensores inorgánicos (metales, óxidos metálicos, etc.).^[2] Dicho rol no sólo forma parte de la evidente necesidad de sintetizar el compuesto orgánico sensible, sino también de su disposición en fases sólidas, de su caracterización estructural y fisicoquímica, y de la explotación de sus propiedades (es

decir, la trinidad *molécula* → *material* → *dispositivo*). Esta múltiple función conlleva pues un carácter básico en la investigación que no debería escapar en demasía de los dominios del químico.

Por otro lado, los sensores químicos basados en MMs se enmarcan dentro de la contemporánea *Electrónica Orgánica* o Molecular, disciplina científico-tecnológica que contempla la fabricación de dispositivos electrónicos a partir de moléculas electroactivas de carácter orgánico. Ello ocurre cuando el sensor se fundamenta en los cambios de las propiedades eléctricas del MM al interactuar con la especie a detectar o cuantificar. Así, existen actualmente sensores de gases contruidos con MMs y conformados en dispositivos (resistores, transistores, diodos,...). Una buena parte del artículo estará dedicada a estas cuestiones.

Indudablemente, España es un país puntero en materia de síntesis y caracterización de MMs. Sin embargo, la profusión de artículos y proyectos dedicados a su desarrollo y aplicación en sensores químicos, y en general dispositivos orgánicos, es más bien escasa, a pesar del potencial interés científico e industrial del área. No en vano, la investigación en sensores químicos está muy relacionada a problemas asociados con la salud, la alimentación, las nanociencias y el medio ambiente, todos ellos criterios prioritarios dentro del actual VII Programa Marco.^[3]

En síntesis, uno de los objetivos esenciales de este artículo consiste en mostrar que la Química tiene mucho que aportar al área, gracias a los MMs. Tras unas breves revisiones de los conceptos de sensor químico y MM, se profundizará en su mutua relación, como propuesta alternativa actual a los clásicos sensores basados en materiales inorgánicos. Para ello, se tomarán las ftalocianinas como ejemplo más representativo de MM en el área y se tratarán algunas de las más recientes y atractivas investigaciones dentro del campo de los sensores de gases y de líquidos.

¿Qué es un sensor químico?

Prácticamente todo científico tiene una idea más o menos intuitiva de lo que es un sensor químico, o, cuanto menos, un sensor. Sin embargo, conviene evitar usos indebidos del término, ya que en ocasiones se emplea de forma indiscrimina-



V. Parra

Departamento de Química Física y Química Inorgánica. E. T. S. Ingenieros Industriales. Paseo del Cauce s/n 47011 Valladolid. Universidad de Valladolid.

Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires-CNRS. Université Pierre et Marie Curie-Paris 6. Bâtiment F74, 4 place Jussieu, 75005 Francia.

C-e: vparr@eis.uva.es

Recibido: 29/06/2007. Aceptado: 11/10/2007.

da para catalogar todo cambio, reversible o no, de una propiedad de un material o especie tras experimentar una reacción física o química con el medio que le rodea. Es decir, un sensor no es un mero *detector*.

Un sensor químico es un dispositivo que permite obtener una respuesta o información en tiempo real al recibir un estímulo de naturaleza química. De manera general, permite la traducción directa de la concentración de una entidad química en fase gaseosa o líquida a una señal física. Básicamente, sus elementos constituyentes son: a) una membrana sensible o receptora del estímulo; b) un transductor que lo convierte en una señal física, evaluable, generalmente eléctrica u óptica; y c) un sistema de adquisición y acondicionamiento para su lectura. La Figura 1 representa esquemáticamente este desarrollo.

Un buen sensor químico debe satisfacer además una serie de cualidades básicas. Enumeremos las más importantes: i) *sensibilidad*, generalmente asociada al alcance de bajos límites de detección y a la variación de sus propiedades en función de la concentración de la especie; ii) *selectividad*, es decir, la capacidad de detectar y/o cuantificar una determinada especie en presencia de otras potencialmente interferentes; iii) *estabilidad*, en términos de reproducibilidad de respuesta a medio-largo plazo; y iv) *reversibilidad*, en lo que se refiere al tiempo de recuperación del estado inicial del sensor después de interactuar con el analito. A estas cualidades básicas hemos de añadir un tiempo de respuesta corto y una apreciable robustez frente a la variación de factores de influencia ambientales. Estos requisitos, de naturaleza intrínseca, pueden ser complementados por otros asociados a su aplicación directa e incluso comercialización, como su portabilidad, bajo consumo de energía, y, a ser posible, un bajo coste económico.

A la hora de catalogar un sensor químico se debe apelar a la descodificación del cambio producido por el estímulo en las propiedades del material sensible, es decir, al principio de transducción bajo el que opera. De esta manera, si el analito bajo estudio induce variaciones en el número de portadores de carga del material receptor, obtendremos un sensor *conductimétrico*; si la interacción da lugar a cambios en los patrones de absorción o emisión de radiación electromagnética, hablaremos de un *sensor óptico*; si, por el contrario, lo que se promueve es una transferencia de electrones en un medio electrolítico, entonces estaremos frente a un *sensor electroquímico*, etc.

Por otra parte, la optimización de la sensibilidad, selectividad y estabilidad de un sensor da lugar a grandes campañas de investigación, ya sea desde el campo de la ingeniería mole-

cular, a fin de mejorar las propiedades intrínsecas del material sensible, o bien en relación al transductor (*material/dispositivo*), en un sentido más tecnológico. De este modo, las nuevas tecnologías derivadas de la microelectrónica han dado lugar al desarrollo de microsensores, debido a la miniaturización de sensores clásicos y al desarrollo de nuevos mecanismos de transducción basados en dispositivos electrónicos.

Además, el desarrollo y evolución de los sensores químicos han propiciado un paralelo progreso de áreas de conocimiento como la Estadística, en su vertiente quimiométrica,^[4] gracias en gran medida al apogeo de las redes de sensores no selectivos, es decir, las denominadas "narices" y "lenguas" electrónicas, sistemas capaces de registrar enormes y complejas cantidades de datos. Abordaremos estos sistemas multi-sensor a lo largo del artículo.

Sensores de gases clásicos: los óxidos metálicos semiconductores.

Desde los años 60 se conocen aplicaciones de los óxidos metálicos semiconductores (MOS) como materiales sensibles en sensores de gases^[2] y en ellas se ha empleado un gran número de derivados, desde óxidos simples como ZnO, SnO₂, TiO₂, hasta óxidos ternarios y perovskitas.

El carácter semiconductor de un MOS viene determinado por la presencia de defectos puntuales en su estructura cristalina (composiciones no estequiométricas tipo MO_{1+x}, M_{1+x}O, etc.). Por un lado, cationes intersticiales o vacantes aniónicas, que dan lugar a un comportamiento semiconductor tipo *n* (es decir, conductor de electrones *e*⁻); por el otro, aniones intersticiales que generan huecos (*h*⁺), concibiendo un material tipo *p*. Por consiguiente, el oxígeno adsorbido en la superficie del material (en forma de O²⁻) juega un papel fundamental en sus propiedades semiconductoras. Sin entrar en detalle en su mecanismo de acción, en la práctica, el uso de sensores MOS conlleva ciertos inconvenientes; a saber: *i*) una escasa selectividad, incluso con la ayuda de dopados metálicos (Pt, Pd, Ir, etc.) que modulen las propiedades eléctricas del óxido; *ii*) la superficie de los MOS debe ser previamente acondicionada para su uso como superficie sensible mediante la aplicación de flujos controlados de O₂, manteniendo el material a elevadas temperaturas que perduran durante todo el proceso de detección. Estas dificultades y el intento de superarlas fue una de las motivaciones principales de la introducción de los MMs en el mundo de los sensores.

Los Materiales Moleculares: una nueva era en el mundo de los sensores químicos.

Un MM es un material formado por moléculas en las que la cohesión está asegurada por interacciones débiles,^[5] del orden de 10 Kcal.mol⁻¹, mucho menores que las puestas en juego en sólidos covalentes atómicos. Si tomamos como ejemplo un cristal constituido por moléculas esencialmente no polares, las fuerzas implicadas son de dos tipos: por un lado, interacciones repulsivas debidas al solapamiento de nubes electrónicas (proporcionales a $Aexp(r/b)$); por el otro, interacciones entre dipolos inducidos (proporcionales a $-r^6$). Gracias a estas interacciones, las moléculas que constituyen el material conservan su propia identidad, de manera que el con-

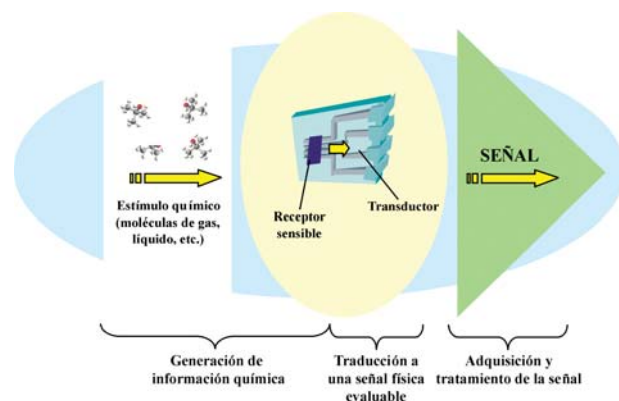


Figura 1. Arquitectura funcional de un sensor químico.

junto se identifica en gran medida con las moléculas aisladas. Este fenómeno estructural da lugar a una cualidad esencial de los MMs: su **elevada capacidad de procesamiento** en diferentes fases sólidas (películas delgadas, estructuras supramoleculares, etc.). Debemos enfatizar esta excepcional propiedad, ya que toda potencial aplicación de una molécula que ofrezca cierta actividad (generalmente electroactiva) como base de un sensor o dispositivo de base orgánica conlleva necesariamente la preparación y estudio de sus fases sólidas. ¿Ejemplos de técnicas utilizadas para la formación de sensores? Son muy numerosos: la técnica de Langmuir-Blodgett,^[6] "spin-coating",^[7] "layer-by-layer",^[8] "dip-coating",^[9] monocapas autoensambladas (SAMs),^[10] electrodeposición,^[11] construcción de materiales híbridos,^[12] sublimación a alto vacío,^[13] etc. De esta manera, un mismo MM puede dar lugar a una pléthora de propiedades como sensor en función de la nano-estructura adoptada por sus moléculas en el film, que a la postre dependerá de la técnica de deposición empleada.

Por otra parte, en un MM, las funciones de onda asociadas a los electrones pueden ser consideradas como localizadas en cada unidad individual, o bien pueden ser lo suficientemente importantes como para dar lugar a nuevas funciones de onda asociadas a numerosos componentes. De esta disyuntiva derivan, pues, los conceptos de **estado localizado** y **estado colectivo**, respectivamente. En el caso de moléculas aromáticas, cuando las distancias intermoleculares son inferiores a la de Van der Waals (3.4 Å), se generan bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) a partir de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de cada unidad molecular. El intervalo energético entre BV y BC se denomina "gap" de energía y su magnitud es el principal responsable de un buen número de propiedades del material. Estos simples conceptos nos conducen a la segunda ventaja ofrecida por los MMs: los niveles HOMO-LUMO (en la práctica, el "gap") pueden ser pertinentemente modificados mediante síntesis química para obtener moléculas con propiedades electroactivas casi *a la carta*, en función de la aplicación a implementar, cualidad que difiere notablemente de los sólidos inorgánicos.

Ftalocianinas, sensores de gases y el medio ambiente

Según la reunión del Consejo Europeo de 1964^[14] "existe un problema de polución del aire cuando se detecta la presencia de una sustancia extraña o una variación importante de la proporción de sus constituyentes susceptible de provocar un efecto dañino, en función de los conocimientos científicos del momento, o bien de crear un perjuicio". En nuestros tiempos, esta definición implica la puesta en práctica de nuevas medidas de detección y control de tales anomalías en la atmósfera, en términos de polución urbana, regional y global, e "indoor".^[15] Es por ello que cada vez son mayores las demandas de sensores de gases para el control de la calidad del aire. Estos nuevos sensores deben facilitar una gran densidad de medidas con el fin de obtener cartografías más representativas sobre la polución atmosférica que las ofrecidas por los analizadores típicamente utilizados en las estaciones de control.

El principio de transducción más común en sensores de gases basados en MMs es la medida de los cambios de conductividad (*sensores conductimétricos*) del material al entrar en contacto con un gas que posee un carácter donador (nucleofílico) o aceptor (electrofilico) de carga. Entre los dispositivos que operan bajo este principio, cabe destacar los

quimioresistores^[16] y los transistores orgánicos de efecto campo (OFETs).^[17] No obstante, se han explorado y aprovechado otras propiedades físicas como mecanismos de transducción basados en la variación de las propiedades espectrales y/o electrocrómicas de películas delgadas de MMs,^[18] así como de las variaciones de fotocorriente,^[19] índice de refracción (resonancia de plasmón superficial, SPR)^[20] o la capacidad de adsorción, dentro de los denominados sensores másicos (microbalanzas de cuarzo, QCM; sensores acústicos, SAW).^[12]

Para el desarrollo de sensores conductimétricos, los derivados de ftalocianina (Pc) son con creces los MMs funcionales más y mejor explotados. Su elenco de propiedades responde al porqué de su uso:^[21] *i)* elevada estabilidad térmica; *ii)* excelentes propiedades físicas (eléctricas, ópticas, electrocrómicas, etc). *iii)* robustez en el análisis de gases, en ocasiones químicamente agresivos (O₃, NO₂, etc.); *iv)* la citada capacidad de procesamiento en diferentes tipos de películas delgadas (a partir de disoluciones, por sublimación, etc.); *v)* la enorme variedad de derivados disponibles, tales como polímeros, dímeros, monómeros, complejos tipo sándwich, uso de numerosos metales en múltiples estados de oxidación, además de la posibilidad de introducción de grupos aceptores o dadores de electrones en la periferia su macrociclo isoindólico, lo que obviamente conlleva un largo etcétera. Además, se conoce una gran variedad de ordenamientos espaciales alcanzables por las moléculas de Pc en estado sólido (monocristal, policristal o amorfo),^[22] lo que a su vez multiplica extraordinariamente su ya de por sí fabuloso abanico de propiedades. Así, se puede disponer de cristales con simetrías del tipo monoclinico, triclinico u ortorrómbico, todas ellas intrínsecas, además de trigonal, tetragonal, rómbico y cúbica, en función de las características experimentales extrínsecas de cristalización (sustratos, moléculas de disolvente, etc.).

En relación a las propiedades eléctricas de un film de Pc polarizado entre dos electrodos E, la evolución de la corriente desarrollada en función de la diferencia de potencial aplicada ($I=f(V)$) está fundamentada en dos regímenes, dependiendo de dicha tensión y de la función de trabajo del electrodo (inyección de cargas): una región *ohmica* y una región cuya corriente está limitada por el denominado espacio de carga (SCLC)^[23] (sin considerar barreras de potencial en el contacto E|Pc). En el primer caso, I es directamente proporcional a V, y suele darse a campos eléctricos relativamente bajos. Por otro lado, al aplicar tensiones mayores entre los electrodos, se alcanza el régimen SCLC, definido por la evolución de I según V². Este régimen de conducción tiene en cuenta la presencia de trampas de carga ("*charge traps*") debidas a defectos en la estructura del film (bordes de grano, dislocaciones o impurezas). Como consecuencia de ello, el número de portadores de carga inyectados en el film excede del inherente a los creados térmicamente en el material. Por consiguiente, es siempre necesario conocer previamente el comportamiento $I=f(V)$ de un MM para así poder optimizar las condiciones experimentales de trabajo como potencial base de un sensor conductimétrico.^[24]

Pero, ¿cómo se generan los portadores de carga en el MM? Para responder a esta crítica cuestión podemos considerar la relación básica existente entre los potenciales redox y las propiedades eléctricas de un MM, considerando una aproximación electroquímica.^[1]

Los procesos de conducción en un MM se pueden entender como la transferencia de carga de una molécula a otra adyacente. En las unidades moleculares M que constituyen el MM, la creación de portadores de carga implicaría la oxidación de una molécula M y la reducción de su vecina.^[25] Ello supone una transferencia de carga intermolecular (CT) y posterior separación (SC), como se esquematiza en la ecuación (1). En el caso de semiconductores intrínsecos, la densidad de portadores de carga tipo n (electrones, e^-) o p (huecos, h^+) está íntimamente relacionada con los potenciales redox E_0^{RED} y E_0^{OX} de M :^[26] (Figura 2).



Así, la energía térmica ΔE_{int} necesaria para generar, disociar y deslocalizar las cargas existentes sobre las moléculas ionizadas puede estimarse a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{int} = e(E_0^{OX} - E_0^{RED}) \quad (2)$$

de forma que la conductividad intrínseca del MM, en función de la temperatura, vendría dada por la expresión tipo Arrhenius

$$\sigma_{int}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{int}}{2kT}\right) \quad (3)$$

donde el factor pre-exponencial σ_0 es independiente de "temperatura absoluta" T , el término $-\Delta E_{int}/2$ es la energía térmica de activación del proceso de creación de portadores intrínsecos (E_{act}) y k la constante de Boltzmann.

Dicho de otra manera, el número de portadores de carga del material vendría definido por

$$n = p = [M^+] = [M^-] = [M]_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{kT}\right) \quad (4)$$

siendo $[M]_0$ la densidad molecular en estado sólido, un valor que aproximadamente es 10^{21} cm^{-3} .

La conductividad eléctrica σ es el producto de la densidad de portadores N , su movilidad μ y la carga de un electrón e . En MMs, μ es notablemente inferior a la de, por ejemplo, el Silicio, debido a la presencia de estados electrónicos localizados en lugar de bandas, y oscila entre 10^{-4} - $10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, con máximos hasta $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para *monofalocianinas* (MPc), cuya diferencia $e(E_0^{red}-E_0^{ox})$ es aproximadamente 2 eV,^[27] se estima que su densidad de portadores de carga intrínsecos es alrededor de $n=p=10^5 \text{ cm}^{-3}$. Por lo tanto, se les considera materiales aislantes. Por otro lado, citar los complejos sándwich de metales lantánidos (Ln), comúnmente denominados *bisfalocianinas* (LnPc₂), especies radicales neutras que pueden ser fácilmente reducidas u oxidadas, incluso frente a especies sin una capacidad redox definida,^[18] por lo que su explotación como base de sensores es casi obligada. Ello se debe en gran medida a su bajo "gap" energético, únicamente 0.5 eV (SOMO/LUMO). Asimismo, la naturaleza radicalaria de estas falocianinas da lugar a altas densidades de portadores de carga ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), es decir, mayores incluso que en el Silicio. No en vano, cabe mencionar que el derivado de Lutecio (LuPc₂) fue el primer semiconductor molecular intrínseco en ser descubierto.^[28]

En lo que se refiere a procesos extrínsecos, un agente aceptor de electrones (oxidante) generará cargas positivas en el material, mientras que una molécula donadora (reductora), aumentará el número de portadores de carga negativos a aquéllos intrínsecos del MM.^[29]

Veamos cómo se puede estimar el efecto de un gas dopante G sobre un MM con carácter aislante "tipo p ". De acuerdo al mecanismo ilustrado en la Figura 3, para el caso de un gas oxidante, la energía total puesta en juego es la energía de creación y deslocalización de los portadores de carga extrínsecos generados (en este caso, huecos, h^+), ΔE_{ext} , que define la eficiencia del proceso de dopaje. Esta energía puede ser evaluada a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{ext} = e(E_0^{OX} - E_G^{red}) \quad (6)$$

donde E_G^{red} se asocia al potencial de reducción de G. Así, retomando las ecuaciones (3) y (4) y para el caso de un gas oxidante, se obtendría

$$p = [M^+] = [M]^{1/2} [G]^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0^{OX} - E_G^{red}}{2kT}\right) \quad (7)$$

En la mayoría de MMs, una mínima cantidad de impurezas/dopantes es suficiente para provocar un incremento de conductividad en el material. Incluso en el caso de semiconductores como LuPc₂, la conductividad puede ser incrementada en un factor 10^3 si la concentración del dopante es del orden del 1%, considerando una eficiente transferencia de carga. Con esto queremos dar a entender que el dopaje de MMs es por lo general muy sencillo, lo que en ocasiones supone un problema en algunos dispositivos de base orgánica, ya que es casi inevitable. Si tenemos en cuenta una MPc, aislante por naturaleza, la sensibilidad es tan elevada que hace imposible la medida de su conductividad intrínseca. Finalmente, conviene recalcar que todos estos fenómenos, sustento básico de los sensores conductimétricos, a diferencia de los MOS, ocurren a temperatura ambiente, lo cual supone una excepcional ventaja práctica.

El mecanismo de interacción gas-MM en un sensor conductimétrico se ilustra en la Figura 3,^[30] la cual incluye un ejemplo de respuesta genérica. El proceso de detección y transducción se fundamenta en los cambios de resistencia eléctrica del

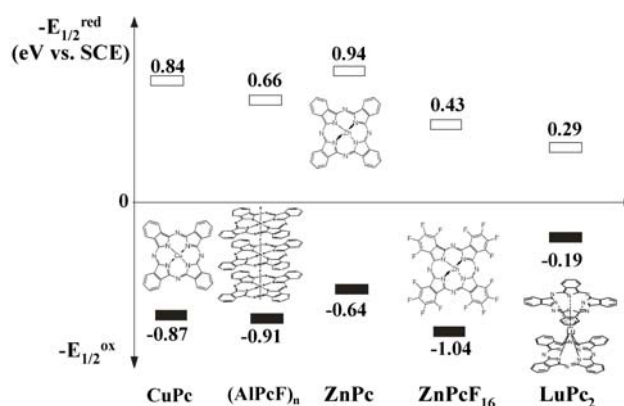


Figura 2. Potenciales estándar de oxidorreducción (vs. SCE) de algunos derivados de ftalocianina. A partir de ellos pueden estimarse los valores HOMO/LUMO, responsables de sus propiedades electrónicas (potencial de ionización, afinidad electrónica, etc.)

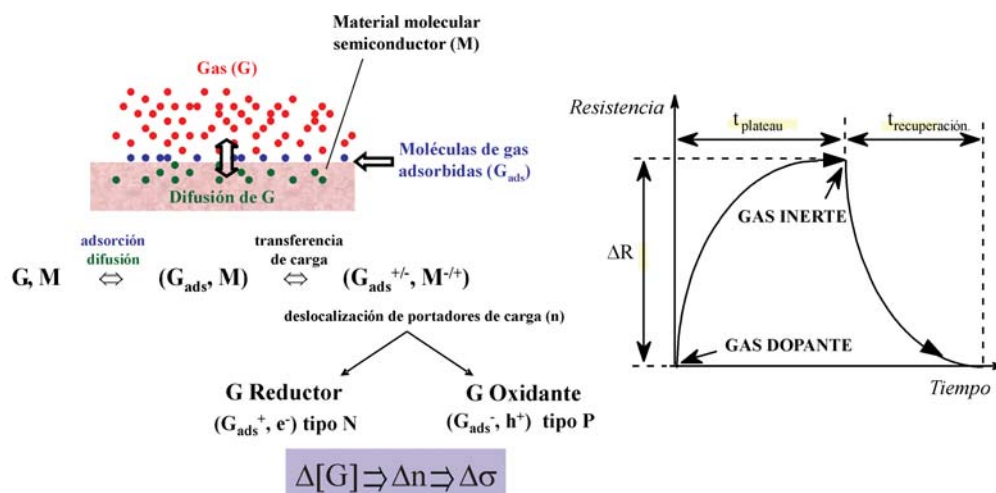


Figura 3. Mecanismo básico de detección de un sensor de gases basado en un material molecular M . En general, se entiende que una variación de concentración de gas ($\Delta[G]$) da lugar a una modificación en el número de portadores de carga de M (Δn), y, por ende, a un cambio en su conductividad ($\Delta\sigma$). Idealmente, la posterior introducción de un gas inerte de purga permitiría recuperar el estado inicial del sensor, como se muestra en el esquema de respuesta genérica de la derecha.

MM tras interactuar con un gas que posea ciertas propiedades redox, (*quimioresistor*).^[31] El dispositivo es muy simple, y consta de un material depositado sobre dos electrodos *interdigitados* separados únicamente varias micras o decenas de micras, entre los cuales se aplica una diferencia de potencial, normalmente constante (Figura 4a). En todo sensor de gases, la adsorción y difusión de las moléculas juega un papel capital en la detección,^[32] y ella depende críticamente de la estructura, morfología y composición química de la superficie de las películas delgadas (receptores).^[33]

Son muy numerosas las especies gaseosas analizadas mediante quimioresistores, muchas de ellas responsables directas de la contaminación atmosférica, como NO_2 ,^[18] O_3 ,^[34] NH_3 ,^[35] o los VOCs,^[36] con límites de detección compatibles con los niveles estipulados por los organismos de protección medioambiental y la salud.

Otros dispositivos electrónicos más sofisticados han sido implementados como método de transducción en el ámbito que nos ocupa, como son los OFETs. Su origen proviene de los sensores basados en MOSFETs, transistores de efecto campo que utilizan MOS como elementos sensibles.^[37] Una de las ventajas que pueden presentar con respecto a los quimioresistores es la posibilidad de obtener una detección de tipo multimodal, es decir, la utilización de más de un parámetro independiente derivado de las propiedades eléctricas del dispositivo, algo que no ocurre en el caso de resistencias.

Dos estructuras FET basadas en MMs han sido empleadas en el desarrollo de sensores de gases. Por un lado, aquéllas

que utilizan el MM como canal conductor (Figura 4a), usualmente denominados "molecular-FETs", y los basados en el Silicio, cuya "gate" o puerta es modificada por un MM, que es expuesto a la atmósfera (en general, "gate-modified" FETs o chem-FETs),^[19] (Figuras 4b y 4c).

Brevemente, en un molecular-FET, el MM es depositado en forma de película delgada (del orden de nanómetros de espesor) entre dos electrodos metálicos (Au), llamados fuente (de source, "S") y sumidero (de "drain", D) y sobre un material dieléctrico, muchas veces SiO_2 . El espesor del dieléctrico oscila los 1000–3000 Å y recubre a su vez otro electrodo que constituye la puerta (G) del FET. Para un MM tipo p , si se aplica un campo eléctrico negativo (V_{GS}) los portadores de carga positivos presentes en el semiconductor son atraídos hacia el dieléctrico, mientras que los electrones son repelidos, dando lugar a un canal conductor a lo largo del MM. He ahí el efecto campo. Pese a que el mecanismo difiere del que se da en MOSFETs, las ecuaciones que rigen su comportamiento son compatibles.^[38] Desarrollar estos conceptos escapa del objetivo del presente artículo, por lo que únicamente señalaremos que la variación de la densidad de portadores de carga libres en el MM tiene una influencia neta en las propiedades eléctricas del dispositivo. El efecto campo se exagera cuando se utilizan MM aislantes, como en ftalocianinas tipo NiPc, a diferencia de semiconductores como LuPc_2 .^[39] Ello da pie a la consecución de límites de detección de gases extremadamente bajos, menores incluso que en quimioresistores, ya de por sí altamente sensibles.

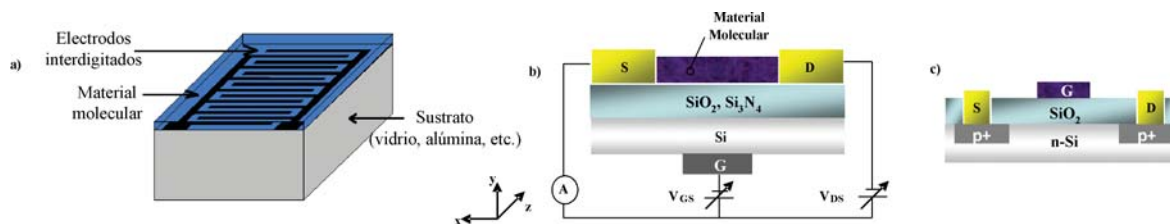


Figura 4. Esquemas de un quimioresistor (a) y de dos de los OFETs a base de MMs empleados como sensores de gases; b) un "molecular material-FET" y c) un "gate-modified" FET o chem-FET. S: fuente o "source"; D: drain o "sumidero"; G: puerta o "gate"; V_{GS} : tensión aplicada entre G y S; V_{DS} : tensión entre D y S.

Nuevos principios de transducción: heterouniones pn y MOCSERs

La evolución de la *Electrónica Orgánica* está indudablemente aportando un innegable beneficio en el desarrollo de nuevos transductores para sensores químicos. En particular, nuestro grupo de investigación está adaptando las propiedades de películas mixtas a partir de ftalocianinas al diseño de nuevos dispositivos sensoriales, como son los diodos u otros dispositivos más novedosos basados en el funcionamiento de los OFETs (los denominados MOCSER), tratados más adelante.

El uso de estructuras tipo diodo, es decir, dispositivos que únicamente permiten el paso de corriente eléctrica en un solo sentido al ser polarizados (fenómeno conocido como *rectificación*), es ciertamente interesante debido a la potencial variedad de parámetros eléctricos explotables como principio de transducción (hacia una detección *multimodal*). La literatura muestra un escaso número de sensores basados en diodos tipo Schottky (uniones rectificadoras *E/semiconductor*) y en muy raras ocasiones diodos pn (a partir de heterouniones entre materiales tipo *p* y *n*).^[40] todos ellos constituidos por semiconductores inorgánicos.^[41] Los polímeros conductores, en cierta medida atribuibles al enclave de los MMs, han sido asimismo empleados como receptores en sensores basados en diodos, en este caso Schottky.^[42]

Con respecto a los MMs, a la espera de la confirmación de la semiconductividad tipo *n* en MMs, no realizada hasta mediados de los 90,^[43] la caracterización de uniones pn era una experiencia pendiente. No obstante, en estos últimos años, su aplicación al desarrollo de dispositivos electroluminiscentes (OLEDs), células fotovoltaicas,^[44] e incluso OFETs^[45] ha sido y continúa siendo muy prolífica. En el terreno que nos ocupa, ¿cuál es el siguiente paso?, desde luego, intentar adaptarlo al ámbito de sensores de gases, si bien en este empeño las capacidades del dispositivo se asocian más a sus cualidades como sensor que a afinar la eficiencia desarrollada como tal. De hecho, en recientes investigaciones estamos demostrando que el aprovechamiento de los fenómenos eléctricos cualitativos que se dan en las interfases *E/MM* y/o *MM₁/MM₂*, partiendo de materiales con desiguales niveles

HOMO/LUMO y/o gaps (recordemos los ejemplos de la figura 2), augura interesantes aplicaciones en el campo. De manera prospectiva, nuestro grupo está considerando nuevas fuentes de información basadas, entre otras, en el uso de heterouniones pn.

Este propósito conlleva, por primera vez, la aplicación de estructuras sándwich a partir de semiconductores extrínsecos *n* y *p* como nuevo transductor en sensores: *Au / Ni(F₁₆Pc) / NiPc / Al* (Figura 5a). Hay que destacar que, en este dispositivo, las uniones *E/MM* juegan un papel clave en sus propiedades eléctricas, constituyendo una estructura híbrida Schottky-pn.

En la parte inferior de la Figura 5a se ilustra el comportamiento de uno de los dispositivos en cuestión durante la transición entre la exposición a un flujo gaseoso inerte de Ar y otro de NH₃. Dos fenómenos sobresalen de forma notable en esta experiencia: i) el considerable aumento de las corrientes directa e inversa desarrolladas por el dispositivo; ii) la variación sensible del potencial de la heterounión, es decir, el potencial límite a partir del cual la corriente directa (positiva) es incrementada de manera no lineal. Asimismo, el efecto rectificador disminuye en casi un 95%. En cambio, nunca se alcanza un patrón simétrico en ambos regímenes de polarización (en una resistencia, las corrientes negativas y positivas son totalmente simétricas). En conjunto, estamos hablando de la anteriormente citada detección multimodal y todo ello protagonizado, en resumidas cuentas, por la variación del potencial químico (nivel de Fermi) en la interfase de la heterounión tras la acción de un gas donador de electrones como NH₃, con la contribución de las propiedades del contacto Schottky *Al/NiPc*, principalmente en el régimen de corrientes negativas. Si lo que se pretende es obtener una detección y transducción selectiva frente a gases oxidantes, la solución es modificar la configuración del dispositivo, es decir, recubrir totalmente la película de Ni(F₁₆Pc) utilizando su homólogo no sustituido, tipo *p*, que quedaría totalmente expuesto a la atmósfera exterior. Pese a los excelentes resultados y potenciales aplicaciones de este dispositivo, su funcionamiento y características son complejas, y requieren aún investigaciones adicionales para aumentar su vida media, en especial la optimización de los contactos *E/MM*.

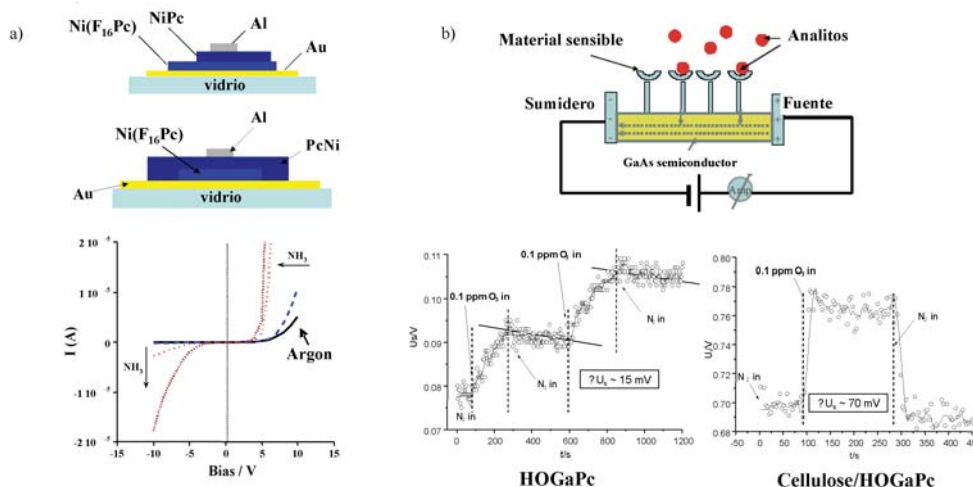


Figura 5. a) Esquema de dos dispositivos *Schottky-pn* a partir de NiPc, semiconductor extrínseco tipo *p* y Ni(F₁₆Pc), tipo *n*, con la respuesta *I=f(V)* obtenida a partir de las estructura inferior al pasar de una atmósfera de Ar a una de NH₃ durante únicamente 3 minutos; b) Esquema genérico de un MOCSER. En la parte inferior se representan las variaciones en el potencial superficial (*U_s*) de un film HOGaPc/ITO (izquierda) y un film híbrido HOGaPc/celulosa/ITO (derecha) al ser sometidos a flujos alternos de N₂, inerte electrónicamente, y O₃, fuerte oxidante presente en la atmósfera.

Otro novedoso principio de transducción está constituido por los cambios en el potencial superficial o de contacto sufridos por un MM. Igualmente de carácter eléctrico, sin embargo el mecanismo de transporte de carga difiere radicalmente del existente en el seno del material en resistores y OFETs, cuya eficiencia está en ocasiones limitado a distancias nanométricas. Ello adquiere un protagonismo esencial en el llamado dispositivo MOCSER ("Molecularly Controlled Semiconductor Resistor")^[46], cuya estructura se esquematiza en la Figura 5b. Brevemente, se basa en el llamado *efecto-campo molecular cooperativo* (COMFE), definible como la variación de la resistencia del canal conductor del dispositivo gracias a la modificación del potencial electrostático de un film molecular estimulado por la acción de una especie química (cambio de momento dipolar del adsorbato). En la actualidad ya se conocen aplicaciones como sensor a partir de MOCSERs basados en MMs (protoporfirinas), en particular para la detección de NO, gas asociado a la prevención del ataque asmático.^[47] Con respecto a las Pcs, se avencinan interesantes aplicaciones, en este caso empleando películas nanométricas híbridas a partir de un versátil biopolímero como la celulosa, que actúa como soporte del MM, la Pc de hidroxigalio (HOGaPc), atractiva por sus peculiares propiedades fotoconductoras y estructurales. Las interacciones sinérgicas entre polímero y MM son críticas a la hora de obtener perfiles mejorados de reversibilidad y sensibilidad en las variaciones del potencial superficial (medidas por medio de una sonda de Kelvin) del film al ser sometido a flujos alternos de N₂ y O₃ (100 ppb), si se compara con la respuesta exhibida por un film de HOGaPc puro, directamente depositado sobre el electrodo,^[12] (Figura 5b, en la parte inferior).

Un nuevo concepto de sensor de líquidos: la lengua electrónica

La información sobre los cambios ambientales es recibida por los organismos vivos por medio de los sentidos. Ellos se encargan de percibir, reaccionar y analizar de forma especializada los diferentes estímulos provenientes de su entorno, y son sistemas tremendamente complicados. No obstante, los primeros intentos de emulación artificial se remontan ya los años 80,^[49] con la aparición del concepto de *nariz electrónica*. A comienzos de la siguiente década, este propósito se trasladó al estudio de problemas relacionados con el sabor, lo que derivó en el nacimiento del primer *sensor de sabor*,^[50] a la postre denominado *lengua electrónica*.^[51] Detallar la filosofía y conceptos de estos sistemas multi-sensor, íntimamente ligados a la inteligencia artificial, sería sin duda objeto de otro artículo, por lo que nos limitaremos a exponer los aspectos fundamentales de estas técnicas de corte analítico de nueva generación y su estrecho contacto con los MMs.

El objetivo de una lengua electrónica se aleja sensiblemente de la, en ocasiones, temida sustitución del hombre en su tarea de evaluar sensorialmente las propiedades organolépticas de un alimento o bebida. El fin es mucho más amplio y práctico, ya sea por la innegable ayuda que puede aportar en el control de calidad en la industria de la alimentación, o bien por su potencial aplicación en el estudio de muestras en las que su sabor no tenga absolutamente ningún interés (en general, para toda muestra multi-componente, compleja). No en vano, la analogía entre sistemas artificiales y biológicos se reduce al

mero diseño de su arquitectura funcional, como se muestra en la ilustración de la Figura 6.

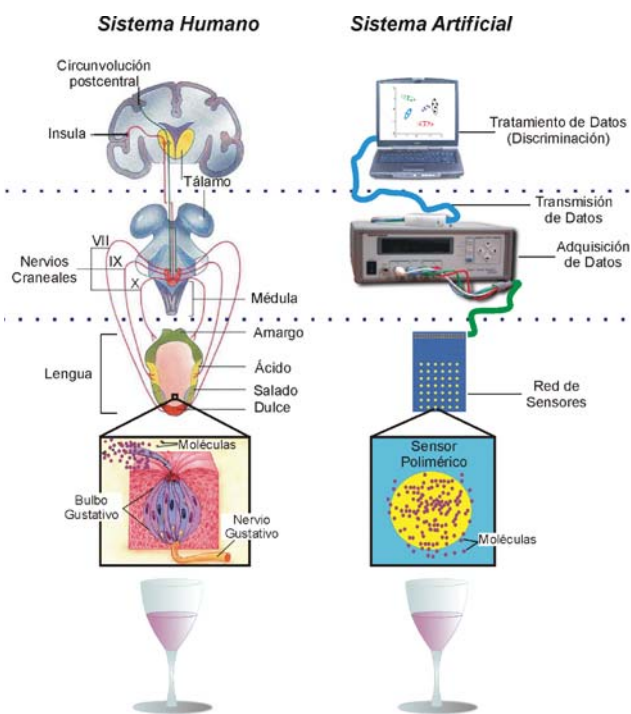


Figura 6. Analogía entre las arquitecturas funcionales del sistema fisiológico del gusto y de una lengua electrónica.

El término lengua electrónica no es ciencia-ficción. La definición IUPAC⁵² nos dice que se trata de *un sistema formado por una red de sensores con baja selectividad que utiliza procedimientos matemáticos avanzados para el tratamiento de señales basados en métodos de reconocimiento de pautas y análisis multivariante*. En otras palabras, se precisan sensores que posean perfiles de selectividad y sensibilidad solapados o cruzados que respondan de una manera sensible a un gran número de moléculas. Esta metodología, no clásica, aporta numerosas ventajas con respecto al uso individualizado de sensores selectivos. Ello sucede cuando se trata de valorar muestras líquidas complejas (p. e. vinos, aceites, zumos, etc.), en las que los compuestos químicos, además, interaccionan sinérgica y antagónicamente, lo que da lugar a un estado o cualidad global de la muestra unívoco (es decir, se analiza la muestra como un todo).

El corazón de una lengua electrónica está formado por la red de sensores que la constituyen. La literatura sitúa inequívocamente a los sensores electroquímicos como los más utilizados, ya sean *potenciométricos*, a partir de membranas poliméricas modificadas^[53] o *voltamétricos*, a base de electrodos metálicos.^[54] No obstante, las excepcionales propiedades electroactivas de la mayoría de los MMs permiten avanzar un paso más (Figura 7),^{[55],[56]} ya que su explotación como principio de operación proporciona importantes cantidades de información acerca de la muestra bajo estudio, además de un mayor control químico en la detección.

En esta tarea, hemos diseñado sensores voltamétricos basados en *electrodos químicamente modificados* (CMEs)^[57] a partir de películas de Langmuir-Blodgett,^[58] electrodos electroactivos de pasta de carbono (CPEE),^[59] o polímeros conductores fabricados por electrosíntesis.^[60]

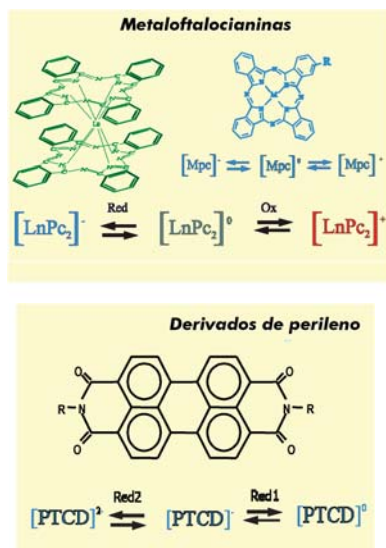


Figura 7. Procesos redox explotables como fuente de información en sensores basados en MMs, en este caso, derivados de *mono* y *bis*falocianina y derivados de perileno, en el caso de disoluciones de carácter acuoso (ventana electroactiva -1.0, +1.3V, vs Ag/AgCl). La conjunción de ambas fuentes posibilita la formación de redes de sensores híbridas capaces de suministrar mayores cantidades de información que las obtenidas individualmente.

A modo de ejemplo, en la Figura 8 se ilustra esquemáticamente el modo de operación de una serie de sensores CPEE modificados con tres derivados de $LnPc_2$ ($Ln = Pr, Gd, Lu$) frente a una muestra de vino tinto envejecida mediante diferentes métodos: en tanques de acero ("testigo"), en bodega de roble ("bodegas"), en presencia de virutas de madera ("virutas") y en contacto con travesaños de madera de roble ("travesaños"). Los voltamperogramas ofrecen informaciones electroquímicas de diferente naturaleza: los procesos etiquetados I y III, asociados a los procesos de oxidorreducción característicos de las $LnPc_2$ (véase la Figura 7) y el proceso II, atribuido al contenido en moléculas antioxidantes (taninos y otros polifenoles) inherente a la muestra de vino.

A esta ya de por sí rica información, hay que añadir la interacción entre ambas fuentes, es decir, la influencia ejercida por una muestra tan químicamente compleja como es un vino tinto (pH, azúcares reductores, iones, etc.) en la electroquímica de las Pcs, así como la recíproca acción electrocatalítica de éstas, ambas a su vez variables en función del contenido de cada muestra. Como consecuencia de ello, la red de sensores

recopila una especie de *huella dactilar* de las muestras que servirán para su discriminación y clasificación.

Tal información supone una matriz de datos enormemente compleja, por lo que la identificación de un patrón medido debe realizarse utilizando un software o algoritmo de reconocimiento que compare dicho patrón con aquellos almacenados en la memoria durante una etapa de aprendizaje, como analogía al sentido fisiológico del gusto de los mamíferos. Entre los métodos de reconocimiento estadísticos usualmente empleados, destacaremos el análisis de componentes principales (PCA), la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) y las redes neuronales (NN).^[4] Estos tratamientos de las señales colectadas por los sensores permiten realizar, de una manera rápida y objetiva, discriminaciones y clasificaciones entre muestras, e incluso estimaciones o predicciones de parámetros individuales característicos (p. e. análisis químico multi-componente, predicción de los atributos organolépticos establecidos por un panel de cata de vino experimentado, etc.).

Estos prototipos de lengua electrónica basados en MMs han permitido elucidar problemas de enorme interés enológico tales como, entre otros, la discriminación de vinos según su origen geográfico,^[61] variedad de uva^[62] la influencia de diferentes robles y su tostado en su envejecimiento en barrica,^[63] así como la detección de adulteraciones,^[64] fraudes,^[65] etc., además de otros asociados a las características organolépticas de otro producto de interés nacional como el aceite de oliva virgen.^[66]

Conclusiones

¿Por qué es importante desarrollar nuevos sensores? La monitorización en tiempo real de una especie química o conjunto de moléculas en un medio líquido o gaseoso es imprescindible en aplicaciones medioambientales, biomédicas e industriales.

En cuanto al rol de los materiales moleculares, la gran mayoría de compuestos orgánicos electroactivos son potenciales candidatos a la formación de sensores químicos, ya que sus propiedades pueden variar notablemente como respuesta a los cambios que ocurren en su entorno químico. Ello ocurre tanto en el caso de *moléculas* individuales (en función de su estructura electrónica) como formando un *material* molecular (en función de la nano-estructura del sólido). En sensores de gases, las respuestas dependen de múltiples parámetros, a saber: la afinidad electrónica del gas bajo análisis (donador o aceptor), el material molecular seleccionado, la estructura cristalina o amorfa de las películas que forman el receptor del

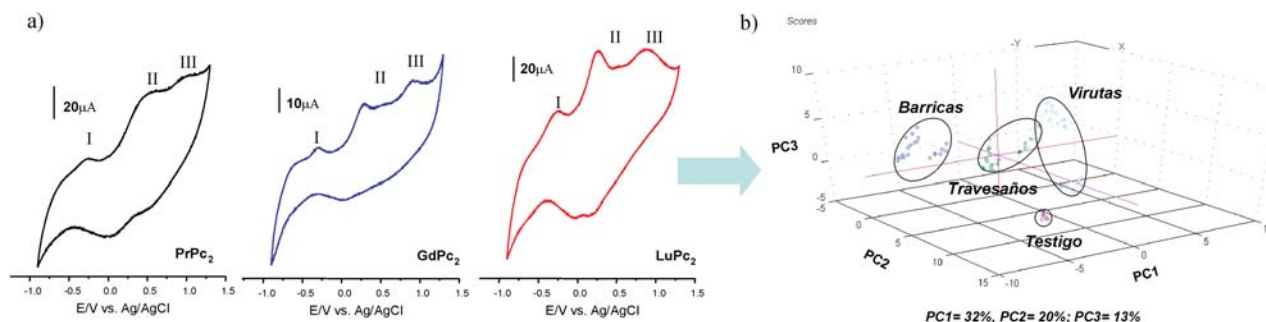


Figura 8. a) Voltamperogramas cíclicos de un vino tinto registrados por tres CPEE a base de *bis*falocianinas de lantánidos; b) PCA resultante del análisis de una serie de vinos únicamente diferenciados por el método de envejecimiento empleado, mostrando un elevado grado de discriminación. PC1-PC3 son variables independientes que contienen la mayor cantidad de información de la tabla multivariante de datos generada por las señales de los sensores, la cual debe ser exhaustivamente reducida y tratada para extraer la información relevante allí contenida.

sensor, sin olvidar las interferencias provocadas por otras especies presentes en la atmósfera. Para optimizar la eficiencia del material como elemento sensible, se pueden diseñar diferentes dispositivos transductores (eléctricos, ópticos, etc.), gracias a la elevada capacidad de procesamiento y a la amplia batería de propiedades físicas y químicas exhibidas por los materiales moleculares.

Finalmente, los materiales moleculares tienen mucho que aportar en el ámbito de sensores de líquidos, ya sea selectivos o formando parte de redes de sensores inespecíficos, en las denominadas narices y lenguas electrónicas.

Agradecimientos


Quiero expresar mi más sincera gratitud a M^a Ángeles Herranz por la invitación a escribir este artículo. Los profesores María Luz Rodríguez Méndez y José Antonio de Saja, de la Universidad de Valladolid, y los doctores Marcel Bouvet y Manuel Rei Vilar, de las Universidades Pierre et Marie Curie (Paris 6) y Paris Diderot (Paris 7), respectivamente, serán eternamente agradecidos por su tutoría, saber hacer y ante todo amistad. Gracias igualmente al apoyo económico ofrecido por los organismos MCyT (España), *Ville de Paris y Agence Nationale de la Recherche*, A. N. R., (Francia) y la UE.

Bibliografía

- [1] a) M. Bouvet, A. Pauly, *Molecular Material-based Gas Sensors*, en *The Encyclopedia of Sensors*, **2006**, 6, 227–270. Eds. C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko. Ed. Am. Sci. Publ. California. USA; b) M. L. Rodríguez-Méndez, *Sensing Properties of Phthalocyanines*, en *The Encyclopedia of Sensors*, **2006**, 9, 111–134. Ed. Am. Sci. Publ. California. USA.
- [2] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Boston, **1989**.
- [3] <http://www.cordis.lu>
- [4] P. C. Jurs, G. A. Bakken, H. E. McClelland, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2649–2678.
- [5] J. Simon, P. Bassoul, *Design of Molecular Materials*, Wiley, **2000**.
- [6] Y. Gorbunova, M. L. Rodríguez-Méndez, L. Tomilova, J. A. de Saja, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1443–1447.
- [7] S. M. Critchley, M. R. Willis, M. J. Cook, J. McMurdo, Y. Maruyama, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 157–159.
- [8] M. Wang, Y. L. Yang, K. Deng, C. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *439*, 76–80.
- [9] W. J. Doherty, R. Friedlein, W. R. Salaneck, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 2724–2729.
- [10] T. R. E. Simpson, D. A. Russel, I. Chambrier, M. J. Cook, A. B. Horn, S. C. Thorpe, *Sens. Actuators B: Chem* **1995**, *29*, 353–357.
- [11] Z. Sun, H. Tachikawa, *Anal. Chem.* **1992**, *62*, 1112–1117.
- [12] V. Parra, M. Rei Vilar, N. Battaglini, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, S. Boufi, M. L. Rodríguez-Méndez, E. Fonavs, I. Muzikante, M. Bouvet, *Langmuir* **2007**, *23*, 3712–3722.
- [13] A. W. Snow and W. R. Barger, en *Phthalocyanines. Properties and Applications* (C. C. Leznoff and A. B. P. Lever Eds.), **1989**, *1*, 341. VCH, New York.
- [14] Informe del 14 de septiembre de 1967 del Consejo Europeo.
- [15] M. De Bortoli, S. Kephelopoulou, S. Kirchner, H. Schauenburg, H. Vissers, *Indoor Air* **1999**, *9*, 103–116.
- [16] G. Guillaud, J. Simon, J. P. Germain, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 1433–1484.
- [17] M. Bouvet, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 366–373.
- [18] J. A. de Saja, M. L. Rodríguez-Méndez, *Adv. Coll. Interface Sci.* **2005**, *116*, 1–11.
- [19] G. Brina, G. E. Collins, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2357–2365.
- [20] M. C. Petty, *Biosens. Bioelectr.* **1995**, *10*, 129–134.
- [21] a) N. B. Mckeown, *Phthalocyanine Materials-Synthesis, Structure and Functions*, Cambridge Univ. Press: Cambridge **1998**. b) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Comm.* **2007**, *20*, 2000–2015.
- [22] D. Dini, M. Hanack, en *The Porphyrin Handbook*, **2003**, *107(17)*, 1–31. Eds. K. M. Kadish, R. Guilard, K. Smith, Academic Press, NY.
- [23] R. D. Gould, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 237–274.
- [24] K. A. Miller, R. D. Yang, M. J. Hale, J. Park, B. Fruhberger, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, A. C. Kummel, W. C. Trogler, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 361–366.
- [25] M. Bouvet, J. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 299–302.
- [26] a) L. E. Lyons, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1717. b) M. L'Her, A. Pondaven, en *The Porphyrin Handbook*, **2003**, *104(16)*, 117–163. Eds. K. M. Kadish, R. Guilard, K. Smith, Academic Press, NY.
- [27] M. Bouvet, en *The Porphyrin Handbook*, **2003**, *119(19)*, 37–103. Eds. K. M. Kadish, R. Guilard, K. Smith, Academic Press, NY.
- [28] R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, C. Clarisse, M. Le Contellec, J.-J. André, J. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 103–105.
- [29] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210–1212.
- [30] M. Passard, A. Pauly, J. P. Blanc, S. Dogo, J. P. Germain, C. Maleysson, *Thin Solid Films* **1994**, *237*, 272–276.
- [31] G. Tollin, D. R. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1013–1019.
- [32] J. D. Wright, *Prog. Surf. Sci.* **1989**, *31*, 1–60.
- [33] Inevitablemente, en el estado inicial de todo sensor de gases, una buena parte de su superficie está ya ocupada por moléculas presentes en su atmósfera.
- [34] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J. P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 28–35.
- [35] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Thin Solid Films*, pendiente de publicación. **2008**.
- [36] a) N. Gutiérrez, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem* **2001**, *77*, 437–442; b) M. L. Rodríguez-Méndez, Y. Gorbunova, J. A. de Saja, *Langmuir* **2002**, *18*, 9560–9565.
- [37] I. I. Lundström, A. Spetz, F. Winqvist, U. Ackelid, H. Sundgren, *Sens. Actuators B: Chem.* **1990**, *1*, 15–20.
- [38] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. Wiley, NY **1969**.
- [39] G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 503–506.
- [40] a) E. Traversa, A. Bearzotti, M. Miyayama, H. Yanagida, *Sens. Actuators B: Chem.* **1995**, *24–25*, 714–718; b) H. L. Tuller, M. Mlcak, U.S. Pat. Appl. Publ., US 2003193073, **2003**.

- [41] a) L. Talazac, F. Barbarin, C. Varenne, Y. Cuminal, *Sens. Actuators B: Chem.* **2001**, *77*, 447–454, L. Talazac, F. Barbarin, C. Varenne, L. Mazet, S. Pellier, S. Soulier, *Sens. Actuators B: Chem* **2002**, *83*, 149–159.
- [42] J. Janata, M. Josowicz, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 19–24.
- [43] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Nogues, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242–245.
- [44] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953–1010.
- [45] H. Wang, J. Wang, H. Huang, X. Yan, D. Yan, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 369–374
- [46] D. Cahen, R. Naaman, Z. Vager, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1571–1578.
- [47] M. Rei Vilar, J. El-Beghdadi, F. Debontridder, R. Naaman, A. Arbel, A. M. Ferraria, A. M. Botelho Do Rego, *Mat. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 253–259.
- [48] K. Yamasaki, O. Okada, K. Inami, K. Oka, M. Kotani, H. J. Yamada, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 13–19.
- [49] K. Persaud, G. H. Dodd, *Nature* **1982**, *299*, 352–355.
- [50] K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko, K. Yamafuji, *Sens. Actuators B: Chem* **1990**, *2*, 205–213.
- [51] Y. G. Vlasov, A. V. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale, A. D'Amico, *Russ. J. Appl. Chem.* **1996**, *69*, 848–853.
- [52] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale, A. D'Amico, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1965–1983.
- [53] a) K. Toko, *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13*, 701–709; b) Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 136–146.
- [54] F. Winqvist, C. Krantz-Rülcker, I. Lundström, *MRS Bull.* **2004**, *29*, 726–731.
- [55] a) V. Parra, T. del Caño, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, R. F. Aroca, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 358–364; b) V. Parra, T. del Caño, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, M. Bouvet, Y. Shirota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2266–2273.
- [56] A. B. P. Lever, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 488–499.
- [57] W. Kutner, J. Wang, M. L'Her, R. P. Buck, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1301–1318.
- [58] A. Arrieta, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem.* **2003**, *95*, 357–365.
- [59] M. L. Rodríguez-Méndez, A. A. Arrieta, V. Parra, A. Bernal, A. Vegas, S. Villanueva, R. Gutiérrez-Osuna, J. A. de Saja, *IEEE Sensors J.* **2004**, *4*, 348–354.
- [60] A. A. Arrieta, C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4543–4551.
- [61] V. Parra, T. Hernando, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5177–5185.
- [62] V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, H. García, C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem* **2006**, *115*, 54–61.
- [63] V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, M. Iñiguez, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. De Saja, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *563*, 229–237.
- [64] V. Parra, A. A. Arrieta, J. A. Fernández-Escudero, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem.* **2006**, *118*, 448–453.
- [65] C. Apetrei, I. M. Apetrei, I. Nevares, M. del Álamo, V. Parra, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2588–2594.
- [66] C. Apetrei, M. L. Rodríguez-Méndez, V. Parra, F. Gutiérrez, J. A. de Saja, *Sens. Actuators B: Chem* **2004**, *103*, 145–152.

~ WANTED ~
FOAM DEWARS



DEVELOPED AT THE ADVANCE LIGHT SOURCE SYNCHROTRON.
CALIFORNIA.
TRANSFER AND PROCESSING CRYOGENIC SAMPLES. EASIER TO
HANDLE AND SAFER THAN TRADITIONAL DEWARS.

- ◊ LOW THERMAL MASS.
- ◊ LESS LIQUID NITROGEN BOILOFF.
- ◊ LOW MOISTURE ABSORPTION COEFFICIENT.

500ml (65€*), 800ml (85€*) and 1800ml (125€*)
*IVA 16% not included

FIND THEM AT
WWW.DIFFRACTIA.COM OR FAX TO
+34.91.14.13.244 WITH REFERENCE FOAM DEWARS,
VOLUME AND QUANTITY.

REWARD 10% OFF¹

¹Valid till June'08

La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos

Cristina Nevado Blázquez

Resumen: El éxito en el desarrollo de nuevos catalizadores más activos, robustos y compatibles con un amplio espectro de grupos funcionales ha convertido las reacciones de metátesis en uno de los métodos más poderosos de formación y ruptura de enlaces carbono-carbono. En la última década hemos asistido a la incorporación de las reacciones de metátesis como herramientas fundamentales en la síntesis total de productos naturales complejos. Algunas de las aplicaciones más notables en este campo serán objeto de revisión en este artículo.

Palabras clave: Reacción de metátesis, metátesis de olefinas, metátesis de eninos, metátesis de alquinos, síntesis total.

Abstract: The successful development of new catalysts combining higher catalytic activities, durability and functional group tolerance has contributed to place the metathesis reactions at the top of the methods for C-C bond forming reactions. In the last decade we have witnessed the key role of metathesis reactions in the field of total synthesis of complex natural products. Some of the most recent and noticeable applications in this area have been reviewed in this article.

Keywords: Metathesis reaction, olefin metathesis, enyne metathesis, alkyne metathesis, total synthesis.

Introducción

El arte de la síntesis orgánica ha acompañado al ser humano desde sus orígenes. Su reconocimiento como ciencia es, sin embargo, mucho más reciente y coincide con la primera síntesis racional de la urea llevada a cabo por Wöhler y sus colaboradores en 1828, siguiendo con la síntesis del ácido acético (Kolbe, 1845) o de la glucosa (Fischer, 1890). Desde entonces, los enormes progresos que han tenido lugar en este campo se han basado en la capacidad de los químicos orgánicos para desarrollar nuevos métodos de construcción de enlaces carbono-carbono. Descubrimientos como los reactivos de Grignard en 1900,^[1] la cicloadición de Diels-Alder en 1928,^[2] o la reacción de Wittig en los años 50,^[3] han contribuido a definir la síntesis orgánica tal y como la conocemos hoy. Sólo dos procesos de formación de enlaces carbono-carbono han rivalizado en importancia en el último cuarto de siglo con los tres anteriormente mencionados: las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio,^[4] y la reacción de metátesis en todas sus variantes.^[5] Prueba de la relevancia de esta última ha sido la concesión *ex-aequo* del premio Nobel de química en 2005 a tres de sus más devotos investigadores: Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock.^[6] En este artículo se discutirá, a través de ejemplos seleccionados, el papel fundamental de las reacciones de metátesis en la síntesis total de productos naturales complejos.^[7]

Orígenes de la reacción de metátesis

La fascinante historia de la reacción de metátesis comenzó hace ahora más de cincuenta años. En 1957, Dupont patentaba la formación de nuevos polímeros insaturados a partir de

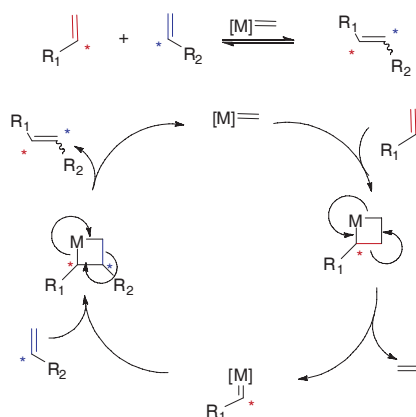


C. N. Blázquez

Organic Chemistry Institute, University of Zürich,
Winterthurerstrasse 190, CH-8057, Zürich, Switzerland
C-e: nevado@oci.uzh.ch

Recibido: 27/06/2007. Aceptado: 30/08/2007.

norborneno empleando óxido de molibdeno soportado en alumina ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) combinado con hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4).^[8] Simultáneamente, otra patente en el marco de la industria del caucho, demostraba la formación de buteno y eteno a partir de propeno mediada por un cóctel de metales análogo, en lo que se denominó "reacción de desproporción de olefinas".^[9] Diez años más tarde, químicos de la compañía *Goodyear Tire and Rubber* supieron descubrir la conexión mecanística entre ambas transformaciones proponiendo por primera vez el uso de la palabra metátesis, del griego *μετα* (*meta*: cambio) y *τησις* (*thesis*: posición) para describir ambos procesos.^[10] Fueron necesarios veinte años de profundo estudio por parte de algunos de los grupos más destacados de la época para alumbrar las primeras hipótesis mecanísticas. Así, en 1971, Hérison y Chauvin propusieron por primera vez la formación de intermedios de tipo carbénico como especies propagadoras del ciclo catalítico (Esquema 1).^[11] Distintos grupos como los de Casey,^[12] Katz^[13] y Grubbs^[14] contribuyeron casi simultáneamente a apoyar dicho mecanismo basándose en evidencias experimentales.



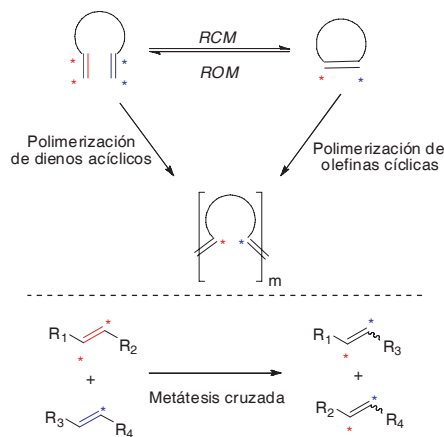
Esquema 1. Mecanismo propuesto para la metátesis de olefinas.

Tipos de reacciones de metátesis

Bajo el epígrafe "metátesis" se engloba una gran variedad de transformaciones:^[15]

1. Metátesis de olefinas (Esquema 2), entre las que a su vez podemos encontrar:

- 1.1 la formación de olefinas cíclicas (ring closing metathesis: RCM)
- 1.2 la formación de dienos a partir de olefinas cíclicas (ring opening metathesis: ROM)
- 1.3 la polimerización de olefinas cíclicas y acíclicas (ring-opening metathesis polymerization: ROMP y acyclic diene metathesis polymerization: ADMET)
- 1.4 y por último el intercambio de grupos entre dos olefinas (cross-metathesis).



Esquema 2. Tipos de metátesis de olefinas.

Desde un punto de vista práctico, uno de los momentos determinantes en la historia de la reacción de metátesis de olefinas tuvo lugar en 1976, cuando por primera vez Katz y sus colaboradores fueron capaces de sintetizar un carbeno de wolframio perfectamente definido, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$, como único promotor de la reacción en ausencia de otros co-activantes.^[16,17] Otro singular avance se produjo en la década de los noventa con la síntesis de los primeros catalizadores sintéticamente útiles, basados en complejos de molibdeno por parte del grupo de Schrock (Figura 1).^[18] Sin embargo, los complejos de tipo **1** se caracterizan por su gran sensibilidad hacia el oxígeno, la humedad, e incluso ciertos grupos funcionales debido al elevado carácter electrófilo del centro metálico, al encontrarse éste en un alto estado de oxidación. Uno de los grandes méritos del grupo de Grubbs ha sido la introducción de carbenos de rutenio mucho más estables y por tanto prácticos desde un punto de vista sintético, si bien menos activos (**2**).^[19] El diseño de nuevos catalizadores con una mayor eficacia en el ciclo catalítico ha constituido una de las mayores áreas de desarrollo en los últimos diez años. Dichos esfuerzos en el diseño de nuevos ligandos han convergido en la sustitución del ligando fosfina por un carbeno *N*-heterocíclico menos donador.^[20] Así, los llamados catalizadores de Grubbs de segunda generación (**3**) han permitido obtener niveles de actividad parecidos a los carbenos de

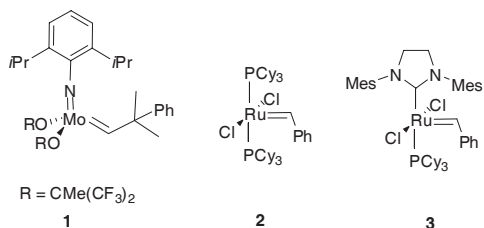
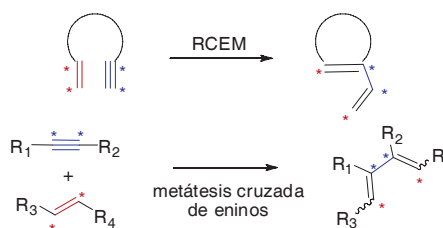


Figura 1. Iniciadores más comunes de la reacción de metátesis.

Schrock (**1**) incorporando una amplia tolerancia de grupos funcionales, lo que ha contribuido a potenciar su utilidad sintética.^[21]

2. Metátesis de eninos^[22]

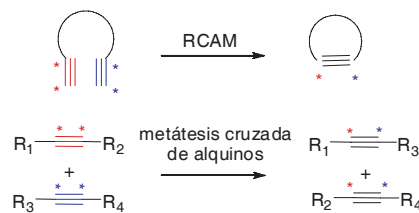
La metátesis de eninos, que implica la reacción de un alqueno con un alquino para dar un 1,3-dieno, fue descubierta por Katz en 1985 empleando carbenos tipo Fischer de Wolframio.^[23] A diferencia de la metátesis de olefinas, la reacción está gobernada por factores entálpicos ya que durante el proceso no se libera ningún subproducto olefinico, convirtiéndose así en una transformación átomo-económica (Esquema 3).



Esquema 3. Tipos de metátesis de eninos.

3. Metátesis de alquinos

Por último, la metátesis de alquinos ha venido a complementar los dos tipos de metátesis anteriormente descritos.^[24] Mecanísticamente se puede considerar un análogo perfecto de la reacción de metátesis de olefinas, donde se produce un intercambio de fragmentos alquilidino entre dos triples enlaces (Esquema 4). Sin embargo, sólo recientemente la metátesis de alquinos se ha convertido también en una herramienta básica en la construcción de moléculas complejas a partir del desarrollo de nuevos catalizadores con una mayor actividad y compatibilidad con distintos grupos funcionales.^[25]



Esquema 4. Tipos de metátesis de alquinos.

El interés adicional de la metátesis de alquinos estriba en la posibilidad de obtener selectivamente alquenos *Z* ó *E* a partir del triple enlace generado, siendo la estereoselectividad un problema aún por resolver en la metátesis de olefinas.^[26]

Metátesis de olefinas en síntesis total

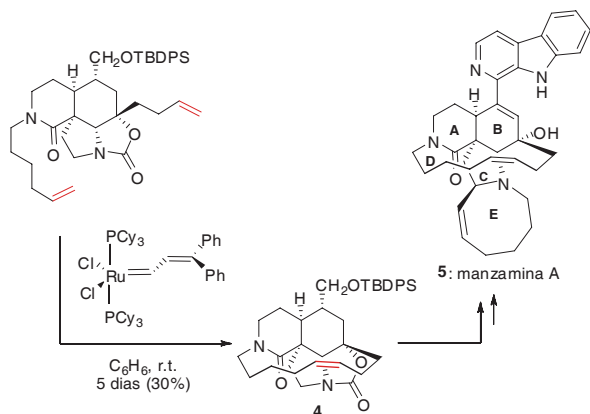
Macroclaciones

Las estructuras macrocíclicas se encuentran presentes en un gran número de productos naturales que han suscitado el interés de la industria farmacéutica por su actividad biológica. Entre los métodos clásicos para la formación de estos anillos de más de 10 miembros, caben destacar las reacciones de

macrolactonización en sus distintas variantes,^[27] las reacciones de macrolactamización y macroaldolización, y más recientemente los acoplamientos Csp²-Csp² catalizados por paladio.^[4]

La reacción de formación de olefinas cíclicas (RCM) ha venido a ampliar el espectro de métodos al alcance de la comunidad sintética para la formación de ciclos de 5 miembros en adelante. En particular, una de las aplicaciones más relevantes es la formación de macrociclos en el transcurso de las más diversas campañas sintéticas.

Uno de los ejemplos pioneros en este tipo de transformación se encuentra en la primera síntesis de los anillos ABCD de la manzamina A (**5**).^[28] Con un complejo de rutenio generado a partir de RuCl₂(PPh₃)₃ y 3,3-difenilciclopropeno se consigue formar el anillo de trece miembros (**4**) con el doble enlace de configuración *Z*. Aunque las condiciones de reacción no fueron optimizadas, este ejemplo destaca por ser una de las primeras aplicaciones de la metátesis de olefinas en la construcción de macrociclos complejos. (Esquema 5).

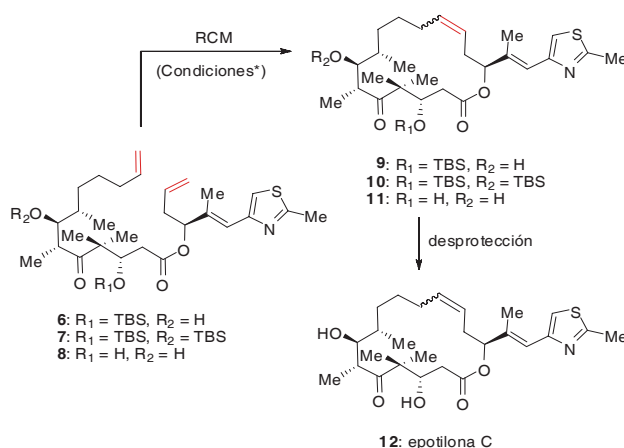


Esquema 5. Síntesis de los anillos ABCD de la manzamina A (**5**) vía RCM.

Como se ha observado en otros muchos casos, la presencia de grupos funcionales coordinantes (ésteres, amidas, cetonas, éteres) en el dieno de partida resulta crucial para la formación de un carbeno estabilizado con la adecuada disposición de los grupos reactivos (que facilita la ciclación sobre potenciales procesos competitivos como oligomerizaciones, etc...).^[29]

La síntesis de la epotilona C (**12**) emprendida simultáneamente por los grupos de Nicolau,^[30] Danishefsky,^[31] y Schnizer^[32] es uno de los ejemplos más ilustrativos del potencial y también de las limitaciones de esta metodología en la síntesis de macrociclos de tamaño medio (Esquema 6). El grupo de Nicolau, fue el primero en conseguir transformar el precursor **6** en el correspondiente anillo de 16 miembros (**9**) empleando **2** como catalizador. El compuesto **9** se obtuvo como una mezcla 1:1.2 de isómeros *E*:*Z* con un rendimiento global del 85%.

Resulta sorprendente observar como mínimas modificaciones en la estructura del precursor acíclico afectan al resultado de esta notable transformación. Así, el grupo de Danishefsky comprobó cómo la estereoselectividad de la macrociclación para obtener **10** a partir de **7** puede ser revertida desde *Z* selectiva (3:5) hasta moderadamente *E* selectiva (2:1) simplemente desprotegiendo los grupos OH antes de la ciclación (**8** para dar **11**), empleando el complejo de molibdeno **1** como catalizador. El grupo de Schnizer también se cen-



* Condiciones

Nicolau 6 a 9	Danishefsky 7 a 10	Danishefsky 8 a 11	Schnizer 7 a 10
2 (10 mol%) CH ₂ Cl ₂ , 25°C (85%, <i>E</i> / <i>Z</i> 1:1.2)	1 (50 mol%) C ₆ H ₆ , 55°C (86%, <i>E</i> / <i>Z</i> 3:5)	1 (50 mol%) C ₆ H ₆ , 55°C (65%, <i>E</i> / <i>Z</i> 2:1)	2 (6 mol%) CH ₂ Cl ₂ , 25°C (94%, <i>E</i> / <i>Z</i> 3:5)

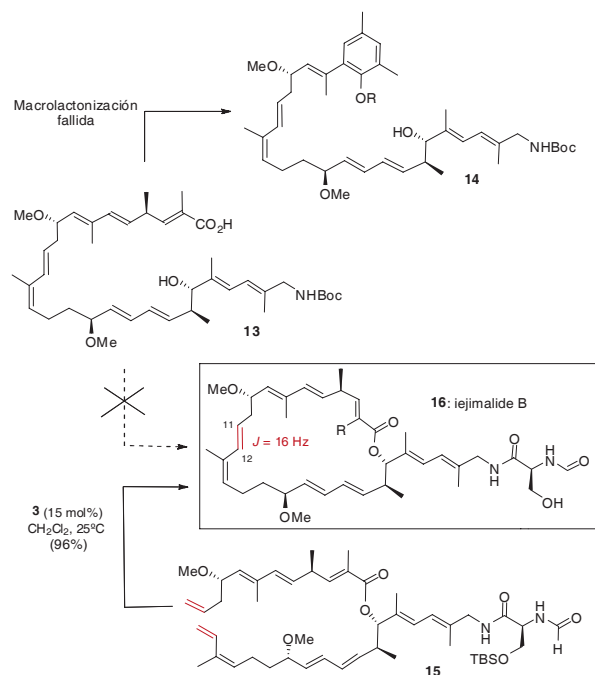
Esquema 6. Comparativa de la síntesis de la epotilona C (**12**) vía RCM por distintos grupos.

tró en la transformación de **7** en **10** obteniendo selectivamente el alqueno *Z* con independencia del disolvente y temperatura empleados con **2** como catalizador. Varias lecciones importantes pueden ser extraídas de estas tres estrategias sintéticas. Aunque la experiencia dicta que la macrociclación vía RCM provee predominantemente el doble enlace de configuración *E*, no siempre podemos predecir o incluso conseguir la deseada estereoquímica en los productos obtenidos modificando las condiciones de reacción. Esta incertidumbre en el control estereoquímico de la reacción representa, aún hoy, uno de los pocos "talones de Aquiles" de la reacción de formación de olefinas cíclicas.

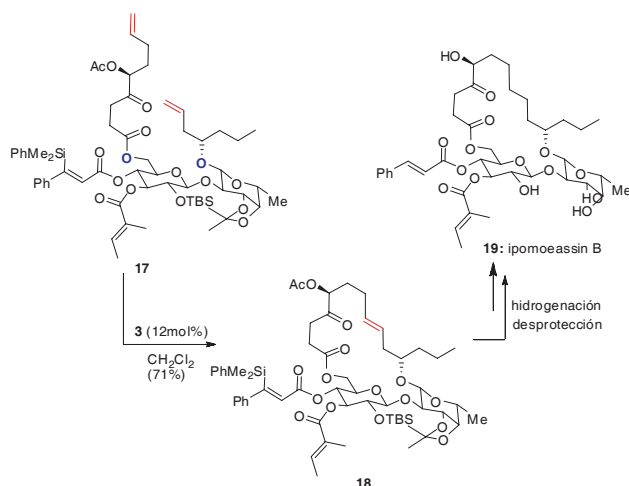
Sin embargo, resulta gratificante comprobar cómo esta metodología puede implementar los más exigentes requerimientos: en cuanto a selectividad en la activación de las olefinas que van a reaccionar en el sustrato acíclico, así como en la estereoquímica del doble enlace obtenido una vez completada la macrociclación.

Un ejemplo significativo ha sido la síntesis del iejimalide B (**16**), agente anti-cancerígeno preparado por primera vez en el grupo de Fürstner en 2006 (Esquema 7).^[33]

Una primera aproximación abordó la formación del anillo de 24 miembros vía macrolactonización clásica del precursor **13** siguiendo la metodología descrita por Yamaguchi.^[34] Sin embargo, tras incontables esfuerzos, el seco-ácido demostró ser extremadamente sensible a cualquier tipo de condiciones de reacción necesarias para la formación de la lactona, obteniéndose únicamente el derivado aromático **14** en bajos rendimientos. Ante este resultado, un nuevo diseño retrosintético resultaba imprescindible para abordar con garantías la consecución del producto final. Así, no exentos de temor ante la proliferación de dobles enlaces que decoraban el producto natural, se decidió completar la síntesis del anillo de 24 miembros vía RCM entre los carbonos C11 y C12 de la molécula. El catalizador de Grubbs de segunda generación empleado (**3**), debería activar dos de entre diez dobles enlaces presentes en **15**. Contra todo pronóstico, la transformación del precursor acíclico (**15**) en el macrociclo **16** tuvo lugar de ma-



Esquema 7. Fracaso de la macrolactonización de Yamaguchi en la síntesis del iejimalide B (16) y consecución del macrociclo vía RCM.



Esquema 8. RCM e hidrogenación en la síntesis de la ipomoeassin B (19).

nera cuantitativa obteniéndose única y exclusivamente el isómero *E*, en uno de los ejemplos más notables del potencial de la reacción de metátesis de olefinas en síntesis total descrito hasta la fecha.

En aquellos casos en que la estereoquímica del doble enlace obtenido en el producto final es irrelevante (por ejemplo, cuando éste se hidrogena para dar el correspondiente producto saturado), la ciclación por metátesis de olefinas ofrece tal vez el acceso más práctico y directo para la formación de sistemas macrocíclicos superando con mucho los métodos tradicionales anteriormente mencionados.

Un ejemplo ilustrativo es la reciente síntesis total, también en el grupo de Fürstner, de la ipomoeassin B (19), una molécula con potente actividad citotóxica que ha despertado un gran interés como agente terapéutico contra el cáncer de ovario (Esquema 8).^[35] Tras la compleja preparación del fragmento glicosídico 17 poseedor de las dos olefinas terminales

por reacción selectiva de los correspondientes grupos OH primario y secundario, la macrociclación vía RCM tuvo lugar en presencia del complejo 3 en diclorometano a reflujo con un 71% de rendimiento. La hidrogenación de la mezcla de olefinas *Z/E* obtenida seguida de la desprotección de los restantes grupos acetilos y sililos presentes en la molécula, condujeron a la primera síntesis total de este prometedor agente anticancerígeno.

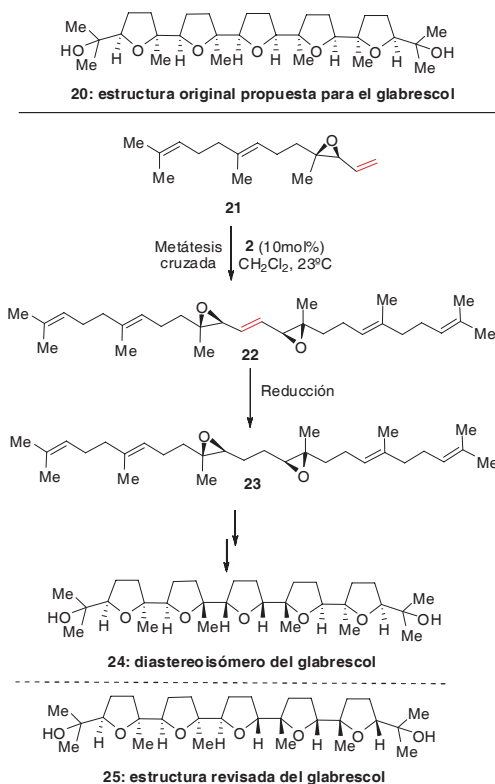
Metátesis cruzada

La reacción de metátesis cruzada de olefinas ha adquirido una mayor relevancia en el ámbito de la síntesis total^[36] a partir del diseño de nuevos catalizadores y el desarrollo de nuevos modelos de predicción empíricos que permiten anticipar el resultado de dichas transformaciones.^[37] A pesar de las correspondientes reacciones laterales de las que puede venir acompañada (dimerización y productos de RCM fundamentalmente), esta metodología presenta un gran potencial como alternativa a los métodos clásicos de formación de dobles enlaces C=C. Frente a los acoplamientos de Stille o Suzuki, que requieren la funcionalización de los correspondientes productos de partida (vinilstannanos o vinilboranos), la metátesis cruzada ofrece una alternativa práctica y funcional al emplear olefinas simples mucho más fáciles de obtener que los anteriores alqueniil derivados. Un valor añadido de esta transformación es la alta tolerancia a distintos grupos funcionales que no siempre presentan otras alternativas clásicas, como por ejemplo las olefinaciones tipo Wittig o Horner-Wadsworth-Emmons.

Reacciones de dimerización de alquenos

Uno de los primeros ejemplos que ilustra el potencial de las reacciones de metátesis cruzada en la síntesis de productos con estructura dimérica pertenece al grupo de Corey, que se enfrentaba a un doble problema en la síntesis del glabrescol (25) (Esquema 9).^[38] Tras haber completado con éxito la síntesis de la estructura originalmente propuesta para la molécula (20) basándose en una estrategia biomimética de ciclación de un precursor poli-epoxídico para formar los 5 anillos de tetrahidrofurano selectivamente, los datos espectroscópicos no coincidían con los del producto natural. De los posibles diastereoisómeros que se revelaban entonces como candidatos a ser el compuesto natural, el grupo de Corey preparó, siguiendo la misma estrategia de policiclación, el compuesto 24. La síntesis de 24, se basa en el bis-epóxido 21, obtenido por metátesis cruzada del compuesto 21 en diclorometano a temperatura ambiente empleando el catalizador de Grubbs 2. Cabe destacar en este caso la activación selectiva de las olefinas monosustituidas presentes en 21, siendo los dobles enlaces trisustituidos meros espectadores en la reacción de metátesis. Aunque irrelevante para el resto de la secuencia sintética, se obtuvo únicamente el doble enlace de configuración *E*.

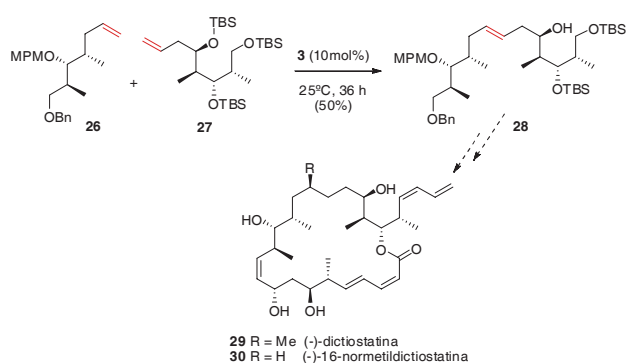
A pesar de esta extraordinaria aplicación de la metátesis cruzada, fueron necesarios aún sucesivos esfuerzos hasta revelar la estructura del glabrescol como el diastereoisómero de estructura 25.



Esquema 9. Dimerización de olefinas para la síntesis de un isómero del glabrescol (24).

Reacciones de metátesis cruzada no diméricas

Un ejemplo muy reciente en el que la metátesis cruzada se ha empleado en un contexto alejado de la dimerización anteriormente descrita, ha sido la síntesis del fragmento C11-C23 de la (-)-16-normetildictiostatina (30).^[39] Se trata de un análogo de la dictiostatina (29) que presenta un nivel de actividad similar contra líneas celulares de cáncer de ovario tipo 1A9 y similares (Esquema 10). El segmento norte de la molécula (28) se preparó por metátesis cruzada entre los fragmentos 26 y 27 empleando 3 como catalizador, seguido de la reducción del doble enlace y la desprotección del grupo bencilo por tratamiento con Ni-Ra.



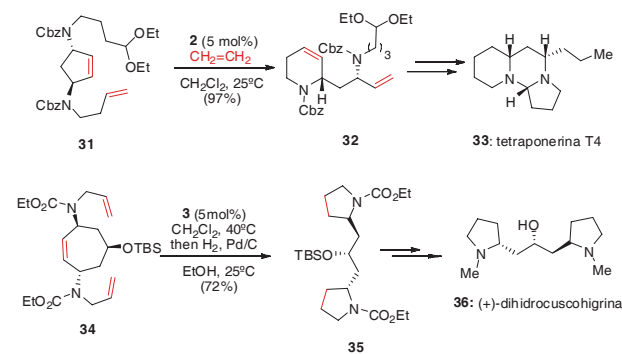
Esquema 10. Metátesis cruzada para la síntesis de un fragmento clave de la (-)-16-normetildictiostatina (30).

Metátesis en cascada

Una de las transformaciones que ilustran el potencial aún por explotar en la reacción de metátesis son los llamados "procesos en cascada", donde se combinan secuencialmente reac-

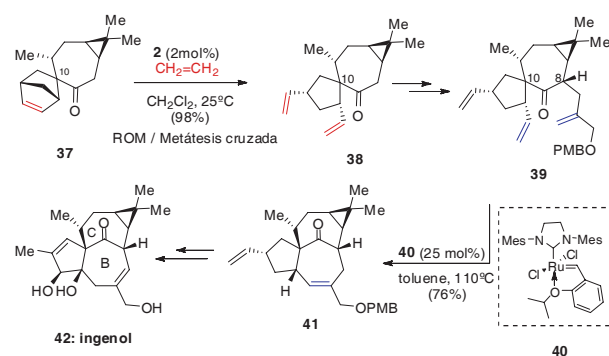
ciones de metátesis de apertura (ROM) y ciclación (RCM) también conocidos como "metátesis de reordenación de anillo" (*ring-rearrangement metathesis*).

Algunos de los ejemplos más destacados de este tipo de reactividad han sido desarrollados en el grupo de Blechert en la síntesis de los alcaloides tetraponerina T4 (33),^[40] y (+)-dihidroscuhigrina (36) a partir de los correspondientes precursores monocíclicos 31 y 34 respectivamente (Esquema 11).^[41]



Esquema 11. Síntesis de alcaloides desarrolladas en el grupo de Blechert vía metátesis en cascada.

Otra brillante aplicación de esta metodología se encuentra en la síntesis del ingenol (42) llevada a cabo por el grupo de Wood en 2004 (Esquema 12).^[42] Esta molécula representa aún hoy todo un reto para los químicos orgánicos, no tanto por su potencial actividad biológica como, por la complejidad estructural que entraña al tratarse de un tetraciclo altamente oxigenado, con los anillos B y C conectados de manera "trans". La síntesis comenzó con una secuencia de metátesis de apertura y reacción cruzada de olefinas sobre el sustrato 37 para dar 38. Tras establecer la estereoquímica relativa sobre el carbono C8, 39 reacciona de nuevo vía RCM para formar el anillo B dando lugar al intermedio 41. En este segundo caso el complejo 40, distinguible de los anteriores por encontrarse libre de ligando fosfina, resulta crucial para el éxito de la transformación mostrándose como una alternativa altamente válida a los catalizadores de Grubbs tipo 3, sobre todo en la formación de olefinas trisustituidas.

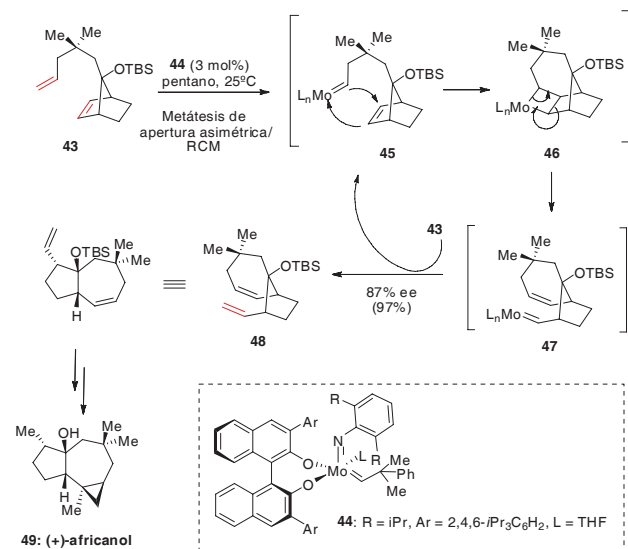


Esquema 12. Metátesis en cascada para la síntesis del ingenol (42)

Metátesis diastereo-/enantioselectiva

Un campo más de exploración en la metátesis de olefinas es la generación de centros estereogénicos: mediante ciclación diastereoselectiva de sustratos que ya contienen la información quiral, o bien la metátesis enantioselectiva en la que se emplea un sustrato aquiral en presencia de un catalizador quiral.

Pocos son aún los ejemplos de este segundo tipo de transformaciones,^[43] si bien al ser un área de intensa investigación en la actualidad es de prever que se produzcan grandes avances en los próximos años. Actualmente, se conocen ya catalizadores quirales de molibdeno desarrollados por los grupos de Schrock y Hoveyda,^[44] así como de rutenio diseñados en el grupo de Grubbs.^[45] Un ejemplo de la aplicación de los primeros en la reacciones de metátesis de olefinas enantioselectiva se debe a los ya mencionados grupos de Schrock y Hoveyda en la síntesis del (+)-africanol (**49**) (Esquema 13).^[46]



Esquema 13. Metátesis enantioselectiva en la síntesis del (+)-africanol (**49**).

El dieno **43** es sometido a una cascada de metátesis asimétrica de apertura-formación de olefinas cíclicas para dar el compuesto **48** cuantitativamente, empleando **44** como catalizador. Esta cascada permite la desimetrización enantioselectiva del compuesto "meso", siendo ésta la estrategia más empleada para este tipo de transformaciones asimétricas.

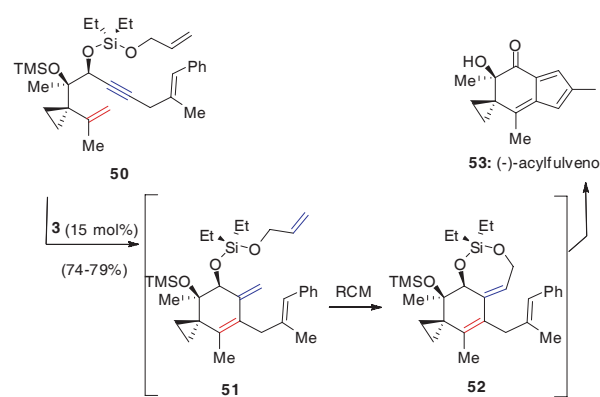
Metátesis de eninos en síntesis total

La reacción de metátesis de eninos, aunque descubierta por Katz y colaboradores en 1985, ha sido ampliamente desarrollada por el grupo de Mori empleando catalizadores de Rutenio desde mitad de la década de los noventa en la síntesis de anillos de 5, 6 ó 7 miembros.^[47]

Uno de los ejemplos más recientes del potencial de ésta y otras reacciones de metátesis se ve reflejado en la síntesis del (-)-acylfulveno (**53**) llevada a cabo en el grupo de Movassagi en 2006 (Esquema 14).^[48] El esqueleto de este sesquiterpeno se construye a través de una reacción en cascada sobre el sustrato **50** en el que tiene lugar una reacción de metátesis de eninos para dar **51** que reacciona *in situ* con la olefina monosustituida presente en la molécula vía RCM para dar el intermedio **52**. En una etapa más avanzada de la secuencia sintética, de nuevo la formación de olefinas cíclicas (RCM) juega un papel fundamental para la formación del anillo fusionado de cinco miembros presente en la molécula (**53**).

Metátesis de alquinos en síntesis total

Desde el descubrimiento de los primeros iniciadores de la metátesis de alquinos (**54**),^[49] el desarrollo de nuevos catalizadores (**55** y **56**) más estables y adecuados para su uso en



Esquema 14. Metátesis de eninos para la síntesis del (-)-acylfulveno (**53**).

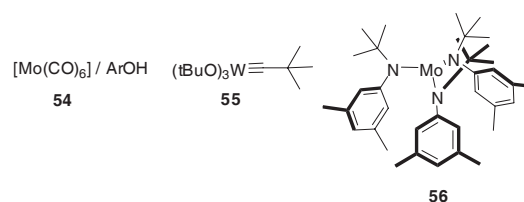


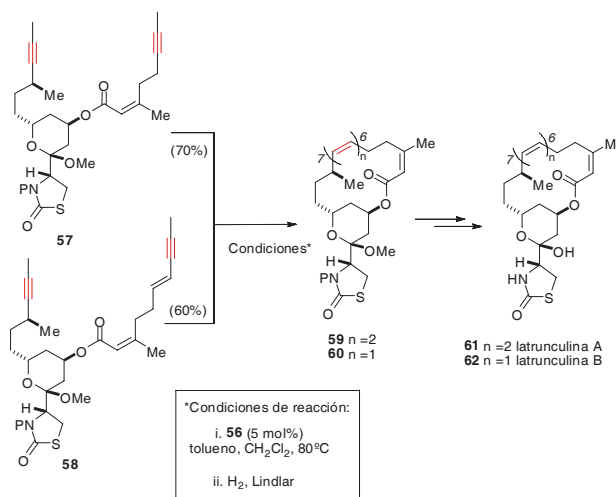
Figura 2. Catalizadores de la metátesis de alquinos.

presencia de una gran variedad de grupos funcionales ha sido fruto del esfuerzo de grupos como el de Bunz^[50] o Fürstner^[51] respectivamente (Figura 2).

Sin embargo, ha sido este último el que más se ha centrado en la aplicación de esta reacción en la síntesis de productos naturales complejos.

Aunque no exista de limitaciones, la metátesis de alquinos ofrece, como se mencionó anteriormente, una alternativa a la metátesis de olefinas puesto que permite obtener selectivamente alquenos *Z* ó *E* a partir del triple enlace obtenido en la reacción, en una sola etapa sintética adicional.

Así, el grupo de Fürstner ha aplicado esta transformación a dos productos de una misma familia: latrunculinas A (**61**) y B (**62**), que presentan importantes propiedades como interruptores de los procesos de poli-despolimerización de la actina, una de las proteínas directamente relacionada con los aspectos morfológicos y los eventos motrices en células eucariotas (Esquema 15).^[52]



Esquema 15. Síntesis de las latrunculinas A y B (**61** y **62**).

Conclusiones

Nada hacía presagiar, hace ahora más de cincuenta años, el tremendo impacto que las reacciones de metátesis de olefinas habrían de ejercer en la química orgánica, organometálica y de polímeros tal y como las concebimos hoy. El desarrollo de nuevas metodologías (metátesis de eninos, metátesis de alquinos, etc...) ha discurrido en paralelo al descubrimiento de nuevos y más sofisticados catalizadores, lo que ha contribuido a generalizar su aplicación en el campo de la síntesis total convirtiéndola en una herramienta habitual de los químicos orgánicos especializados en síntesis de productos naturales complejos. Existen aún hoy incógnitas y limitaciones por resolver como la falta de selectividad en la estereoquímica de los dobles enlaces generados vía metátesis de olefinas o la descomposición y pérdida de actividad del catalizador. Sin embargo, dado el enorme interés que despiertan este tipo de transformaciones, es de esperar que en los próximos años presenciemos espectaculares avances en este campo.

Bibliografía

- [1] *Grignard Reagents: New Developments* (Ed.: H. G. Richey), Wiley, Chichester, **2000**, p. 418.
- [2] (a) O. Diels, K. Alder, *Ann.* **1928**, *460*, 98–122; (b) O. Diels, K. Alder, *Ann.* **1929**, *470*, 62–103; (c) O. Diels, K. Alder, *Ber.* **1929**, *62*, 2081–2087 y 2087–2090.
- [3] (a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330. (b) G. Wittig, W. Haag, *Ber.* **1955**, *88*, 1654–1666.
- [4] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [5] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 3012–3043.
- [6] E. Carmona, J. de la Mata, T. R. Belderrain, *An. Quím.* **2005**, *104* (4), 70–77.
- [7] (a) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490–4527; (b) K. J. Ivin, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1998**, *133*, 1–16.
- [8] H. S. Eleuterio, *U.S. Patent* 3,074,918, **1963** (*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 84720).
- [9] E. F. Peters, B. L. Evering, *U.S. Patent* 2,963,447, **1960** (*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 29435).
- [10] (a) N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327–3329; (b) N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133–4140.
- [11] J. -L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161–176.
- [12] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808–7809.
- [13] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592–1594.
- [14] (a) R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265–3267; (b) R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3478–3483.
- [15] Para una mayor claridad en la exposición, en este artículo se utilizarán indistintamente los términos ingleses abreviados (RCM, ROM, etc...) o su correspondiente traducción al castellano para designar cada uno de los procesos de metátesis a los que se esté aludiendo en cada momento.
- [16] (a) J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605–606; (b) T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3010–3019.
- [17] Los complejos metálicos que intervienen en las reacciones de metátesis se suelen denominar catalizadores, si bien de manera más precisa, cabría definirlos como "iniciadores" ya que no suelen recuperarse intactos al término del ciclo catalítico. En este artículo, ambos términos se han utilizado indistintamente.
- [18] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Reagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [19] (a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975; (b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041; (c) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [20] T. Weskamp, W. C. Schattenman, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493.
- [21] (a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419; (b) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; (c) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678; (d) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790.
- [22] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317–1382.
- [23] T. J. Katz, T. M. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 737–738.
- [24] A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307–2320.
- [25] T. Lindel en *Organic Synthesis Highlights V* (Eds.: H.-G. Schmalz, T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 27.
- [26] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450.
- [27] Como artículo de revisión, ver: A. Parenty, X. Moreau, J. -M. Campagne, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 911–939.
- [28] B. C. Borer, S. Deerenberg, H. Bieräugel, U. K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3191–3194.
- [29] A. Fürstner, G. Seidel, N. Kindler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8215–8230.
- [30] (a) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166–168; (b) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, F. Roschangar, F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang, J. I. Trujillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7960–7973.
- [31] D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D.-S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10073–10092.
- [32] (a) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *109*, 523–524; (b) D. Schinzer, A. Bauer, O. M. Böhm, A. Limberg, M. Cordes, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2483–2491.
- [33] (a) A. Fürstner, C. Nevado, M. Tremblay, C. Chevrier, F. Teply, C. Aïssa, M. Waser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5837–5842; (b) A. Fürstner, C. Aïssa, C. Chevrier, F. Teply, C. Nevado, M. Tremblay, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5832–5837.
- [34] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989–1993.
- [35] A. Fürstner, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1906–1907.
- [36] Revisión: S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900–1923.
- [37] (a) A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360–11370; (b) H. E. Blackwell,

- D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58–71.
- [38] (a) Z. Xiong, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4831–4832; (b) Z. Xiong, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9328–9329.
- [39] V. S. Baba, P. Das, K. Mukkanti, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7927–7930.
- [40] R. Stragies, S. Blechert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9584–9591.
- [41] A. V. Statsuk, D. Liu, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9546–9547.
- [42] A. Nickel, T. Maruyama, H. Tang, P. D. Murphy, B. Greene, N. Yusuff, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16300–16301.
- [43] S. D. Burke, N. Müller, C. M. Beaudry, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1827–1829.
- [44] (a) A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, en *Organic Synthesis Highlights V* (Eds.: H.-G. Schmalz, T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp.210–229; (b) A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945–950; (c) A. H. Hoveyda, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 105–132.
- [45] (a) O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499–2500; (b) T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228.
- [46] G. S. Weatherhead, G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5805–5809.
- [47] A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020–1022.
- [48] M. Movassaghi, G. Püzzì, D. S. Siegel, G. Piersanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5859–5863.
- [49] A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 786–787.
- [50] (a) L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973–7974; (b) K. Grela, I. Ignatowska, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3747–3749.
- [51] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehman, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299–5317.
- [52] (a) A. Fürstner, D. De Souza, L. Parra-Rapado, J. T. Jensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5358–5360; (b) A. Fürstner, L. Turet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3462–3466; (c) A. Fürstner, D. Kirk, M. D. B. Fenster, C. Aissa, D. De Souza, C. Nevado, T. Tuttle, W. Thiel, O. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *13*, 135–149.

INDOQUIM



Lugar de Celebración:
Facultad de Filosofía y Letras
Universidad de Cádiz

III Reunión - INDOQUIM
23, 24 y 25 de JUNIO de 2008
<http://www.indoquim.org>



Organiza:
Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz

Nuevas aportaciones al estudio estructural de glicopéptidos

Alberto Avenzoa, Jesús Héctor Busto, Francisco Corzana,* y Jesús Manuel Peregrina

Resumen: En los últimos años las glicoproteínas han sido objeto de cuantiosos estudios de tipo estructural debido al importante papel que juegan estas moléculas en distintos procesos biológicos. Actualmente, se desconocen cuáles son los factores que permiten al carbohidrato modificar las preferencias conformacionales de la parte peptídica y viceversa, lo cual es esencial para llegar a un mayor entendimiento de los procesos biológicos en los que estas moléculas intervienen. En este sentido, nuestro grupo lleva varios años realizando la síntesis y el análisis conformacional de pequeños péptidos y glicopéptidos en disolución acuosa. Dicho análisis se realiza combinando experimentos de Resonancia Magnética Nuclear, con cálculos computacionales de Dinámica Molecular y DFT.

Palabras clave: Glicopéptidos, análisis conformacional, mucinas, RMN, dinámica molecular.

Abstract: Glycoproteins have attracted much attention in recent years because they are involved in fundamental biological processes. At the present moment, the mechanisms that allow the carbohydrate to modify the conformational equilibrium of the peptide backbone and viceversa remain to be elucidated, which is essential to discern how glycoproteins interact with their biological targets. On this basis, our group is working in the synthesis and the conformational analysis in aqueous solution of different model peptides and glycopeptides. The conformational analysis combines Nuclear Magnetic Resonance data with Molecular Dynamics simulations and DFT calculations.

Keywords: Glycopeptides, conformational analysis, mucins, NMR, molecular dynamics.

Introducción

Las bases de la biología molecular moderna se asientan sobre el modelo de transmisión de la información biológica desde el ADN hasta el ARN y de ahí hasta la proteína. A pesar de que durante años se ha creído que las proteínas son las responsables de dicha transmisión hasta la célula, en la actualidad se sabe que este mecanismo es mucho más complejo, jugando un papel fundamental los glicoconjugados (compuestos formados por uniones covalentes de distintos carbohidratos a lípidos o proteínas).

Dada la complejidad estructural de los carbohidratos, junto con el hecho de que su biosíntesis no pueda predecirse directamente del ADN, como es el caso de las proteínas, su estudio en diferentes procesos biológicos ha sufrido un retraso con respecto a otras biomoléculas, como los lípidos y las proteínas. Sin embargo, gracias al desarrollo de nuevas tecnologías, en los últimos años, se ha abierto una nueva área de investigación en el campo de la biología molecular denominada *glicobiología*.^[1-7] En su sentido más amplio, la glicobiología abarca el estudio de la estructura, biosíntesis y biología de carbohidratos que están extensamente distribuidos en la Naturaleza, siendo uno de los campos que más rápidamente ha crecido en las ciencias biomédicas, con relevancia en la biomedicina y la biotecnología.

Las glicoproteínas se caracterizan por llevar uno o más oligosacáridos covalentemente unidos mediante enlaces glicosídicos de tipo α ó β a la cadena peptídica. En función de la naturaleza de estos enlaces, las glicoproteínas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- *N*-glicoproteínas: habitualmente el oligosacárido está unido mediante un enlace *N*-glicosídico a un residuo de asparagina (Asn) de una cadena peptídica.
- *O*-glicoproteínas: normalmente el carbohidrato está enlazado mediante un enlace *O*-glicosídico al grupo hidroxilo de la serina (Ser) o de la treonina (Thr) de una cadena peptídica.

Presumiblemente, la glicosilación de proteínas es uno de los procesos post-traduccionales de mayor complejidad y, a su vez, puede ser la clave para entender las funciones biológicas que desempeñan. Por otro lado, la importancia de estudiar las glicoproteínas queda patente en el hecho de que se estima que más del 50% de las proteínas de las células eucariotas están glicosiladas.

Uno de los tipos de *O*-glicoproteínas más importantes lo constituyen las mucinas, las cuáles se encuentran en la membrana de muchas células epiteliales y se caracterizan por poseer varias serinas y treoninas consecutivas glicosiladas. Este alto grado de glicosilación parece ser el responsable de algunas de sus propiedades más importantes, como el aumento de estabilidad, reduciendo su vulnerabilidad a la degradación proteolítica. Además, las mucinas están involucradas en la protección celular frente a patógenos (bacterias y virus), proporcionando lubricación en una variedad de tejidos debido a su capacidad de hidratación. Participan en los procesos de inflamación interaccionando con las selectinas y en los procesos de respuesta inmunológica. De hecho, algunas mucinas se emplean como marcadores en el diagnóstico de ciertos cánceres. En las mucinas, el primer residuo de carbohidrato unido a la cadena peptídica es la *N*-acetilgalactosamina (GalNAc), y siempre se une a través de un enlace α -*O*-glicosídico a serina o treonina. Este glic aminoácido es conocido como antígeno T_N (Figura 1a).

Actualmente, se sabe que en las células tumorales las mucinas están sobreexpresadas, incluyendo cambios en la glicosilación. Como consecuencia del mal funcionamiento de algunas glicosiltransferasas, las células cancerosas presentan glicoproteínas parcialmente glicosiladas y con glicanos más cortos y menos complejos de lo normal. Esto determina que algunos tipos de carbohidrato, que en las células normales se



J. H. Busto J. M. Peregrina A. Avenzoa F. Corzana*

Departamento de Química, Universidad de La Rioja, UA-CSIC, Logroño – La Rioja

C-e: francisco.corzana@unirioja.es

Recibido: 02/07/2007. Aceptado: 31/08/2007.

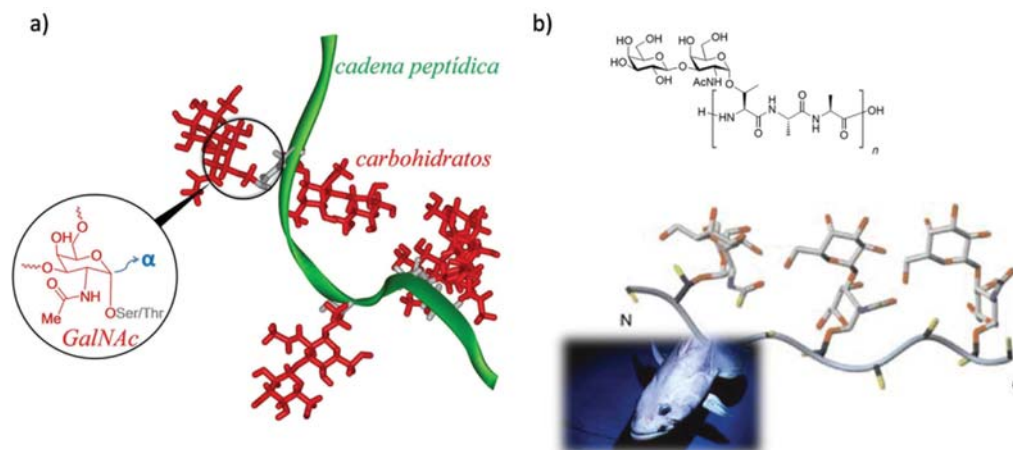


Figura 1. a) Estructura de las mucinas. b) Estructura general de las proteínas anticongelantes.

encuentran enmascarados por la presencia de otros más externos, queden expuestos en la superficie celular, resultando la formación de nuevos antígenos asociados al cáncer. Este hecho convierte a las mucinas en prometedoras candidatas para la terapia contra el cáncer (vacunas basadas en carbohidratos).^[8-13]

Otro tipo importante de *O*-glicoproteínas son las denominadas proteínas anticongelantes^[14] (Figura 1b), las cuales permiten sobrevivir a temperaturas muy bajas a animales que habitan en aguas polares, ya que dichas proteínas inhiben el crecimiento de cristales de hielo en su interior, evitando así la congelación de los fluidos de estos organismos vivos. Actualmente se conoce muy poco sobre el mecanismo de su actividad anticongelante, aunque se sabe que está relacionado con la existencia de tres elementos claves: el grupo acetamido en la posición 2 del carbohidrato, la configuración α del enlace *O*-glicosídico y la presencia del grupo metilo en posición β de la treonina.^[15]

Hasta la década de los 80, se creía que sólo existían glicoproteínas en la membrana celular, en la superficie de los orgánulos intracelulares o como moléculas secretadas. Sin embargo, en la actualidad se conoce que ciertos tipos de glicoproteínas se sintetizan y residen dentro del citoplasma y el núcleo, como las glicoproteínas β -*O*-glicosiladas con la *N*-acetilglucosamina (GlcNAc). En este sentido, hay varios estudios que indican que la glicosilación con GlcNAc juega un papel relevante en la diabetes y en la degeneración neuronal.^[16] El hecho de que esta forma de glicosilación se descubriera tan tarde ha acentuado el estado relativamente inexplorado de *O*-glicoproteínas con enlace glicosídico β .

Existen otros tipos de *O*-glicosilación menos frecuente,^[17] como por ejemplo con α -manosa (α Man), α -fucosa (α Fuc) o con β -glucosa (β Glc). Así, se han encontrado glicoproteínas relacionadas con el factor de crecimiento epidérmico (EGF)^[18] y con el receptor Notch^[19] donde la β Glc está unida a un residuo de serina. Desgraciadamente, el papel de la glucosa en estos sistemas es desconocido y no exento de debate.

Lógicamente, la glicosilación no sólo afecta a la estabilidad de la proteína, sino que, además, los distintos carbohidratos unidos a ella pueden inducir importantes cambios conformacionales. Así, se sabe que en las mucinas la α -*O*-glicosilación con GalNAc fuerza a la cadena peptídica a adquirir conformaciones extendidas, como la lámina β , poliprolina II

(PPII),... Estas variaciones en la estructura del compuesto se deben a interacciones entre los restos carbohidrato y peptídico de la molécula. Algunos estudios sugieren la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el protón de la amida del GalNAc y el oxígeno carbonílico del mismo aminoácido al que está unido^[20] (Figura 2). Los estudios concluyen también que estos enlaces de hidrógeno son más débiles de lo normal, con una distancia promedio NH-O en torno a 2.7 Å. Además, alguno de estos estudios indican que los derivados β con GalNAc no inducen ningún cambio conformacional en el péptido, debido a la no existencia de estos enlaces de hidrógeno.

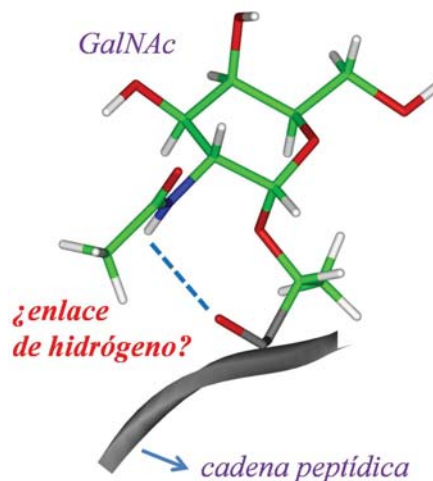


Figura 2. Interacción, a través de un hipotético enlace de hidrógeno, entre el GalNAc y el aminoácido al que se encuentra unido.

Por otro lado, otros autores achacan estos cambios en la estructura del péptido a impedimentos estéricos, ya que la glicosilación se da, generalmente, en varios puntos contiguos de la cadena peptídica.^[21]

Obviamente, y teniendo en cuenta estos antecedentes, con objeto de llegar a un mayor entendimiento de los procesos biológicos en los que intervienen las glicoproteínas es esencial profundizar en el conocimiento de los mecanismos que permiten a la parte carbohidrato modificar los equilibrios conformacionales de la cadena peptídica a la que está unida. Es decir, es fundamental dar respuesta a preguntas tales como:

- ¿cómo influyen la α - y la β -O-glicosilación en la conformación del péptido o de la proteína?
- ¿son realmente los enlaces de hidrógeno entre el carbohidrato y la cadena peptídica los que modifican la conformación de ésta?
- ¿por qué es esencial la presencia de treonina en las proteínas anticongelantes?

Con el fin de esclarecer alguna de estas preguntas nuestro grupo de investigación lleva varios años sintetizando y realizando el análisis conformacional de distintos péptidos y glicopéptidos modelo,^[22-25] como los que se muestran en la Figura 3. Estas moléculas son los glicopéptidos modelo más sencillos que se pueden sintetizar. En ellas, los aminoácidos están funcionalizados en forma de diamida para emular una cadena peptídica.

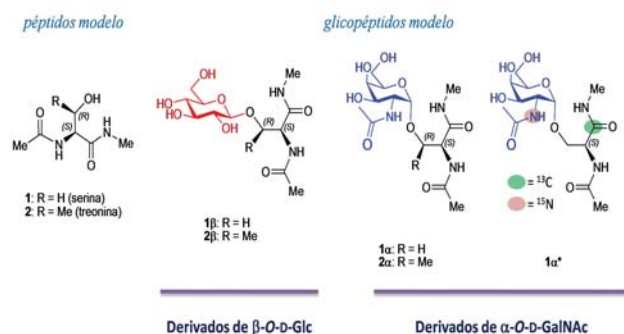


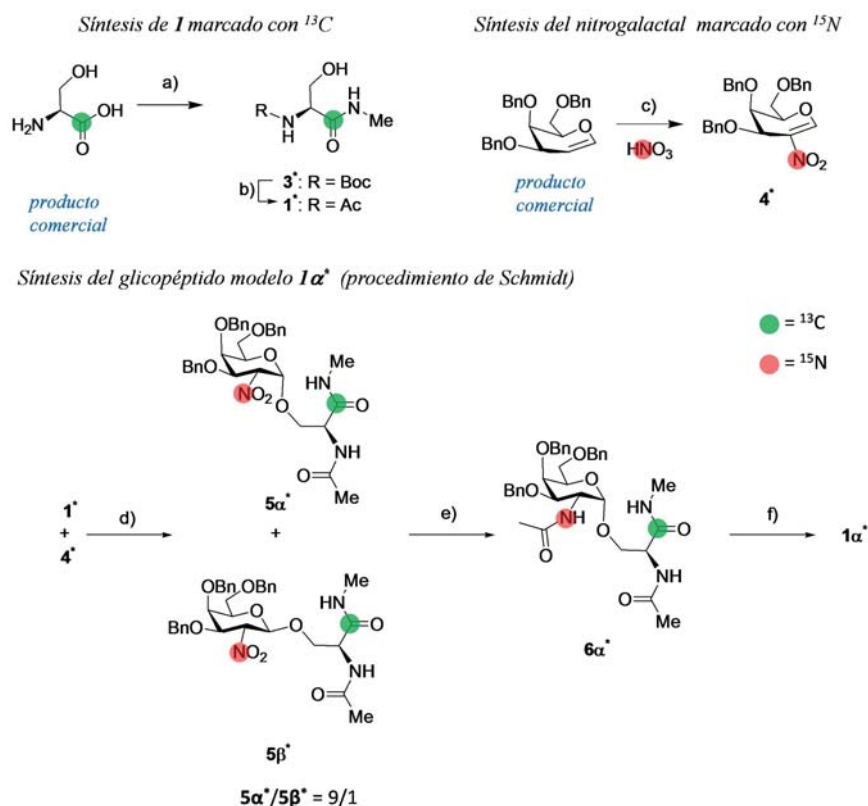
Figura 3. Distintos péptidos y glicopéptidos modelo estudiados en disolución acuosa.

Síntesis de los péptidos y glicopéptidos modelo

Los péptidos modelo **1** y **2** se sintetizaron a partir de los aminoácidos naturales serina y treonina, respectivamente. A su vez, la formación del enlace β -O-glicosídico en los glicopéptidos modelo **1 β** y **2 β** se llevó a cabo por reacción de Koenigs-Knorr^[26] entre los péptidos **1** ó **2** y el bromuro de 2,3,4,6-tetra-O-benzoil- α -D-glucopiranosilo. Finalmente, para la formación del enlace α -O-glicosídico en los glicopéptidos **1 α** , **1 α^*** y **2 α** se empleó una adición de tipo Michael de los péptidos modelo **1**, **1 α^*** y **2** al nitrogalactal, siguiendo el procedimiento descrito por Schmidt y colaboradores.^[27,28] En el Esquema 1 se muestra, a modo de ejemplo, la síntesis del compuesto marcado **1 α^*** .

En el análisis conformacional de estas moléculas son fundamentales los siguientes parámetros (Figura 4):

- Los ángulos diedros ϕ_p y ψ_p , que determinan la geometría de la cadena peptídica. Aunque existe un gran número de combinaciones para los valores que pueden tomar estos ángulos, sin embargo, sólo algunas de ellas van a dar lugar a conformaciones energéticamente favorables y suelen aparecer representadas en diagramas de tipo Ramachandran. Dentro de éstas, destacan la hélice α y la lámina β , estructuras secundarias particularmente estables que forman parte de un gran número de proteínas.
- El ángulo diedro χ^1 , que da una idea de la disposición de la cadena lateral.
- Los ángulos diedros ϕ_s y ψ_s , que están relacionados con la geometría del enlace glicosídico. En general ϕ_s es bas-



Esquema 1. Síntesis del glicopéptido modelo **1 α^*** . Condiciones de reacción y rendimientos: (a) i. Boc_2O , NaOH 1N, dioxano, 25 °C, 24 h, ii. $\text{MeNH}_2\cdot\text{HCl}$, TBTU, DIEA, MeCN, 25 °C, 10 h, 64%; (b) i. TFA, CH_2Cl_2 , 25 °C, 3,5 h. ii. Ac_2O , Py, 25 °C, 3 h, 73%; (c) H^{15}NO_3 conc., Ac_2O , -50 °C, 0,5 h. ii. Et_3N , CH_2Cl_2 , 25 °C, 0,5 h, 81%; (d) $t\text{BuOK}$, THF, 25 °C, 12 h, 60%; (e) i. Ni-Raney T4 (Pt), H_2 , EtOH, 1 atm, 25 °C, 3 h. ii. Ac_2O , Py, 25 °C, 3 h. iii. Separación por columna cromatográfica, 83%; (f) H_2 , Pd/C, MeOH-EtOAc, 1 atm, 25 °C, 12 h, ~100%.

tante rígido y su valor viene determinado por el llamado efecto exo-anomérico.^[29] Así, en los enlaces α -*O*-glicosídicos ϕ_s toma un valor próximo a $+60^\circ$, mientras que para enlaces β -*O*-glicosídicos el valor está en torno a -60° .

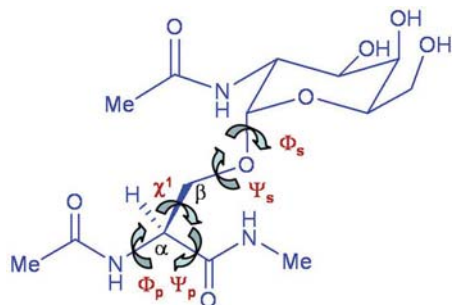


Figura 4. Principales ángulos diedros del derivado α -*O*-D-GalNAc-Ac-L-Ser-NHMe (**1 α**).

El análisis conformacional de estas moléculas se lleva a cabo combinando la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con cálculos de Dinámica Molecular (DM).^[30] Es importante señalar que el análisis de moléculas pequeñas basado en el efecto NOE^[31] y en constantes de acoplamiento escalar (*J*)^[32] es frecuentemente insuficiente para determinar las preferencias conformacionales de estas moléculas. En particular, en aquellos casos donde la molécula explora diferentes regiones del espacio conformacional, los datos de RMN representan un promedio de todas las conformaciones presentes en disolución. De esta forma, no existe un procedimiento sencillo para determinar sus geometrías y sus poblaciones relativas. De hecho, la interpretación directa de NOEs en moléculas flexibles puede conducir a la determinación de conformaciones virtuales de alta energía.^[33] Por otro lado, mientras que los cálculos de DM identifican bastante bien las conformaciones de baja energía para una molécula dada, éstos generalmente fallan a la hora de predecir sus poblaciones relativas.^[34] En nuestro caso, combinamos datos de RMN con DM con restricciones promediadas en el tiempo, con el objetivo de obtener una distribución de conformeros de baja energía

capaces de reproducir de forma cuantitativa los datos de RMN.^[35,36] Así, este procedimiento elimina las limitaciones inherentes a ambas técnicas y proporciona un camino para estudiar la flexibilidad de pequeñas moléculas mediante la interpretación de los datos de RMN. Además, si los cálculos de DM son llevados a cabo en agua, simulando así las condiciones fisiológicas, este procedimiento permite estudiar a nivel molecular cómo influye el agua en las conformaciones de estos glicopéptidos modelo y viceversa, es decir, cómo estructura el glicopéptido las moléculas de agua presentes en su primera esfera de solvatación. Por otro lado, y gracias a cálculos DFT,^[37,38] podemos conocer el origen físico de las preferencias conformacionales de nuestros derivados.

Influencia de la β -*O*-D-glicosilación en la cadena peptídica

Inicialmente, y teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, para evaluar las implicaciones que la β -*O*-glicosilación tiene sobre la estructura de un determinado péptido, se llevó a cabo la síntesis y el correspondiente análisis estructural de los péptidos modelo **1** y **2** derivados de L-Ser y L-Thr, respectivamente como péptidos referencia, así como de sus correspondientes glicopéptidos más simples **1 β** y **2 β** (Figura 3).^[23] Es importante hacer notar que hasta la fecha se han publicado muy pocos estudios conformacionales acerca de glicopéptidos pequeños y que la investigación de glicopéptidos que contiene Glc se limita a muy pocos ejemplos y en tan sólo dos casos los estudios se llevaron a cabo en agua como disolvente.^[39,40]

Siguiendo el protocolo anteriormente comentado, es decir utilizando como restricciones los datos de distancia protón-protón y de constantes de acoplamiento obtenidos por RMN en los cálculos de DM, se dedujo el porcentaje de las distintas conformaciones existentes en disolución acuosa para estas moléculas. En la Figura 5 se muestran las distribuciones obtenidas para la *cadena peptídica* del compuesto **1**, así como de su derivado glicosilado **1 β** . Como puede observarse, mientras que el péptido adopta de forma mayoritaria conformaciones extendidas, en el glicopéptido modelo el espacio con-

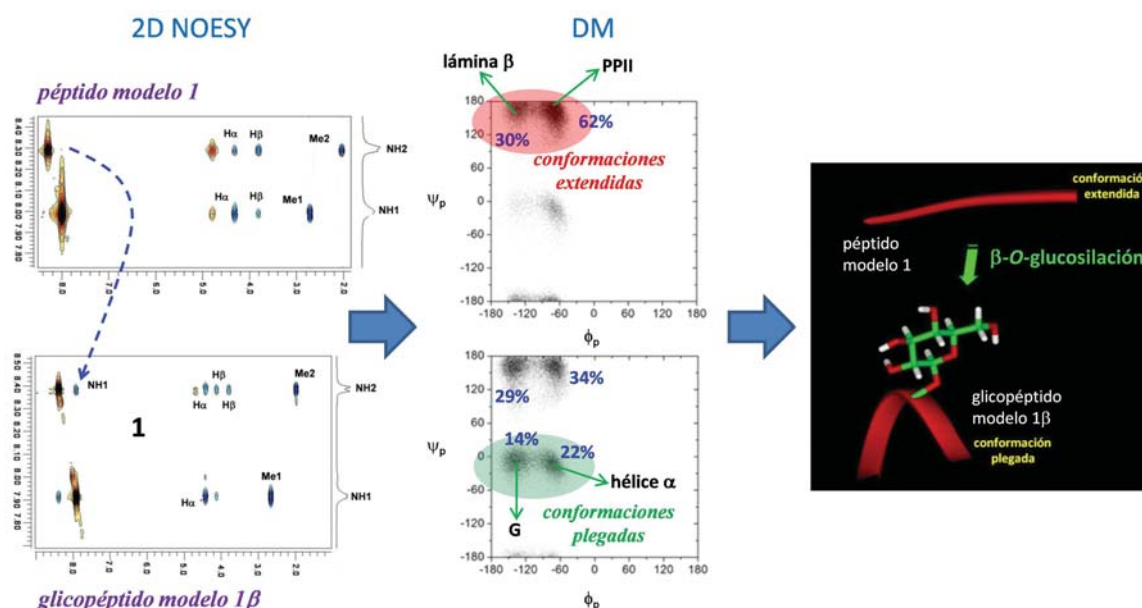


Figura 5. Influencia de la β -*O*-D-glicosilación en las conformaciones de la *cadena peptídica*.

formacional accesible es mayor, apareciendo poblaciones significativas de conformaciones plegadas. Un resultado muy similar se obtuvo para los derivados de treonina **2** y **2β**. Por tanto, se puede decir que la β-D-O-glucosidación de los péptidos modelo derivados de los aminoácidos serina y treonina afecta significativamente a su estructura, siendo responsable del cambio parcial de conformaciones extendidas, observadas en los péptidos modelo, a conformaciones plegadas, presentes en los glicopéptidos.^[23]

Los resultados obtenidos mediante cálculos de DM y DFT apuntan hacia la existencia de moléculas de agua que enlazan las partes peptídica y carbohidrato del glicopéptido. Dichas moléculas de agua podrían explicar la estabilización de las conformaciones plegadas observadas en disolución acuosa, tal como se muestra en la Figura 6.

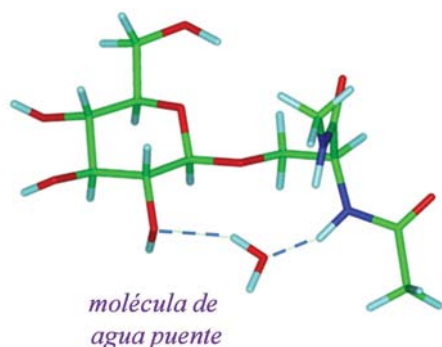


Figura 6. Estabilización de conformaciones plegadas en **1β** mediante moléculas de agua puente.

Influencia de la α-O-D-glicosilación en la cadena peptídica

El estudio conformacional llevado a cabo sobre los glicopéptidos modelo derivados de α-O-GalNAc, compuestos **1α** y **2α** de la Figura 3, indica claramente que éstos presentan conformaciones extendidas^[23] similares a las previamente encontradas para los péptidos modelo **1** y **2**. Además, puede decirse que su comportamiento en disolución acuosa es esencialmente igual al previamente descrito para otros glicopéptidos de mayor tamaño y derivados de glicoproteínas naturales.

Como se ha comentado anteriormente, algunos trabajos sugieren que la estructura extendida de la *cadena peptídica* estaría estabilizada por la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el protón NH de la amida del GalNAc y el oxígeno carbonílico del aminoácido al que está unido el carbohidrato,^[20] tal como se muestra en la Figura 2.

Para determinar la fortaleza de este enlace se llevaron a cabo distintos experimentos de RMN sobre el compuesto **1α*** marcado con ¹⁵N y ¹³C en las posiciones que aparecen en la Figura 7. Sin embargo, en ninguna de las condiciones experimentales probadas se pudieron medir las constantes de acoplamiento $J_{15N,13C}$ y $J_{H,13C}$,^[41,42] lo que sugiere que este enlace de hidrógeno, caso de existir, debe ser débil.

Con el fin de conocer qué otros factores pueden contribuir a estabilizar las conformaciones extendidas en glicopéptidos derivados de mucinas, se decidió llevar a cabo un estudio detallado de la hidratación en los derivados **1α** y **2α**. En el caso del compuesto **1α**, la interpretación de los datos obtenidos por RMN con cálculos de DM sugieren la presencia de moléculas de agua puente entre el NH del grupo

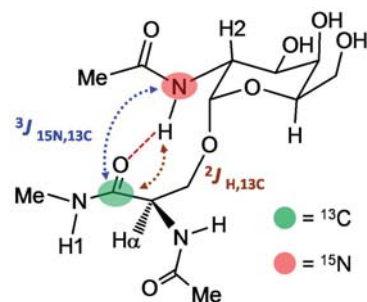


Figura 7. Constantes de acoplamiento medidas en el glicopéptido **1β*** para determinar la fortaleza del enlace de hidrógeno entre el grupo NHAc del GalNAc y el grupo C=O del aminoácido.

acetamido del GalNAc y el carbono carbonílico de la serina (Figura 8). En esta figura se muestra además la estructura de menor energía obtenida por cálculos DFT de la conformación mayoritaria para el compuesto **1α** incluyendo su primera esfera de hidratación. Es importante señalar que la molécula de agua puente no es siempre la misma y que el tiempo de residencia máximo calculado para dichas moléculas es de unos 5 picosegundos. Por otro lado, los cálculos DFT sugieren que no sólo la molécula de agua puente es importante para mantener la estructura extendida en la *cadena peptídica*, sino también el resto de las moléculas de agua presentes en la primera esfera de solvatación. Por lo tanto, el agua juega un papel fundamental en el comportamiento conformacional de este tipo de moléculas.

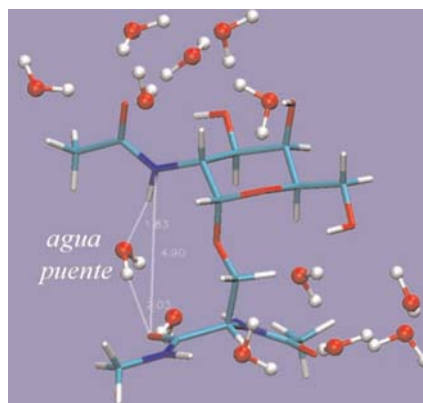


Figura 8. Geometría B3LYP/6-31G* obtenida para la conformación mayoritaria del compuesto **1α** y su primera esfera de solvatación.

Uno de los datos más relevantes con respecto al análisis conformacional de los glicopéptidos **1α** y **2α** concierne a la geometría del enlace glicosídico. En este sentido, si bien estudios anteriores sugieren que el derivado de treonina rigidifica más la cadena lateral (ángulo diedro χ^1 en la Figura 4) que su homólogo de serina,^[43-45] nada se ha dicho sobre la distinta disposición que la parte carbohidrato presenta en ambos derivados. Como puede observarse en la Figura 9, mientras que en **1α** el GalNAc y la *cadena peptídica* están dispuestos de forma paralela, en el derivado de treonina, y como consecuencia del distinto valor que toma el ángulo ψ_s , ambas partes están situadas perpendicularmente, lo que permite al grupo acetamido del GalNAc aproximarse más a la *cadena peptídica*. Esta diferente orientación del carbohidrato puede tener importantes efectos como se muestra a continuación.

Por un lado, y dada la mayor proximidad de ambos resi-

duos, el enlace de hidrógeno anteriormente aludido entre el NH del GalNAc y el carbonilo del aminoácido está menos desfavorecido en el derivado **2α**. Sin embargo, y a juzgar por los cálculos de DM, este enlace sigue siendo débil y, por tanto, debe tener poca relevancia en la estabilización de la conformación extendida en la *cadena peptídica*. Por otro, la primera esfera de solvatación de **2α** difiere significativamente de la encontrada en el glicopéptido **1α**. Así, en el derivado de treonina, existen moléculas de agua puente entre el NH del GalNAc y el NH del grupo acetamido del aminoácido, tal como se muestra en la Figura 10. Además, en este caso, el tiempo de residencia máximo para una molécula de agua puente es de 10 picosegundos, es decir, aproximada-

mente el doble que para las moléculas de agua puente encontradas en el derivado de serina.

Este distinto comportamiento de los glicopéptidos modelo se ha observado también en otros glicopéptidos de mayor tamaño y estudiados previamente por otros grupos.^[15,20] Además, este efecto parece ser independiente del centro anomérico –ya que se ha observado también en los glicopéptidos modelo con βGalNAc– y del carbohidrato unido a la *cadena peptídica*, pues se ha observado también en los derivados de βGlc, compuestos **1β** y **2β**.^[23]

El hecho de que los derivados **1α** y **2α** estructuren de distinta forma el agua a su alrededor puede tener importantes implicaciones biológicas. Por ejemplo, aunque todavía no se conoce a nivel molecular el mecanismo de actuación de las glicoproteínas anticongelantes, la hipótesis actual sugiere que su actividad podría estar relacionada con la formación de enlaces de hidrógeno irreversibles entre el agua y estas moléculas.^[14] Presumiblemente, y atendiendo al hecho de que las moléculas de agua puente encontradas en el derivado de treonina tienen un tiempo de residencia mayor que las encontradas en el derivado de serina, la red de enlaces de hidrógeno podría ser más eficiente en **2α**, lo que podría explicar hasta cierto punto por qué es necesaria la presencia de treonina en las proteínas anticongelantes. A modo de ejemplo, es bien conocido que en el pequeño glicopéptido con actividad anticongelante α-O-D-GalNAc-Thr-Ala-Ala, el cambio de Thr por Ser conlleva una pérdida de dicha actividad.^[15]

Por otro lado, el derivado de treonina **2α** presenta mayoritariamente una conformación eclipsada en torno al enlace Cβ-O1s en disolución acuosa, tal como se refleja en la Figura 11. Teniendo en cuenta que esta conformación no es frecuente encontrarla en situaciones de baja energía, y con el fin de conocer el origen del distinto comportamiento conformacional de los derivados **1α** y **2α**, se llevó a cabo un exhaustivo estudio teórico usando cálculos DFT y el esquema de partición NBO (*Natural Bond Orbital*).^[46] Mediante este procedimiento puede calcularse tanto las interacciones repulsivas como las atractivas (hiperconjugación). Este estudio reveló que el origen de la distinta orientación del carbohidrato se debe fundamentalmente a una repulsión estérica entre el carbohidrato, y más concretamente entre los pares de electrones del oxígeno endocíclico, y el grupo metilo de la treonina. Esta repulsión es la responsable de que ambas partes (el carbohidrato y el metilo en β) se dispongan lo más alejadas posible, dando lugar a la conformación eclipsada anteriormente comentada (Figura 11).

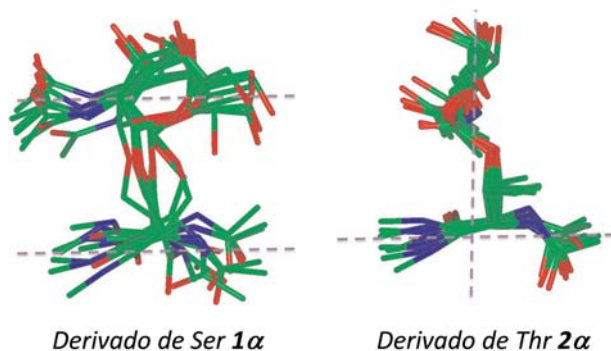


Figura 9. Superposición de los distintos conformeros de **1α** y **2α** obtenidos a partir de los cálculos de DM en agua.

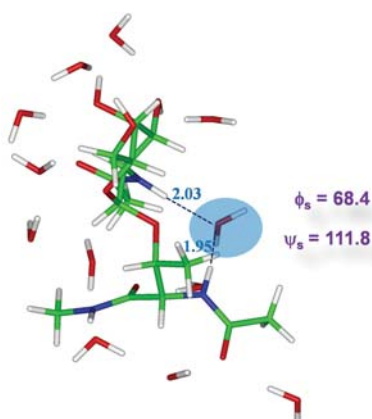


Figura 10. Geometría B3LYP/6-31G* obtenida para la conformación mayoritaria del compuesto **2α** y su primera esfera de solvatación.

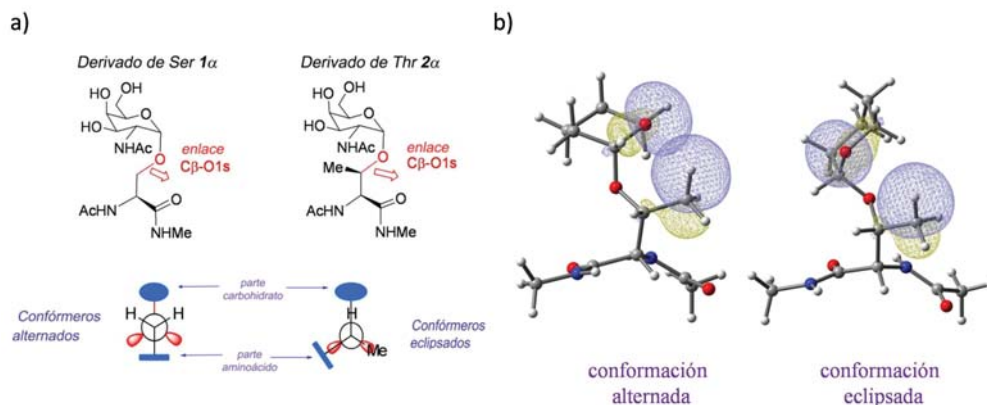


Figura 11. a) Proyecciones de Newman del enlace Cβ-O1s en los derivados **1α** y **2α**. b) Orbitales NBO de los enlaces σ_{C-H} (grupo metilo en β y n^1_O (oxígeno endocíclico) para un modelo simplificado del compuesto **2α**.

Conclusiones y perspectivas

A continuación, intentando contestar a algunas de las cuestiones planteadas en la introducción, se establecen de forma breve las conclusiones más importantes derivadas de estos trabajos.

1. La β -O-glucosidación de derivados diamida de serina y treonina (compuestos **1 β** y **2 β**) promueve el cambio de conformaciones extendidas hacia plegadas en la cadena peptídica. Dichas conformaciones plegadas observadas en disolución acuosa están estabilizadas mediante moléculas de agua puente de la primera esfera de hidratación, que conectan el residuo carbohidrato con el peptídico.

2. Contrariamente a lo que se creía, estudios llevados a cabo en agua sobre los modelos más simples de mucina (compuestos **1 α** y **2 α**) revelaron que los enlaces de hidrógeno entre el protón de la amida de GalNAc y el oxígeno carboxílico de la serina o treonina, si existen, son muy débiles y por tanto no deben ser los responsables de las preferencias conformacionales de estos compuestos. Éstas pueden explicarse satisfactoriamente mediante la existencia de moléculas de agua puente entre las partes carbohidrato y peptídica. Además, cálculos DFT demostraron que no sólo estas moléculas de agua puente son las responsables de tales conformaciones, sino toda la primera esfera de hidratación. Por otro lado, es muy importante hacer notar las significativas diferencias observadas entre los derivados de serina y treonina, en lo que se refiere a dicha esfera de hidratación y sobre todo al agua puente que enlaza los residuos carbohidrato y peptídico. Esta diferencia sugiere que los derivados de serina y treonina estructuran el agua de su alrededor de forma distinta y quizás esta circunstancia sea clave en la presencia de treonina en las glicoproteínas anticongelantes.

3. En los glicopéptidos modelo sintetizados derivados de GalNAc se ha observado que el ángulo de torsión ψ s del enlace glicosídico es muy diferente en derivados de serina y treonina, adoptando el carbohidrato una orientación radicalmente distinta para cada caso. Es importante destacar que en el derivado de treonina las conformaciones de mínima energía no son alternadas, sino que se corresponden con situaciones de eclipsamiento. El origen de este hecho reside fundamentalmente en las repulsiones estéricas existentes entre el metilo en posición β de la treonina y la parte carbohidrato (principalmente con los pares de electrones del oxígeno endocíclico). Además, este comportamiento es más general, ya que parece ser independiente del centro anomérico y del residuo de carbohidrato.

Para concluir, en la actualidad se está llevando a cabo la síntesis y el análisis conformacional de glicopéptidos derivados de serina y treonina de mayor tamaño para la cadena peptídica. Además, y dada la experiencia que el grupo de investigación posee en la síntesis de β -hidroxi-aminoácidos α,α -disustituidos,^[47] se están sintetizando nuevos glicopéptidos derivados también de α GalNAc y de β Glc con estos hidroxi-aminoácidos no naturales. En este sentido, los resultados preliminares son prometedores ya que se obtiene conformaciones no observadas anteriormente con los derivados de aminoácidos naturales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de La Rioja (proyecto API-05/B01), al gobierno de La Rioja (proyectos ANGI-2004/03 y ANGI-2005/01) y al Ministerio de Educación y

Ciencia (proyecto CTQ2006-05825 y contratos del programa Ramón y Cajal de J.H.B. y F.C.) por el apoyo económico recibido. Asimismo agradecen al CESGA (Santiago de Compostela) los equipos y los programas utilizados para la realización de los cálculos computacionales. Finalmente, los autores desean expresar su agradecimiento al resto de los miembros del grupo de investigación y en especial a las personas que han participado en los trabajos que se resumen en este artículo: G. Jiménez-Osés, M. García de Luis, A. Fernández-Tejada, S. B. Engelsen, J. L. Asensio y J. Jiménez-Barbero.

Bibliografía

- [1] *Essentials of Glycobiology* (Eds.: A. Varki, R. D. Cummings, J. Esko, H. Freeze, G. W. Hart, J. Marth), Cold Spring Harbor Labs, Cold Spring Harbor, New York, **1999**.
- [2] M. R. Pratt and C. R. Bertozzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 58–68.
- [3] P. Van den Steen, P. M. Rudd, R. A. Dwek, G. Opdenakker, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1998**, *33*, 151–208.
- [4] G. J. Strous, J. Dekker, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **1992**, *27*, 57–92.
- [5] R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 683–720.
- [6] A. Varki, *Glycobiology* **1993**, *3*, 97–130.
- [7] *Glycopeptides and Glycoproteins: Synthesis, Structure, and Application Topics in Current Chemistry*, (Ed.: V. Wittmann), Springer-Verlag, Berlin, vol. 267, **2007**.
- [8] C. Brocke, H. Kunz, *Bioorg. Med. Chem.*, **2002**, *10*, 3085–3112.
- [9] S. Dziadek, H. Kunz, *The Chem. Rec.*, **2004**, *3*, 308–321.
- [10] S. Jaracz, J. Chen, L. V. Kuznetsova, I. Ojima, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5043–5054.
- [11] S. J. Danishefsky, J. R. Allen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 836–863.
- [12] S. F. Slovin, G. Ragupathi, C. Musselli, K. Olkiewicz, D. Verbel, S. D. Kuduk, J. B. Schwarz, D. Sames, S. Danishefsky, P. O. Livingston and H. I. Scher, *J. Clin. Oncol.* **2003**, *21*, 4292–4298.
- [13] a) X. Chen, G. S. Lee, A. Zettl, C. R. Bertozzi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6111–6116. b) D. P. Galonic, D. Y. Gin, *Nature*, **2007**, *446*, 1000–1007. c) H. C. Hang, C. R. Bertozzi, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, *13*, 5021–5034. d) D. H. Dube, C. R. Bertozzi, *Nat. Rev. Drug Discovery*, **2005**, *4*, 477–488.
- [14] a) Y. Yeh, R. E. Feeney, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 601–617. b) R. N. Ben, *ChemBioChem*, **2001**, *2*, 161–166.
- [15] Y. Tachibana, G. L. Fletcher, N. Fujitani, S. Tsuda, K. Monde, S. I. Nishimura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 856–862.
- [16] G. W. Hart, M. P. Housley, C. Slawson, *Nature*, **2007**, *446*, 1017–1022.
- [17] T. Buskas, S. Ingale, G. J. Boons, *Glycobiology*, **2006**, *16*, 113R–136R.
- [18] a) L. Shao, Y. Luo, D. J. Moloney, R. S. Haltiwanger, *Glycobiology*, **2002**, *12*, 763–770. b) R. J. Harris, M. W. Spellman, *Glycobiology*, **1993**, *3*, 219–224.
- [19] K. Bruckner, L. Perez, H. Clausen, S. Cohen, *Nature*, **2000**, *406*, 411–415.
- [20] D. M. Coltart, A. K. Royyuru, L. J. Williams, P. W. Glunz, D. Sames, S. D. Kuduk, J. B. Schwarz, X. T. Chen, S. J. Danishefsky, D. H. Live, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9833–9844.

- [21] J. Schuman, D. X. Qiu, R. R. Koganty, B. M. Longenecker, A. P. Campbell, *Glycoconjugate J.*, **2000**, *17*, 835–848.
- [22] A. Avenazo, J. M. Peregrina, E. San Martín, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 6413–6416.
- [23] F. Corzana, J. H. Busto, S. B. Engelsen, J. Jimenez-Barbero, J. L. Asensio, J. M. Peregrina, A. Avenazo, *Chem. -Eur. J.*, **2006**, *12*, 7864–7871.
- [24] F. Corzana, J. H. Busto, G. Jimenez-Oses, J. L. Asensio, J. Jimenez-Barbero, J. M. Peregrina, A. Avenazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14640–14648.
- [25] F. Corzana, J. H. Busto, G. Jimenez-Oses, M. García de Luis, J. L. Asensio, J. Jimenez-Barbero, J. M. Peregrina, A. Avenazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9458–9467.
- [26] W. Koenigs, E. Knorr, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 957–981.
- [27] G. A. Winterfeld, Y. Ito, T. Ogawa, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1167–1171.
- [28] G. A. Winterfeld, R. R. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2654–2657.
- [29] *The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects* (Ed.: G. R. J. Thatcher), American Chemical Society, Washington, DC, **1993**.
- [30] S. A. Adcock, J. A. McCammon, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1589–1615.
- [31] L. M. J. Kroonbatenburg, J. Kroon, B. R. Leeftang, J. F. G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.*, **1993**, *245*, 21–42.
- [32] B. Bose, S. Zhao, R. Stenutz, F. Cloran, P. B. Bondo, G. Bondo, B. Hertz, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11158–11173.
- [33] D. A. Cumming, J. P. Carver, *Biochemistry*, **1987**, *26*, 6664–6676.
- [34] S. Gnanakaran, A. E. Garcia, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 12555–12557.
- [35] T. Weimar, R. Woods, R. En *NMR spectroscopy of glycoconjugates* (Eds.: J. Jiménez-Barbero, T. Peters), Wiley-VCH: Weinheim, **2002**; pp 111–144.
- [36] D. A. Pearlman, *J. Biomol. NMR*, **1994**, *4*, 1–16.
- [37] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [39] L. Biondi, F. Filira, M. Gobbo, E. Pavin, R. Rocchi, *J. Pept. Sci.*, **1998**, *4*, 58–71.
- [40] M. Cudic, H. C. J. Ertl, L. Otvos, *Bioorg. Med. Chem.*, **2002**, *10*, 3859–3870.
- [41] M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4158–4168.
- [42] F. Cordier, M. Rogowski, S. Grzesiek, A. Bax, *J. Magn. Reson.*, **1999**, *140*, 510–512.
- [43] Y. Mimura, Y. Inoue, N. J. Maeji, R. Chujo, *Int. J. Pept. Protein Res.*, **1989**, *34*, 363–368.
- [44] G. A. Naganagowda, T. L. Gururaja, J. Satyanarayana, M. J. Levine, *J. Pept. Res.*, **1999**, *54*, 290–310.
- [45] L. Kindahl, C. Sandstrom, T. Norberg, L. Kenne, *Carbohydr. Res.*, **2001**, *336*, 319–323.
- [46] *NBO 5.0*. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.
- [47] A modo de ejemplo ver: a) C. Aydillo, G. Jiménez-Osés, J. H. Busto, J. M. Peregrina, M. M. Zurbano, A. Avenazo, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 4840–4848. b) G. Jimenez-Oses, C. Aydillo, J. H. Busto, M.M. Zurbano, J. M. Peregrina, A. Avenazo, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5399–5402. c) A. Avenazo, J. H. Busto, N. Canal, J. M. Peregrina, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 330–333. d) A. Avenazo, J. H. Busto, N. Canal, J. M. Peregrina, M. Pérez-Fernández, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 3597–3600. e) A. Avenazo, J. H. Busto, C. Cati-viela, F. Corzana, J. M. Peregrina, D. Sucunza, M. M. Zurbano. *Preparation and synthetic applications of (S)- and (R)-N-Boc-N,O-isopropylidene- α -methylserinals en Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties.* (Eds.: O. A. Attanasi y D. Spinelli), Italian Society of Chemistry, Roma, Vol 6. **2002**, pp. 231–244.

225 Aniversario del aislamiento del wolframio

2º CONCURSO DE CÓMICS DE MENDELÉIEV

DISEÑA TU PROPIO CÓMIC sobre los hermanos Delhuyar, descubridores del Wolframio



OBJETIVO DEL CONCURSO

La Real Sociedad Española de Química y el Foro Permanente Química y Sociedad organizan este concurso para difundir y promover la vida y obra de Juan José y Fausto Delhuyar, descubridores del elemento químico wolframio, coincidiendo con el 225 aniversario de su aislamiento.

A QUIÉN VA DIRIGIDO

A estudiantes de enseñanza secundaria, bachillerato y universitarios.

FORMATO

Haz tu cómic en estilo libre a tamaño DIN A4, en color o en blanco y negro, con un máximo de 8 páginas. Puedes enviarlo en papel o como documento digital, como imagen (jpg o tiff) o en formatos pdf o ppt. Envía tus datos personales (nombre, edad, dirección postal completa, teléfono, correo electrónico, centro de estudios y curso que estás realizando) por separado para garantizar el anonimato.

JURADO

El jurado estará formado por profesores e investigadores de Química y Ciencias. El jurado valorará la creatividad, así como el rigor científico, los aspectos artísticos y la originalidad. Los cómics quedarán a disposición de los organizadores que podrá publicarlos, con referencia expresa del autor, si lo considera oportuno. El fallo del jurado será inapelable.

CÓMO PARTICIPAR

Diseña tu propio cómic sobre la época, vida y obra de los hermanos Delhuyar con un máximo de 8 páginas, destacando los acontecimientos más relevantes de estos químicos españoles del siglo XVIII. **SE CREATIVO.**

Los cómics en formato digital o en papel deben estar en la dirección que figura más abajo antes de las 14:00 h del viernes, día 20 de junio de 2008.

Lourdes Lozano Real Sociedad Española de Química (RSEQ)
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
Ciudad Universitaria, s/n - 28040 MADRID
Tel 91 394 4356
lourdes.lozano@rseq.org

Premios

Se concederá un único primer premio de 600 euros en cada una de las tres categorías siguientes:
Categoría A: Alumnos de secundaria obligatoria
Categoría B: Alumnos de bachillerato
Categoría C: Alumnos universitarios

Entrega de Premios

Los premios se entregarán en la mañana del viernes, 11 de julio de 2008, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Rioja en Logroño.

Eliminación catalítica de contaminantes en motores Diésel

Germán Garrigós Pastor, Ión Such Basañez, Sonia Parres Esclapez, Agustín Bueno López,*
M.^a José Illán Gómez, Concepción Salinas Martínez de Lecea

Resumen: El estudio de la eliminación de contaminantes emitidos por Diésel, combinando ensayos a nivel laboratorio y planta piloto, ha permitido concluir que dicha eliminación puede llevarse a cabo mediante un sistema de tres lechos catalíticos: 1º) un filtro para la eliminación de carbonilla regenerado en torno a 500°C con un catalizador Pt/CeO₂ (su función es la oxidación de NO a NO₂ y la actividad depende del área BET del óxido de cerio); 2º) un sistema de reducción catalítica selectiva con C₃H₆ empleando un catalizador de Pt, que actúa entre 225–325°C y 3º) un catalizador de Rh/CeO₂ para la descomposición de N₂O.

Palabras clave: Catalizador Diésel, Carbonilla, NO_x, RCS, CeO₂, N₂O.

Abstract: The catalytic removal of soot and NO_x from Diesel-engine exhausts has been studied by combining laboratory and power-bench experiments. It is concluded that the elimination of both pollutants could be carried out with a three-step catalytic system: 1st) a soot trap loaded with a Pt/CeO₂ catalyst, which allows trap regeneration around 500°C (the role of this catalyst is to oxidise NO to NO₂, and the catalytic activity depends on the BET surface area of the cerium oxide); 2nd) a Pt catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₃H₆ operating at 225–325°C and 3rd) a Rh/CeO₂ catalyst for N₂O decomposition.

Keywords: Diesel catalyst, soot, NO_x, SCR, CeO₂, N₂O.

Introducción

Los catalizadores de tres vías (Three Way Catalysts, TWC) son eficaces para eliminar simultáneamente CO, hidrocarburos (HC) y NO_x en motores de gasolina. Los motores de gasolina operan en condiciones aire/combustible próximas a la estequiométrica, lo que permite el correcto funcionamiento de los TWC ya que las especies oxidantes (NO_x y O₂) y reductoras (HC y CO) se encuentran en condiciones estequiométricas en el escape. Los TWC combinan metales nobles de elevada actividad catalítica, como Pt, Rh o Pd, con materiales basados en CeO₂.^[1] El papel del CeO₂ es amortiguar las ligeras fluctuaciones en la composición del escape, oscilando entre condiciones ligeramente oxidantes a ligeramente reductoras. El CeO₂ tiene la capacidad de almacenar oxígeno en su estructura, y al dopar el CeO₂ con otros elementos como Zr, La o Y se modifican sus propiedades físicas y químicas, se crean vacantes en el óxido,^[2] y se mejora considerablemente esta capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Desafortunadamente, en estos momentos no existe un catalizador comercial para la eliminación de contaminantes en vehículos Diésel, siendo este uno de los retos actuales tanto a nivel tecnológico como científico en el campo del control de la contaminación atmosférica. Los contaminantes emitidos

por los motores Diésel son carbonilla (también denominada en ocasiones hollín o humos negros), NO_x, CO e HC.^[3] La concentración de CO e HC es sensiblemente menor a la emitida por un motor de gasolina, siendo la eliminación de NO_x y carbonilla los principales retos.

Una de las características de los motores Diésel que dificulta la eliminación de contaminantes es que operan en exceso de O₂, lo que origina unos niveles de O₂ en el escape de 10–20%. Por este motivo, la reducción de NO_x no se puede realizar utilizando las especies reductoras presentes en el escape y es necesario añadir un reductor externo adicional como NH₃, urea o HC^[4] para llevar a cabo la Reducción Catalítica Selectiva (RCS). Se han propuesto numerosos catalizadores para estas reacciones, entre los que destaca el Pt para la reducción con HC,^[5] siendo necesario el escalado de este proceso a nivel piloto para evaluar su viabilidad en condiciones reales.

El segundo problema que encontramos en la eliminación de contaminantes en vehículos Diésel es la elevada temperatura necesaria para la combustión espontánea de la carbonilla (600°C aproximadamente), lo que dificulta la regeneración continua de los filtros empleados para su retención.^[3,4] Esta regeneración se puede llevar a cabo aumentando la temperatura del filtro por encima de 600°C (regeneración no catalítica) o emplear un catalizador para disminuir la temperatura de combustión (regeneración catalítica). Para la regeneración catalítica se han propuesto diferentes catalizadores, siendo el CeO₂ uno de los más efectivos al generar especies de oxígeno altamente reactivas.^[6,7] Una de las dificultades de la combustión catalítica de carbonilla en condiciones reales es el débil contacto entre la carbonilla y las fases activas del catalizador,^[8] por lo que la investigación desarrollada en estos momentos se centra en la obtención de fases activas capaces de operar en condiciones de contacto débil con la carbonilla.

El objetivo de este estudio es abordar desde un punto de vista global la eliminación catalítica de contaminantes en corrientes de escape de motores Diésel, incluyendo tanto la combustión catalizada de carbonilla como la RCS de NO_x con hidrocarburos. El estudio se ha enfocado a investigar los aspectos que están por resolver en cada uno de los casos. En



G. Garrigós, I. Such, S. Parres, A. Bueno,* M. J. Illán, C. Salinas. (de izq. a dcha.)

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.
Ap. 99 E-03080, Alicante (España)

C-e: agus@ua.es

Recibido: 28/02/2007. Aceptado: 11/06/2007.

el caso la combustión catalítica de carbonilla el estudio se ha centrado en el desarrollo de fases activas capaces de operar en condiciones de contacto débil carbonilla-catalizador, y en el caso de RCS, el aspecto abordado es el escalado del proceso a condiciones reales. Para llevar a cabo el estudio se han seleccionado catalizadores basados en Pt y/o CeO_2 . Finalmente, considerando que en las condiciones estudiadas se genera N_2O como subproducto no deseado de la RCS, también se ha abordado el estudio de la descomposición catalítica de este gas empleando catalizadores de Rh/ CeO_2 . Aunque cada uno de los procesos (combustión de carbonilla, RCS de NO_x y descomposición de N_2O) se ha estudiado de forma separada, este trabajo permite obtener conclusiones generales sobre el modo en el que se deberían ubicar cada una de las etapas en un sistema catalítico efectivo para la eliminación de todos los contaminantes.

Experimental

Se han llevado a cabo ensayos catalíticos tanto a nivel laboratorio como a escala piloto. La combustión catalítica de carbonilla y la descomposición de N_2O se han estudiado a nivel laboratorio empleando catalizadores en polvo, mientras que la RCS de NO_x se ha desarrollado en un banco de pruebas empleando catalizadores soportados en pellets de Al_2O_3 .

Los catalizadores en polvo consisten en CeO_2 y CeO_2La (CeO_2 dopada con La, con relación molar Ce:La 9:1), preparados mediante calcinación en aire durante dos horas a 600, 800 o 1000°C de los nitratos correspondientes $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) en la proporción adecuada. La nomenclatura de estos catalizadores es CeO_2T y CeO_2LaT , siendo T la temperatura de calcinación. Algunos de estos catalizadores han sido posteriormente impregnados con una disolución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99,995%) o $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (Alfa, 99,9%) de concentración adecuada para conseguir una cantidad de metal noble del 0,5% en peso tras ser calcinados a 500°C en aire durante dos horas. En este caso se incluye Pt o Rh al comienzo de la nomenclatura de la muestra (por ej. Pt/ CeO_2 ,600).

Para la RCS de NO_x , se ha preparado un catalizador de platino, denominado Pt/ Al_2O_3 , empleando como soporte pellets de Al_2O_3 (Across, 95 m^2/g) y $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ como precursor de Pt. Se ha utilizado el método de impregnación incipiente, empleando una disolución acuosa del precursor de concentración adecuada para conseguir una concentración final de Pt en el catalizador del 0,1% en peso. Tras la impregnación, el precursor se descompone mediante tratamiento térmico en aire a 500°C.

Las muestras CeO_2T y CeO_2LaT se han caracterizado utilizando diferentes técnicas experimentales. Las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C se han obtenido en un equipo volumétrico Quantachrome, modelo Autosorb-6. Antes de realizar las isotermas las muestras fueron desgasificadas a vacío a 250°C durante cuatro horas. A partir de ellas se ha determinado su área superficial aplicando la ecuación de BET. Los difractogramas de DRX se han realizado en un difractor de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y detector de centelleo de NaI. El

cátodo de cobre trabaja a 35 mA y 42kV. La velocidad de barrido empleada ha sido de 2°/min y el intervalo de 20 de 10° a 80°. Los tamaños de cristal se han determinado a partir de los difractogramas empleando la representación de Williamson-Hall (método WH).^[9] Los espectros Raman se han obtenido en un equipo Broker RFS 100/S que opera mediante transformada de Fourier y emplea una fuente Láser de Nd:YAG (1064 nm) de intensidad variable. Las muestras se analizaron de modo que el haz incidente y la dirección de medida de la radiación dispersada formaban un ángulo de 180°, realizándose 64 escaneados para cada espectro y empleando una potencia de Laser de 85 mW. En estas condiciones no se ha observado calentamiento significativo de las muestras. Los experimentos de Reducción a Temperatura Programada con H_2 (RTP- H_2) se han realizado en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, que consiste en un reactor tubular de cuarzo (5 mm de diámetro interno) acoplado a un detector de conductividad térmica. Los experimentos se realizaron empleando 20 mg de muestra (+ 300 mg de SiC) y una corriente de gas de 5% vol. de H_2 en Ar. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Adicionalmente, algunas de las muestras preparadas con Rh se han caracterizado mediante XPS antes y después de llevar a cabo un tratamiento térmico *in situ* en N_2O a 225°C. Los espectros de XPS se han obtenido con un espectrómetro VG-Microtech Multilab, empleando la radiación de Mg K α (1253,6 eV) y trabajando con el detector en el modo de energía constante con una energía de paso de 50 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo en $5 \cdot 10^{-10}$ mBares durante las medidas. La escala de energías de ligadura (BE) fue establecida tomando como referencia la transición C1s a 284,6 eV. La precisión en la determinación de los valores de BE es de $\pm 0,2$, eV.

Los experimentos de combustión de carbonilla se han llevado a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro colocado en posición vertical dentro del cual se ubica la muestra, consistente en 40 mg de catalizador + 20 mg de carbonilla + 400 mg de SiC; la mezcla carbonilla-catalizador se prepara en condiciones de contacto débil, tal y como se describe en la literatura.^[8] Como carbonilla modelo se ha utilizado un negro de carbón de la casa comercial Degussa (Printex-U) cuyo análisis CHNS es 92,2% C, 0,6 % H, 0,2 % N y 0,4 % S. Este carbón tiene un 5,2% de hidrocarburos adsorbidos, un porcentaje de cenizas inferior al 0,1% y un área BET de 95 m^2/g . La mezcla de gases reactiva, con 600 ppm NO_x y 5% O_2 en N_2 como gas portador y un caudal total 200 ml/min (velocidad espacial 70000 h^{-1}) se introduce por la parte superior del reactor, el cual está conectado a una serie de analizadores específicos de gases de la casa comercial Fisher-Rosemount para la determinación de CO, CO_2 , SO_2 , O_2 , NO y NO_2 . Se han realizado experimentos en condiciones de reacción a temperatura programada (RTP), con la mezcla catalizador-carbonilla a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. También se han llevado a cabo experimentos similares a los descritos pero empleando únicamente el catalizador, es decir, sin incorporar carbonilla, lo que permite determinar la capacidad del catalizador de oxidar NO a NO_2 en las condiciones de reacción.

Los ensayos de RCS se han llevado a cabo en un banco de pruebas que consta de un motor Diésel de 2000 cc funcionan-

do con combustible comercial y girando a 880 rpm. En estas condiciones, el motor genera una corriente de gases con la siguiente composición media: 17 % O₂, 10 % H₂O, 2,5 % CO₂, 100 ppm NO, 35 ppm NO₂, 120 ppm CO y 9 ppm HCT (hidrocarburos totales) con N₂ como gas mayoritario. De la corriente principal (800 L/min aproximadamente) se extrae una corriente lateral de 10 L/min que se utiliza para realizar los ensayos. En dicha corriente se introducen cantidades variables de C₃H₆ entre 0 y 10000 ppm empleando una bala de 10% de C₃H₆ en N₂ y la mezcla se introduce a un reactor cilíndrico horizontal de 2,3 cm de diámetro interno en el que se colocan 35 g de catalizador (velocidad espacial 26000 h⁻¹). La salida del reactor está conectada a una serie de analizadores específicos de gases para CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, O₂ y HCT (casa comercial Signal) que permiten controlar la composición del gas. Se han llevado a cabo experimentos de RTP aumentando la temperatura del reactor a razón de 2°C/min y reacciones isoterma a varias temperaturas, que consisten en calentar el reactor hasta la temperatura seleccionada manteniendo el catalizador en flujo de N₂. Una vez estabilizada la temperatura, se permuta el N₂ por el gas reactivo prolongándose la reacción isoterma durante 3 horas.

Se han realizado ensayos de descomposición de N₂O en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro interno empleando 50 mg de catalizador y 350 mg de SiC, utilizando un caudal total de gas de 100 ml/min compuesto por 1000 ppm N₂O en He (velocidad espacial 12000 h⁻¹). Se han llevado a cabo reacciones isoterma a diferentes temperaturas entre 100 y 500°C, las cuales se han prolongado hasta alcanzar el estado estacionario. La composición de los productos de reacción se ha analizado mediante un cromatógrafo HP6890 equipado con un detector de conductividad térmica y un sistema de dos columnas (Porapak Q para N₂O, y Tamiz Molecular 13X para N₂ y O₂).

Resultados y discusión

Caracterización de los soportes de CeO₂

En la Figura 1 se muestran los espectros Raman de las distintas muestras de CeO₂ preparadas. Este tipo de materiales basados en CeO₂ muestran una banda característica a 465 cm⁻¹ aproximadamente asignada al modo F_{2g} típica de las estructuras de tipo fluorita.^[10] Los espectros Raman de CeO₂ están originados por la vibración de los oxígenos de la red y son sensibles a la cristalinidad de la muestra.^[11] El aumento de la temperatura de calcinación produce un incremento significativo de la banda F_{2g}, lo que indica un aumento de la cristalinidad del material. En el caso de las muestras con La no se observan evidencias de la presencia de La₂O₃ u otras especies de La, sugiriendo que el dopante se encuentra en la red cristalina de CeO₂ formando una disolución sólida.^[7] La presencia de La en la red cristalina causa una deformación en la estructura y por lo tanto disminuye considerablemente la intensidad de la banda.

Los difractogramas de Rayos X de estas mismas muestras (Figura 2) sólo presentan las reflexiones típicas de materiales con estructura tipo fluorita con celda cúbica centrada en las

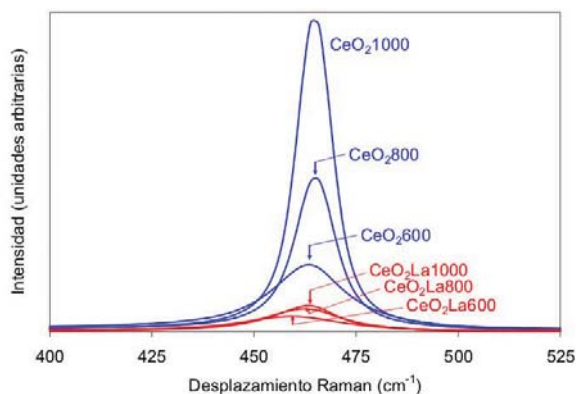


Figura 1. Caracterización mediante espectroscopia Raman.

caras, correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400).^[12] Al aumentar la temperatura de calcinación los picos se estrechan, lo que está relacionado con el aumento del tamaño de los cristales. La técnica de difracción de Rayos X confirma que las muestras que contienen La forman un óxido mixto con la estructura cúbica de tipo fluorita característica del CeO₂. Esta técnica tampoco muestra picos asignables a La₂O₃, confirmando que no se produce segregación de fases. Es interesante resaltar que el La desplaza los picos característicos de CeO₂ a ángulos ligeramente inferiores,^[13-15] lo que sugiere una expansión de la celda unidad debido al mayor radio iónico de los cationes La³⁺ (1,16 Å) en comparación con Ce⁴⁺ (0,97 Å).

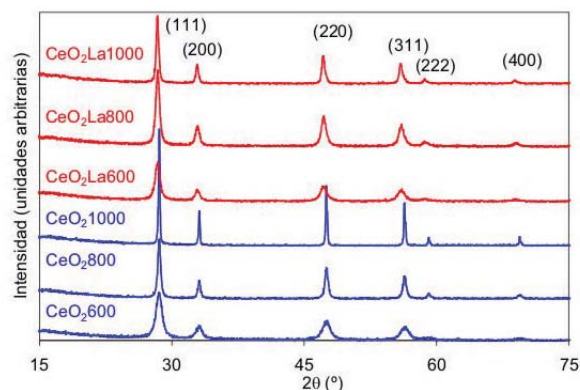


Figura 2. Caracterización mediante DRX.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de tamaño medio de cristal obtenidos a partir de los difractogramas de Rayos X por el método WH. Los resultados indican que al aumentar la temperatura de calcinación aumenta el tamaño de cristal. Sin embargo, en las muestras dopadas con La este aumento es mucho menos acusado. También se han recogido en la Tabla 1 los resultados de área BET de las muestras. Los valores del área varían de forma inversa a como lo hacen los tamaños de cristal como era de esperar.

Tabla 1. Tamaño de cristal determinado a partir de DRX y área BET.

	Tamaño de cristal* (nm)	BET (m ² /g)
CeO ₂ 600	13	76
CeO ₂ 800	25	26
CeO ₂ 1000	66	6
CeO ₂ La600	20	49
CeO ₂ La800	26	37
CeO ₂ La1000	33	17

*Determinado mediante el método WH.

Las propiedades redox de las diferentes muestras de CeO_2 (sin metal noble) se han analizado con experimentos de reducción a temperatura programada en H_2 (RTP- H_2). En la Figura 3 se muestran los perfiles de consumo de H_2 .

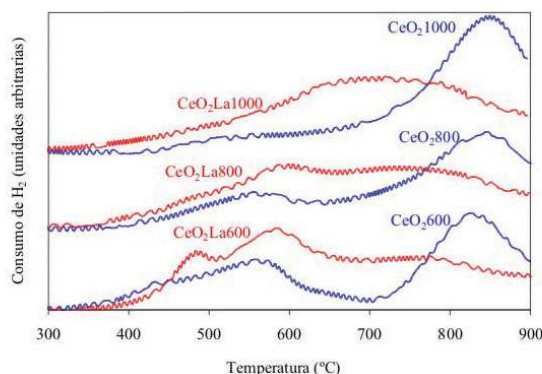


Figura 3. Perfiles de consumo de H_2 en experimentos de Reducción a Temperatura Programada.

Los perfiles de reducción de CeO_2 se caracterizan por presentar dos picos.^[16] El primero, a temperaturas en torno a 500°C , se atribuye a la reducción del Ce^{4+} superficial, y el segundo pico, a temperaturas del orden de 850°C se asigna a la reducción del Ce^{4+} másico. Este tipo de perfil se observa claramente en la muestra $\text{CeO}_2,600$, pero al ir aumentando la temperatura de calcinación ($\text{CeO}_2,800$) observamos una disminución en el primero de los picos debido a la disminución del área superficial de las muestras. Al calcinar a 1000°C ($\text{CeO}_2,1000$) el pico correspondiente a la reducción superficial es inapreciable. Sin embargo, las muestras que contienen La no presentan los dos picos descritos sino una banda ancha que no permite distinguir entre reducción superficial y másica, ocurriendo ambos procesos de forma solapada. Esto sugiere una mayor movilidad del oxígeno en las redes cristalinas dopadas con La.^[16] En las muestras con La, el efecto de la temperatura de calcinación también se observa pero no es tan acusado como para el CeO_2 puro.

Los resultados de caracterización permiten concluir que la introducción de La en la red de CeO_2 estabiliza la estructura, siendo menos sensible a la sinterización a elevada temperatura y mejorando las propiedades redox. La caracterización de los catalizadores de Pt o Rh soportados en estos óxidos (gráficas no mostradas) indicaron que la incorporación de los metales nobles no afecta de modo apreciable a las características estructurales de los óxidos, tal y como se observó mediante espectroscopía Raman y DRX, mientras que sí alteraron sus propiedades redox disminuyendo la temperatura de reducción del óxido con H_2 , tal y como está descrito en la literatura.^[9,10]

Combustión catalizada de carbonilla

En la Figura 4 se muestran los perfiles de conversión de carbonilla en experimentos de oxidación en una corriente de NO_x/O_2 empleando diferentes catalizadores de CeO_2 pura y dopada con La, incluyendo también Pt en algún caso. Se ha incluido como referencia la curva correspondiente a la combustión no catalizada.

Todos los catalizadores aceleran la combustión de carbonilla desplazando las curvas de conversión a menores tempera-

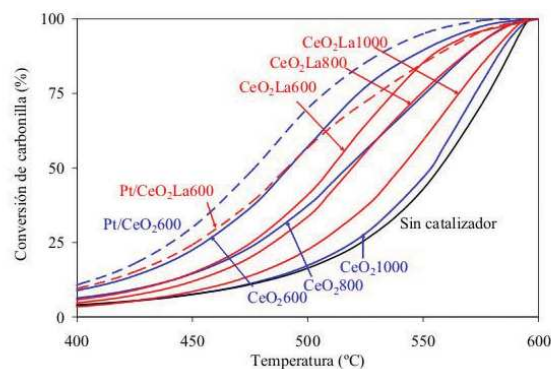


Figura 4. Conversión de carbonilla en experimentos de combustión en NO_x/O_2 .

turas. Este desplazamiento llega a ser superior a 100°C con el catalizador $\text{Pt}/\text{CeO}_2,600$. Esto indica que, en presencia de NO_x , los catalizadores empleados son activos incluso en condiciones de contacto débil con la carbonilla. La temperatura de calcinación del óxido afecta a su actividad catalítica, observándose una disminución de la actividad al aumentar la temperatura de calcinación. Si nos centramos en los catalizadores sin Pt observamos que mientras que la actividad del catalizador $\text{CeO}_2,600$ es superior a la de $\text{CeO}_2,La600$, la actividad del $\text{CeO}_2,1000$ es inferior a la del $\text{CeO}_2,La1000$. Esto indica que la pérdida de actividad catalítica al aumentar la temperatura de calcinación afecta más al CeO_2 puro que al dopado, lo que está de acuerdo con los resultados de caracterización. Según estos resultados, en relación con la combustión de carbonilla, el dopado de CeO_2 con La sólo es necesario si los catalizadores van a ser sometidos a elevada temperatura, ya que este dopante estabiliza el óxido frente a la desactivación térmica.

Para entender el papel de estos catalizadores en el proceso de combustión de carbonilla se llevaron a cabo nuevos experimentos equivalentes a los ya descritos pero en ausencia de carbonilla. Estos ensayos permitieron determinar los cambios en la proporción de NO y NO_2 presente en la mezcla de reacción en presencia del catalizador. La conversión de NO en NO_2 es decisiva en la combustión de carbonilla ya que el NO_2 es un gas mucho más oxidante que el O_2 o el NO . Al igual que ocurre en el escape de un motor Diésel real, en las condiciones experimentales empleadas en estos ensayos, la corriente de gases contiene NO como componente principal de los NO_x . Por efecto de la temperatura y de los catalizadores se acelera la transformación del NO a NO_2 , siendo la producción de NO_2 mayor cuanto más activo es el catalizador.

En la Figura 5a se representa la temperatura a la cual se consume el 50% de la carbonilla en los experimentos de combustión ($T_{50\%}$ en $^\circ\text{C}$) frente al porcentaje de NO_2 producido por cada catalizador a 425°C . La correlación observada en la Figura 5a indica la relevancia del porcentaje de NO_2 en la actividad del catalizador, y explica que los catalizadores sean altamente activos incluso en condiciones de contacto débil con la carbonilla, puesto que la actividad catalítica parece depender de la capacidad de catalizar la reacción de oxidación de NO a NO_2 .

Como se observa en la Figura 5b, la actividad también se correlaciona con el área BET de las muestras, por tanto se puede deducir que la oxidación de NO a NO_2 es un proceso catalizado por la superficie del CeO_2 . Esto resulta razonable

teniendo en cuenta que se trata de una reacción entre dos gases (NO y O₂) catalizada por un sólido. Es interesante señalar que esto se cumple tanto para los catalizadores de CeO₂ puro como para los dopados con La. En el caso de emplear catalizadores con Pt se obtiene un beneficio adicional asociado a la capacidad de este metal noble de contribuir a la producción de NO₂ (Figura 5b).

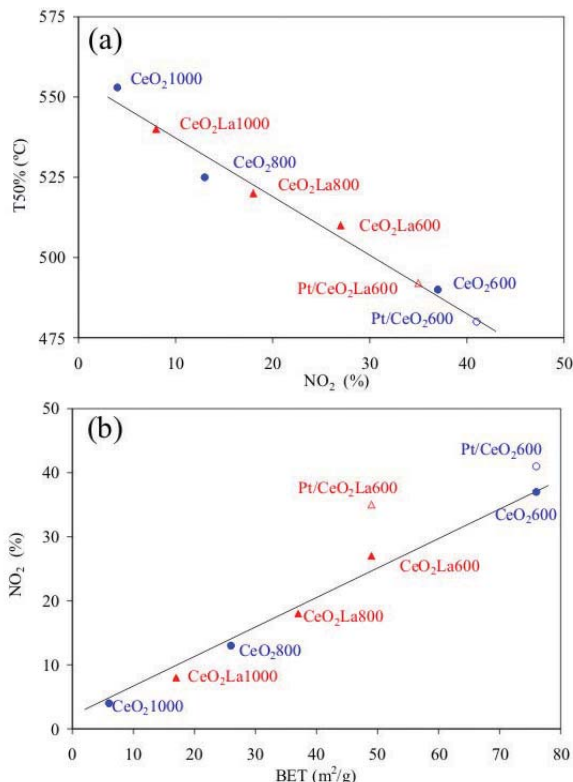


Figura 5. Relación entre actividad catalítica en la combustión de carbonilla y (a) conversión de NO a NO₂ a 425°C y (b) área BET.

Es muy importante señalar que en todos los experimentos de combustión catalizada de carbonilla no se observa consumo neto significativo de NO_x y que sólo hay transformación de NO₂ en NO. Este hecho evidencia la eficacia de los catalizadores basados en CeO₂ para la eliminación de carbonilla, pero no solventa el problema de la eliminación de NO_x, por lo que es necesario recurrir a la RCS.

RCS de NO_x

En estudios a nivel laboratorio se ha comprobado que el Pt es el metal que cataliza la reducción de NO_x con hidrocarburos a menor temperatura. Se han realizado numerosos trabajos estudiando el efecto del tipo de hidrocarburo,^[5,17] el soporte^[18] y el tamaño de partícula del metal^[19] entre otras variables. A partir de todos ellos se ha llegado a un alto nivel de conocimiento del sistema. Es el momento de pasar a los estudios a nivel piloto. En la Figura 6 se muestran, a modo de ejemplo, los perfiles de eliminación de NO_x en experimentos de RCS realizados en el banco de pruebas con el catalizador Pt/Al₂O₃. Estos experimentos se han realizado en condiciones de reacción a temperatura programada (RTP) añadiendo 1500 ppm de C₃H₆ y sin añadir C₃H₆.

Los perfiles de las curvas de reducción de NO_x obtenidos a nivel piloto son similares a los habitualmente obtenidos a

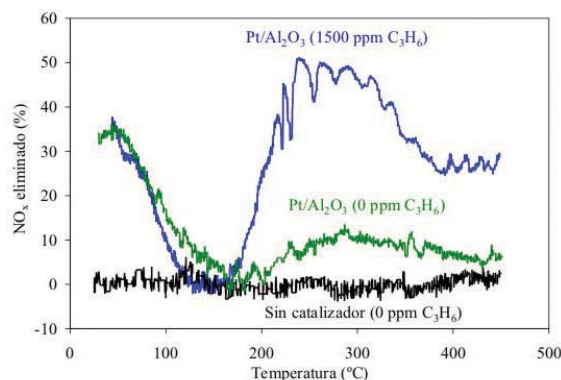


Figura 6. RCS de NO_x con C₃H₆.

nivel laboratorio,^[5] observándose dos intervalos de temperatura en los que los NO_x son eliminados de la corriente de gases. El primer intervalo se observa a temperaturas de 125°C o inferiores, donde la eliminación de NO_x se debe a la adsorción en el catalizador, y, por lo tanto, no es de interés según los objetivos del estudio. La reducción propiamente dicha de NO_x comienza a 175°C coincidiendo con la oxidación de C₃H₆ y CO (no mostrado). La reducción de NO_x aumenta hasta alcanzar un máximo del 50 % de conversión a 225°C, manteniéndose dicha reducción máxima hasta 325°C. La oxidación completa de C₃H₆ y CO también se alcanza a 325°C aproximadamente, y superada esta temperatura, la reducción de NO_x disminuye debido a la pérdida de selectividad en el proceso, ya que aumenta el consumo de los reductores con O₂. Hay que mencionar que la reducción no catalizada de NO_x es nula, tal y como cabía esperar, y que la reducción catalizada sin añadir reductor externo alcanza valores máximos de tan sólo el 10%.

Adicionalmente al catalizador Pt/Al₂O₃, también se prepararon y ensayaron catalizadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ concluyéndose que, a diferencia de lo observado en la combustión de carbonilla, el empleo de CeO₂ resulta perjudicial. Los catalizadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ presentan una actividad significativamente menor que la del catalizador Pt/Al₂O₃.

Se ha analizado el efecto de la concentración de C₃H₆ en la actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ introduciendo diferentes cantidades del hidrocarburo en el escape. Los resultados obtenidos a 300, 350 y 400°C, en condiciones de RTP, se incluyen en la Figura 7. De acuerdo con el perfil presentado en la Figura 6, las reducciones más elevadas de NO_x se alcanzan a 300°C. En la Figura 7 también se incluyen los niveles de reducción de NO_x alcanzados en reacciones realizadas en condiciones isotermas prolongadas durante tres horas. Los resultados demuestran la equivalencia entre experimentos RTP e isoterma y prueban la estabilidad del catalizador.

En la Figura 7 se observa que la mayor conversión de NO_x se consigue al introducir 1500 ppm de C₃H₆ en el escape, llegando a ser perjudicial el empleo de cantidades mayores. Esto se debe a que el uso de cantidades de hidrocarburo superiores a 1500 ppm origina aumentos incontrolados de la temperatura debido a la elevada exotermicidad de su combustión, lo que induce la disminución de la selectividad del proceso y, por lo tanto, una menor reducción de NO_x.

Es importante señalar que los resultados de RCS obtenidos resultan muy prometedores al demostrar la viabilidad de este

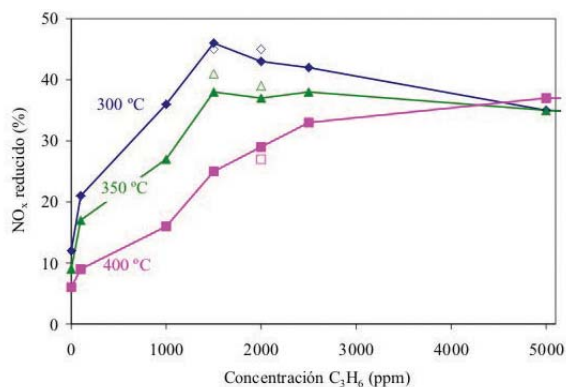


Figura 7. Reducción de NO_x en función de la cantidad de C₃H₆ introducida en la corriente de escape. Símbolos con relleno: Resultados obtenidos en experimentos de RTP. Símbolos sin relleno: Resultados obtenidos en reacciones isotermas.

proceso en condiciones reales y, según los resultados de estudios llevados a cabo a nivel de laboratorio, estos resultados podrían ser incluso mejores empleando zeolitas como soporte del Pt.^[18] Esto pone en evidencia el gran potencial de la tecnología RCS de cara a una aplicación en condiciones reales. Sin embargo, el uso de un catalizador basado en Pt presenta el inconveniente de la producción de N₂O como subproducto de la reducción de NO_x. En el caso del catalizador Pt/Al₂O₃ y en las condiciones experimentales usadas en este estudio, el 75% de los NO_x se reducen a N₂O mientras que tan solo el 25 % origina N₂, independientemente de la temperatura considerada (entre 200 y 450°C).

Descomposición de N₂O catalizada

Con el fin de evitar la emisión no deseada de N₂O como producto de la reducción de NO_x con C₃H₆ se han empleado catalizadores de Rh soportado en CeO₂ puro y dopado con La. La actividad para la descomposición de N₂O de estos catalizadores ha sido comparada con la de catalizadores homólogos de Pt. En la Figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, la actividad a distintas temperaturas (en condiciones estacionarias) de catalizadores preparados con óxidos calcinados a 600°C. La descomposición de N₂O con los catalizadores de Rh (Figura 8) se inicia a 225°C y se alcanza la descomposición completa a 350°C. Es de resaltar que esta temperatura es similar a la de máxima actividad en los ensayos de RCS de NO_x con C₃H₆, por lo que el N₂O generado por el Pt podría ser descompuesto con Rh. La posible utilización de catalizadores de Rh para la RCS de NO_x también evitaría la emisión de N₂O. Sin embargo, esta alternativa presenta el inconveniente de la menor actividad del Rh respecto al Pt en este proceso.^[5] Por lo tanto, la opción de combinar un catalizador de Pt de elevada actividad en RCS con un segundo catalizador de Rh para evitar el problema de su baja selectividad parece ser más acertada.

Se han realizado experimentos (no mostrados) de descomposición de N₂O empleando catalizadores de Rh soportado sobre todas las muestras preparadas de CeO₂ puro y dopado y se ha comprobado que la actividad del Rh está muy condicionada por las propiedades redox superficiales del óxido. Los tres catalizadores con soporte de CeO₂ dopado con La

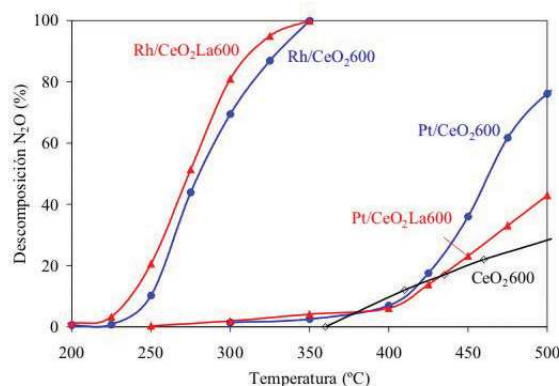


Figura 8. Actividad catalítica para la descomposición de N₂O.

calcinado a 600, 800 y 1000°C muestran pocas diferencias de actividad en la descomposición de N₂O, lo que es coherente con las pequeñas diferencias en los perfiles de RTP-H₂ (Figura 3). Sin embargo, los catalizadores de Rh preparados con CeO₂ pura presentan una considerable disminución de la actividad al aumentar la temperatura de calcinación del óxido.

Para analizar el importante efecto que tiene el soporte en la actividad catalítica de Rh se ha utilizado la técnica de XPS para la caracterización de dos catalizadores (Rh/CeO₂1000 y Rh/CeO₂La1000) antes y después de llevar a cabo un tratamiento térmico *in situ* en N₂O a 275°C. Los espectros de Rh 3d obtenidos se incluyen en la Figura 9.

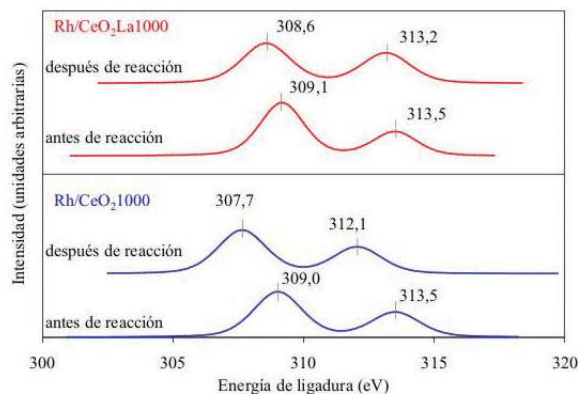


Figura 9. Espectro de XPS Rh 3d antes y después de la reacción de descomposición de N₂O a 275°C realizada *in situ*.

El catalizador Rh/CeO₂1000 presenta los dos picos característicos del Rh³⁺ centrados a 309,0 y 313,5 eV.^[20-22] Tras el tratamiento con N₂O, los picos se desplazan a menores energías típicas de Rh⁰, centrándose en 307,7 y 312,1 eV,^[20-22] lo cual evidencia la reducción del Rh por efecto del N₂O. Por el contrario, en el caso del catalizador Pt/CeO₂La600 los picos no se desplazan de forma tan considerable hacia menores energías, mostrando tanto antes como después del tratamiento energías características de Rh³⁺.

Los resultados obtenidos confirman que las especies de Rh catalíticamente activas para la descomposición de N₂O son de naturaleza catiónica, como ha sido descrito por otros autores para la reacción de CO-NO en presencia de O₂ catalizada por Rh/CeO₂-ZrO₂.^[23] Los resultados del presente estudio permiten concluir, además, que un soporte con unas buenas propiedades redox superficiales, como es CeO₂La1000, es

capaz de mantener al Rh en estado de oxidación +3 en condiciones de reacción. Sin embargo, un soporte como CeO₂1000, con escasas propiedades redox, no tiene este efecto estabilizador, reduciéndose el Rh³⁺ a Rh⁰ con la consecuente pérdida de actividad.

Conclusiones

Los resultados de este estudio permiten concluir que la eliminación de contaminantes procedentes de motores Diésel puede llevarse a cabo mediante un filtro de partículas para la eliminación de carbonilla seguido de un sistema de RCS con C₃H₆ y un último catalizador de descomposición de N₂O. Considerando que la eliminación de carbonilla requiere el elevado poder oxidante del NO₂, es necesario que la RCS de NO_x se realice después de la eliminación de carbonilla y no antes. La Figura 10 muestra un esquema del dispositivo propuesto junto con las condiciones de operación más adecuadas en cada etapa del proceso según los resultados de este estudio.

La regeneración del filtro de partículas puede llevarse a cabo mediante combustión catalítica a temperaturas en torno a 500°C. La actividad de los catalizadores estudiados depende de su capacidad de oxidar NO a NO₂, siendo el más efectivo el catalizador Pt/CeO₂600.

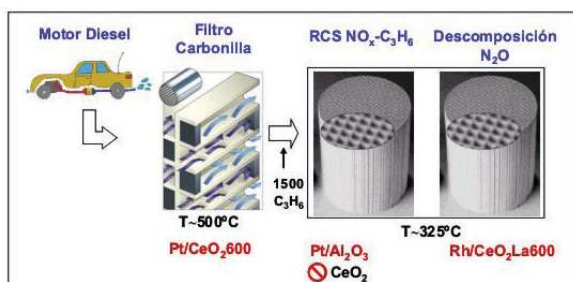


Figura 10. Esquema del sistema de eliminación de contaminantes en vehículos Diésel según las conclusiones de este estudio.

Para llevar a cabo la RCS con C₃H₆ es fundamental el control riguroso de la temperatura. La conversión más alta de NO_x (50%) se ha alcanzado, utilizando un catalizador Pt/Al₂O₃, entre 225 y 325°C introduciendo 1500 ppm de C₃H₆ en el escape, resultando perjudicial emplear cantidades mayores ya que dificultan el control de la temperatura. El empleo del catalizador Pt/Al₂O₃ tiene el inconveniente de generar N₂O como producto no deseado de la reacción. La descomposición del N₂O puede llevarse a cabo utilizando un catalizador de Rh que presenta elevada actividad a temperaturas del orden de 325°C. Las propiedades redox del soporte condicionan la estabilidad de las especies activas de Rh en condiciones de reacción. Las especies activas de Rh, de naturaleza catiónica, son estables al emplear soportes con buenas propiedades redox superficiales, como por ejemplo CeO₂ dopado con La.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por los proyectos MAT2006-12635 y CTQ2005-01358. Los autores agradecen al Dr. Jorge M. García Cortés (TRAMAR, info@tramar.net) la inestimable participación en el diseño y puesta a punto del banco de pruebas.

Referencias

- [1] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J. Catal.* **2003**, 216, 433–442.
- [2] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* **1997**, 171, 160–168.
- [3] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 47, 1–69.
- [4] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2001**, 43, 489–564.
- [5] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Appl. Catal. B* **2002**, 39, 283–303.
- [6] A. Bueno López, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Letters* **2005**, 99, 203–205.
- [7] A. Bueno López, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **2005**, 230, 237–248.
- [8] J. P. A. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1997**, 12, 21–31.
- [9] A. Bueno López, I. Such Basañez, C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **2006**, 244, 102–112.
- [10] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* **1999**, 50, 285–298.
- [11] M. Fernández García, A. Martínez Arias, A. Iglesias Juez, C. Belver, A. B. Hungria, J. C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* **2000**, 194, 385–392.
- [12] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catal. Today* **1998**, 43, 79–88.
- [13] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zheng, S. W. Chan, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 245407–1,8.
- [14] F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 127–129.
- [15] S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2587–2592.
- [16] G. L. Markaryan, L. N. Ikryannikova, G. P. Muravieva, A. O. Turakulova, B. G. Kostyuk, E. V. Lunina, V. V. Lunin, E. Zhilinskaya, A. Aboukais, *Colloids Surfaces A* **1999**, 151, 435–47.
- [17] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Today* **1995**, 26, 185–206.
- [18] J. M. García Cortés, J. Pérez Ramírez, M. J. Illán Gómez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, C. Salinas Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* **2001**, 30, 399–408.
- [19] J. M. García Cortés, J. Pérez Ramírez, J. N. Rouzaud, A. R. Vaccaro, M. J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **2003**, 218, 111–122.
- [20] <http://www.lasurface.com/>
- [21] X. D. Wu, L. H. Xu, D. Weng, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 221, 375–383.
- [22] J. Soria, A. Martínez Arias, J. L. G. Fierro, J. C. Conesa, *Vacuum* **1995**, 46, 1201–1204.
- [23] F. Fajardie, J. F. Tempere, J. M. Manoli, O. Touret, G. Blanchard, G. Djega-Mariadassou, *J. Catal.* **1998**, 179, 469–476.

Una propuesta de actuación para la enseñanza de una química sostenible

Carmen Orozco Barrenetxea,* Antonio Pérez Serrano y M.^a Nieves González Delgado

Resumen: En este trabajo se plantea la posibilidad de utilizar diversas estrategias para familiarizar a los estudiantes de Química con los aspectos ambientales de la misma y presentarla al mismo tiempo como una Ciencia cercana al contexto personal, social y académico del alumnado. Se proponen diversos ejemplos, aplicados a diferentes ramas de la Química, de enunciados ambientales para problemas numéricos y cuestiones teóricas y se comparan dichos enunciados con la redacción habitual de cuestiones semejantes. Se incluyen también algunos comentarios y conocimientos ambientales que permiten incluir los enunciados alternativos sugeridos.

Palabras clave: Química sostenible, química general, enunciados problemas y cuestiones, medioambiente, enseñanza-aprendizaje.

Abstract: The present text proposes diverse strategies that could be used in order to (i) get Chemistry students acquainted with environmental Chemistry aspects, and (ii) depict Chemistry as a science in close relationship with students' personal, social and academic context. Diverse examples of environment-related wordings of numerical problems and theoretical questions are presented. They are compared to the usual statements of similar problems. These examples apply to different Chemistry disciplines. Finally, some remarks and environmental knowledge that help incorporate the suggested alternative wordings are included.

Keywords: Sustainable chemistry, general chemistry, problems and wordings of questions, environment, teaching-learning.

Introducción

Actualmente, el estudio de la Química debe abordar necesariamente los aspectos ambientales asociados a la misma. El alumnado debe considerar la Química como una Ciencia necesaria para el desarrollo de la sociedad actual,^{1,2} comprometida con el medio ambiente³ y capaz de compatibilizar el desarrollo económico e industrial con el desarrollo sostenible.^{4,5} Es imprescindible que los estudiantes capten la enorme aportación que la Química realiza al conocimiento, control y minimización de los problemas ambientales, evitando las posibles agresiones que una actuación inadecuada puede ocasionar. Por todo ello, familiarizar a los estudiantes de Química con los aspectos ambientales de esta Ciencia es un objetivo prioritario no sólo para conseguir incrementar su interés por la misma sino, fundamentalmente, para el cuidado del medio natural y la creación en ellos de una conciencia ambiental que les encamine a ser en un futuro profesionales y ciudadanos con un alto grado de responsabilidad en este aspecto.

No obstante, cuando se analizan textos y/o materiales empleados en el proceso de enseñanza-aprendizaje de esta Ciencia, se detectan con frecuencia ciertas formas de actuación que no contribuyen a conseguir el objetivo indicado. Así, podría señalarse que:

- No se observa que se haga un uso importante de las referencias ambientales en las cuestiones teóricas y problemas numéricos propuestos.
- No se asume suficientemente la dimensión ambiental de los procesos químicos por lo que, en muchas ocasiones, se encuentran referencias a procesos industriales, en los que no hay ninguna alusión a la producción de vertidos al ambiente.

- Los tratados de prácticas de laboratorio suelen obviar aspectos inherentes a la generación y gestión de residuos, lo que impide que el alumnado asimile la dimensión ambiental de los procesos y la necesidad de gestionar de forma correcta las consecuencias de los mismos.
- Muchos textos de Química General no incluyen todavía ningún capítulo referente a Química Ambiental.

Para superar estas carencias, se podrían proponer diversos tipos de acciones, aunque en este trabajo se hará referencia únicamente a la posibilidad de introducción de temas ambientales en la redacción de problemas numéricos y cuestiones.

Un temario estándar de Química General abarca aspectos referentes a estequiometría, estructura de la materia, estados de agregación, sistemas dispersos, termoquímica y cinética, equilibrios químicos, química descriptiva, etc., campos todos ellos en los que está involucrada, de una u otra forma, la Química Ambiental, que destaca por ser la más interdisciplinar de las ramas de la Química.⁶ Para cualquiera de estas materias se pueden proponer cuestiones con enunciados medioambientales⁷ que, por un lado, incrementan la motivación de los alumnos por el estudio de esta Ciencia y, por otro, al situar la materia objeto de estudio en su contexto personal, social y académico,⁸ favorecen el cuestionamiento y la búsqueda de respuestas reflexivas para comprender el mundo en que viven. Además, los grados de dificultad pueden ser muy diversos, pudiendo plantearse cuestiones sencillas o ejercicios relativamente complejos, dependiendo del nivel de enseñanza al que se dirijan.

Propuesta de actuación

A continuación se plantean algunos ejemplos, referentes a distintas materias y se analizan las ventajas de los enunciados que se proponen. El esquema utilizado para comentarlos será siempre el mismo: para diferentes temas de Química General se propone en primer lugar un enunciado habitual en la bibliografía para un determinado tipo de problema/cuestión y, a continuación, en letra cursiva, se presenta el mismo problema/cuestión con un enunciado que permita introducir, resaltar, o comentar aspectos medioambientales. Por último, se hace una breve indicación de los conceptos ambientales que el enunciado alternativo permite incidir y explicar.



C. Orozco



A. Pérez



M.ª N. González

Departamento de Química, Escuela Politécnica Superior,
Universidad de Burgos. C/Villadiego s/n, 09001 Burgos,
C-e: qporozco@ubu.es

Recibido: 16/01/2007. Aceptado: 03/07/2007.

Estequiometría:

- **Enunciado habitual:** Calcule la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar totalmente 150 mg de etanol, si el rendimiento del proceso es del 70%.

Enunciado alternativo: La Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) es la cantidad de oxígeno que necesitan consumir los microorganismos aerobios para oxidar la materia orgánica biodegradable del agua. Calcule cuál será la DBO₅ de un agua residual con un contenido en etanol de 150 mg/L (ppm) Considere que la DBO₅ es un 70% de la DBO total.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- Estudiar el parámetro DBO de un agua como medida de materia orgánica de carácter biodegradable.
- Reflexionar sobre el problema de desoxigenación de las aguas debido al consumo de oxígeno en la degradación de la materia orgánica.
- Identificar las unidades de concentración ppm y mg/L en agua.
- Comparar la mayor o menor biodegradabilidad de los compuestos orgánicos según su naturaleza.

Enlace Químico:

- **Enunciado habitual:** Calcule la longitud de onda de las radiaciones capaces de romper los enlaces de las siguientes especies:

H₂O: 337 kJ/mol; O₂: 495 kJ/mol; N₂: 943 kJ/mol

¿A qué zona del espectro electromagnético corresponden?

Enunciado alternativo: Las energías medias de enlace de algunos de los gases componentes de la atmósfera son las siguientes:

H₂O 337 kJ/mol; O₂ 495 kJ/mol; N₂ 943 kJ/mol

Indique la zona del espectro electromagnético a que corresponden las radiaciones solares cuya llegada a la tierra podrán impedir los posibles procesos de fotodisociación de estos gases.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- Estudiar las reacciones de fotodisociación por acción de la radiación solar que sufren algunos de los gases componentes de la atmósfera de nuestro planeta.
- Explicar la importancia de estas reacciones para preservar la vida terrestre ya que impiden la llegada a la superficie terrestre de radiaciones de longitudes de onda pertenecientes a la zona UV del espectro.
- Comentar la diferente composición de las distintas zonas en las que se divide la atmósfera.

Gases ideales:

- **Enunciado habitual:** Calcule la masa correspondiente a 200 mm³ de ozono medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

Enunciado alternativo: La atmósfera urbana de una ciudad tiene un contenido en ozono de 200 ppb, medidos a 101,3 kPa de presión y 20°C de temperatura. Sabiendo que el valor umbral de protección a la salud establecido por la legislación es de 110 µg/m³ como valor medio en 8 h, medidos en las mismas condiciones de presión y tempe-

ratura, indique si la atmósfera de la ciudad citada está por encima o por debajo del valor legal.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- Identificar la unidad de concentración ppb con mm³/m³ y la diferencia entre concentraciones masa/volumen y volumen/volumen en aire, a diferencia de especies en agua.
- Explicar que el ozono troposférico es un importante contaminante atmosférico.
- Conocer la importancia del ozono estratosférico para el desarrollo de la vida en la Tierra.
- Estudiar los niveles de inmisión máximos de este contaminante que fija la legislación atmosférica.
- Comentar las diferencias entre los niveles de protección a la salud y a la vegetación y la relación que se establece entre nivel de concentración y tiempo de exposición.

Disoluciones:

- **Enunciado habitual:** Indique a cuantos µg Pb/L corresponde una concentración 3.10⁻⁵ M de nitrato de plomo (II).

Enunciado alternativo: El contenido en nitrato de plomo (II) de un agua es 3.10⁻⁵ M. Calcule si dicha agua podrá ser destinada a potable si la legislación indica que el límite máximo permitido para el plomo en aguas que van a ser destinadas a potables es de 50 ppb (µg Pb/L).

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- Conocer la importancia y los efectos que los llamados metales pesados pueden producir cuando están presentes en las aguas.
- Explicar el grave problema de contaminación que puede ocasionar en un agua la presencia de Pb por encima de un nivel que asegure la calidad de la misma.
- Comentar la existencia de legislación específica para aguas potables.
- Recopilar las diferentes legislaciones existentes para los distintos tipos de aguas, según el uso al que vayan destinadas.
- Identificar la unidad de concentración ppb en agua con µg /L.

Equilibrio químico:

- **Enunciado habitual:** Sabiendo que la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno para formar monóxido de nitrógeno es un proceso endotérmico, explique cómo se desplazará el equilibrio de formación de este compuesto a medida que se incrementa la temperatura de reacción.

Enunciado alternativo: En los motores de explosión de los coches se alcanzan temperaturas de cientos de grados centígrados. Sabiendo que la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno para formar monóxido de nitrógeno es un proceso endotérmico, explique porqué el monóxido de nitrógeno es uno de los principales contaminantes gaseosos emitidos por el transporte.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- Explicar que los óxidos de nitrógeno se formarán en cualquier proceso de combustión que utilice aire como comburente.

- o Comentar que la presencia en la atmósfera de NO_x está relacionada con la formación de smog fotoquímico y con los fenómenos de lluvia ácida.
- o Relacionar la cantidad de NO_x emitidos con la temperatura de combustión.
- o Conocer las posibilidades de actuación en los vehículos para minimizar las emisiones de estos óxidos.

Equilibrios en solución acuosa:

Oxidación-reducción

- **Enunciado habitual:** Calcule la cantidad de solución de KMnO_4 2 M necesaria para oxidar hasta Mn(IV), en medio básico, todo el Mn(II) existente en 96.000 m^3 de una disolución que contiene $320 \mu\text{g Mn(II)/L}$. Ajuste previamente la reacción redox que tendrá lugar.

Enunciado alternativo: La concentración de Mn(II) en un agua destinada a potable es de 320 ppb. Si para alcanzar las condiciones exigidas en la legislación de aguas potables se decide eliminar este componente por oxidación a Mn (IV) y posterior precipitación como óxido de manganeso (IV), calcule la cantidad diaria de disolución de KMnO_4 2 M que será necesaria utilizar en una planta potabilizadora que trata $4000 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua. Ajuste previamente la reacción redox que tendrá lugar si el agua a tratar tiene un pH básico.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- o Estudiar un procedimiento de eliminación de una especie no admisible en el agua.
- o Conocer los límites permisibles que la legislación establece para determinadas especies.
- o Introducir magnitudes que se utilizan en el mundo real como el caudal horario de agua suministrada por una planta potabilizadora o el consumo diario de reactivos.

Ácido-base

- **Enunciado habitual:** Calcule el pH de una solución 3.10^{-4} M de cloruro amónico. (Nota: haga los cálculos a 25°C).

Enunciado alternativo: La velocidad de corrosión del hierro se incrementa notablemente a pH inferior a 4,5. Calcule si puede sufrir corrosión una tubería que se emplea para la recogida de un agua residual que contiene una solución 3.10^{-4} M de cloruro amónico. (Nota: haga los cálculos a 25°C).

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- o Estudiar la corrosión que pueden sufrir las tuberías de hierro.
- o Explicar la importancia del valor del pH en la velocidad de corrosión.
- o Comentar que este grave problema puede producirse por vertidos de sustancias que, en principio, no son consideradas como muy problemáticas.
- o Explicar cómo la incorporación de Fe al agua alteraría la calidad de la misma.
- o Relacionar algunos problemas de contaminación o

de calidad de aguas con la degradación de materiales.

- o Conocer algunos métodos para paliar esta degradación.

Solubilización-precipitación

- **Enunciado habitual:** Calcule la concentración de ión sulfato remanente en el agua cuando se ha procedido a la precipitación estequiométrica de sulfatos por adición de cloruro de calcio. (Nota: haga los cálculos a 25°C).

Enunciado alternativo: Para eliminar los sulfatos contenidos en el agua residual de una industria, se ha procedido a su tratamiento adicionando cloruro de calcio en cantidad estequiométrica. Calcule cuál será el contenido en sulfatos del agua una vez tratada y comente si considera este método eficaz para reducir el vertido por debajo de las 2000 ppm admitidas como máximo en la legislación para vertido a cauce público. (Nota: haga los cálculos a 25°C).

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- o Explicar que las reacciones de precipitación son habituales en los tratamientos físico-químicos de depuración de aguas residuales industriales y urbanas.
- o Comprobar que, según sean las condiciones de trabajo, puede quedar un remanente de contaminante por encima de lo establecido en la legislación.
- o Comentar el tipo de medidas a tomar, o los cambios oportunos a introducir en el tratamiento, para mejorar el resultado.

Química Orgánica:

- **Enunciado habitual:** Explique cómo las reacciones de cloración de estructuras m-dihidroxibencénicas pueden conducir a la formación de clorometanos.

Enunciado alternativo: Los trihalometanos son compuestos cancerígenos que se producen en la desinfección de las aguas con cloro, siendo el cloroformo uno de los más importantes. Si las metilcetonas originan dicho compuesto al experimentar la reacción del haloformo, explique por qué los compuestos con estructuras m-dihidroxibencénicas (presentes por ejemplo entre las sustancias húmicas del agua natural) pueden ser importantes precursores de dichos contaminantes. Aplique el concepto de tautomería.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- o Estudiar la problemática ocasionada por la desinfección de aguas potables por cloración.
- o Conocer un grupo de contaminantes orgánicos importantes, los trihalometanos, y la legislación referente a los mismos.
- o Comprobar que sustancias naturales presentes en el agua pueden ser precursoras de este tipo de contaminantes.
- o Debatir sobre el principio de precaución ante la resolución de cualquier problema ambiental.

Química Nuclear:

- **Enunciado habitual:** Sabiendo que el período de semi-desintegración del ^{239}Pu es de $2,410.10^4$ años, calcule el tiempo que debe transcurrir para que su actividad decaiga en un 95%.

Enunciado alternativo: Un residuo de alta actividad, proveniente del combustible gastado de una central nuclear contiene un 0,9% de ^{239}Pu . Calcule el tiempo de almacenamiento del mismo que debe garantizarse para que no origine daños al medio ambiente, sabiendo que el período de semidesintegración del ^{239}Pu es de 2,410.10⁴ años y que el residuo resulta inocuo cuando ha perdido un 95% de su actividad radiactiva.

Comentarios y conocimientos que permite introducir el enunciado alternativo:

- o Explicar la naturaleza de los productos que se originan en una central nuclear.
- o Comentar los peligros que puede producir el mal uso de los mismos.
- o Introducir el problema de la necesidad de control y almacenamiento definitivo de los residuos nucleares de alta actividad durante períodos de tiempo elevados.

Conclusiones

Los ejemplos expuestos son una breve muestra que indica cómo se pueden utilizar ejercicios, de los que de forma reiterada se resuelven al estudiar diferentes partes de Química, para ir iniciando a los estudiantes en diversos aspectos de las ciencias medioambientales,⁹ al tiempo que se aprenden y explican conceptos químicos fundamentales. Se considera que la utilización de este tipo de enunciados va creando un poso de conocimientos relacionado con el tema de contaminación ambiental y va familiarizando al alumnado con situaciones reales, parámetros de medida de calidad, existencia de diferentes legislaciones, procedimientos de actuación, etc., lejos del carácter abstracto que en ocasiones presenta la enseñanza de esta Ciencia.¹⁰

Aunque, en un principio, los enunciados medioambientales pueden aumentar la dificultad de comprensión frente a los enunciados tradicionales, dado que son más extensos, este hecho no debe ser un inconveniente porque puede fomentar en el alumnado capacidades y habilidades de alto interés como la lectura comprensiva, la facultad de relación de distintas materias, la comprensión de la necesidad de las ciencias básicas para las aplicaciones tecnológicas, etc. La consecución de todos estos objetivos debe ser uno de los pilares básicos de la enseñanza de Química.² Esta propuesta con enunciados medioambientales no propugna, para todas las situaciones, la supresión de cuestiones con enunciados más sencillos (escuetos) o tradicionales sino plantearlos de forma secuencial a los mismos.

Los autores han valorado como altamente satisfactoria la experiencia de implementar esta actividad en clases de Química en enseñanzas técnicas. Al presentar dos posibilidades como las aquí recogidas, la mayoría de los estudiantes mostraba su preferencia por la denominada "alternativa medioambiental", lo que se demostró en las opiniones recogidas del alumnado durante varios años. Además, al resolver problemas numéricos y ejercicios prácticos de este tipo, adquirieron conciencia de la relevancia de la Química en otras ramas del conocimiento como la Ingeniería Ambiental y aumentó su capacidad de razonamiento para comprender los principios de los conceptos básicos de la Química Verde y las Tecnologías Limpias.^{11,12}

Para concluir, se quiere señalar la oportunidad de poner en práctica acciones como la indicada, dado que contribuyen a alcanzar objetivos de carácter marcadamente profesional y social, fomentando el componente transversal de las diferentes materias cuya importancia y relevancia en la formación del alumnado se reconoce en las directrices promulgadas para la elaboración de nuevos Planes de Estudio en el nuevo marco del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES).¹³

Bibliografía

- [1] Informe All Chem. E., Química: Europa y el futuro (I), *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **1999**, Vol. 95, nº2, p. 45–49
- [2] Informe All Chem. E., Química: Europa y el futuro (III). Energía y procesos. La Química y la Sociedad, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **1999**, Vol. 95, nº4, p. 32–39
- [3] Informe All Chem. E., Química: Europa y el futuro (II). La conservación de nuestro planeta. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **1999**, Vol. 95, nº3, p. 33–35
- [4] Collins, T., "Hacia una Química Sostenible". En: Blound, E. y col. *Industria como naturaleza. Hacia la producción limpia*. Los Libros de la Catarata, Madrid **2003**, p.87–92.
- [5] Mestres, R., "Hacia la calidad ambiental a través de la Química", *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2003**, Vol. 99, nº 3, p. 58–65
- [6] Connell, D. W., *Principles of Environmental Chemistry, Basic Concepts of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Ratón, Florida **1997**, p.7–10.
- [7] Orozco Barrenetxea, C., González Delgado, M. N., Alfayate Marcos, J. M., Pérez Serrano, A., Rodríguez Vidal, F. J., *Contaminación Ambiental: Cuestiones y problemas resueltos*, Madrid: Editorial Thomson, **2004**. ISBN 84–9732–188–X.
- [8] Edward, M., Gil, D., Vilches, A., Praia, J., La atención a la situación del mundo en la educación científica, *Enseñanza de las Ciencias*, **2004**, vol. 22, nº 1, p. 47–64.
- [9] Orozco C., Pérez A., González M.N., "Hacia la Enseñanza de una Química Sostenible". En Fraga López, F. Y col. *Perspectivas de la Química Española para el siglo XXI, XXX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*, (Lugo, 2005). Universidad de Santiago de Compostela 2005.
- [10] De Manuel Torres, E., "Química cotidiana y currículo de Química", *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2004**, Vol. 100, nº1, p. 25–32.
- [11] Anastas, P. T. y Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [12] Geiser, K., "Química Verde: Diseño de procesos y materiales sostenibles". En: Blound, E. y col. *Industria como naturaleza. Hacia la producción limpia*. Los Libros de la Catarata, Madrid **2003**, p.93–100.
- [13] Colás Bravo, P. "La formación Universitaria en base a Competencias". En Colás Bravo, P y De Pablos Pons, J. (coords). *La Universidad en la Unión Europea, El Espacio Europeo de Educación Superior y su impacto en la Docencia*, p. 101–123, Ediciones Aljibe, **2005**.

¿Puede la teoría de enlace de valencia ayudar a comprender las geometrías de los complejos que poseen elevados índices de coordinación?

Ángel Terrón,* Ángel García-Raso y Miquel Barceló-Oliver

Resumen: La teoría de enlace de valencia permite entender los índices de coordinación superiores a 8 y conocer el conjunto concreto de orbitales del metal *s*, *p*, *d* o *f* que participan en los enlaces en un complejo de una geometría definida. Así, las estructuras de los complejos con índices de coordinación 8 ó 9 se interpretan fácilmente. Por otra parte, a partir de la bibliografía existente, se puede concluir que no existen complejos con ligandos monodentados capaces de presentar índices de coordinación superiores a 9 y sólo con ciertos ligandos polidentados se obtienen valores más altos.

Palabras clave: Enlace de valencia, hibridación, lantánidos, actínidos, estructuras.

Abstract: In the present paper, valence bond theory is used to rationalize the higher coordination numbers using the precise set of *s*, *p*, *d* or *f* orbitals that participate in a defined geometry. For coordination numbers eight and nine, some troubles are clearly solved. For coordination numbers ten to twelve, looking at the data of the literature we can conclude that do not exist monodentate ligands which offer the capability to form such coordination numbers.

Keywords: Valence bond theory, hybridization, lanthanides, actinides, structures.

Introducción

La teoría del campo cristalino nos permite explicar que, normalmente, sólo los iones d^0 , d^1 y d^2 presentan índices de coordinación superiores a siete, lo que está en concordancia con la presencia de un máximo de 18 electrones en el complejo y la lógica repulsión entre los ligandos.^[1] No obstante, no existe en la bibliografía ningún ejemplo de geometría cúbica en complejos de metales de transición y tampoco se conoce una explicación satisfactoria de este resultado experimental. Asimismo, índices de coordinación elevados (entre 8 y 12) son habituales en la química de lantánidos y actínidos y la formación de estas geometrías se suele explicar mediante criterios de repulsión entre ligandos o haciendo uso de efectos estéricos, si bien un porcentaje de covalencia puede ser importante en algunos casos.^[2,3] La creciente importancia de la química de los elementos del bloque *f* y su uso en RMN, luminiscencia o biología^[2,3] justifican, como mínimo por su interés pedagógico, la necesidad de comprender las geometrías de coordinación de estos elementos.

La determinación de la estructura y simetría moleculares de moléculas sencillas se explica habitualmente mediante el uso conjunto de las teorías de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) y de enlace de valencia (EV).^[1,4-6] El concepto de hibridación sugerido por la teoría de EV y ciertas geometrías asociadas se encuentran íntimamente ligadas,^[1] aunque no siempre se conoce el grupo concreto de orbitales que participan. Es de sobra conocido que la teoría de grupos, mediante la utilización de la tabla de caracte-

res,^[6] nos permite obtener el conjunto concreto de orbitales implicados en la formación de un grupo de híbridos que posean una geometría determinada. Así, libros de texto ampliamente utilizados como los de los profesores Huheey^[1] y Housecroft^[5] proponen las hibridaciones $sp^3d[z^2]$ para una geometría de bipirámide trigonal y $sp^3d[x^2-y^2]$ para una pirámide de base cuadrada. Evidentemente, el conocimiento del conjunto preciso de orbitales involucrados en el enlace nos ofrece mucha más información y éste fue el objetivo de un artículo previo: desarrollar un método gráfico que permita calcular de manera rápida y precisa el conjunto de orbitales que participan en cada molécula.^[7]

Índice de coordinación 8 (IC 8):

IC 8: Antiprisma cuadrado

Los complejos $M_2[XeF_8]$ ($M = Rb, Cs$) son los compuestos de xenón más estables descritos en la bibliografía, ya que sólo se descomponen al calentarlos por encima de 400 °C (673 K). La estructura de rayos X del anión $[XeF_8]^{2-}$ confirma que se trata de un antiprisma cuadrado (Figura 1),^[4,8] lo que resulta difícil de reconciliar con la simple aplicación de la teoría VSEPR porque ésta es incapaz de predecir un orbital concreto vinculado al par de electrones no enlazante del Xe(VI).^[4] No obstante, si aplicamos la teoría de EV se puede deducir una hibridación sp^3d^4 para un antiprisma cuadrado (Tabla 1) en la que no participa el orbital $d[z^2]$. El par de electrones no enlazante del Xe(VI) se situará en el orbital $d[z^2]$, ¡sin ocupar un noveno vértice!, ya que los lóbulos de este orbital $d[z^2]$ se dirigen hacia el centro de las dos caras cuadradas del poliedro (Figura 2).



A. Terrón A. García-Raso M. Barceló-Oliver

Departament de Química. Facultat de Ciències. Universitat de les Illes Balears, campus UIB, E-07122, Palma de Mallorca (Spain).
C-e: angel.terron@uib.es

Recibido: 14/03/2007. Aceptado: 01/10/2007.

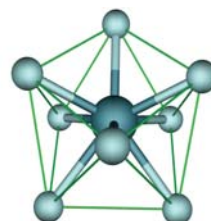


Figura 1. Estructura de rayos X del anión $[XeF_8]^{2-}$.^[8]

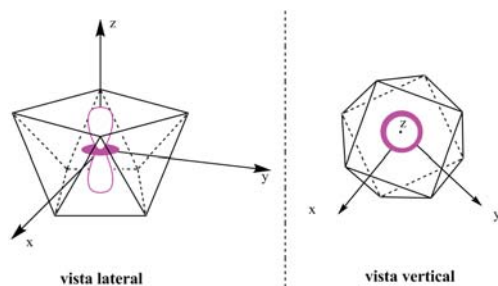


Figura 2. Antiprisma cuadrado en donde se muestra la función angular del orbital $d[z^2]$ (en el centro).

Esta geometría la presentan diferentes complejos de los lantánidos y actínidos, tales como el catión $[\text{Nd}(2\text{-piridona})_8]^{3+}$.^[3] En este caso se puede entender mejor este índice de coordinación con una hibridación sp^3f^4 , donde (Tabla 1) se han sustituido los orbitales d por orbitales f pertenecientes a la misma representación irreducible.

De esta forma, los tres electrones f del Nd(III) quedarían situados en los tres orbitales f que no pertenecen al conjunto de la hibridación, lo que está de acuerdo con los valores de las medidas magnéticas del complejo.

IC 8: Coordinación cúbica

No se conoce ningún ejemplo de coordinación cúbica que implique iones metálicos del bloque d , si exceptuamos el complejo $[\text{La}(2,2'\text{-bipiridina-N,N'-dióxido})_4]^{3+}$, en cuya estructura los átomos de oxígeno ocupan los vértices de un cubo y el ión La(III) se sitúa en el centro.^[3,9]

No obstante, a pesar del ejemplo anterior, no se han descrito otros complejos que impliquen iones metálicos de la serie d

Tabla 1. Algunos de los esquemas de hibridación posibles para diferentes poliedros de coordinación.

Hibridación	Grupo	Representación irreducible
Antiprisma cuadrado		
sp^3d^4	D_{4h}	$\Gamma = A_1(s) + B_2(p_z) + E_1(p_x, p_y) + E_2(d[x^2-y^2], d[xy]) + E_3(d[xz], d[yz])$
sp^3f^4	D_{4h}	$\Gamma = A_1(s) + B_2(p_z) + E_1(p_x, p_y) + E_3(f[xyz], f[x^2-y^2]) + E_3(f[x^2-3y^2], f[y(3x^2-y^2)])$
Cubo		
sp^3d^3f	O_h	$\Gamma = A_1(s) + T_{1a}(p_x, p_y, p_z) + T_2(d[xz], d[yz], d[xy]) + A_{1a}(f[xyz])$
sd^3f^3	O_h	$\Gamma = A_1(s) + T_{1a}(f[x^2-y^2], f[y^2-z^2]) + T_2(d[xz], d[yz], d[xy]) + A_{1a}(f[xyz])$
Bipirámide hexagonal		
sp^3d^3f	D_{6h}	$\Gamma = 2A_1((s), (d[z^2])) + E_{2g}(d[x^2-y^2], d[xy]) + A_{1g}(p_z) + B_{1g}(f[x^2-3y^2]) + E_{1g}(p_x, p_y)$
sd^3f^3	D_{6h}	$\Gamma = 2A_1((s), (d[z^2])) + E_{2g}(d[x^2-y^2], d[xy]) + A_{1g}(f[z^2]) + B_{1g}(f[x^2-3y^2]) + E_{1g}(f[x^2], f[y^2])$
Dodecaedro de caras triangulares		
sp^3d^4	D_{2d}	$\Gamma = 2A_1((s), (d[z^2])) + 2B_2(p_x, p_z), (d[xy]) + 2E(p_x, p_y), (d[xz], d[yz])$
sp^3d^3f	D_{2d}	$\Gamma = 2A_1((s), (d[z^2])) + 2B_2(p_x, p_z), (d[xy]) + 2E(p_x, p_y), (f[x^2], f[y^2])$
Prisma trigonal triacado		
sp^3d^4	D_{3h}	$\Gamma = 2A_1((s), (d[z^2])) + 2E'(p_x, p_y), (d[x^2-y^2], d[xy]) + A_2''(p_z) + E''(d[xz], d[yz])$
sp^3d^3f	D_{3h}	$\Gamma = 2A_1((s), (d[z^2])) + 2E'(p_x, p_y), (f[x^2], f[y^2]) + A_2''(p_z) + E''(d[xz], d[yz])$
Icosaedro		
sp^3d^5f	I_h	$\Gamma = A_g(s) + T_{1g}(p_x, p_y, p_z) + H_g(d[xz], d[yz], d[xy], d[z^2], d[x^2-y^2]) + T_{2g}(f[x^2], f[y^2])$

con geometría cúbica. Este hecho se suele justificar por la repulsión entre los ligandos, lo que se traduce en una mayor facilidad para adoptar otro tipo de geometrías tales como el antiprisma cuadrado o el dodecaedro de caras triangulares. Frente a este comportamiento de la serie d , los actínidos presentan unas características muy diferentes, ya que es fácil concluir que la geometría cúbica no es rara entre sus complejos. Efectivamente, existen ejemplos con ligandos tan simples como el anión isotiocianato, tal como $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$ (Figura 3).^[10]

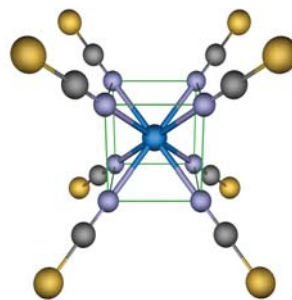


Figura 3. Estructura de rayos X del anión $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$.^[10]

Aunque algunos autores consideren esta geometría como el resultado de las interacciones entre el complejo aniónico de uranio y el contraión catiónico de la estructura cristalina, resulta curioso darse cuenta que una geometría regular con buena estabilización del campo cristalino (por ejemplo, dos tetraedros ensamblados) nunca aparece en los elementos de transición del bloque d .

Los orbitales implicados en una hibridación cúbica (Tabla 1) son $sp^3d^3f[xyz]$, mientras que los orbitales $d[z^2]$ y $d[x^2-y^2]$ no participan, lo que puede ser fácilmente racionalizado debido a que estos dos orbitales d tienen sus lóbulos dirigidos al centro de las seis caras cuadradas del cubo. La existencia de sólo tres orbitales d con simetría adecuada para una disposición cúbica se traduce en la necesidad de usar orbitales f para completar el índice de coordinación ocho. Por otra parte, el orbital $f[xyz]$ presenta sus ocho lóbulos perfectamente dirigidos hacia los ocho ligandos (Figura 4) lo que se traduce en una mayor facilidad, en los actínidos, para la formación de complejos de geometría cúbica, gracias al orbital $f[xyz]$.

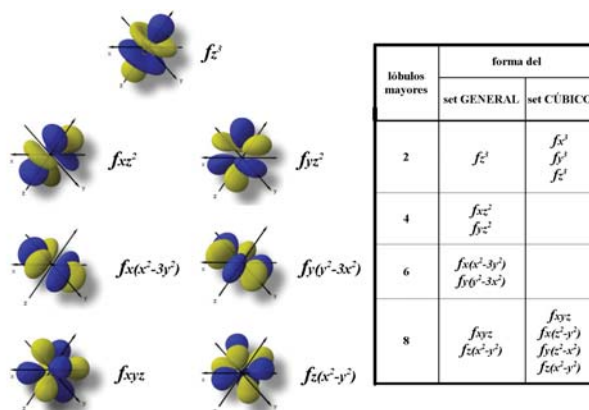


Figura 4. Parte angular de los sets general y cúbico de los orbitales f .^[11,12] El orbital $f[xyz]$ encaja perfectamente con la geometría cúbica, y los seis lóbulos del orbital $f[x(x^2-3y^2)]$ apuntan hacia los seis ligandos ecuatoriales en la geometría de bipirámide hexagonal. Las imágenes han sido reproducidas de la bibliografía original con el permiso de sus autores.^[11]

IC 8: Bipirámide hexagonal

Otro ejemplo donde es necesaria la presencia de orbitales f es en la química de coordinación del uranilo, $[\text{UO}_2]^{2+}$. El ión uranilo es siempre lineal porque el orbital $f[z^3]$ provoca dicha linealidad (conformación *trans*); además, los orbitales $f[xz^2]$ y $f[yz^2]$ se pueden solapar mediante enlaces π con los orbitales de los oxígenos apicales. Esta linealidad la mantienen todos los dioxocaciones de los actínidos.^[12,13] Por otro lado, los iones análogos del bloque d (p. ej. $[\text{MoO}_2]^{2+}$), que carecen de orbitales f , presentan conformaciones lineales (*trans*) o angulares (*cis*) dependiendo del resto del entorno de coordinación octaédrico.^[14]

La química de coordinación del uranilo y de los restantes dioxocaciones favorece la geometría de bipirámide hexagonal. Un ejemplo de ello es el anión complejo $[\text{UO}_2(\text{acetato-O},\text{O}')_3]^-$ representado en la Figura 5.^[15] La teoría de EV explica esta geometría mediante una hibridación $sp^3d^3f[x(x^2-3y^2)]$ (Tabla 1) donde el orbital $f[x(x^2-3y^2)]$ "fijaría" las seis posiciones ecuatoriales (Figura 4).

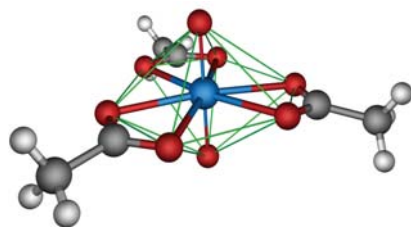


Figura 5. Anión complejo $[\text{UO}_2(\text{acetato-O},\text{O}')_3]^-$.^[15]

IC 8: Dodecaedro de caras triangulares

El dodecaedro de caras triangulares es el poliedro de coordinación que adoptan diversos complejos derivados de actínidos y lantánidos, incluso en compuestos tan simples como el ThCl_4 .^[14] Además, esta estructura la presentan la serie de complejos tetrakis(catecolato)metalato $\text{Na}_4[\text{M}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4]$, donde M puede ser Th(IV), U(IV), Ce(IV) y Hf(IV).^[16]

Para esta geometría el esquema de hibridación más sencillo es sp^3d^4 en el que, según la teoría de grupos, no participa el orbital $d[x^2-y^2]$ (Tabla 1). Esta estructura, derivada de un tetraedro tetraapicado (Figuras 6 y 7), minimiza perfectamente todas las repulsiones y se pueden situar, incluso, 2 electrones en el orbital $d[x^2-y^2]$, vacante en el caso de complejos con metales de transición de los grupos 4d y 5d. Como en los casos anteriores, los orbitales d utilizados pueden sustituirse parcial o totalmente por un conjunto equivalente de orbitales

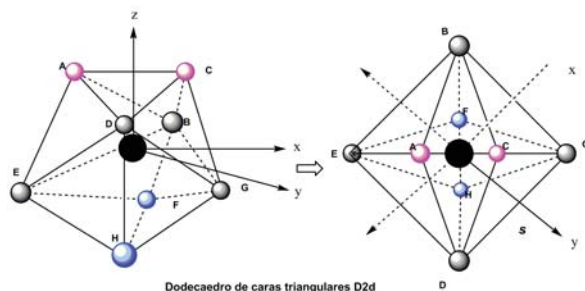


Figura 6. Esquema de un dodecaedro de caras triangulares (tetraedro tetraapicado) en el que el tetraedro inicial está indicado en colores.

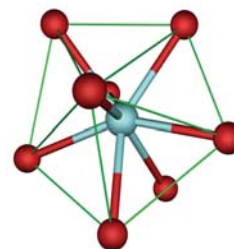


Figura 7. Estructura de rayos X del catión $[\text{Y}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$.^[17]

f para dar otros esquemas de hibridación tales como $sp^3d^2f^2$ o sp^3f^4 (Tabla 1) que es lo que ocurrirá en complejos con lantánidos y actínidos.

Índice de coordinación 9 (IC 9):

IC 9: Prisma trigonal triapicado

Para el caso del índice de coordinación 9, la geometría más regular que existe es el prisma trigonal triapicado. Para esta geometría, la teoría de EV postula una hibridación sp^3d^5 . El derivado de Re(VII), $[\text{ReH}_9]^{2-}$, presenta este entorno regular, fácilmente racionalizado por tratarse de un ión d^0 . Otros ejemplos significativos son los acuacomplejos de los lantánidos, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, que poseen esta geometría tanto en fase sólida –se conocen bastantes estructuras de rayos X, como las de Ln = Eu(III), Nd(III)– como en disolución.^[3]

Asimismo, la resolución de la estructura del complejo $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Figura 8),^[18] cuyo poliedro de coordinación es un prisma trigonal triapicado en las caras cuadradas y donde el Pu(III) es un ión f^5 , permite cuestionar si, tal vez, la minimización de repulsiones no sea el único factor involucrado en la estabilización de este tipo de geometría. Estamos considerando un ligando monodentado y poco voluminoso y el ión metálico es suficientemente grande para aceptar, posiblemente, más de nueve ligandos. Entonces, ¿Cuál es la razón que hace que este índice de coordinación sea el preferido? Ya se ha comentado antes que la covalencia empieza a ser un factor a tener en cuenta en la química de los actínidos,^[9,13] y, en este caso, varios orbitales d pueden ser sustituidos por orbitales f , como por ejemplo los orbitales $\{d[x^2-y^2], d[xy]\}$ por $\{f[xz^2], f[yz^2]\}$ (Tabla 1). En esta geometría, tal y como ocurre en el octaedro, los dos factores actúan de manera conjunta: una mejor minimización de las repulsiones y una buena estabilización por covalencia. Tal vez la suma de ambos sea la responsable de este ordenamiento que aparece de forma tan frecuente, ya que es la que presentan todos los acuacomplejos del tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Por otra parte, un estudio más profun-

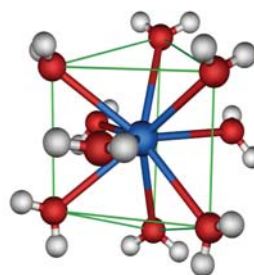


Figura 8. Estructura de rayos X del catión $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

do de toda esta serie ha puesto de manifiesto la existencia de dos grupos de distancias Ln-OH₂; las que constituyen el prisma trigonal presentan valores menores que las del plano ecuatorial y, además, la diferencia entre las distancias a los átomos dadores que apican las caras y a los vértices del prisma trigonal se incrementan a lo largo de toda la serie.^[19]

En el caso límite se encuentra el catión complejo [Lu(H₂O)₉]³⁺, donde esta diferencia es máxima y cuyas distancias Lu-OH₂ a los ligandos situados en el centro de las caras son tan grandes que se toman como una evidencia que este complejo se encuentra próximo a su colapso en una estructura hexacoordinada.

A partir de la bibliografía consultada, podemos concluir que no se conocen complejos con diez o más ligandos que no sean quelatos.

Índices de coordinación superiores a 9 (IC ≥ 10):

Aunque más de las dos terceras partes de los complejos conocidos de lantánidos y actínidos presentan índices de coordinación entre 6 y 9, se conocen algunos ejemplos con índices de coordinación superiores: 10, 11 ó 12. El IC 12 presenta un mayor número de ejemplos que el IC 10 y son muy pocos los descritos para IC 11. Debe mencionarse que, en todos los casos, son complejos que implican ligandos quelato o macrociclo (los ligandos NO₃⁻, CO₃²⁻ o CH₃COO⁻, pueden considerarse quelatos desde un punto de vista topológico, mientras que SO₄²⁻ o BH₄⁻ actuarían como ligandos tridentados).^[2,3,20-22]

La estructura de icosaedro regular (IC=12) se obtiene fácilmente a partir de la hibridación, *sp³d⁵f³* (Tabla 1), aunque es muy difícil encontrar algún ejemplo en la química real. Sólo el poliedro de coordinación del complejo [Pr(1,8-diazanaftaleno)₆]³⁺ resulta muy cercano a esta forma geométrica.^[3] Por contra, la gran mayoría de los ejemplos descritos corresponden a: a) tetraedros truncados o cubooctaedros (T_d) (Figura 9a),^[23] los cuales pueden ser topológicamente representados como tetraedros simples (que permiten una hibridación *sp³* o *sd³* o *sf³* o tal vez una mezcla sinérgica de los tres); b) geometrías T_h (Figura 9b) que topológicamente pueden ser descritas como un octaedro con los seis ligandos quelato. Estas dos geometrías se encuentran en los complejos [Np(BH₄)₄] (Figura 9a)^[22] y [Nd(NO₃)₆]³⁻ (Figura 9b).^[21]

Al aplicar este mismo razonamiento para el índice de coordinación 10, las geometrías más regulares no suelen darse; en lugar de un antiprisma cuadrado biapicado (que minimizaría

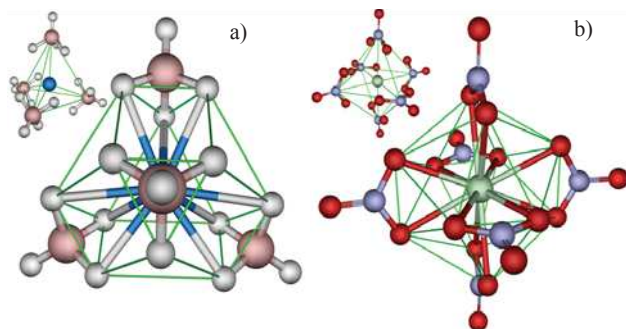


Figura 9. Estructuras de a) [Np(BH₄)₄] y b) [Nd(NO₃)₆]³⁻ y simplificación de los enlaces en la esquina superior izquierda (vista lateral).^[22]

las repulsiones), el complejo [Nd(NO₃)₅]²⁻ presenta tres ligandos nitrato-O,O' en el plano ecuatorial y dos ligandos nitrato-O,O' en posiciones apicales (Figura 10),^[20] disminuyendo la geometría simplemente a un grupo puntual C_s. No obstante, según los criterios aquí expuestos, la molécula se describiría mejor como una bipirámide trigonal con cinco ligandos nitrato quelato (Figura 10).

Otro ejemplo de este índice de coordinación es el complejo [Th(NO₃)₄(OPPh₃)₂],^[4] donde cuatro ligandos nitrato-O,O' dirigen sus correspondientes ocho átomos de oxígeno hacia los vértices de un cubo que está apicado por los ligandos OPPh₃. De acuerdo a nuestras ideas, este complejo se podría considerar como un octaedro elongado.

Como resumen de todo lo comentado, se puede indicar:

No se conocen compuestos con diez o más ligandos que no sean quelatos.

Las estructuras de los compuestos de altos índices de coordinación se describen mejor como derivadas de poliedros simples como el tetraedro, la bipirámide trigonal o el octaedro, ya que en éstos los ligandos del tipo carbonato, acetato, etc., actuarían, normalmente, como "quelatos". Una posible explicación de esta última observación es que en los complejos con índices de coordinación elevados, atendiendo al gran número de ligandos, se puede producir mucha más repulsión y saturación estereoquímica.

La aparente "quelación" ayudaría al metal a minimizar, desde un punto de vista estérico, otras interacciones al convertir, por ejemplo, al nitrato en un sustituyente que abarca una mayor superficie de la esfera de coordinación del metal (Figura 9b) que el simple átomo de oxígeno de un ligando monodentado. Así, el ángulo O-Co-O (de la serie *d*) es 68,6-

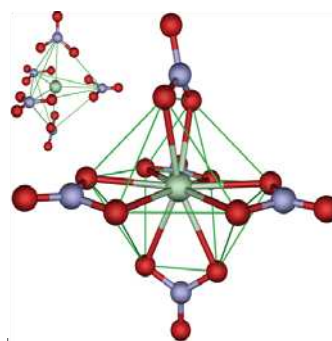


Figura 10. Estructura del anión [Nd(NO₃)₅]²⁻ y simplificación del enlace en la esquina superior izquierda.^[20]

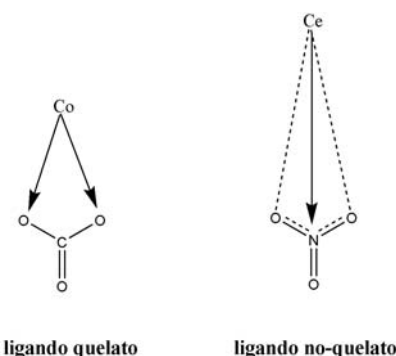


Figura 11. Esquema de interacción entre ligandos nitrato/carbonato y elementos de los bloques *d* (lado izquierdo) y *f* (lado derecho). En los elementos del bloque *f*, se produce un aumento de las distancias de enlace y una disminución de los ángulos de enlace (O-Metal-O).

69° en el carbonato bidentado y las distancias Co–O están comprendidas entre 1,901 y 1,914 Å, similares a las distancias Co O de un carbonato puente.^[24] Por el contrario, los nitratos de los lantánidos presentan ángulos O–M–O y distancias M–O entre 48,6° (dist. 2,59 Å) para el derivado de Ce(III) y 45,5° (dist. 2,47 Å) para el compuesto de Nd(III) (Figura 10 y 11).

Otras pruebas a favor de esta hipótesis son las distancias Ln O en complejos con el anión perclorato, mayores cuando éste actúa como ligando bidentado que como monodentado.^[3] Asimismo, presentan un comportamiento similar los complejos con nitrato de uranilo: U–O_{monodentado}, 2,45 Å; U–O_{bidentado}, 2,54 Å; ángulo O–U–O, 49,2° (los dos oxígenos pertenecen al mismo nitrato bidentado).^[25]

En estos casos, la covalencia puede ser de gran utilidad. Tal vez el enlace no se produce con los átomos topológicamente dadores sino con la molécula completa. En cierto sentido ocurriría lo mismo que con el uranoceno, [U(η⁸-C₈H₈)₂], que en lugar de presentar 16 enlaces U–C se trata simplemente de un sistema de dos ligandos estabilizado por las interacciones entre los orbitales E_{2u} {f[xyz], f[z(x²-y²)]} y los orbitales π de los anillos ciclooctatetraeno aromatzados.

De todo lo expuesto se puede concluir que la mejor manera de plasmar los índices de coordinación superiores a 9 es mediante esquemas de hibridación más simples (tetraedro, bipirámide trigonal u octaedro) considerando que la interacción con estos pseudo-quelatos se produce a nivel de molécula completa –y no sólo con los átomos dadores– debido a la gran superficie de los orbitales 4f, 5f, 5d o 6d del metal que serán capaces de interactuar con el conjunto del sistema σ o π presente en los ligandos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda económica recibida del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de las Islas Baleares (UIB2005/5), de la Consellería de Economía, Hacienda e Innovación del Gobierno de las Islas Baleares –grupos competitivos y beca predoctoral (FPI05 34068589T)– y de la Dirección General de Investigación en Ciencia y Tecnología del MEC (CTQ2006–09339).

Bibliografía

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, Harper Collins College Pub., New York, **1993**, pp. 507–509.
- [2] A. Sigel, H. Sigel, *The Lanthanide and their Interrelations with Biosystems. Metal Ions in Biological Systems*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, **2003**.
- [3] S. P. Sinya, (ed), *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, Marcel Dekker Inc., New York, **1982**, Vol. 40.
- [4] D. F. Shriver, P. A. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [5] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 1st edition, Prentice Hall, Harlow, **2001**.
- [6] B. E. Douglas, C. A. Hollinsworth, *Symmetry and Spectra. An Introduction*, Academic Press, Orlando, **1985**. (Su tabla de caracteres incluye las funciones de los orbitales f, lo que ayudará a comprender mejor el papel de estos orbitales en los IC más elevados)
- [7] A. Terrón, A. García-Raso, *Revista de Ciència (IEB)* **1998**, 22, 129–136.
- [8] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* **1971**, 173, 1238–1239.
- [9] A. R. Al-Karaghoul, R. O. Day, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3702–3706
- [10] R. Countryman, W. S. McDonald, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 2213–2220. [CCDC code: EATCYU].
- [11] F. Senese, <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/electrons/faq/f-orbital-shapes.shtml>, consultada el 27/07/2007.
- [12] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1978–1980.
- [13] Una muy buena discusión sobre este tema puede encontrarse en el curso on-line del Prof. Heyes: <http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyas/LanthAct/lanthact.html>, consultada el 27/07/2007.
- [14] R. H. Denning, J. O. W. Norris, I. G. Short, T. R. Snellgrove, D. R. Woodward, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy. ACS Symposim Series 131*, Oxford University Press, Washington, **1980**, pp. 313–330.
- [15] M. Ramos, A. Matos, J. A. Paixao, L. Alte, J. Martin-Gil, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, 55, 2039–2041. [CCDC code: DIDVOB].
- [16] K. N. Raymond, W. L. Smith, F. L. Weitzel, P. W. Durbin, E. S. Jones, K. Abu-Dari, S. R. Sofen, S. R. Cooper, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy. ACS Symposim Series 131*, Oxford University Press, Washington, **1980**, pp. 143–171.
- [17] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 116, 171–177.
- [18] H. Matonic, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2638–2639. [CCDC code: PUAQUO].
- [19] J. M. Harrowfield, *Met. Ions Biol. Syst.* **2003**, 40, 105–159.
- [20] H. Cui, T. Otsuka, A. Kobayashi, N. Takeda, M. Ishikawa, Y. Misaki, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6114–6122. [CCDC codes: AXAPAQ y AXANUI].
- [21] C. Huang, B. Li, Q. Yang, S. Tian, K. Hsu, *Acta Sci. Nat. Univ. Pek.* **1984**, 5, 42–51. [CCDC code: DEYDUG].
- [22] R. H. Banks, N. M. Edelstein, B. Spencer, D. H. Templeton, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 620–623. [CCDC code: FUZTEZ].
- [23] S. Álvarez, *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.
- [24] C. K. Junk, J. W. Steed, *Polyhedron* **1999**, 18, 3593–3597.
- [25] G. Paolucci, G. Marangoni, G. Bandoli, D. A. Clemente, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 459–466.

Cómo introducir la geometría molecular en 3º de la ESO

Luis Ignacio García González

La experiencia que se describe ha obtenido el Premio "Operi bene peracto 2007" concedido por la Sección Territorial de Asturias de la Real Sociedad Española de Química.

Resumen: La experiencia que a continuación se expone es una propuesta para profundizar en el concepto de molécula en 3º de la ESO. La metodología es activa ya que son los estudiantes, los que imitando un proceso de investigación, tratan de resolver problemas desconocidos. Tras esta actividad la formulación química aparece como una necesidad para representar de forma abreviada las estructuras moleculares. Una descripción completa de la experiencia puede encontrarse en Internet,^[1] donde es posible visualizar un vídeo grabado durante una clase^[2] y descargar las fichas de investigación propuestas.

Palabras clave: Didáctica de la Química, molécula, formulación, geometría molecular, investigación didáctica.

Abstract: The experience below-mentioned is a proposal to make the concept of molecule in 3º ESO clearer. The methodology is active, as it is directed to students who will follow a real process of investigation and will try to solve unknown problems. After the activity the chemical formulation appears as a necessity to represent the molecular structures in an easy and short way. A full description of the experience can be found on the internet,^[1] where teachers can watch a video recorded during a class^[2] and unload the proposed documents for investigation.

Keywords: Didactics of chemistry, molecule, formulation, molecular geometry, research didactics.

Introducción

El concepto de molécula es algo esencial en química. Sin embargo, cuando se introduce en los primeros cursos de la ESO (Enseñanza Secundaria Obligatoria, de 12 a 16 años), se hace de una manera poco cuidadosa. En el mejor de los casos, las moléculas se reducen a un conjunto (plano) de letras y números, con poco significado, escritos en un encerado.

En 2º de Bachillerato (a los 18 años), pensamos, será el momento de introducir la geometría molecular usando métodos como el de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (RPECV),^[3] pero para esto es necesario tener unos conocimientos de los cuales no disponen en 3º de la ESO. Por tanto, durante algunos años, las moléculas seguirán siendo fórmulas escritas, los números de oxidación algo que hay que aprenderse de memoria para poder escribir fórmulas y las fórmulas algo necesario para poder plantear y resolver cálculos en reacciones. Todo bastante aburrido y muy memorístico. ¿Es esto Química?

Este trabajo plantea que desde 3º de la ESO es posible que nuestros alumnos construyan estructuras moleculares que los ayuden a entender, además del concepto de molécula, el porqué de las diferentes formas de éstas, cuál es el significado de los números de oxidación o qué representa una fórmula. Si esto se puede lograr (al menos en parte) probablemente hayamos conseguido llenar de sentido una parte significativa del programa. Todo un éxito. ¿Cómo hacerlo?

Materiales y fichas

Antes de introducir el concepto de molécula –a mitad de curso aproximadamente– ya se ha hablado de los átomos, de su tendencia a captar o ceder electrones para adquirir la con-



L. I. García

Departamento de Física y Química, I.E.S. Juan A. Suanzes, C/ Marqués s/n. 33400 Avilés, Asturias.

C-e: ignaciogg@educastur.princast.es

Recibido: 04/05/2007. Aceptado: 07/05/2007.

figuración de gas noble y de cómo se pueden formar iones positivos y negativos, llegando así de forma natural a la posibilidad de unirse mediante un enlace iónico o covalente para formar compuestos.^[4] Hecho muy importante ya que la esencia de la química consiste precisamente en eso: en desarrollar capacidades para obtener sustancias distintas, con nuevas propiedades. El uso de modelos moleculares por parte del profesor es esencial para conseguir la correcta asimilación de las diferencias entre los compuestos iónicos y covalentes. Puede usarse para este propósito las posibilidades de "la plastilina y los palillos" tal y como se expone más adelante.

El reto consiste en plantear actividades que, además de ser realizables por los propios alumnos, tengan suficiente atractivo, permitan afianzar los conceptos básicos implicados y sirvan de base para progresar en el estudio de la Química. Más concretamente, en la formulación inorgánica y en el estudio de las reacciones químicas.

La actividad que se presenta a continuación simula una investigación que se lleva a cabo dividiendo la clase en grupos de 2–3 alumnos que trabajan independientemente, aunque no de forma aislada.

A cada uno de los grupos se les facilita una bandeja que contiene esferas de plastilina de diferentes colores y tamaños que representan átomos de algunos de los elementos más comunes. Las esferas han sido construidas respetando las dimensiones reales de los radios covalentes de los átomos (Tabla 1).

Las bolas de plastilina que van a representar los átomos se construyen siguiendo el código de colores que se muestra en

Tabla 1. Elementos seleccionados, radios covalentes y masas de las bolas de plastilina.

Elemento	Color	Radio covalente (?)	Masa bolas plastilina (g)	Número de átomos por equipo
Hidrógeno	○	0,32	3,2	7
Oxígeno	●	0,73	7,3	6
Nitrógeno	●	0,75	7,5	2
Carbono	●	0,77	7,7	2
Cloro	●	0,99	9,9	2
Azufre	●	1,02	10,2	1

la Tabla 1. La proporcionalidad con los radios covalentes de los átomos se consigue tomando masas proporcionales a esos valores. Si se quiere garantizar la construcción de todos los compuestos propuestos de la Tabla 2, deben distribuirse en las bandejas el número de átomos que se indica en la columna situada a la derecha de la Tabla 1. Además, la bandeja contendrá un número suficiente de palillos redondos que servirán para unir las esferas entre sí simulando los enlaces covalentes: los pares electrónicos de enlace.

Tabla 2. Relación de moléculas a construir.

Investigación	Problema A	Problema B
1	H ₂ O	HNO ₃
2	HCl	CH ₃ -CH ₃
3	NH ₃	H ₂ SO ₄
4	CH ₄	HClO
5	CO ₂	HClO ₃
6	SO ₂	HClO ₂
7	SO ₃	HNO ₂
8	O ₂	HClO ₄
9	N ₂	H ₂ SO ₃
10	Cl ₂	H ₂ S
11	H ₂	H ₂ C=CH ₂
12	Cl ₂ O	H ₂ CO ₃

En la Tabla 2, se indica la relación de moléculas a construir. En cada ficha se proponen dos problemas. Las de tipo A, son más sencillas, y las de tipo B, de mayor complejidad.

Al comienzo de la clase el profesor da una breve explicación de lo que se trata de hacer. Realmente, los objetivos a cubrir son muy concretos:

- Construir agrupamientos de átomos (moléculas) siguiendo unas reglas.
- Intentar escribir una fórmula que los represente.

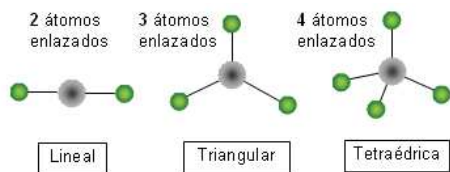
Las reglas que han de cumplirse, escrupulosamente, son tres y se presentan a la clase como resultado de un hipotético estudio empírico de las moléculas (dos de ellas) y como un acuerdo entre los científicos para escribir las fórmulas (la tercera)

Regla 1: Cada elemento tiene una capacidad de combinación que debes respetar. Si, por ejemplo, se dice que la capacidad de combinación del oxígeno es 2, del átomo de oxígeno saldrán dos palillos para enlazar con otros átomos.

Los extremos de los palillos siempre han de tener átomos, no pueden quedar libres.

Regla 2: Los átomos o grupos atómicos que se enlazan al "átomo central" tienden a separarse lo máximo posible para evitar las repulsiones entre los electrones de enlace.

Para ayudarte se dan a continuación las configuraciones en las cuales la separación entre átomos es máxima:



Regla 3: A la hora de escribir la fórmula escribe los símbolos en este orden e indica con un subíndice el número de átomos que hay de cada elemento:



Estas reglas se suministran por escrito en las fichas (Figura 1) que se facilitan a los alumnos. En ellas, también se presentan las moléculas a construir.

Regla 1
Cada elemento tiene una capacidad de combinación que debes respetar. Si, por ejemplo, se dice que la capacidad del oxígeno es 2, del átomo de oxígeno saldrán dos palillos para enlazar con otros átomos. Los extremos de los palillos siempre han de tener átomos, no pueden quedar libres.

Regla 2
Los átomos que se enlazan al "átomo central" tienden a separarse lo máximo posible para evitar las repulsiones entre los electrones de enlace. Para ayudarte se dan a continuación las configuraciones en las cuales la separación entre átomos es máxima.

Regla 3
A la hora de escribir la fórmula escribe los símbolos en este orden e indica con un subíndice el número de átomos que hay de cada elemento:
 X O X H H X O
 ↙ ↘
 Si es S o Cl, invertir

Figura 1. Las reglas que hay que cumplir se recogen en las fichas.

En cada una de estas fichas se propone la construcción de dos moléculas para lo cual se suministra información suplementaria (Figura 2), consistente en:

- Naturaleza de los átomos a enlazar.
- Número de átomos de cada elemento.
- Capacidad de combinación de cada elemento.
- Información adicional necesaria.

Problema A				Problema B			
Átomos a enlazar:	H	O		Átomos a enlazar:	H	O	N
Número de átomos:	2	1		Número de átomos:	1	3	1
Capacidad de combinación:	1	2		Capacidad de combinación:	1	2	5
Información:				Información:			
• El oxígeno es el átomo central.				• El nitrógeno es el átomo central.			
				• El H se une al oxígeno.			
Dibujo				Dibujo			

Figura 2. Información adicional suministrada por las fichas.

Construyendo compuestos

Una vez comentada la actividad y repartidas las fichas (una por equipo) se comienzan a resolver los problemas planteados. Como se puede ver en la Figura 2, existen problemas tipo A (más sencillos) y tipo B (más complicados). Los problemas tipo A se solucionan sin muchas dificultades, pero los de tipo B requieren un esfuerzo mayor.

Empiezan entonces a proponerse soluciones bastante curiosas que incluyen ciclos o enlaces libres, pero rápidamente se ve que deben ser desechadas al incumplir algunas de las normas establecidas (Figura 3). Irremediablemente en este punto, aparece un momento de desánimo.

La sensación de que el problema al que se enfrentan supera sus capacidades planea sobre la clase, pero rápidamente se recupera el ánimo cuando alguno de los equipos (por razona-



Figura 3. El proceso de construcción de una molécula.

miento propio o guiados por el profesor), descubre la posibilidad de enlazar los átomos mediante enlaces dobles y aún triples (posibilidad no comentada hasta entonces). A partir de ahí, la noticia corre como la pólvora y las estructuras comienzan a solucionarse con una rapidez que sorprende. Todo un ejemplo de lo que sucede realmente cuando la comunidad científica trata de encontrar la solución a un nuevo problema. Una vez resuelta la estructura deben dibujarla en el espacio destinado al efecto y escribir la fórmula correspondiente (Figura 4).

Cuando un equipo resuelve los problemas planteados en una ficha se le facilita otra. Los grupos más activos han llegado a solucionar hasta cuatro fichas (ocho moléculas) en una sesión de clase. Casi todos solucionan al menos dos fichas (cuatro moléculas).

Sea como sea, al final, han "manipulado" átomos, se han dado cuenta de que tienen tamaños distintos, han descubierto la posibilidad de enlazarlos mediante enlaces sencillos, doble o triples y han comprobado que las moléculas no se reducen a una fórmula, sino que más bien se recurre a ésta como una forma de representar la estructura que han construido. Perciben que no todas las moléculas son iguales, que hay diversas estructuras, que la geometría viene condicionada por el equilibrio entre las fuerzas de repulsión entre los electrones de enlace (representados por los palillos que unen los átomos)... Incluso, tras una breve explicación, los números de oxidación adquieren sentido como número de electrones que se comparten en el enlace, siendo indicativo su signo de la mayor o menor electronegatividad del elemento que toma parte en él.

Actividad de síntesis

En una sesión de clase posterior es muy conveniente realizar una actividad de síntesis en la que se recojan las conclusiones más importantes que se derivan de la actividad realizada:

- Los átomos se unen mediante un enlace químico para formar **compuestos**. Reciben este nombre cuando están formados por átomos diferentes. Si se descompone un compuesto se obtienen sustancias más simples: los elementos que lo constituyen.
- La unidad estructural que forma el compuesto es la **molécula**: conjunto de átomos unidos químicamente.
- Cuando los átomos se unen para formar compuestos se forma una nueva sustancia. Sus propiedades nada tienen que ver con las de los átomos (elementos) que la forman.



Figura 4. Rellenando la ficha.

- Las moléculas son estructuras tridimensionales y adoptan formas variadas: lineales, triangulares, tetraédricas, cadenas, etc.
- Los átomos de los distintos elementos tienen tamaños diferentes.
- Existen enlaces sencillos, dobles y triples.

- Los elementos oxígeno, hidrógeno, nitrógeno... forman moléculas diatómicas.
- Las fórmulas químicas son una representación abreviada de las moléculas. Dan información sobre:
 - Átomos integrantes (símbolos).
 - Relación en que se encuentran (subíndices).
 - Sin embargo, no dan información (directa) sobre la geometría de la molécula.
- Los números de oxidación nos dan idea del número de electrones compartidos por el elemento en cuestión. Cuando se unen dos elementos que tienen distinta electronegatividad, siempre uno de ellos (el más electronegativo) tenderá a atraer más hacia sí el par de electrones, quedando él con cierta carga negativa y el otro con cierta carga positiva (de ahí el significado del signo).

Conclusiones

La actividad sugerida es altamente recomendable. Tras su realización se puede detectar una mayor facilidad para comprender conceptos tales como el de mol (íntimamente ligado a la necesidad de "contar" entidades elementales), determinación de las masas moleculares, significado de las fórmulas, etc. También se observa una mayor aceptación de la necesidad de un lenguaje estandarizado para la nomenclatura de los compuestos (formulación) y el estudio de los números de oxidación de los elementos adquiere un significado que favorece su memorización.

Hay que tener en cuenta que en algunos casos (H_2O , NH_3 ,...) no se obtiene la forma real de la molécula al no considerar la acción repulsiva de pares no enlazantes, pero eso es un inconveniente menor subsanable en cursos superiores.

El plantear la actividad tal y como se ha descrito, tiene la ventaja de fomentar el trabajo en equipo, pudiendo aprovecharse las propias circunstancias del proceso (situación de estancamiento de la investigación, descubrimiento de una vía de solución, comunicación entre equipos, progreso rápido una vez mostrado el camino correcto...) como ejemplificación de la forma de trabajar en ciencia.

Agradecimientos

Mi agradecimiento a Pascual Román Polo quien, además de revisar el manuscrito, realizó aportaciones muy valiosas para su redacción final.

Bibliografía

- [1] <http://web.educastur.princast.es/proyectos/fisquiweb/Laboratorio/ConsComp/index.htm>. Descripción de la experiencia. Descarga de fichas y apuntes. Consultada el 3/5/2007.
- [2] <http://web.educastur.princast.es/proyectos/fisquiweb/Videos/Compuestos/Index.htm>. Vídeo grabado durante una de las clases. Consultada el 3/5/2007.
- [3] R. E. Dickerson, H. B. Gray, G. P. Haight, Jr. *Principios de Química*, 2ª ed., Reverté, Barcelona, Vol. 1, Cap. 11, **1985**.
- [4] <http://web.educastur.princast.es/proyectos/fisquiweb/Apuntes/apun3.htm>. Colección de apuntes de 3º de ESO. Dan una idea de la secuenciación de los contenidos y de cómo se tratan. Consultada el 3/5/2007.

2007, el Año de Mendeléiev: una iniciativa para la divulgación de la química

Javier García Martínez^[a] y Pascual Román Polo^[b]

Resumen: Durante el año 2007, se han celebrado un buen número de actividades con motivo del centenario del fallecimiento del gran químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev coincidiendo con el Año de la Ciencia. A continuación, se describen las más relevantes, haciendo especial hincapié en aquellas que han contribuido a promover y difundir la química en nuestro país.

Palabras clave: Mendeléiev, tabla periódica, ciencia, centenario, sello.

Abstract: Over the year 2007, there have been a number of activities to mark the centennial of the death of the great Russian chemist Dimitri Ivanovich Mendeleev coinciding with the Year of Science. The following describes those most relevant, with special emphasis on those which have contributed to promoting and disseminating chemistry in our country.

Keywords: Mendeleev, periodic table, science, centenary, stamp.

Introducción

España ha celebrado a lo largo de 2007 el Año de la Ciencia coincidiendo con el centenario de la fundación de la Junta de Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas (JAE). Para ello, y con el objetivo de promover la ciencia como parte de nuestra cultura, se han organizado actividades para científicos, profesores y, sobre todo, para estudiantes de todos los niveles y para el público en general. Promovido por el Ministerio de Educación y Ciencia, y a través de la Fundación Española de Ciencia y Tecnología (FECYT), se han organizado una gran diversidad de actividades, que demostraron el interés de unos y otros por acercar la ciencia al hombre de la calle de forma divertida para motivar su interés y entusiasmo. La FECYT en su página web dice: "Nuestro país necesita más ciencia: más investigadoras e investigadores, más descubrimientos, pero también mayor conocimiento, cultura y actitud científica. Porque necesitamos esfuerzos continuados durante años que sólo serán posibles con un decidido apoyo social."^[1]

Por su parte, los químicos de todo el mundo han conmemorado en 2007 el primer centenario de la muerte del genial químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev (1834–1907). España se ha sumado a esta efeméride dentro del Año de la Ciencia con su particular: "2007, el Año de Mendeléiev". A iniciativa de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) se han celebrado un gran número de actividades. La idea original del Año de Mendeléiev surgió en 2006 durante las I Jornadas de Historia de la Química, celebradas del 13 al 15 de septiembre de 2006, organizadas por la RSEQ y la Universidad de la Rioja. Como fruto de las Jornadas se

crearon tres grupos de trabajo: (i) La Historia de la Química y el Nuevo Título de Grado de Química (coordinador: José Ramón Bertomeu Sánchez), (ii) Implantación de una Escuela de Verano sobre Historia de la Química (coordinador: Pedro J. Campos) y (iii) 2007, el Año de Mendeléiev (coordinador: Pascual Román Polo). Desde esa fecha hasta enero de 2008, en que ha tenido lugar la conferencia "Mendeléiev, cien años después" en el Planetario de Pamplona organizada por el Ateneo Navarro, se han celebrado un gran número de actividades en forma de publicaciones en revistas científicas, artículos de divulgación en prensa e internet, participación en escuelas de verano, conferencias, concursos, y colaboración en distintas semanas de la ciencia.

El sello de Correos de la tabla periódica de Mendeléiev

El día 2 de febrero de 2007 se conmemoró en todo el mundo el centenario de la muerte del químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev ocurrida en San Petersburgo un siglo antes. Con tal ocasión, el Servicio español de Correos, a iniciativa de la Real Sociedad Española de Química, emitió el sello "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev". Gracias al buen hacer de los organizadores de esta actividad, el día exacto en que se evocaba el fallecimiento del padre de la tabla periódica moderna, el Servicio español de Correos emitió un sello conmemorativo dentro de la serie Ciencia del año 2007.

El día 5 de mayo de 2006, Magdalena López, Jefa de Documentación y Archivo de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre-Real Casa de la Moneda (FNMT-RCM), se dirigió a uno de nosotros la siguiente cuestión: "Desde mi empresa estamos trabajando en la determinación de una serie de efemérides para el año 2007 con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación de productos conmemorativos. En este sentido, tenemos referencias bastante confusas sobre la fecha de la formulación de la teoría de las valencias, por Augusto Kekulé en 1857". Tras reformular la cuestión y consultar a José Ramón Bertomeu, especialista en Historia de la Química, se le transmitió la dificultad de determinar con certeza la fecha del descubrimiento de la teoría de las valencias y la posibilidad de celebrar, en su lugar, una efeméride de gran relevancia que claramente recaía en 2007, el centenario de la muerte del gran químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev.

En realidad, en mayo de 2006 es donde surge la idea de proponer a los responsables de la FNMT-RCM la posibilidad de



J. García



P. Román

^a Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Campus de San Vicente, 03690 Alicante.

URL: <http://www.ua.es/grupo/nanolab>.

C-e: j.garcia@ua.es

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao.

C-e: pascual.roman@ehu.es

Recibido: 21/01/2008. Aceptado: 05/02/2008.

emitir un sello dedicado a conmemorar el centenario del fallecimiento de Mendeléiev. Sin embargo, la decisión última corresponde al Servicio español de Correos. La propuesta fue acogida con gran interés por los responsables de Correos, quienes dieron luz verde a esta iniciativa en el mes de julio. A partir de este momento, se produjo una estrecha colaboración entre uno de nosotros y Magdalena López enviándole cuanta información nos fue posible para confeccionar un sello digno de tal efeméride.

En el mes de septiembre se celebraron las referidas I Jornadas de Historia de la Química (13 al 15 de septiembre de 2006). Diez días más tarde de su finalización, Javier García Martínez elaboró un espléndido boceto como logo de nuestro "2007, Año de Mendeléiev" (Figura 1a). En aquel momento, no podíamos suponer que el Gobierno de España tenía la intención de celebrar el Año de la Ciencia en 2007. El diseño estaba basado en la obra del pintor holandés Pieter Cornelis Mondriaan, conocido como Piet Mondrian (1872–1944) e incorpora los colores amarillo, azul, rojo y verde.^[2] Posteriormente, se cambiaron atendiendo al logotipo de la página web mundialmente conocida dedicada a la química:

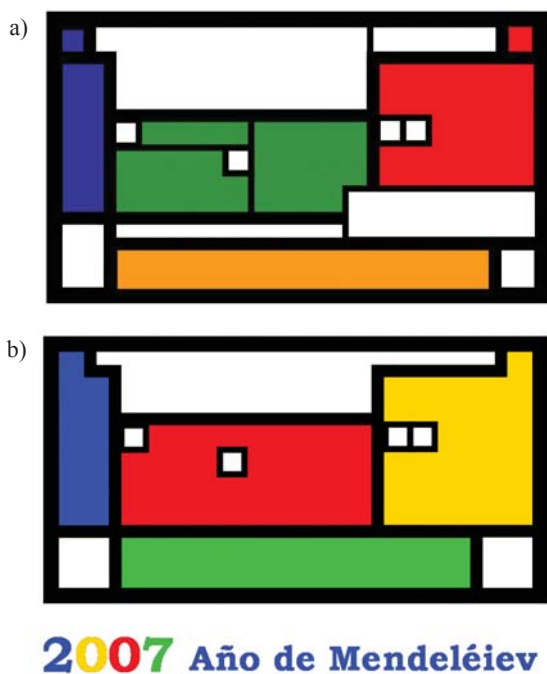


Figura 1. a) Primer boceto diseñado por Javier García Martínez del logo "2007, Año de Mendeléiev". b) Logotipo definitivo tras varios procesos de revisión y mejora.



Figura 2. Sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev", emitido el 2 de febrero de 2007.

<http://www.webelements.com/> para reconocer su espléndida actividad a favor de la difusión de la química. Se revisó el boceto original con el fin de simplificarlo y al final se obtuvo el logotipo definitivo que se muestra en la Figura 1b. Este diseño fue el que se propuso a los responsables de la FNMT-RCM para su incorporación en el sello conmemorativo del primer centenario de la muerte de Mendeléiev, que, a las pocas semanas, fue aceptado por el Servicio español de Correos. En octubre de 2006, los responsables de Correos y de la RSEQ acordaron que el sello dedicado a la Química de la serie Ciencia del año 2007, además de estas dos palabras clave llevaría el texto "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" junto con "Diseño: J. García Martínez", en reconocimiento al diseñador del logotipo. La impresión se realizaría en *offset*, en papel autoadhesivo fosforescente, con un formato horizontal y tamaño de 40,9 x 28,8 mm, con un valor postal de 0,30 euros, en pliegos de 20 unidades y con una tirada ilimitada, siendo la tirada inicial de 45.725.000 sellos,^[3] que se han distribuido de la forma siguiente: Oficinas de Correos, 41.200.000; Oficinas de Logista (estancos), 4.000.000; y Servicio Filatélico de Correos, 525.000 unidades (Figura 2).

El sello junto con un sobre primer día de impresión y matasellos conmemorativo se presentaron el día 1 de febrero de 2007 en la Residencia de Estudiantes de Madrid. En el acto de presentación del sello, que estuvo presidido por el ministro del Interior del gobierno de España, Dr. Alfredo Pérez Rubalcaba, participaron el presidente de Correos, D. José Damián Santiago Martín, y el presidente de la RSEQ, Dr. Nazario Martín León, y una nutrida representación de socios de la RSEQ, responsables de Correos y de la Residencia de Estudiantes (Figura 3). En el acto se resaltó que el sello pretendía conmemorar el primer centenario del fallecimiento del químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev, acaecido el 2 de febrero de 1907, exactamente un siglo después de su muerte. Se destacó la belleza y el diseño del sello, en el que se materializaba al insigne químico ruso a través de su obra más famosa e icono imperecedero de la ciencia: la tabla periódica de los elementos químicos; su presencia se simbolizaba por medio de cuatro cuadrados blancos que representaban otros tantos elementos previstos por Mendeléiev y a los que asignó un hueco en las primeras tablas periódicas que propuso para el eka-boro (escandio), eka-manganeso (tecnecio), eka-aluminio (galio) y eka-silicio (germanio), que fueron descubiertos algunos años más tarde.



Figura 3. El ministro del Interior, ayudado por el presidente de Correos, bajo la atenta mirada del presidente de la RSEQ, procede al matasellado del primer sello.

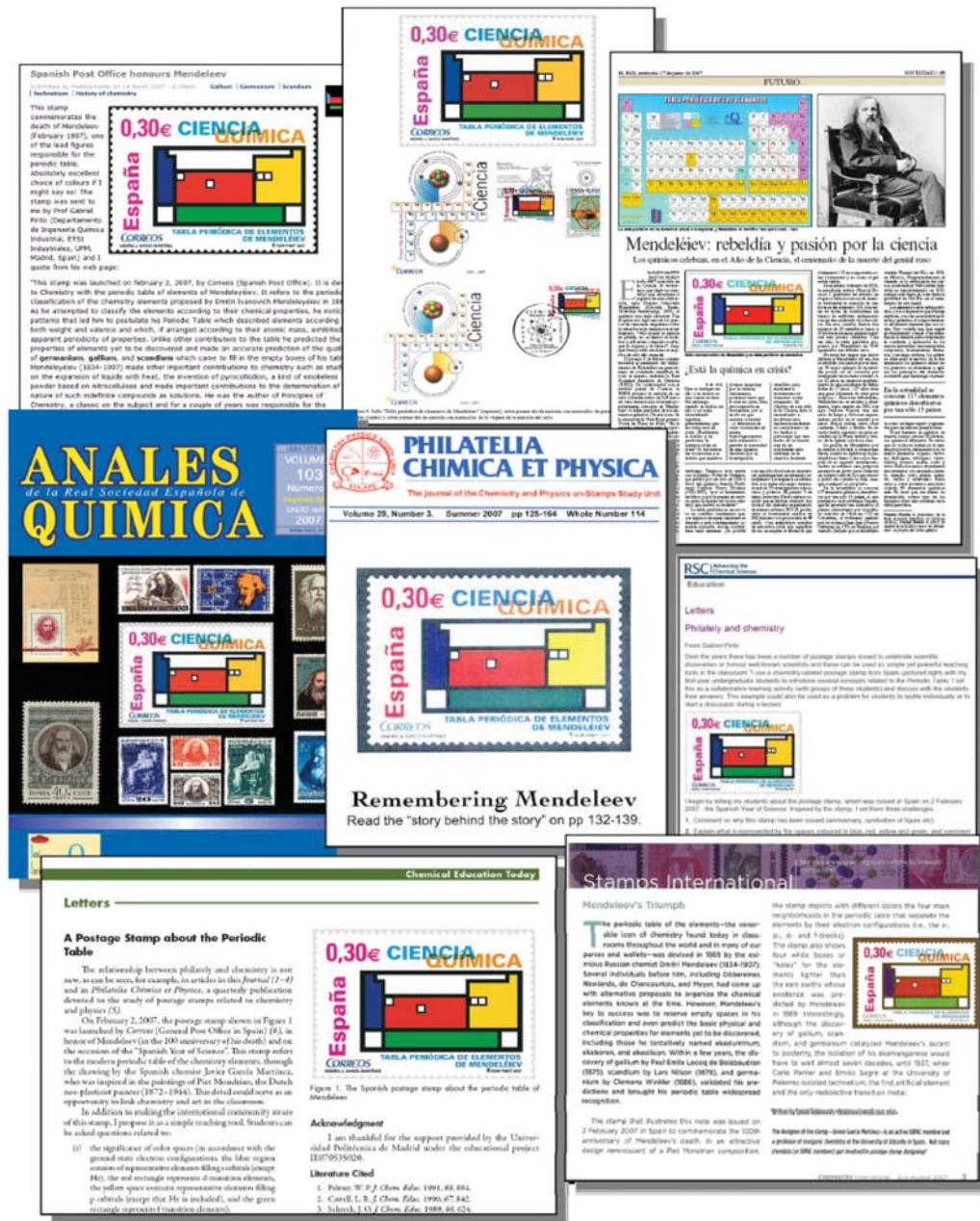


Figura 4. Portadas y artículos dedicados al sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" que muestran la repercusión nacional e internacional que ha tenido esta iniciativa con la que comenzó el Año de Mendeléiev.

El sello de la tabla periódica de los elementos de Mendeléiev en revistas, internet y prensa

La noticia de la presentación del sello de la tabla periódica de los elementos de Mendeléiev fue recogida por los medios de comunicación (Figura 4). El mismo día 2 de febrero de 2007, el periódico Universal de Iberia publicaba a doble página el artículo "El año de Mendeléiev, padre de la tabla periódica".^[4] Unos meses más tarde, el diario El País, recogía el artículo de Nazario Martín y Pascual Román titulado: "Mendeléiev: rebeldía y pasión por la ciencia".^[5] El mismo día 2 de febrero aparecía en la página web <http://www.casarusia.com> el exquisito artículo de Yuri Grosvkin titulado "Un Químico Universal".^[6] A finales de marzo de 2007, apareció publicado en *Anales de Química* de la RSEQ el artículo "La Química a través de sus sellos: una revisión comparativa de la filatelia

dedicada a Mendeléiev" de Javier García Martínez y Juan Manuel Salas Peregrín.^[7] que mereció la portada de la revista (Figura 4).

Gabriel Pinto ha realizado una meritoria labor de divulgación entre los estudiantes universitarios, tanto en internet^[8] como en revistas de educación en química,^[9,10] utilizando como instrumento pedagógico el sello de Correos conmemorativo en honor de Mendeléiev (Figura 4).

La revista de la IUPAC, *Chemistry Internacional*, se ha hecho eco de la noticia de la emisión del sello de Correos de España en la sección *Stamps Internacional* que coordina Daniel Rabinovich (Figura 4).^[11] Por otra parte, Rabinovich es el editor de la revista especializada en filatelia científica, *Philatelia Chimica et Physica*. En su edición de verano de 2007 incluye un artículo en el que se detalla el proceso de diseño del sello español y se destaca que nuestro país ha sido el

primero en dedicar un sello a la tabla periódica. La portada de la revista recoge el sello de Correos emitido por España en gran formato (Figura 4).^[2] En los próximos números de esta revista aparecerá una extensa revisión de la filatelia dedicada a Mendeléiev hasta la fecha.

Martí Domínguez, editor de la revista *Mètode* de la Universidad de Valencia, dedicada a la difusión de la investigación, invitó a uno de nosotros a colaborar con un artículo para divulgar y honrar la figura de Mendeléiev en el año del centenario de su muerte.^[12]

Entre las actividades dirigidas a los estudiantes de primeros cursos universitarios, hay que destacar el proyecto desarrollado por los profesores y alumnos del grupo de innovación educativa de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia, que elaboraron pósteres dedicados a Mendeléiev, que tras ser discutidos en una presentación pública en la Universidad, fueron presentados en la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ (Toledo, 9–14 de septiembre de 2007). Se puede encontrar más información en: <http://www.uv.es/giequim/historia/index.html>.

Asimismo, entre las actividades destinadas a los estudiantes de enseñanza secundaria y bachillerato, hay que resaltar el excelente audiovisual elaborado por el profesor Luis Ignacio García del IES Juan Antonio Suanzes de Avilés titulado "Biografía visual de Dimitri Ivánovich Mendeléiev" con la introducción musical "En las estepas de Asia Central" compuesta por Alexander Porfirievich Borodin, químico, célebre compositor y amigo de Mendeléiev.^[13]

Conferencias, concursos y otras actividades sobre Mendeléiev y la tabla periódica

Entre el 1 de febrero de 2007 y el 15 de enero de 2008, los socios de la RSEQ impartieron veinte conferencias en sociedades científicas –Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Academia de Ciencias Médicas de Bilbao, Ateneo Navarro, Fundación Zaragoza Ciudad del Conocimiento y Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País–; universidades –Universidad de Alcalá de Henares,

Universidad Complutense de Madrid, Universidad de Jaén, Universidad de Murcia, Universidad del País Vasco, Universidad de Valencia y Universidad de Zaragoza–; institutos y centros de enseñanza secundaria –IES Goya de Zaragoza y Colegio HH. Maristas de Alicante–; congresos –XXXI Bienal de la RSEQ (Toledo, 9–14 de septiembre de 2007) y XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Moscú, 23–28 de septiembre de 2007)– y Escuelas de Verano de Universidades –Universidad de La Rioja y Universidad del País Vasco–. También, se participó activamente en la Semana de la Ciencia de Murcia, organizada entre otras instituciones por la Universidad de Murcia y la Fundación Séneca (Figura 5). Los organizadores de este evento repartieron entre el público asistente, la mayoría estudiantes de secundaria y bachillerato, 2.000 sellos de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" y postales en las que aparece un retrato de Mendeléiev con el traje académico de profesor de la Universidad de Edimburgo en una acuarela sobre papel de 1885 del pintor ruso Iliá Yefimovich Repin, que se halla en la Galería Estatal Tretyakov de Moscú. Al pie del cuadro, se reprodujo el sello de Correos.

Por su parte, la *Societat Catalana de Química* (SCQ) ha realizado diversas actividades en homenaje de Mendeléiev. Destacan la exposición de libros antiguos, tablas periódicas y pósteres y una conferencia en Barcelona a cargo del profesor José Ramón Bertomeu Sánchez el 28 de septiembre de 2007, de las que se hizo eco El Periódico de Catalunya, 8/10/2007.^[14] También podría mencionarse la traducción de una de las obras clave de Mendeléiev, al alemán por Josep L. Llinàs y Luís Victori. *Mendeléiev, Dmitri Ivànovitx* en 2005. *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic*. (Clàssics de la Química; 2), SCQ, Barcelona, 2005, 70 p. Para el próximo 6 de febrero de 2008, está prevista una jornada de homenaje a Mendeléiev que se celebrará en Barcelona y en la que intervendrá el profesor Eric S. Scerri, quien impartirá la conferencia *Mendeleev's Periodic Table: from historical origins to current debates about the periodic table*. En esta jornada se presentará el cuarto volumen de la colección Clàssics de la Química *Mendeléiev, Dmitri Ivànovitx. La regularitat periòdica dels elements químics* (Clàssics de la Química; 4), SCQ, Barcelona, 2008, 136 p., dedicado a la ordenación periódica de los elementos y que ha sido traducido del alemán por Josep L. Llinàs y Luís Victori.^[15]

Entre las actividades más destacadas del Año de la Ciencia, es preciso reseñar la Vuelta Científica a Asturias organizada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, el Gobierno del Principado de Asturias y la Universidad de Oviedo y coordinada por el doctor Amador Menéndez Velásquez, del CSIC. Se trataba de una actividad abierta al público en general, pero dirigida fundamentalmente a los estudiantes de enseñanza secundaria y bachillerato. Del 26 de noviembre al 5 de diciembre de 2007, pasaron por el Auditorio Palacio de Congresos Príncipe Felipe de Oviedo más de 3.200 estudiantes de la mayor parte de centros de enseñanza secundaria y bachillerato de Asturias. El programa constaba de un ciclo de conferencias y talleres de animación científica, teatro científico, exposiciones y reportajes audiovisuales y recorridos virtuales. Todas las ciencias de la naturaleza estuvieron bien representadas, pero la Química tuvo un papel protagonista en el que destacaron la tabla periódica y Mendeléiev. Entre los conferenciantes de esta disciplina, hay que citar a: Juan Carlos Abanades García, INCAR-CSIC,



Figura 5. Participantes de la Semana de la Ciencia de Murcia con los autores de este artículo rodeando una imagen en cartón a tamaño real de Mendeléiev.



Figura 6. Tabla periódica mural en arcilla roja de grandes dimensiones (3,70 x 2,80 m) ubicada en la fachada principal de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén.

Eugenio Coronado Miralles, Universidad de Valencia; José Manuel Fernández Colinas, Universidad de Oviedo; José María González Calbet, Universidad Complutense de Madrid; Vicente Gotor Santamaría, Universidad de Oviedo; Rosa Menéndez López, INCAR-CSIC; y Pascual Román Polo, Universidad del País Vasco.^[16]

El profesor Antonio Marchal Ingrain de la Universidad de Jaén tuvo la idea de perpetuar el centenario de la muerte de Mendeléiev con una tabla periódica mural de grandes dimensiones, 3,70 x 2,80 m, fabricada en cerámica e inspirada en el sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev". Cada elemento químico aparece en una baldosa de arcilla roja de 20 x 30 cm. El diseño del Dr. Marchal fue desarrollado por las ceramistas jienenses Dionisia Rodríguez Cárdenas y su hija, Pilar Justicia Rodríguez, que emplearon el método de la cuerda seca. La tabla periódica mural se colocó en la fachada principal de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén y fue inaugurada por su Rector, profesor Manuel Parras Rosa, el día 22 de noviembre de 2007 (Figura 6).^[17]

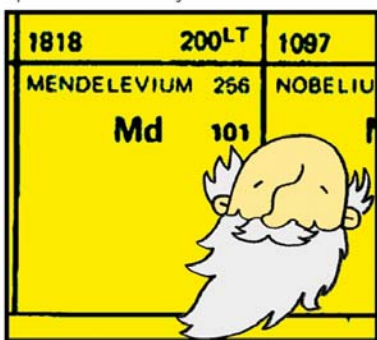
Las conferencias que se impartieron en los diversos foros –alguna de ellas en más de una ocasión– fueron las siguientes: "2007, Año Mendeléiev: el sello conmemorativo", "La tabla periódica: el universo en 7 x 18"; "Mendeléiev, cien años después"; "Mitología y arte en la tabla periódica de los elementos"; "Mendeléiev y *Los Principios de Química*"; "Mendeléiev, *Los Principios de Química* y la tabla periódica"; "En el centenario de la muerte de Mendeléiev: época, vida y obra"; "Mendeléiev y Moissan, cien años después"; "Mendeléiev y San Alberto Magno en el paraíso de los inmortales"; "La tabla periódica de los elementos de Mendeléiev: de icono científico a juguete cultural"; "Mendeléiev: el profeta del orden químico"; y "Jugando con la tabla periódica de los elementos químicos".

Dos actividades tuvieron el formato de concurso con el fin de hacer partícipes a los estudiantes de todos los niveles y personas interesadas en la vida y obra de Mendeléiev. El I Concurso de Diseño de Tabla Periódica se organizó en el marco de la I Escuela de Verano sobre Historia de la Química (Logroño, 11 al 13 de julio de 2007), que este año estuvo dedicada a Mendeléiev, dentro de los Cursos de Verano de la Universidad de La Rioja 2007 y fue patrocinado por la Universidad de La Rioja y la RSEQ. El concurso estaba abierto a todas las personas interesadas en participar, sin límite de edad. Fue dotado con tres premios y se presentaron 15 propuestas. Los galardones se entregaron

Éste es Dimitri Mendeléiev.



En 1955 se nombró Mendelēvium al elemento químico 101 en homenaje al ilustre científico ruso.



En 1869 publicó la mayor de sus obras, *Principios de química*, donde se formulaba su famosa Tabla periódica.



En 1887 emprendió un viaje en globo para estudiar un eclipse solar.



En 1890 Dimitri, indignado, dejó las aulas de la universidad.



Figura 7. Composición a partir del cómic ganador "Vida y Obra de Dimitri Mendeléiev", presentado por Aysha Zreika.

en el acto de clausura de la Escuela de Verano de Historia de la Química. Luis Otaño Jiménez, licenciado en Química y responsable del Servicio de Laboratorios de la Universidad de La Rioja, obtuvo el primer premio. El segundo premio se otorgó a Jorge García Barrasa, licenciado en Química, y el tercer premio se concedió a Alberto Soldevilla, doctor en Química.^[18]

El I Concurso de Cómic de Mendeléiev trataba de difundir y promover la vida y la obra de Mendeléiev, dentro de las actividades del Año Mendeléiev y el Año de la Ciencia 2007. Estaba dirigido a estudiantes de enseñanza secundaria, bachillerato y universitarios. Los participantes tenían que diseñar su propio cómic sobre la época, vida y obra de Mendeléiev con un máximo de 8 páginas, destacando los acontecimientos más relevantes de este ilustre químico ruso. Los premios de las tres categorías se entregaron el día 23 de noviembre de 2007 en la sede de la RSEQ (Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid).^[19] Se presentaron 24 cómics en total. Los galardonados, que recibieron 300 euros cada uno fueron: María de la Cueva León Merino por su cómic: "Mendeléiev (1834–1907)", Aysha Zreika por "Vida y Obra de Dimitri Mendeleev" (del que se presenta una fotocomposición en la Figura 7), y Sergi Segura Font, que presentó un cómic en blanco y negro con el título "Dimitri Mendeleev". Tanto las tablas periódicas como los cómics presentados a concurso pueden encontrarse en la página web de la RSEQ.^[20]

Conclusiones

El Año Mendeléiev ha contribuido al Año de la Ciencia con un buen número de actividades de difusión y divulgación de la Química y, en particular, de Mendeléiev y su gran obra, la tabla periódica. Estas actividades, organizadas y llevadas a cabo por un número relativamente pequeño de personas y con poco presupuesto, han tenido, sin embargo, un gran impacto. Por un lado, este año la filatelia española se ha enriquecido con un nuevo sello, el segundo de temática química de toda su historia, que ha tenido gran repercusión nacional e internacional, como se ha destacado en periódicos, revistas de educación en química y organismos oficiales. Recientemente, la IUPAC ha valorado esta iniciativa muy positivamente, en la que probablemente es la mayor difusión de la tabla periódica realizada hasta la fecha con cerca de 46 millones de copias. Por otro lado, los distintos concursos, conferencias y cursos han tenido como protagonistas a estudiantes de todos los niveles, con el objetivo de fomentar el interés por la química entre las futuras generaciones de científicos españoles.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo quieren dar las gracias a todas las personas e instituciones que han colaborado en las actividades

del Año de Mendeléiev. La mayoría de ellos han aparecido a lo largo de este artículo; para evitar dar una lista con excesivos nombres y la posibilidad de olvidar alguno, damos nuestras más expresivas gracias a todas las personas que las hicieron posibles, en la confianza de que se reconocerán en este afectuoso agradecimiento.

Bibliografía

- [1] <http://ciencia2007.fecyt.es/WebAC2007/>. Página web del Año de la Ciencia. Visitada el 15/01/2008.
- [2] J. García Martínez, *Philatelia Chimica et Physica* **2007**, 29(3), 132–139.
- [3] Resolución ministerial de 25 de enero de 2007, BOE n° 28, de fecha 1 de febrero de 2007 sobre la emisión de la serie "Ciencia.–2007". <http://www.boe.es/boe/dias/2007/02/01/pdfs/A04748-04748.pdf>. Visitada el 11/01/2008.
- [4] Universal, año 2, número 469, 2 de febrero de 2007, pp. 4–5.
- [5] N. Martín, P. Román, *El País*, año XXXII, número 10.973, 27 de junio de 2007, Sociedad, Futuro, p. 49.
- [6] Y. Grosvkin, <http://www.casarusia.com/index.php?archives/164-guid.html>, 2 de febrero de 2007. Visitada el 11/01/2008.
- [7] J. García Martínez, J. M. Salas Peregrín, *An. Quím.* **2007**, 103(1), 50–57.
- [8] G. Pinto, <http://www.webelements.com/nexus/node/1169>, 19 de marzo de 2007. Visitada el 11/01/2008.
- [9] G. Pinto, *Educ. Chem.* **2007**, 44(4), 105.
- [10] G. Pinto, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84(12), 1919.
- [11] D. Rabinovich, *Chemistry International* **2007**, 29(4), 3.
- [12] P. Román Polo, *Métode* **2007**, 55(3), 29–34.
- [13] L. I. García, Biografía visual de Dimitri Ivánovich Mendeléiev. <http://web.educastur.princast.es/proyectos/fisquiweb/Mendeleiev/BioMendeleiev.htm>.
- [14] Relación de actividades de la SCQ en homenaje a Mendeléiev. Barcelona, 08/10/2007. <http://tinyurl.com/2yub07>. Visitada el 30/01/2008.
- [15] Jornada de homenaje a Mendeléiev por la SCQ. Barcelona, 06/02/2008. <http://scq.iec.cat/continguts/2008/mendeleiev/mendeleiev.html>. Visitada el 30/01/2008.
- [16] Vuelta Científica a Asturias. Oviedo, 26 de noviembre–5 de diciembre de 2007. <http://www.vueltacientificaasturias.es/>. Visitada el 18/01/2008.
- [17] La UJA inaugura una gran tabla periódica realizada en cerámica. http://www.universia.es/portada/actualidad/noticia_actualidad.jsp?noticia=94373. Visitada el 18/01/2008.
- [18] I Concurso de Diseño de Tabla Periódica. <http://www.unirioja.es/apnoticias/servlet/Noticias?codnot=808&accion=detnot>. Visitada el 18/01/2008.
- [19] I Concurso de Cómic de Mendeléiev. <http://www.rseq.org/boletines/0708/20071022BoletinInformativo.pdf>. Visitada el 18/01/2008.
- [20] Tablas periódicas y cómics sobre Mendeléiev presentados a concurso: <http://www.rseq.org/comics>.

2007, el Año de Mendeléiev: una iniciativa para la divulgación de la química

Javier García Martínez^[a] y Pascual Román Polo^[b]

Resumen: Durante el año 2007, se han celebrado un buen número de actividades con motivo del centenario del fallecimiento del gran químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev coincidiendo con el Año de la Ciencia. A continuación, se describen las más relevantes, haciendo especial hincapié en aquellas que han contribuido a promover y difundir la química en nuestro país.

Palabras clave: Mendeléiev, tabla periódica, ciencia, centenario, sello.

Abstract: Over the year 2007, there have been a number of activities to mark the centennial of the death of the great Russian chemist Dimitri Ivanovich Mendeleev coinciding with the Year of Science. The following describes those most relevant, with special emphasis on those which have contributed to promoting and disseminating chemistry in our country.

Keywords: Mendeleev, periodic table, science, centenary, stamp.

Introducción

España ha celebrado a lo largo de 2007 el Año de la Ciencia coincidiendo con el centenario de la fundación de la Junta de Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas (JAE). Para ello, y con el objetivo de promover la ciencia como parte de nuestra cultura, se han organizado actividades para científicos, profesores y, sobre todo, para estudiantes de todos los niveles y para el público en general. Promovido por el Ministerio de Educación y Ciencia, y a través de la Fundación Española de Ciencia y Tecnología (FECYT), se han organizado una gran diversidad de actividades, que demostraron el interés de unos y otros por acercar la ciencia al hombre de la calle de forma divertida para motivar su interés y entusiasmo. La FECYT en su página web dice: "Nuestro país necesita más ciencia: más investigadoras e investigadores, más descubrimientos, pero también mayor conocimiento, cultura y actitud científica. Porque necesitamos esfuerzos continuados durante años que sólo serán posibles con un decidido apoyo social."^[1]

Por su parte, los químicos de todo el mundo han conmemorado en 2007 el primer centenario de la muerte del genial químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev (1834-1907). España se ha sumado a esta efeméride dentro del Año de la Ciencia con su particular: "2007, el Año de Mendeléiev". A iniciativa de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) se han celebrado un gran número de actividades. La idea original del Año de Mendeléiev surgió en 2006 durante las I Jornadas de Historia de la Química, celebradas del 13 al 15 de septiembre de 2006, organizadas por la RSEQ y la Universidad de la Rioja. Como fruto de las Jornadas se

crearon tres grupos de trabajo: (i) La Historia de la Química y el Nuevo Título de Grado de Química (coordinador: José Ramón Bertomeu Sánchez), (ii) Implantación de una Escuela de Verano sobre Historia de la Química (coordinador: Pedro J. Campos) y (iii) 2007, el Año de Mendeléiev (coordinador: Pascual Román Polo). Desde esa fecha hasta enero de 2008, en que ha tenido lugar la conferencia "Mendeléiev, cien años después" en el Planetario de Pamplona organizada por el Ateneo Navarro, se han celebrado un gran número de actividades en forma de publicaciones en revistas científicas, artículos de divulgación en prensa e internet, participación en escuelas de verano, conferencias, concursos, y colaboración en distintas semanas de la ciencia.

El sello de Correos de la tabla periódica de Mendeléiev

El día 2 de febrero de 2007 se conmemoró en todo el mundo el centenario de la muerte del químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev ocurrida en San Petersburgo un siglo antes. Con tal ocasión, el Servicio español de Correos, a iniciativa de la Real Sociedad Española de Química, emitió el sello "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev". Gracias al buen hacer de los organizadores de esta actividad, el día exacto en que se evocaba el fallecimiento del padre de la tabla periódica moderna, el Servicio español de Correos emitió un sello conmemorativo dentro de la serie Ciencia del año 2007.

El día 5 de mayo de 2006, Magdalena López, Jefa de Documentación y Archivo de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre-Real Casa de la Moneda (FNMT-RCM), se dirigió a uno de nosotros la siguiente cuestión: "Desde mi empresa estamos trabajando en la determinación de una serie de efemérides para el año 2007 con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación de productos conmemorativos. En este sentido, tenemos referencias bastante confusas sobre la fecha de la formulación de la teoría de las valencias, por Augusto Kekulé en 1857". Tras reformular la cuestión y consultar a José Ramón Bertomeu, especialista en Historia de la Química, se le transmitió la dificultad de determinar con certeza la fecha del descubrimiento de la teoría de las valencias y la posibilidad de celebrar, en su lugar, una efeméride de gran relevancia que claramente recaía en 2007, el centenario de la muerte del gran químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev.

En realidad, en mayo de 2006 es donde surge la idea de proponer a los responsables de la FNMT-RCM la posibilidad de



J. García

P. Román

^a Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Campus de San Vicente, 03690 Alicante.

URL: <http://www.ua.es/grupo/nanolab>.

C-e: j.garcia@ua.es

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao.

C-e: pascual.roman@ehu.es

Recibido: 21/01/2008. Aceptado: 05/02/2008.

emitir un sello dedicado a conmemorar el centenario del fallecimiento de Mendeléiev. Sin embargo, la decisión última corresponde al Servicio español de Correos. La propuesta fue acogida con gran interés por los responsables de Correos, quienes dieron luz verde a esta iniciativa en el mes de julio. A partir de este momento, se produjo una estrecha colaboración entre uno de nosotros y Magdalena López enviándole cuanta información nos fue posible para confeccionar un sello digno de tal efeméride.

En el mes de septiembre se celebraron las referidas I Jornadas de Historia de la Química (13 al 15 de septiembre de 2006). Diez días más tarde de su finalización, Javier García Martínez elaboró un espléndido boceto como logo de nuestro "2007, Año de Mendeléiev" (Figura 1a). En aquel momento, no podíamos suponer que el Gobierno de España tenía la intención de celebrar el Año de la Ciencia en 2007. El diseño estaba basado en la obra del pintor holandés Pieter Cornelis Mondriaan, conocido como Piet Mondrian (1872-1944) e incorpora los colores amarillo, azul, rojo y verde.^[2] Posteriormente, se cambiaron atendiendo al logotipo de la página web mundialmente conocida dedicada a la química:

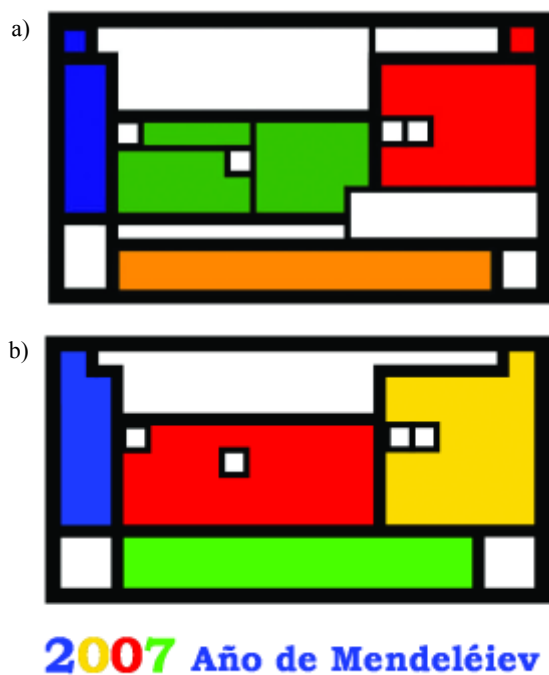


Figura 1. a) Primer boceto diseñado por Javier García Martínez del logo "2007, Año de Mendeléiev". b) Logotipo definitivo tras varios procesos de revisión y mejora.



Figura 2. Sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev", emitido el 2 de febrero de 2007.

<http://www.webelements.com/> para reconocer su espléndida actividad a favor de la difusión de la química. Se revisó el boceto original con el fin de simplificarlo y al final se obtuvo el logotipo definitivo que se muestra en la Figura 1b. Este diseño fue el que se propuso a los responsables de la FNMT-RCM para su incorporación en el sello conmemorativo del primer centenario de la muerte de Mendeléiev, que, a las pocas semanas, fue aceptado por el Servicio español de Correos. En octubre de 2006, los responsables de Correos y de la RSEQ acordaron que el sello dedicado a la Química de la serie Ciencia del año 2007, además de estas dos palabras clave llevaría el texto "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" junto con "Diseño: J. García Martínez", en reconocimiento al diseñador del logotipo. La impresión se realizaría en *offset*, en papel autoadhesivo fosforescente, con un formato horizontal y tamaño de 40,9 x 28,8 mm, con un valor postal de 0,30 euros, en pliegos de 20 unidades y con una tirada ilimitada, siendo la tirada inicial de 45.725.000 sellos,^[3] que se han distribuido de la forma siguiente: Oficinas de Correos, 41.200.000; Oficinas de Logista (estancos), 4.000.000; y Servicio Filatélico de Correos, 525.000 unidades (Figura 2).

El sello junto con un sobre primer día de impresión y matasellos conmemorativo se presentaron el día 1 de febrero de 2007 en la Residencia de Estudiantes de Madrid. En el acto de presentación del sello, que estuvo presidido por el ministro del Interior del gobierno de España, Dr. Alfredo Pérez Rubalcaba, participaron el presidente de Correos, D. José Damián Santiago Martín, y el presidente de la RSEQ, Dr. Nazario Martín León, y una nutrida representación de socios de la RSEQ, responsables de Correos y de la Residencia de Estudiantes (Figura 3). En el acto se resaltó que el sello pretendía conmemorar el primer centenario del fallecimiento del químico ruso Dimitri Ivánovich Mendeléiev, acaecido el 2 de febrero de 1907, exactamente un siglo después de su muerte. Se destacó la belleza y el diseño del sello, en el que se materializaba al insigne químico ruso a través de su obra más famosa e icono imperecedero de la ciencia: la tabla periódica de los elementos químicos; su presencia se simbolizaba por medio de cuatro cuadrados blancos que representaban otros tantos elementos previstos por Mendeléiev y a los que asignó un hueco en las primeras tablas periódicas que propuso para el eka-boro (escandio), eka-manganeso (tecnecio), eka-aluminio (galio) y eka-silicio (germanio), que fueron descubiertos algunos años más tarde.



Figura 3. El ministro del Interior, ayudado por el presidente de Correos, bajo la atenta mirada del presidente de la RSEQ, procede al matasellado del primer sello.

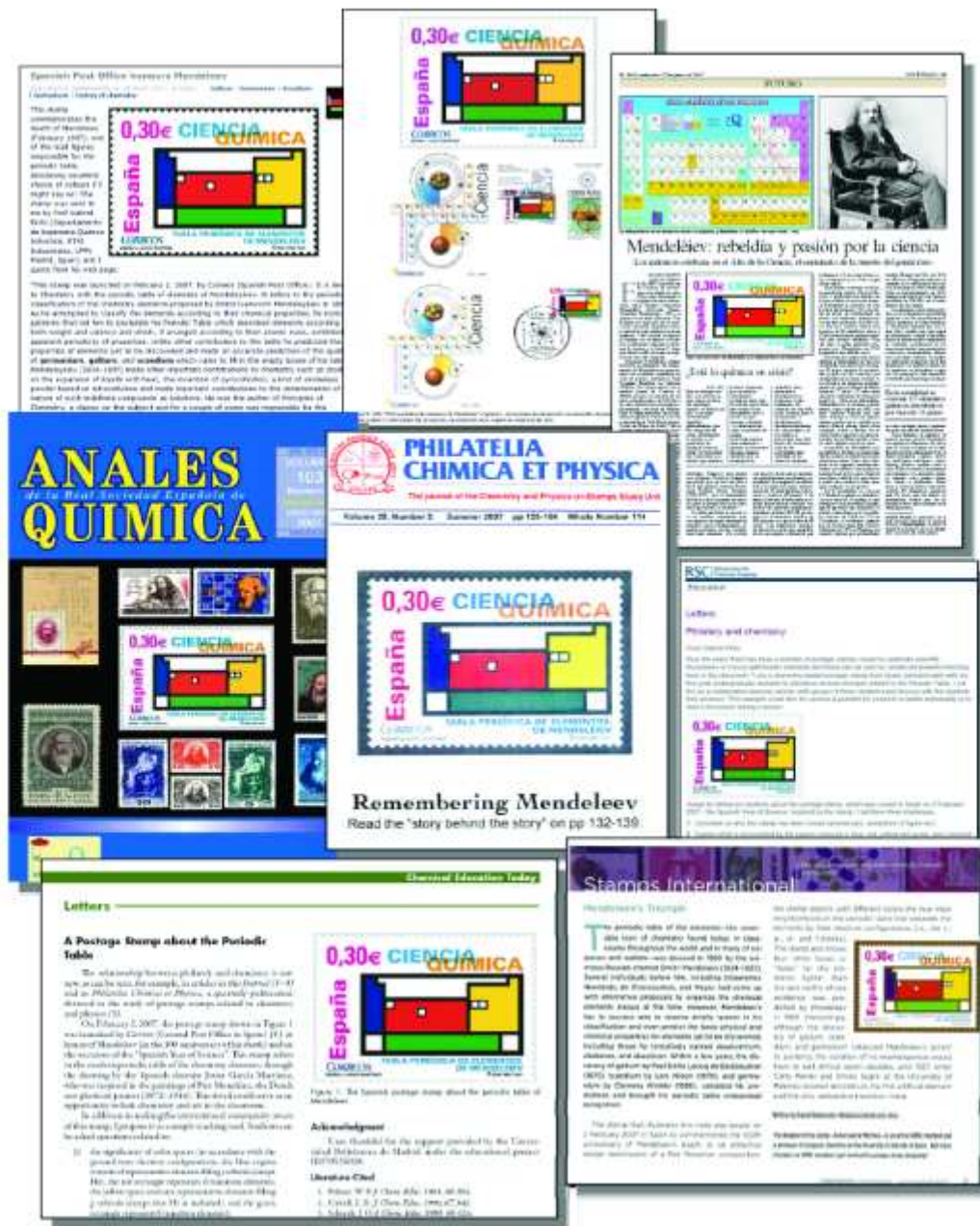


Figura 4. Portadas y artículos dedicados al sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" que muestran la repercusión nacional e internacional que ha tenido esta iniciativa con la que comenzó el Año de Mendeléiev.

El sello de la tabla periódica de los elementos de Mendeléiev en revistas, internet y prensa

La noticia de la presentación del sello de la tabla periódica de los elementos de Mendeléiev fue recogida por los medios de comunicación (Figura 4). El mismo día 2 de febrero de 2007, el periódico Universal de Iberia publicaba a doble página el artículo "El año de Mendeléiev, padre de la tabla periódica".^[4] Unos meses más tarde, el diario El País, recogía el artículo de Nazario Martín y Pascual Román titulado: "Mendeléiev: rebeldía y pasión por la ciencia".^[5] El mismo día 2 de febrero aparecía en la página web <http://www.casarusia.com> el exquisito artículo de Yuri Grosvkin titulado "Un Químico Universal".^[6] A finales de marzo de 2007, apareció publicado en *Anales de Química* de la RSEQ el artículo "La Química a través de sus sellos: una revisión comparativa de la filatelia

dedicada a Mendeléiev" de Javier García Martínez y Juan Manuel Salas Peregrín.^[7] que mereció la portada de la revista (Figura 4).

Gabriel Pinto ha realizado una meritoria labor de divulgación entre los estudiantes universitarios, tanto en internet^[8] como en revistas de educación en química,^[9,10] utilizando como instrumento pedagógico el sello de Correos conmemorativo en honor de Mendeléiev (Figura 4).

La revista de la IUPAC, *Chemistry Internacional*, se ha hecho eco de la noticia de la emisión del sello de Correos de España en la sección *Stamps Internacional* que coordina Daniel Rabinovich (Figura 4).^[11] Por otra parte, Rabinovich es el editor de la revista especializada en filatelia científica, *Philatelia Chimica et Physica*. En su edición de verano de 2007 incluye un artículo en el que se detalla el proceso de diseño del sello español y se destaca que nuestro país ha sido el

primero en dedicar un sello a la tabla periódica. La portada de la revista recoge el sello de Correos emitido por España en gran formato (Figura 4).^[2] En los próximos números de esta revista aparecerá una extensa revisión de la filatelia dedicada a Mendeléiev hasta la fecha.

Martí Domínguez, editor de la revista *Mètode* de la Universidad de Valencia, dedicada a la difusión de la investigación, invitó a uno de nosotros a colaborar con un artículo para divulgar y honrar la figura de Mendeléiev en el año del centenario de su muerte.^[12]

Entre las actividades dirigidas a los estudiantes de primeros cursos universitarios, hay que destacar el proyecto desarrollado por los profesores y alumnos del grupo de innovación educativa de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia, que elaboraron pósteres dedicados a Mendeléiev, que tras ser discutidos en una presentación pública en la Universidad, fueron presentados en la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ (Toledo, 9-14 de septiembre de 2007). Se puede encontrar más información en: <http://www.uv.es/giequim/historia/index.html>.

Asimismo, entre las actividades destinadas a los estudiantes de enseñanza secundaria y bachillerato, hay que resaltar el excelente audiovisual elaborado por el profesor Luis Ignacio García del IES Juan Antonio Suanzes de Avilés titulado "Biografía visual de Dimitri Ivánovich Mendeléiev" con la introducción musical "En las estepas de Asia Central" compuesta por Alexander Porfirievich Borodin, químico, célebre compositor y amigo de Mendeléiev.^[13]

Conferencias, concursos y otras actividades sobre Mendeléiev y la tabla periódica

Entre el 1 de febrero de 2007 y el 15 de enero de 2008, los socios de la RSEQ impartieron veinte conferencias en sociedades científicas (Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Academia de Ciencias Médicas de Bilbao, Ateneo Navarro, Fundación Zaragoza Ciudad del Conocimiento y Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País); universidades (Universidad de Alcalá de Henares,

Universidad Complutense de Madrid, Universidad de Jaén, Universidad de Murcia, Universidad del País Vasco, Universidad de Valencia y Universidad de Zaragoza); institutos y centros de enseñanza secundaria (IES Goya de Zaragoza y Colegio HH. Maristas de Alicante); congresos (XXXI Bienal de la RSEQ (Toledo, 9-14 de septiembre de 2007) y XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Moscú, 23-28 de septiembre de 2007)? y Escuelas de Verano de Universidades (Universidad de La Rioja y Universidad del País Vasco). También, se participó activamente en la Semana de la Ciencia de Murcia, organizada entre otras instituciones por la Universidad de Murcia y la Fundación Séneca (Figura 5). Los organizadores de este evento repartieron entre el público asistente, la mayoría estudiantes de secundaria y bachillerato, 2.000 sellos de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" y postales en las que aparece un retrato de Mendeléiev con el traje académico de profesor de la Universidad de Edimburgo en una acuarela sobre papel de 1885 del pintor ruso Iliá Yefimovich Repin, que se halla en la Galería Estatal Tretyakov de Moscú. Al pie del cuadro, se reprodujo el sello de Correos.

Por su parte, la *Societat Catalana de Química* (SCQ) ha realizado diversas actividades en homenaje de Mendeléiev. Destacan la exposición de libros antiguos, tablas periódicas y pósteres y una conferencia en Barcelona a cargo del profesor José Ramón Bertomeu Sánchez el 28 de septiembre de 2007, de las que se hizo eco *El Periódico de Catalunya*, 8/10/2007.^[14] También podría mencionarse la traducción de una de las obras clave de Mendeléiev, al alemán por Josep L. Llinàs y Luís Victori. *Mendeléiev, Dmitri Ivánovix* en 2005. *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic*. (Clàssics de la Química; 2), SCQ, Barcelona, 2005, 70 p. Para el próximo 6 de febrero de 2008, está prevista una jornada de homenaje a Mendeléiev que se celebrará en Barcelona y en la que intervendrá el profesor Eric S. Scerri, quien impartirá la conferencia *Mendeleev's Periodic Table: from historical origins to current debates about the periodic table*. En esta jornada se presentará el cuarto volumen de la colección Clàssics de la Química *Mendeléiev, Dmitri Ivánovix. La regularitat periòdica dels elements químics* (Clàssics de la Química; 4), SCQ, Barcelona, 2008, 136 p., dedicado a la ordenación periódica de los elementos y que ha sido traducido del alemán por Josep L. Llinàs y Luís Victori.^[15]

Entre las actividades más destacadas del Año de la Ciencia, es preciso reseñar la Vuelta Científica a Asturias organizada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, el Gobierno del Principado de Asturias y la Universidad de Oviedo y coordinada por el doctor Amador Menéndez Velásquez, del CSIC. Se trataba de una actividad abierta al público en general, pero dirigida fundamentalmente a los estudiantes de enseñanza secundaria y bachillerato. Del 26 de noviembre al 5 de diciembre de 2007, pasaron por el Auditorio Palacio de Congresos Príncipe Felipe de Oviedo más de 3.200 estudiantes de la mayor parte de centros de enseñanza secundaria y bachillerato de Asturias. El programa constaba de un ciclo de conferencias y talleres de animación científica, teatro científico, exposiciones y reportajes audiovisuales y recorridos virtuales. Todas las ciencias de la naturaleza estuvieron bien representadas, pero la Química tuvo un papel protagonista en el que destacaron la tabla periódica y Mendeléiev. Entre los conferenciantes de esta disciplina, hay que citar a: Juan Carlos Abanades García, INCAR-CSIC,



Figura 5. Participantes de la Semana de la Ciencia de Murcia con los autores de este artículo rodeando una imagen en cartón a tamaño real de Mendeléiev.



Figura 6. Tabla periódica mural en arcilla roja de grandes dimensiones (3,70 x 2,80 m) ubicada en la fachada principal de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén.



Figura 7. Composición a partir del cómic ganador "Vida y Obra de Dimitri Mendeleev", presentado por Aysha Zreika.

Eugenio Coronado Miralles, Universidad de Valencia; José Manuel Fernández Colinas, Universidad de Oviedo; José María González Calbet, Universidad Complutense de Madrid; Vicente Gotor Santamaría, Universidad de Oviedo; Rosa Menéndez López, INCAR-CSIC; y Pascual Román Polo, Universidad del País Vasco.^[16]

El profesor Antonio Marchal Ingraín de la Universidad de Jaén tuvo la idea de perpetuar el centenario de la muerte de Mendeléiev con una tabla periódica mural de grandes dimensiones, 3,70 x 2,80 m, fabricada en cerámica e inspirada en el sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev". Cada elemento químico aparece en una baldosa de arcilla roja de 20 x 30 cm. El diseño del Dr. Marchal fue desarrollado por las ceramistas jienenses Dionisia Rodríguez Cárdenas y su hija, Pilar Justicia Rodríguez, que emplearon el método de la cuerda seca. La tabla periódica mural se colocó en la fachada principal de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén y fue inaugurada por su Rector, profesor Manuel Parras Rosa, el día 22 de noviembre de 2007 (Figura 6).^[17]

Las conferencias que se impartieron en los diversos foros alguna de ellas en más de una ocasión? fueron las siguientes: "2007, Año Mendeléiev: el sello conmemorativo", "La tabla periódica: el universo en 7 x 18"; "Mendeléiev, cien años después"; "Mitología y arte en la tabla periódica de los elementos"; "Mendeléiev y *Los Principios de Química*"; "Mendeléiev, *Los Principios de Química* y la tabla periódica"; "En el centenario de la muerte de Mendeléiev: época, vida y obra"; "Mendeléiev y Moissan, cien años después"; "Mendeléiev y San Alberto Magno en el paraíso de los inmortales"; "La tabla periódica de los elementos de Mendeléiev: de icono científico a juguete cultural"; "Mendeléiev: el profeta del orden químico"; y "Jugando con la tabla periódica de los elementos químicos".

Dos actividades tuvieron el formato de concurso con el fin de hacer partícipes a los estudiantes de todos los niveles y personas interesadas en la vida y obra de Mendeléiev. El I Concurso de Diseño de Tabla Periódica se organizó en el marco de la I Escuela de Verano sobre Historia de la Química (Logroño, 11 al 13 de julio de 2007), que este año estuvo dedicada a Mendeléiev, dentro de los Cursos de Verano de la Universidad de La Rioja 2007 y fue patrocinado por la Universidad de La Rioja y la RSEQ. El concurso estaba abierto a todas las personas interesadas en participar, sin límite de edad. Fue dotado con tres premios y se presentaron 15 propuestas. Los galardones se entregaron

en el acto de clausura de la Escuela de Verano de Historia de la Química. Luis Otaño Jiménez, licenciado en Química y responsable del Servicio de Laboratorios de la Universidad de La Rioja, obtuvo el primer premio. El segundo premio se otorgó a Jorge García Barrasa, licenciado en Química, y el tercer premio se concedió a Alberto Soldevilla, doctor en Química.^[18]

El I Concurso de Cómics de Mendeléiev trataba de difundir y promover la vida y la obra de Mendeléiev, dentro de las actividades del Año Mendeléiev y el Año de la Ciencia 2007. Estaba dirigido a estudiantes de enseñanza secundaria, bachillerato y universitarios. Los participantes tenían que diseñar su propio cómic sobre la época, vida y obra de Mendeléiev con un máximo de 8 páginas, destacando los acontecimientos más relevantes de este ilustre químico ruso. Los premios de las tres categorías se entregaron el día 23 de noviembre de 2007 en la sede de la RSEQ (Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid).^[19] Se presentaron 24 cómics en total. Los galardonados, que recibieron 300 euros cada uno fueron: María de la Cueva León Merino por su cómic: "Mendeléiev (1834?1907)", Aysha Zreika por "Vida y Obra de Dimitri Mendeleiev" (del que se presenta una fotocomposición en la Figura 7), y Sergi Segura Font, que presentó un cómic en blanco y negro con el título "Dimitri Mendeleiev". Tanto las tablas periódicas como los cómics presentados a concurso pueden encontrarse en la página web de la RSEQ.^[20]

Conclusiones

El Año Mendeléiev ha contribuido al Año de la Ciencia con un buen número de actividades de difusión y divulgación de la Química y, en particular, de Mendeléiev y su gran obra, la tabla periódica. Estas actividades, organizadas y llevadas a cabo por un número relativamente pequeño de personas y con poco presupuesto, han tenido, sin embargo, un gran impacto. Por un lado, este año la filatelia española se ha enriquecido con un nuevo sello, el segundo de temática química de toda su historia, que ha tenido gran repercusión nacional e internacional, como se ha destacado en periódicos, revistas de educación en química y organismos oficiales. Recientemente, la IUPAC ha valorado esta iniciativa muy positivamente, en la que probablemente es la mayor difusión de la tabla periódica realizada hasta la fecha con cerca de 46 millones de copias. Por otro lado, los distintos concursos, conferencias y cursos han tenido como protagonistas a estudiantes de todos los niveles, con el objetivo de fomentar el interés por la química entre las futuras generaciones de científicos españoles.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo quieren dar las gracias a todas las personas e instituciones que han colaborado en las actividades

del Año de Mendeléiev. La mayoría de ellos han aparecido a lo largo de este artículo; para evitar dar una lista con excesivos nombres y la posibilidad de olvidar alguno, damos nuestras más expresivas gracias a todas las personas que las hicieron posibles, en la confianza de que se reconocerán en este afectuoso agradecimiento.

Bibliografía

- [1] <http://ciencia2007.fecyt.es/WebAC2007/>. Página web del Año de la Ciencia. Visitada el 15/01/2008.
- [2] J. García Martínez, *Philatelia Chimica et Physica* **2007**, 29(3), 132?139.
- [3] Resolución ministerial de 25 de enero de 2007, BOE nº 28, de fecha 1 de febrero de 2007 sobre la emisión de la serie "Ciencia.?2007". <http://www.boe.es/boe/dias/2007/02/01/pdfs/A04748-04748.pdf>. Visitada el 11/01/2008.
- [4] Universal, año 2, número 469, 2 de febrero de 2007, pp. 4?5.
- [5] N. Martín, P. Román, *El País*, año XXXII, número 10.973, 27 de junio de 2007, Sociedad, Futuro, p. 49.
- [6] Y. Grosvkin, <http://www.casarusia.com/index.php?archives/164-guid.html>, 2 de febrero de 2007. Visitada el 11/01/2008.
- [7] J. García Martínez, J. M. Salas Peregrín, *An. Quím.* **2007**, 103(1), 50?57.
- [8] G. Pinto, <http://www.webelements.com/nexus/node/1169>, 19 de marzo de 2007. Visitada el 11/01/2008.
- [9] G. Pinto, *Educ. Chem.* **2007**, 44(4), 105.
- [10] G. Pinto, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84(12), 1919.
- [11] D. Rabinovich, *Chemistry International* **2007**, 29(4), 3.
- [12] P. Román Polo, *Métode* **2007**, 55(3), 29?34.
- [13] L. I. García, Biografía visual de Dimitri Ivánovich Mendeléiev. <http://web.educastur.princast.es/proyectos/fisquiweb/Mendeleiev/BioMendeleiev.htm>.
- [14] Relación de actividades de la SCQ en homenaje a Mendeléiev. Barcelona, 08/10/2007. <http://tinyurl.com/2yubo7>. Visitada el 30/01/2008.
- [15] Jornada de homenaje a Mendeléiev por la SCQ. Barcelona, 06/02/2008. <http://scq.iec.cat/continguts/2008/mendeleiev/mendeleiev.html>. Visitada el 30/01/2008.
- [16] Vuelta Científica a Asturias. Oviedo, 26 de noviembre?5 de diciembre de 2007. <http://www.vueltacientificaasturias.es/>. Visitada el 18/01/2008.
- [17] La UJA inaugura una gran tabla periódica realizada en cerámica. http://www.universia.es/portada/actualidad/noticia_actualidad.jsp?noticia=94373. Visitada el 18/01/2008.
- [18] I Concurso de Diseño de Tabla Periódica. <http://www.unirioja.es/apnoticias/servlet/Noticias?codnot=808&accion=detnot>. Visitada el 18/01/2008.
- [19] I Concurso de Cómics de Mendeléiev. <http://www.rseq.org/boletines/0708/20071022BoletinInformativo.pdf>. Visitada el 18/01/2008.
- [20] Tablas periódicas y cómics sobre Mendeléiev presentados a concurso: <http://www.rseq.org/comics>.

La historia de la química: Pequeña guía para navegantes.

Parte I: Viejas y nuevas tendencias

José Ramón Bertomeu Sánchez^a y Antonio García Belmar^b

Resumen: Esta guía consta de dos partes. En la primera se describe el desarrollo de la historia de la química como área de investigación. Se analizan tanto los primeros trabajos de los químicos-historiadores de los siglos XVIII como las obras de los autores del siglo XIX como Hermann Kopp. También se estudia la incipiente institucionalización en las primeras décadas del siglo XX, con especial atención a las obras de Hélène Metzger y Aldo Mieli. Finalmente, se discuten las principales tendencias actuales. En un próximo artículo se ofrecerá una lista ordenada de recursos bibliográficos y electrónicos para trabajar en historia de la química.

Palabras clave: Historia de la química, historiografía, Hermann Kopp, Hélène Metzger, Aldo Mieli.

Abstract: This guide has two closely related parts. The first part describes the development of history of chemistry as an academic discipline. The paper also analyses the most important books written by the first chemists-historians during the eighteenth and nineteenth Centuries and particular attention is paid to the encyclopaedic work of Hermann Kopp. The early twentieth-century embryonic institutionalization is discussed in another section, in which the influential contributions made by Hélène Metzger and Aldo Mieli are analysed. The last section offers a brief overview of current trends in history of chemistry. The second part of this guide will offer a list of bibliographic and electronic resources for historians of chemistry.

Keywords: History of chemistry, historiography, Hermann Kopp, Hélène Metzger, Aldo Mieli.

Introducción

La historia de la química es un área de estudios que se encuentra presente en muchas universidades y centros de investigación de Europa y EE.UU. Se trata de una especialidad de la historia de la ciencia, por lo que comparte métodos, problemas, fuentes y objetos de estudio con otras disciplinas históricas. También tiene fuertes relaciones con la didáctica y la filosofía de las ciencias. Muchas de las personas que trabajan en esta área tienen una formación previa en ciencias y han completado sus estudios con cursos de posgrado en historia o han realizado su formación posdoctoral en historia de la ciencia. También existe un número creciente de personas con formación en disciplinas humanísticas (sobre todo en historia) que realizan su posterior especialización en historia de la ciencia. Por otra parte, un gran número de científicos y profesores de ciencias en activo realizan valiosas aportaciones a la historia de la ciencia, sin dejar por ello sus investigaciones en el laboratorio o con sus clases de ciencias. Todo ello hace que la ubicación institucional de los historiadores de la química sea diversa, del mismo modo que también lo son los planteamientos y los objetivos de los trabajos, los cuales son publicados en una gran variedad de revistas, desde publicaciones especializadas en historia de la ciencia hasta obras de didáctica de la ciencia, revistas científicas o de sociedades

científicas, revistas de historia industrial o económica, etc. La diversidad de objetivos, enfoques, formaciones, instituciones y publicaciones proporciona una gran riqueza a la disciplina pero, al mismo tiempo, dificulta el acercamiento a los que pretenden adentrarse en la historia de la química. Esta pequeña revisión pretende ofrecer una guía orientativa en este campo de estudios. Consta de dos partes muy relacionadas entre sí. La primera parte describe el desarrollo de la historia de la química como área de investigación, desde sus orígenes hasta el siglo XX. Servirá también como primera orientación bibliográfica sobre algunos temas. La segunda parte ofrecerá una lista ordenada de recursos bibliográficos indispensables para trabajar en historia de la química, así como las características de las principales instituciones europeas dedicadas a la historia de la química, a partir de una encuesta recientemente realizada por la sociedad europea de sociedades químicas (EuChemS).^[1]

Los químicos-historiadores

Se han escrito obras de historia de la química desde que existe química. En muchos libros se suele mencionar como punto de partida el debate de Hermann Conring (1606–1681) y Ole Borch (1626–1690) sobre los orígenes de la alquimia que dio lugar a varias publicaciones con abundante información histórica. A lo largo del siglo XVIII se publicaron ya una gran cantidad de obras. Marco Beretta ha reunido más de cuarenta textos publicados en diversos países europeos entre las que resulta posible encontrar diversos enfoques y planteamientos.^[2] A finales de ese siglo y principios del siguiente, se publicaron los primeros grandes tratados plenamente dedicados a la historia de la química. Los más importantes fueron escritos por Johann Friedrich Gmelin (1748–1804) –su *Geschichte der Chemie* en tres volúmenes contiene abundante información bibliográfica todavía valiosa– y Johann Bartholomäus Trommsdorff (1770–1837). En Gran Bretaña, la primera gran historia de la química en lengua inglesa fue escrita por Thomas Thomson (1773–1852), colaborador de Dalton y autor de importantes libros de texto de química.^[3] En Francia, los pioneros de este género fueron Ferdinand Hofer (1811–1878) y Jean Baptiste Dumas (1800–1884). El primero había



J. R. Bertomeu

A. García

^a Instituto de Historia de la Ciencia y Documentación "López Piñero", Facultad de Medicina, Universitat de València-CSIC, Blasco Ibáñez, 17, 46010 València.

^b Departamento de Enfermería Comunitaria, Medicina Preventiva y Salud Pública e Historia de la Ciencia, Universidad de Alicante, Campus de Sant Vicent del Raspeig, Apartado 99, 03080 Alicante.

C-e: bertomeu@uv.es; C-e: belmar@ua.es

Recibido: 10/09/2007. Aceptado: 30/10/2007.

estudiado medicina pero se especializó en filosofía y lenguas clásicas, por lo que pudo leer un gran número de textos de la historia de la alquimia que tradujo y reprodujo en sus obras. Además de su *Histoire de la chimie* en dos volúmenes, Hoefler fue autor de un gran número de obras de divulgación, incluyendo un brillante libro destinado a la enseñanza de la química a través de las biografías de los más importantes químicos del pasado. La obra del químico Jean Baptiste Dumas procedía de sus cursos en el Collège de France, donde exaltó la figura de su compatriota Lavoisier, del que acabaría realizando la edición de sus obras.^[4]

Sin embargo, la obra más importante de historia de la química del siglo XIX fue publicada entre 1843 y 1847 por el joven químico centroeuropeo Hermann Kopp (1817–1892), después de varios años de impartir clases de historia de la química en la Universidad de Giessen. Kopp tenía un buen conocimiento de griego y de latín y, al contrario que Hoefler, fue un químico en activo que realizó contribuciones destacadas durante los años en los que aparecieron sus obras históricas. Durante mucho tiempo proyectó una segunda edición de su *Geschichte der Chemie* que nunca llegó a producirse. En su lugar, publicó un *Beiträge zur Geschichte der Chemie* (1869, 1875), en el que se ocupaba sobre todo de las épocas más antiguas, y *Die Entwicklung der Chemie in der neuen Zeit* (1873), que, aunque comenzaba a mediados del siglo XVII, estaba principalmente dedicada al siglo XIX. Al final de su vida publicó un importante estudio sobre la historia de la alquimia.^[5]

La obra de Hermann Kopp contiene una amplia discusión acerca de los objetivos y los métodos de la historia de la química. Según este químico alemán, el objetivo de una historia general de la química ("allgemeine Geschichte der Chemie") era conocer el desarrollo de los conocimientos científicos a lo largo del tiempo, con mayor atención a las teorías generales que al estudio de las sustancias químicas particulares. Las investigaciones sobre sustancias concretas sólo interesaban a Kopp en la medida que habían influido en el conjunto de las doctrinas químicas. Desde el punto de vista de tal historia, Kopp pensaba que la química presentaba una singularidad respecto a otras ciencias: su objeto de estudio había cambiado completamente a lo largo del tiempo. El objeto de estudio de una ciencia era –según Kopp– aquello que permitía definirla y diferenciarla del resto. Así como algunas ciencias habían cambiado de nombre a lo largo de la historia, en el caso de la química un mismo nombre había estado asociado con diferentes tareas y objetivos. Por ello, se preguntaba Kopp si la historia de la química podía equipararse a la historia de una ciencia. La respuesta se encontraba para Kopp en el auténtico objeto de la química: el estudio de la composición y la descomposición de los cuerpos. A lo largo de la historia, el análisis químico había jugado un papel importante, si bien sólo como un medio para alcanzar un fin diferente, como la fabricación de oro (alquimia) o la producción de medicamentos químicos (medicina). Esto permitía establecer un vínculo entre el pasado y el presente de la química que hacía posible la redacción de una historia de la química. Kopp discutía también en su introducción las relaciones entre la historia de la química, la de las otras ciencias y la historia general de la humanidad. Estaba convencido de que el historiador debía estudiar el efecto de importantes acontecimientos históricos (*welthistorisches Ereigniss*) en el desarrollo de la ciencia. Kopp prestó más atención a la influencia de factores cultu-

rales que a los condicionantes sociales y económicos. Aunque reconocía las relaciones entre el estado de una ciencia y el resto de conocimientos humanos (*allgemeine Intelligenz*) y la dependencia de sus investigaciones con el impulso global del intelecto (*geistiger Gesamtpuls*), consideraba que tales influencias eran significativas en los primeros momentos de constitución de una ciencia. Cuando las ciencias alcanzaban cierto grado de independencia, el poder de tales factores externos descendía, aunque no desaparecía totalmente. Por ello, el historiador alemán prestó atención a cuestiones como las consecuencias de la revolución francesa en el desarrollo de la química.^[6]

Esta riqueza de planteamientos y la matizada discusión de problemas de la obra de Hermann Kopp contrasta con un debate que ocupó a muchos químicos-historiadores de la segunda mitad del siglo XIX. Se trató de un debate propiciado por el químico alsaciano Adolphe Wurtz (1817–1884) en su *Histoire des doctrines chimiques*, con la que iniciaba su diccionario de química. De manera provocativa Wurtz afirmaba en 1868 que "La química es una ciencia francesa: fue constituida por Lavoisier, de inmortal memoria". Sus colegas alemanes e ingleses protestaron y aportaron pruebas de las contribuciones de los químicos de sus países. El hallazgo de los cuadernos de laboratorio de Lavoisier abrió las puertas a un análisis más sosegado de sus contribuciones. El libro realizado por Marcellin Berthelot (1827–1907), titulado *La Révolution Chimique, Lavoisier*, apareció durante los años conmemorativos de la revolución francesa, que en esta ocasión coincidieron con la primera celebración del centenario de la muerte de Lavoisier.^[7]

También los químicos españoles del último tercio del siglo XIX y principios del XX se interesaron por la historia de su disciplina. Algunos de ellos fueron los más importantes químicos españoles del momento. Tal es el caso de Enrique Moles (1883–1953) que redactó varios pequeños escritos sobre la historia de la química española durante los años treinta de este siglo, cuando se encontraba en un momento cumbre de su carrera. Del mismo modo, Magín Bonet i Bonfill (1818–1894), sus discípulos Juan Fages i Virgili (1862–1911) y José Rodríguez Moruelo, José Ramón de Luanco (1825–1905) o José Rodríguez Carracido (1856–1928) escribieron textos semejantes que, en algunos casos, fueron motivados por su aceptación ante instituciones científicas como la Academia de Ciencias. No resulta extraño, por lo tanto, que sus escritos históricos contengan una reflexión sobre los problemas de la investigación experimental en España. Moles y Carracido prefirieron la perspectiva biográfica y analizaron la labor de ciertos investigadores españoles, con especial atención a los metalúrgicos de los siglos XVI y XVII y los químicos de finales de la Ilustración. Otros químicos-historiadores prefirieron la historia institucional, como muestra el estudio de Fages y Virgili sobre la Real Sociedad Bascongada de Amigos del País de Vergara, continuados más adelante por Leandro Silván. Mucho menos habituales fue entre los españoles la "historia de las teorías químicas", tal y como la practicaron otros "químicos-historiadores" de esos años. En este terreno, sólo se interesaron por vindicar los descubrimientos realizados por los autores españoles, dando lugar a polémicas de prioridad. Un ejemplo suficientemente ilustrativo lo ofrece el artículo de Enrique Moles titulado "Wolframio, no tungsteno... vanadio o eritronio", en el que reivindica la prioridad de dos autores españoles de finales del siglo XVIII

—los hermanos Delhuyar y de Andrés Manuel del Río, respectivamente— en el descubrimiento de estos elementos. Este ejemplo muestra que una de las principales motivaciones de este tipo de estudios fue la exaltación nacionalista o patriótica, tal y como se puede también comprobar en los estudios sobre "la labor de Louis Proust". En este sentido, los estudios de los químicos-historiadores españoles se deben situar en el contexto de la llamada "polémica de la ciencia española", un debate que arranca en el siglo XVIII y que dividió a científicos e historiadores españoles en torno a la cuestión: ¿qué debe la ciencia a España?^[8,9,10]

La historia de la ciencia como disciplina académica

En los años de transición del siglo XIX al XX se publicaron un gran número de historias de la química y se generalizaron los cursos de esta materia en las facultades de ciencias. Al mismo tiempo, se produjo la aparición de las primeras instituciones dedicadas plenamente a la historia de la ciencia, dando lugar a los primeros centros de investigación, bibliotecas, cursos, revistas y publicaciones especializadas, es decir, muchos de los ingredientes indispensables para un área académica. En el caso de la historia de la química, estos desarrollos se produjeron gracias los estudios sobre los períodos más remotos de la historia de la química, especialmente la alquimia árabe y el paracelsismo, dos temas con fuertes conexiones con la historia de la medicina. Dentro de este línea de estudios merecen destacarse los trabajos sobre Paracelso de Franz Strunz (1875–1953), Julius Pagel (1851–1912) y Karl Sudhoff (1853–1958) y los estudios sobre la alquimia de Edmund O. von Lippman (1857–1940), Julius Ruska (1867–1949) y Paul Kraus (1904–1944), que serían, como veremos más adelante, el núcleo inicial de la más importante revista de historia de la química: *Ambix*.^[11,12]

Los trabajos del belga George Sarton (1884–1956) contribuyeron decisivamente a la consolidación de la historia de la ciencia como disciplina académica, especialmente en Estados Unidos. Bajo la inspiración de Paul Tannery (1843–1904), desarrolló el programa de la historia general de las ciencias cuyo objetivo era analizar la influencia mutua entre las diferentes disciplinas así como su relación con el marco económico y social en el que se desarrollaron.^[13,14] Con este programa en mente, Sarton comenzó en Bélgica la publicación de los primeros números de su revista *Isis* (1913–) poco antes de que la primera guerra mundial le condujera a exiliarse a EE.UU. donde fundó la *History of Science Society* en 1924. Sarton contó con la ayuda de varios químicos interesados en la historia como Edgar Fahs Smith (1854–1955) (Universidad de Pennsylvania) y Charles Browne (1870–1947) (*Bureau of Chemistry of the Department of Agriculture*). El primero jugó un papel destacado en la creación, dentro de la *American Chemical Society*, de las secciones *Chemical Education* y *Historical Chemistry* e impulsó la publicación de estudios históricos en el *Journal of Chemical Education* (1923–). En Harvard, Sarton pudo contar inicialmente con el apoyo del bioquímico L. J. Henderson (1878–1942), que venía impartiendo un curso de historia de la ciencia desde 1911, y, más adelante, del también químico James B. Conant (1893–1978) que inspiraría los famosos "Harvard Case Studies" sobre historia de la ciencia, que comentaremos más adelante. La importancia de este grupo de químicos entre

los pioneros de la historia de la ciencia norteamericana ha llevado a afirmar que "at Harvard, as elsewhere, the history of chemistry was godmother to the history of science" en EE UU.^[15]

También en Italia y en Francia se produjo a principios del siglo un importante desarrollo de la historia de la ciencia en la que participaron los historiadores especializados en la química. En Italia, los trabajos de Icilio Guareschi sirvieron para conocer contribuciones de los químicos italianos de los siglos XVIII y XIX.^[16] En 1907, se produjo la constitución oficial de la *Società Italiana di storia critica delle scienze mediche et naturali* que, poco después, en 1910, inició la publicación de la *Rivista di storia critica delle scienze mediche e naturali*. Fue esta revista donde Aldo Mieli (1879–1950), que impartía clases de historia de la química en Roma, publicó sus primeras contribuciones a la historia de la ciencia, algunas de las cuales estaban dedicadas a comentar los trabajos de Pierre Duhem. Más adelante, tras la primera guerra mundial, Mieli fundó el *Archivio di storia della scienza*, que, más adelante se transformó en *Archeion*. Desde esta revista, Mieli trató de impulsar una organización internacional de historia de la ciencia que, finalmente, se plasmaría en el Congreso de Ciencias Históricas de Oslo del año siguiente, donde se creó un comité internacional que fue la base de la futura Academia Internacional de Historia de las Ciencias.

El programa internacionalista defendido por Mieli se vio truncado con el ascenso del fascismo, que condujo al historiador italiano al exilio en París, donde entró en contacto con Hélène Metzger (1889–1944), la más importante historiadora de la química de esos años. Metzger había publicado en 1923 el primer volumen de lo que pretendía ser "une vaste enquête" sobre "l'évolution des doctrines chimiques depuis le début du XVIIIè jusqu'à la fin du XVIIIè siècle". Este primer volumen estaba dedicado principalmente a los libros de texto de química del siglo XVII y principios del siglo XVIII^[17] y fue continuado por un segundo volumen dedicado a Newton, Stahl y Boerhaave (1930).^[18] Metzger mantuvo contactos con historiadores de la ciencia extranjeros, como George Sarton, y colaboró regularmente con la revista *Isis*, donde publicó importantes estudios sobre la química de Stahl. También participó en los primeros congresos internacionales de historia de la ciencia celebrados en París (1929), Londres (1931), Coimbra (1934) y Praga (1937) y colaboró con el *Institut d'histoire des sciences de l'Université de Paris* que dirigía Abel Rey.^[19,20]

Las críticas de Metzger a los químicos-historiadores son semejantes a las que realizó Mieli. Consideraban absurdo transformar las narraciones históricas en una especie de "palmarés de distribución de premios", donde el historiador se limitaba a aquilatar los méritos de cada químico del pasado, provocando así interminables polémicas de prioridad. También promovieron la superación de la historia heroica de la ciencia, en la que un grupo de grandes genios parecían ser los creadores de todo el saber científico. Remarcaron la necesidad que el historiador se hiciera, en cierto modo, "el contemporáneo de los autores que estudia" y defendieron la integración de métodos adoptados por otras disciplinas hermanas como la historia de la literatura o la historia de la filosofía. Pretendían así evitar los peligros del presentismo, es decir, "juzgar el valor de la ciencia obsoleta a partir de la luz fulgurante de nuestras teorías contemporáneas", lo que, según Metzger, impedía la comprensión de las obras del pasado.

También criticó Metzger las pretensiones amoldar la historia de la ciencia a ciertas concepciones previas sobre la historia o sobre la ciencia.^[21]

Los años finales de la vida de Mieli y Metzger muestran las trágicas consecuencias que tuvo la Segunda Guerra Mundial en la incipiente institucionalización de la historia de la ciencia en Europa. Metzger murió en el campo de exterminio nazi de Auschwitz en 1944 y dejó inacabados muchos de sus proyectos. Huyendo también de la guerra, Mieli volvió de nuevo a emigrar a Argentina, donde continuó la publicación de su revista hasta 1943. Allí fundó un Instituto de Historia y Filosofía de la Ciencia, que tuvo corta duración, y comenzó la publicación de un *Panorama general de la historia de la ciencia* junto con una nueva versión castellana de sus estudios sobre Volta y Lavoisier que publicó la colección Austral de Espasa-Calpe.^[22,23,24]

Historia y didáctica de las ciencias

En países como Estados Unidos, la didáctica de las ciencias fue uno de los factores que más contribuyeron a la consolidación de la historia de la química. Como hemos visto, la *American Chemical Society* (ACS) creó una sección de *History of Chemistry* en 1923. El *Journal of Chemical Education*, que comenzó a ser publicado ese mismo año, como órgano tanto de la *Division of Chemical Education* como de la anterior sección de *History of Chemistry*, publicó abundantes textos de historia de la química. Algunos de los editores y colaboradores de esta revista fueron también importantes autores de obras de historia de la química como Henry Marshall Leicester (1906–1991) o Aaron J. Ihde (1909–2003). El primero comenzó su carrera en química orgánica en la Stanford University y se interesó inicialmente por la historia de la química rusa, lo que le condujo a publicar diversos trabajos sobre autores como Butlerov y Lomonosov. Más adelante, al convertirse en profesor de bioquímica en San Francisco, sus investigaciones históricas se dirigieron hacia esta especialidad. Sus obras más conocidas, sin embargo, son su *Historical Background of Chemistry*, que ha sido traducido al castellano, y sus dos volúmenes de edición de textos clásicos.^[25,26,27,28] También Aaron Ihde publicó una conocida historia general de la química que se transformó en una obra de referencia durante varias décadas. Su formación inicial fue en el campo de la química de alimentos, tema al que dedicó sus primeros estudios históricos. Sin embargo, en 1946 se hizo cargo de un curso de historia de la química en la Universidad de Wisconsin y transformó este tema en su principal centro de interés, lo que le permitió escribir en 1965 su *Development of Modern Chemistry*, una obra que abarcaba principalmente la historia de la química contemporánea y que fue reeditada en varias ocasiones.^[29] Entre sus discípulos se encuentran algunos de los principales historiadores de la ciencia norteamericanos como Alan Rocke o Christopher Hamlin. También en esta línea merecen ser citados los trabajos del químico inglés James Riddick Partington (1886–1965) cuya enciclopedia de historia de la química sigue siendo la principal obra de referencia en la materia.^[30]

Las relaciones entre didáctica de las ciencias e historia de las ciencias fueron reforzadas después de la segunda guerra mundial con los trabajos realizados en Harvard por James B. Conant (1893–1978) que impulsó la publicación de los

Harvard Case Histories in Experimental Science. Conant escribió también diversos folletos en los que pretendía contribuir al "public understanding of science" mediante esta aproximación histórica. Consciente de las muchas investigaciones que todavía resultaba necesario realizar en este terreno, Conant realizó en 1946 un llamamiento a historiadores y didactas para unir sus fuerzas en la producción de "extracts from the history of science which would be of importance to the college teacher". En su pequeña pero difundida obra *On Understanding Science*, Conant ofrecía algunos ejemplos de cómo la historia de la neumática, de la electricidad o de los estudios sobre la combustión podía servir para discutir en las aulas "the Tactics and Strategy of Science", un asunto que consideraba crucial en la formación del ciudadano medio.^[31,32]

Dentro de este programa, y gracias a su apoyo, el joven Thomas S. Kuhn escribió uno de sus primeros libros –*The Copernican Revolution*– que era el resultado de una serie de conferencias pronunciadas dentro del *Harvard General Course on Science*. Este trabajo fue el punto de partida de su famosa obra *The Structure of Scientific Revolutions*, que, por diversas razones, se transformó en un clásico de la historia y la filosofía de la ciencia de la segunda mitad del siglo XX. En esta obra, que ha influido en numerosas disciplinas, jugaba un importante papel diversos episodios relacionados con la revolución química.^[33] También en este ambiente se gestó la famosa *Introducción a los conceptos y teorías de las ciencias físicas* de Gerard Holton, aparecida por primera vez en 1952.^[34]

Los usos de la historia en la enseñanza de la química han seguido siendo un campo privilegiado de investigación hasta la actualidad.^[35] Se trata de una sección habitual en muchas revistas dedicadas a la enseñanza de las ciencias y existen incluso revistas internacionales como *Science & Education*, plenamente dedicadas a reunir trabajos de historia, filosofía y sociología de la ciencia con el fin de reflexionar sobre las prácticas didácticas.^[36] Tal y como se verá en un próximo artículo, existen numerosos cursos de historia de la ciencia dentro de los programas de formación de los profesores de ciencias que han dado lugar a grupos interdisciplinarios de didactas e historiadores para desarrollar investigaciones conjuntas.

Tendencias actuales

Las últimas décadas han agudizado las diferencias entre químicos e historiadores en cuanto a objetivos, aproximaciones, métodos de trabajo imágenes y usos del pasado. La historia de la ciencia ha ampliado sus áreas de estudio, ha ganado terreno institucional y ha aumentado el número de investigadores con tesis doctorales en el área y formación multidisciplinar, lo que ha abierto las puertas a contactos fecundos con disciplinas como la sociología, la antropología y el resto de especialidades de la historia. Todo ello ha creado la necesidad de establecer nuevos puentes de comunicación entre las diversas personas interesadas en la historia de la ciencia, los historiadores que han elegido a la ciencia del pasado como su área de estudio y los científicos que consideran que, sin historia, no resulta posible comprender correctamente su labor profesional.^[37,38]

A medida que ha aumentado el número de profesionales, la historia de la química ha sufrido un proceso de especialización y parcelación similar a muchas otras áreas académi-

cas. Todo ello ha estado también favorecido por el interés por los contextos locales y el abandono de las grandes narraciones históricas, "from Plato to NATO", como suelen afirmar los historiadores anglosajones. En realidad, esta situación ha generado un problema adicional a las personas que pretenden acercarse a los últimos estudios de la historia de la ciencia, los cuales no han dado lugar a "big pictures" o narraciones generales sobre los temas más importantes.^[39] Por suerte, los historiadores han tratado de solucionar este problema a través de varias obras generales recientes (mencionadas en el siguiente artículo) que pueden ser empleadas con este fin. Nos limitaremos aquí a señalar algunas obras importantes que marcan tendencias en ciertas áreas de investigación, sin ninguna pretensión de exhaustividad. El lector interesado podrá profundizar y obtener una panorámica más general a través de las obras citadas y recopilaciones bibliográficas de mayor extensión.^[40]

Uno de los cambios más importantes ha sido el progresivo abandono de la vieja historia disciplinar a favor de una historia integrada de las ciencias, una aproximación defendida ya en historiadores de principios del siglo XX. En 1980, Paolo Rossi escribía que "la historia de la ciencia concebida como una suma de investigaciones, cada una de las cuales se mueve dentro de una disciplina constituida (física, biología, botánica, química, geología, etc.) parece haber cumplido su etapa".^[41] Por supuesto, esto no significa que hayan dejado de escribirse libros centrados en la historia de la química pero, muchos de ellos, se han escrito desde nuevas perspectivas, con nuevos personajes y mayor presencia de cuestiones que afectan también a otras disciplinas científicas. Buena parte de esta vieja historia disciplinar, como la que escribieron muchos químicos del siglo XIX, estaba dirigida a buscar en el pasado la sucesión de conocimientos químicos que habían conducido a alcanzar la situación presente, sin plantearse los cambios de orientación o de límites de la propia disciplina. Tal planteamiento resulta especialmente problemático en el caso de la química, dado que, como ya señaló Hermann Kopp, sus límites disciplinares y objetos de estudio han sufrido grandes transformaciones a lo largo del tiempo. La reciente historia de la química publicada por Bernadette Bensaude-Vincent y Isabelle Stengers persigue evitar la proyección hacia el pasado de la división en disciplinas y especialidades existente en la ciencia actual y, para solucionar este problema, han tomado precisamente como hilo conductor de su narración "las identidades sucesivas de la química" a lo largo del tiempo.^[42] Muchos historiadores aceptan hoy que una disciplina supone la integración de saberes científicos con ciertos elementos sociales, políticos y culturales, sin los cuales resulta imposible comprender su configuración y sus transformaciones a lo largo del tiempo. Estas transformaciones afectan también a su estructura interna, en particular, a las áreas de investigación de tamaño más reducido que suelen denominarse habitualmente "especialidades científicas". En el caso de la química, se disponen de numerosos trabajos dedicados a varias especialidades como la química orgánica (Hjelt, 1916; Graebe, 1920, más recientemente Klein, 2002), la química analítica (Szabadvary, 1960), la química física (Servos, 1990; Laidler, 1993), la bioquímica (Florkin, 1972; Leicester, 1974; Kohler, 1982), etc. Estas especialidades clásicas han sufrido un proceso de transformación muy fuerte en el último tercio del siglo XX, para dar lugar a nuevas reordenaciones y fronteras disciplinares.^[43]

Una escala todavía más reducida para el análisis histórico son las "escuelas de investigación" (*research schools*). De acuerdo con Gerald Geison, las escuelas de investigación son "small groups of mature scientists pursuing a reasonably coherent programme of research side-by-side with advanced students in the same institutional context and engaging in direct, continuous social and intellectual interaction".^[44] Una escuela de investigación suele ser resultado de la labor de un líder carismático que concibe un programa de trabajo basado, por lo general, en la aplicación de nuevas aproximaciones a un conjunto reducido de problemas. En el caso de la química, puede proceder de la introducción de una nueva técnica experimental que puede ser empleada para el estudio de nuevas sustancias, tal y como ocurrió en el caso de Liebig y el análisis orgánico. Mediante el aprendizaje de esta técnica, los nuevos colaboradores pueden integrarse en el grupo, adquirir las habilidades necesarias para la investigación y asumir el necesario "esprit de corps" que asegura la cohesión del grupo. Muchos de estos estudios han estado centrados en "escuelas de investigación" relacionadas con la química como las constituidas alrededor de Thomson, Liebig o Dumas. En este sentido, el estudio de las biografías de los autores más famosos ha sido ampliado y enriquecido con la aparición de número muy grande de nuevos actores históricos (discípulos, estudiantes, benefactores, etc.).^[45]

Otra de las áreas que más se han renovado en las últimas décadas son los estudios sobre los métodos de la investigación científica. Las viejas discusiones sobre el "método científico" han sido sustituidas por análisis minuciosos acerca de las prácticas experimentales, a través de diversas fuentes como los cuadernos de laboratorio, las correspondencias, los instrumentos científicos o las memorias de investigación. Una de las líneas más importantes de investigación se ha centrado en torno de los cuadernos de laboratorio, especialmente en casos relacionados con la historia de la química. A través de estas fuentes resulta posible capturar las incertidumbres asociadas a toda investigación experimental: los pasos en falso, los errores, los éxitos casuales o los momentos creativos que no se ajustan a ningún esquema lógico. Por el contrario, en el documento publicado, el científico debe ajustar su narración a una secuencia racional, más o menos basada en unas supuestas reglas del método científico. Lo que en el cuaderno de laboratorio pudo ser un error experimental puede aparecer en la publicación como un experimento diseñado para dilucidar una hipótesis que quizás surgió posteriormente. En otras palabras, el desarrollo temporal de los acontecimientos en el laboratorio es suplantado por un orden lógico y racional en el documento publicado. Por ello, no resulta extraño que la imagen que ofrecen cada unas de estas fuentes del proceso de investigación científica sea tan diferente.^[46,47,48] Otro enfoque importante en este tema nos lo ofrece el conocido libro *Laboratory Life* de Bruno Latour y Steve Woolgar, aparecido por primera vez en 1979. Utilizando técnicas procedentes de la antropología, como la observación participante, los autores analizaron la actividad de un centro de investigación californiano. De este modo, pretendían superar las deformaciones que las versiones publicadas de los trabajos científicos introducen en las descripciones de las investigaciones científicas. Aplicando una aproximación similar, aunque con fuentes diferentes, autores como Shapin y Schaffer^[49] o Christian Licoppe^[50] han explorado los mecanismos que condujeron a

consolidar las prácticas experimentales dentro de instituciones como la *Royal Society* de Londres o la *Académie des Sciences* de París.

Otra de las fuentes que pueden emplearse para el estudio de las prácticas experimentales son los instrumentos científicos que han sobrevivido. En las últimas décadas, los historiadores de la ciencia han renovado su interés por estos viejos objetos, analizándolos desde nuevas perspectivas, superando las viejas recetas del coleccionismo de anticuarios. También se ha discutido las posibilidades –pero también las dificultades y las trampas– que ofrece la replicación de experimentos clásicos o la reconstrucción de instrumentos científicos como la balanza de Coulomb,^[51] el calorímetro de Lavoisier-Laplace^[52] o el *Kaliapparat* de Justus Liebig.^[53] De modo semejante se han estudiado los "instrumentos de papel" (*paper tools*) empleados en química, tales como las fórmulas de Berzelius o las estructuras moleculares.^[54,55] Muchos trabajos publicados en las últimas décadas han mostrado que el proceso de aceptación de nuevos instrumentos científicos es bastante complejo, desde las iniciales polémicas científicas hasta que se transforman en "cajas negras" y son considerados herramientas fiables para recoger información empírica.^[56]

Durante las grandes controversias científicas, como las que se desarrollan durante las revoluciones científicas, los consensos son rotos y algunos instrumentos científicos pasan a ser puestos en cuestión, de modo que muchas de las ideas asumidas que permiten su uso, se hacen explícitas y son discutidas por las comunidades científicas. El estudio de las controversias científicas ha sido otra área floreciente en la historia de la ciencia de los últimos años porque mediante un análisis simétrico, sin necesariamente adoptar uno de los puntos de vista en disputa, resulta posible conocer mejor la introducción de nuevos conceptos científicos o técnicas experimentales. Shapin y Schaffer, en el libro ya mencionado, analizaron el debate entre Robert Boyle y Thomas Hobbes acerca de la validez de los experimentos con la bomba neumática. En su análisis de la "revolución química", Jan Golinski ha mostrado los diferentes posicionamientos epistemológicos que subyacían en la polémica entre Priestley y Lavoisier acerca del papel de la experimentación en química. Si el primero pretendía realizar experimentos sencillos, que fueran fácilmente reproducibles y comprobables, Lavoisier no dudó en efectuar complejos experimentos que comportaban el uso de costosos instrumentos que difícilmente podían construir sus competidores. De este modo, Golinski ha señalado que la disputa no sólo abarcaba los hechos discutidos y sus correspondientes interpretaciones teóricas, sino también a la naturaleza de los experimentos y el modo en que debían presentarse públicamente para que las conclusiones fueran convincentes.^[57]

Esta última cuestión, la retórica de los textos científicos, también ha merecido numerosos estudios, incluyendo algunos realizados con métodos semejantes a los empleados en historia de la literatura o en la crítica literaria. Se han analizado las diferentes figuras retóricas (comparaciones, analogías, metáforas) empleadas en los textos científicos así como otras cuestiones como el vocabulario elegido, el estilo y la sintaxis (predominio de formas impersonales y pasivas) o la ordenación de los contenidos.^[58,59] En el caso de la química, se ha prestado especial atención al desarrollo de la terminología química.^[60] También ha sido estudiado el papel activo desempeñado por los potenciales lectores así como el contexto general en

el que se producen los textos científicos. Como consecuencia de la pluralidad de la formación de los autores de estos estudios (lingüistas, sociológicos, filósofos, historiadores), los trabajos presentan múltiples aproximaciones y conclusiones, incluyendo las de aquéllos que consideran a la ciencia como una actividad puramente retórica.^[61]

Con todas estas nuevas perspectivas, ha quedado plenamente superada la división entre estudios "externalistas" (las instituciones, los contextos sociales y políticos, las fuentes de financiación, etc.) e "internalistas" (los contenidos del saber) que enfrentó a los historiadores de los años cincuenta y sesenta del siglo XX. En la actualidad, los historiadores suelen considerar que ambas perspectivas son necesarias para comprender la ciencia y que la línea divisoria entre ambas es mucho más difusa de lo que aparentemente puede parecer. Las nuevas biografías de científicos, por ejemplo, han sido un terreno adecuado para promover la integración de todos los componentes de la actividad científica en una narración coherente.^[62,63]

Los anteriores son solo algunos ejemplos de las muchas áreas que merecerían ser comentadas al hacer un balance de las últimas décadas de estudios históricos sobre la ciencia. Incluso limitando nuestra atención a cuestiones que afectan a la historia de la química, sería obligatorio mencionar los nuevos estudios sobre la historia de la tecnología^[64,65,66] o el reciente interés por la historia medioambiental o el reciente interés por la historia medioambiental,^[67] así como las investigaciones sobre la ciencia en las periferias científicas,^[68] el análisis de los libros de texto y las prácticas de enseñanza,^[69,70] los *gender studies* y la ciencia,^[71] la popularización de la ciencia,^[72,73] las relaciones entre historia y memoria,^[74,75] etcétera.

Conclusiones

La anterior revisión muestra los orígenes remotos de la historia de la historia de la química y la multiplicidad de intereses que han impulsado este tipo de estudios. Los primeros químicos mostraron un gran interés por la historia de su disciplina y trataron de resolver sus relaciones con el molesto pasado alquímico y las técnicas relacionadas con la química. La tendencia se consolidó en el siglo XVIII dando lugar en el siglo siguiente a toda una serie de obras plenamente dedicadas a la historia de la química, escritas mayoritariamente por químicos profesionales^[76]. A principios del siglo XX, con la aparición de la historia de la ciencia como disciplina académica, con instituciones y revistas propias, aparecieron nuevos planteamientos que hemos tratado de seguir en las obras de Aldo Mieli y Hélène Metzger. Las investigaciones de historia de la química fueron también impulsadas por la búsqueda de sus posibles aplicaciones didácticas. Otros trabajos fueron realizados en el ámbito de la historia de la tecnología o, en mucho menor medida, motivados por estudios sociológicos, epistemológicos o filosóficos de carácter más general. Esta diversidad de objetivos, formaciones e intereses de los que escriben la historia de la química explica la divergencia de planteamientos, objetos de estudio y métodos de análisis así como la diversidad de publicaciones (revistas de química, de historia, etc.) en las que aparecen estos estudios. Los historiadores suelen enviar sus trabajos a las revistas especializadas de historia de la ciencia o de historia general mientras que los

químicos-historiadores suelen preferir las revistas de química. Estos últimos suelen tener un mayor interés en establecer la prioridad de los descubrimientos relevantes a la luz de la situación de la química actual, adoptando un tono semejante a los *essay reviews* que analizan las contribuciones en un área determinada de investigación. En este contexto, las contribuciones pasadas que guardan poca relación con la química actual (la teoría de afinidades del siglo XVIII, por ejemplo) quedan descartadas así como los aspectos de la vida de los químicos (ideología política, contribuciones a otras ciencias, pensamiento religioso, etc.) que, aparentemente, no tienen relación directa con los conocimientos científicos. Muchos escritos han sido producidos con ocasión de la celebración de grandes descubrimientos o del nacimiento o muerte de grandes científicos, por lo que no resulta extraño el carácter hagiográfico o heroico de las narraciones que, como hemos visto, ya criticaba Aldo Mieli. Por supuesto, esta tendencia no es general y, desde el siglo XIX hasta la actualidad, existen muchas contribuciones realizadas por químicos-historiadores que han tratado de analizar la química de un período en su propio contexto, con una extraordinaria riqueza de preguntas y enfoques. El desarrollo de la historia de la ciencia como disciplina académica ha impulsado esta tendencia, al establecer nuevos puentes con investigadores de otras áreas de las ciencias sociales (historia, sociología, antropología, etc.) que han aumentado las posibilidades del análisis histórico. Todo ello ha dado lugar a revistas propias, centros de investigación y formación, proyectos de trabajo colectivos y sociedades científicas, que estudiaremos en la segunda parte de este trabajo. También veremos cómo este desarrollo de la historia de la ciencia ha producido una autonomía intelectual muy positiva que ha permitido cierto distanciamiento frente a las exigencias didácticas o investigadoras de la comunidad química. En ocasiones, el establecimiento de prioridades, la celebración de grandes descubrimientos o la búsqueda de aplicaciones didácticas puede estar reñida con los objetivos del historiador que pretende estudiar cómo se desarrolló la ciencia en un período determinado, prestando atención tanto a las continuidades como a las rupturas, a los personajes famosos y a los menos conocidos, analizando sus contribuciones, los textos científicos y las prácticas experimentales, e insertando todo ello dentro de la sociedad y la cultura correspondiente, en el marco de estructuras sociales, mentalidades y valores que pueden ser radicalmente diferentes a los actuales. La siguiente parte de este trabajo permitirá conocer algunas de estas aproximaciones, así como las principales revistas e instituciones dedicadas al desarrollo de la historia de la química.

Referencias

- [1] J. R. Bertomeu, (eds.), *Teaching history of chemistry in Europe*, 2007. En: http://www.euchems.org/binaries/Nov07TeachingHistReport_tcm23-108306.pdf
- [2] M. Beretta *Ambix* 1992, 39 (1), 1–11.
- [3] H. S. Klickstein *Chymia* 1948, 1, 37–53.
- [4] J. Weyer, *Chemiegeschichtsschreibung von Wiegand (1790) bis Partington (1970). Eine Untersuchung über ihre Methode, Prinzipien und Ziele*, Verlag Gertengerg, Hildesheim, 1974.
- [5] E. O. Lippmann, *Archeion* 1932, 14, 1–5.
- [6] H. F. M. Kopp, *Geschichte der Chemie*, F. Vieweg und Sohn, Brunswick, 1843–47, 4 vols.
- [7] J. R. Bertomeu Sánchez, A. García Belmar, *La revolución química: entre la historia y la memoria*, PUV, Valencia, 2006.
- [8] A. Nieto Galan, "The images of science in modern Spain". En: K. Gavroglu (ed.) *The Sciences in the European Periphery during the Enlightenment*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, pp. 65–86.
- [9] E. García Camarero; E. García Camarero, *La polémica de la ciencia española*, Alianza Editorial, Madrid, 1970.
- [10] A. Nieto Galan, *Nuncius* 2008 (en pub.)
- [11] P. Kraus, *Osiris* 1938, 6, 5–40.
- [12] J. Weyer, *Ambix* 1976, 23, 65–79.
- [13] G. Sarton, *Ensayos de historia de la ciencia*, Unión Tipográfica Editorial, México, 1968, pp. 27–29.
- [14] G. Gusdorf, *De l'histoire des sciences à l'histoire de la pensée*, Payot, Paris, 1977, pp. 112–118.
- [15] A. Thackray; R. K. Merton, *Isis* 1972, 53, 473–495, cita en p. 484.
- [16] R. Nasini, *Archivio di Storia della Scienza* 1919–20, I, 101–112.
- [17] H. Metzger, *Les doctrines chimiques en France du début du XVIIIe à la fin du XVIIIe. siècle*, Alcan, Paris, 1923.
- [18] H. Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, Alcan, Paris, 1930.
- [19] G. Freudenthal, Hélène Metzger: *Eléments de biographie*. En: G. Freudenthal (ed.), *Etudes sur Hélène Metzger*, Corpus, Paris, 1988, pp. 197–208.
- [20] C. Chimiso, *Studies in History and Philosophy of Science* 2001, 32 (2), 203–241.
- [21] H. Metzger, *La méthode philosophique en histoire des sciences. Textes, 1914–1939*, Fayard, Paris, 1987.
- [22] A. Mieli, *Lavoisier y la formulación de la teoría química moderna*, Espasa-Calpe, Buenos Aires, 1944.
- [23] A. Mieli, *Volta y el desarrollo de la electricidad hasta el descubrimiento de la pila y de la corriente eléctrica*, Espasa-Calpe, Buenos Aires, 1945.
- [24] A. Mieli, *Panorama General de Historia de la Ciencia*, Espasa-Calpe, Buenos Aires, 1952–55, 8 vols.
- [25] H. M. Leicester; H.S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry, 1400–1900*, Cambridge University Press, 1952.
- [26] H. M. Leicester, *Source Book in Chemistry, 1900–1950*, Cambridge University Press, 1968.
- [27] H. M. Leicester, *Panorama histórico de la Química*, Alhambra, Madrid, 1967.
- [28] H. M. Leicester (ed.), *Development of Biochemical Concepts from Ancient to Modern Times*, Harvard University Press, Cambridge, 1974.
- [29] A. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Harper and Row, New York, Evanston & London, 1964.
- [30] J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Macmillan, London, 1961–1970, 4 vols.
- [31] J. B. Conant, *On Understanding Science. An Historical Approach*, Mentor Books, New York, 1951.
- [32] J. L. Rudolph, *Scientists in the classroom: the Cold War reconstruction of American science education*, Palgrave, New York, 2002.
- [33] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, 2nd. edition, Chicago University Press, 1970. (Trad. cast. en FCE).
- [34] G. Holton, *Introducción a los conceptos y teorías de las ciencias físicas*, Editorial Reverté, Barcelona, 1984.
- [35] M. R. Matthews, *Science teaching: The role of history and philosophy of science*, Routledge, New York, 1994.
- [36] <http://www.springerlink.com/content/102992/>, consultada

- el 05/09/2007, al igual que el resto de páginas aquí mencionadas.
- [37] C. Solis, *Razones e intereses. La historia de la ciencia después de Kuhn*, Paidós, Barcelona, **1994**.
- [38] J. Golinski, *Making Natural Knowledge. Constructivism and the History of Science*, Cambridge University Press, **1998**.
- [39] J. A. Secord (ed.), *British Journal for the History of Science* **1993**, 26: 387–483.
- [40] G. K. Roberts; C. A. Russell (eds.), *Chemical History: Reviews of the Recent Literature*, Royal Society of Chemistry, London, **2006**.
- [41] P. Rossi, *Las arañas y las hormigas*, Crítica, Barcelona, **1990**, citado en p. 21.
- [42] B. Bensaude-Vincent ; I. Stengers, *Histoire de la chimie*, La Decouverte, Paris, **1993**. Existe trad. cast. Este es el tema también del congreso de historia de la química recientemente celebrado en Leuven, 2007. Cf. www.6ichc.be.
- [43] P. J. Morris, *From Classical to Modern Chemistry: The Instrumental Revolution*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [44] G. Geison, *History of Science* **1981**, 19, 21–49.
- [45] G. Geison; F. Holmes (eds.), *Osiris*, **1993**, 8, 1–238.
- [46] M. Grmek, *Raisonnement expérimental et recherches toxicologiques chez Claude Bernard*, Droz, Genève, **1973**.
- [47] F. L. Holmes, *Isis* **1987**, 78 (292), 220–235.
- [48] F. L. Holmes, *Investigative Pathways*, Yale University Press, New Haven, **2003**.
- [49] S. Shapin, S. Schaffer, *Leviatan and the Air-Pump*, Princeton University Press, New Jersey, **1985**.
- [50] C. Licoppe, *La formation de la pratique scientifique: Le discours de l'expérience en France et en Angleterre (1630–1820)*, La Découverte, Paris, **1996**.
- [51] C. Blondel, M. Dorries, *Restaging Coulomb*, Olschki, Florence, **1994**.
- [52] P. Heering, Weighing the heat: The replication of the experiments with the ice-calorimeter of Lavoisier and Laplace. En: M Beretta (ed.), *Lavoisier in Perspective*, Deutsches Museum, München, pp. 27–41, **2005**.
- [53] M. C. Usselman et al. *Annals of Science* **2005**, 62 (1), 1–57.
- [54] U. Klein, *Experiments, Models, Paper Tools: Cultures of Organic Chemistry in the Nineteenth Century*, Stanford University Press, **2003**.
- [55] P. J. Ramberg, *Chemical Structure, Spatial Arrangement: The Early History of Stereochemistry, 1874–1914*, Ashgate, Aldershot, **2003**.
- [56] J. R. Bertomeu; A. García Belmar (eds.), *Abriendo las cajas negras*, PUV, Valencia, **2002**, que contiene una selección bibliográfica.
- [57] J. Golinski, *Science as Public Culture: Chemistry and Enlightenment in Britain, 1760–1820*, Cambridge University Press, **1992**, citado en p. 137: "at issue in the controversy were not just the facts of the matter but how and by whom experiments were to be conducted and the results interpreted"
- [58] D. Locke, *Science as writing*, Yale University Press, New Haven, 1992. (trad. cast. PUV-Cátedra, 2003).
- [59] T. Melia, *Isis* **1992**, 83, 100–106.
- [60] A. García Belmar; J.R. Bertomeu Sánchez, *Nombrar la materia: Una introducción histórica a la terminología química*, El Serbal, Barcelona, **1999**.
- [61] D. Pestre, *Annales HSS* **1995**, 50 (3), 487–522.
- [62] T. L. Hankins, *History of Science* **1979**, 17, 1–16.
- [63] M. Shortland; R. Yeo (eds.), *Telling Lives in Science. Essays on Scientific Biography*, Cambridge University Press, **1996**.
- [64] W. E. Bijker; T. P. Hughes; T. D. Pinch (eds.), *The Social Construction of Technological Systems: New Directions in the Sociology and History of Technology*, MIT Press, Cambridge, **1987**.
- [65] R. Fox (ed.), *Technological Change*, Hardwood Academic, Amsterdam, **1996**.
- [66] I. Mcneil (ed.), *An Encyclopedia of the History of Technology*, Routledge, London, **1996**.
- [67] A. Nieto Galan, *Cultura industrial. Historia y medio ambiente*, Rubes Editorial, Barcelona, **2004**.
- [68] <http://www.cc.uoa.gr/step/>
- [69] D. Kaiser, *Pedagogy and the Practice of Science: Historical and Contemporary Perspectives*, MIT, Boston, **2005**.
- [70] K. Olesko, *Science & Education* **2006**, 15 (2–3).
- [71] L. Jordanova, *British Journal for the History of Science* **1993**, 26, 469–483.
- [72] R. Cooter; S. Pumfrey, *History of Science* **1994**, 32, 237–267.
- [73] B. Bensaude-Vincent, *L'opinion publique et la science. A chacun son ignorance*, Sanofi-Synthélabo, Paris, **2000**.
- [74] B. Bensaude-Vincent, *Isis* **1996**, 87, 481–499.
- [75] P. G. Abir-Am; C. A. Elliot (eds.), *Osiris* **1999**, 14, 1–383.
- [76] C. A. Russell, *British Journal for the History of Science* **1988**, 21, 273–294.



La XXII Reunión Bienal de Química Orgánica tendrá lugar del 25 al 28 de Junio de 2008. Las actividades científicas se desarrollarán en sesiones de mañana y tarde en las Instalaciones del Palau Firal i de Congressos de Tarragona.

COMITÉ ORGANIZADOR

La organización correrá a cargo del grupo de Síntesis Orgánica Estereoselectiva y Química de Carbohidratos de la Universidad Rovira i Virgili.

COMITÉ CIENTÍFICO

Luis Castedo (Universidad de Santiago de Compostela)
 Sergio Castellón Miranda (Universidad Rovira i Virgili, Tarragona)
 Fernando Cossío (Universidad del País Vasco, San Sebastián)
 Antonio Echavarrén (ICIQ, Tarragona)
 Javier Fañanás Vizcarra (Universidad de Oviedo)
 Josep Font Cierco (Universidad Autónoma de Barcelona)
 Rafael Pedrosa (Universidad de Valladolid)
 Rafael Suau (Universidad de Málaga)
 Tomás Torres (Universidad Autónoma de Madrid)

Las artísticas formas dendríticas producidas en la electrodeposición de metales

Enrique Julve

Resumen: A partir de recubrimientos metálicos dendríticos electrodepositados, indeseables y desechados industrialmente, ha surgido un nuevo arte metálico, con esculturas y bajorrelieves de cobre, de níquel o de plata, representando bellas figuras tanto de tipo figurativo como de tipo abstracto. En el presente artículo, después de exponer los fundamentos de la electrodeposición de metales y de los defectos que se pueden producir en los recubrimientos electrodepositados, entre ellos las formas dendríticas, se habla de las figuras artísticas que se pueden lograr aprovechando este defecto al variar las condiciones de electrólisis. Entre estas formas artísticas destacan las conseguidas por el profesor Eugenio Bertorelle, algunas de las cuales se muestran en este artículo.

Palabras clave: Arte metálico, formas dendríticas, electrodeposición, electrodeósitos, recubrimientos metálicos.

Abstract: A new metallic art has appeared from the dendritic electrodeposits, industrially unwanted and underrated: sculptures and bas-reliefs of copper, nickel and silver representing figurative figures as well as abstract ones. In the present article, after exposing fundamentals of metal electrodeposition as well as the defects that can be produced on the deposited plate (dendritic structures), the artistic figures obtained taking advantage of this defect are described. Between these figures can be distinguished the beautiful sculptures and bas-reliefs obtained by the professor Eugenio Bertorelle, some of them are showed in this article.

Keywords: Metallic art, dendritic coatings, electroplating, electrodeposits, metallic coatings.

Introducción: Fundamentos de la electrodeposición de metales

La electrodeposición de metales consiste, a grandes rasgos, en la descarga de un metal sobre un electrodo llamado cátodo, en contacto con una disolución-electrólito conteniendo iones de ese metal, por el paso de la corriente eléctrica continua, al propio tiempo que en otro electrodo denominado ánodo se produce la parcial disolución del metal. (Figura 1).

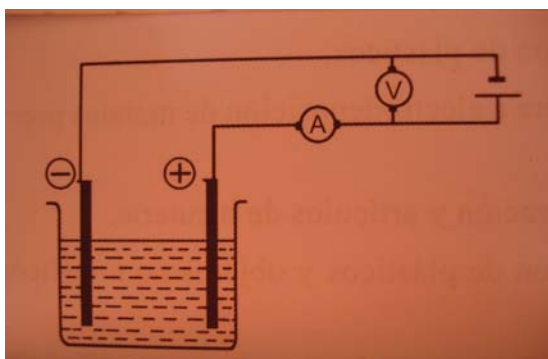


Figura 1. Esquema ilustrativo del dispositivo para la electrodeposición de metales.

Fuere cual fuere la forma iónica bajo la cual se hallan presentes los iones metálicos, cuando se aplica un potencial a los dos electrodos sumergidos en la disolución-electrólito, los iones cargados eléctricamente se ponen en marcha hacia uno



E. Julve

Departamento de Química. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Barcelona. 08193 Bellaterra
(Cerdanyola del Vallés).

C-e: secreaipet@hotmail.com

Recibido: 05/09/2007. Aceptado: 29/10/2007.

de los dos electrodos: los iones metálicos cargados positivamente (cationes) se dirigen hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones cargados negativamente (aniones) se mueven hacia el electrodo positivo (ánodo), transportando de este modo la corriente eléctrica.^{[1] [2]}

En estos electrodos, positivo y negativo, y por el paso de la corriente eléctrica continua, se producen fenómenos electroquímicos de oxidación y reducción: el primero en el ánodo y el segundo en el cátodo, ligados ambos fenómenos a una variación de la valencia, es decir, del número de electrones-valencia libres. Así, en el caso de la electrodeposición del metal níquel, este metal, en el ánodo, cede dos electrones y pasa al estado iónico: $Ni^0 \rightarrow Ni^{2+} + 2e$, y, a su vez, en el cátodo, el ión níquel de la disolución-electrólito toma dos electrones y pasa al estado de átomo metálico neutro, depositándose allí: $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$. Junto a este esquema sencillo, se producen en esos electrodos una serie de fenómenos más complicados, ligados a la existencia de la *doble capa eléctrica* y en que intervienen la polarización, la sobretensión, la difusión, etc.

La electrodeposición de un metal es un proceso muy complejo en que intervienen además de la Electroquímica, las otras disciplinas integrantes de la Química Física. La electrodeposición metálica es un proceso por etapas: (Figura 2)

-Etapa A: migración iónica

-Etapa B: Deposición, comportando dos sub-etapas: B-1: adsorción del ión sobre la superficie del cátodo y electronación (paso de uno o varios electrones desde el cátodo metálico al catión mediante efecto túnel), y B-2: difusión superficial del ad-ión a través de la superficie del cátodo (deshidratación) e incorporación a la red cristalina del mismo.

-Etapa C: Electrocrystalización (crecimiento cristalino).

Cuando no existe campo eléctrico los iones están distribuidos en la disolución-electrólito completamente al azar; ahora bien, al aplicar el campo eléctrico se produce una migración de esos iones (generalmente solvatados) hacia el cátodo, llegando primero a la capa difusa. Una vez en la doble capa eléctrica y después de perder su envoltura acuosa, el ión metálico se incorporará plenamente en la red cristalina del cátodo por transferencia de carga. A partir de ese momento comienza el crecimiento cristalino del metal electrodepositado.^{[1] [2]}

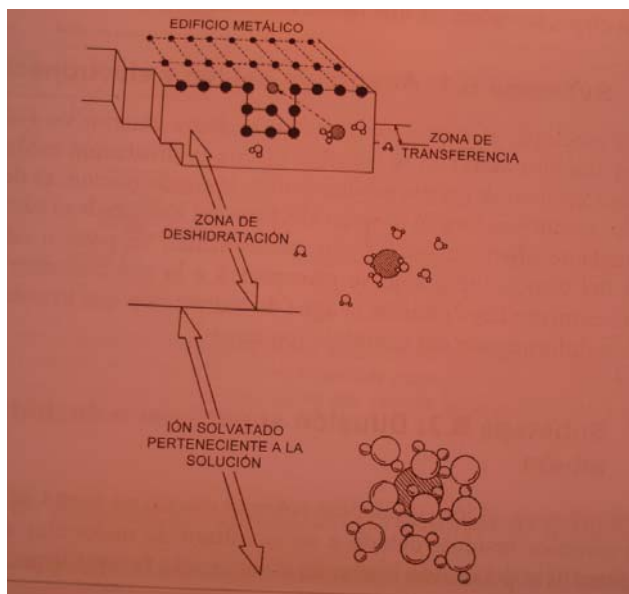


Figura 2. Representación esquemática del recorrido del ión metálico en el mecanismo de su deposición en el cátodo.

La etapa del crecimiento cristalino va a ser una de las tapas decisivas en la estructuración del futuro recubrimiento metálico. En la práctica, para un gran número de iones metálicos, la energía disponible no permite la nucleación de nuevas capas sobre el cátodo, interviniendo entonces el modelo de crecimiento denominado *dislocación helicoidal* o *en espiral*, mecanismo que admite la existencia de escalones en la superficie del cátodo y que representa un caso ideal de tiempo suficiente para la difusión de los ad-iones hacia el borde del escalón, ocurriendo este crecimiento solamente para velocidades de electrodeposición lentas. A medida que la velocidad de electrodeposición aumenta, es decir, cuando la densidad de corriente (intensidad de corriente por área catódica) es más elevada, la velocidad de llegada del ión es mayor que la velocidad de difusión superficial del ad-ión, y, por tanto, la espiral ya no puede crecer más. Como la sobretensión es mayor, en este caso se pueden nuclear nuevos bordes de manera más fácil, predominando ahora los mecanismos de crecimiento en escalones y en bloques, mostrando una transición en el crecimiento, desde la formación de escalones hasta la formación de *plaquetas*, de éstas a la de *bloques* y, finalmente, de *policristales* finos. Cuando la densidad de corriente es ya muy alta y rebasa ciertos límites, se produce el caso opuesto extremo al mecanismo de crecimiento helicoidal, es decir el denominado *crecimiento dendrítico* o *arborescente*. En este caso la punta de la hélice o espiral posee un radio de curvatura mucho menor que la capa de difusión "delta", existirá difusión esférica y la densidad de corriente será mucho mayor que si se produjera una difusión lineal. Por otra parte, la *sobretensión de activación* o de *transferencia de carga* será mucho menor en la punta de la hélice o espiral que en la zona que rodea la base y, consecuentemente, se originará una mayor deposición metálica en la mencionada punta, desarrollándose a la larga ese crecimiento dendrítico o arborescente, semejante a un pequeño árbol de Navidad. (Figura 3)

A escala macroscópica, el tipo de estructura que adopte el metal electrodepositado variará a tenor de dos circunstancias primordiales: a)–que haya formación continua de núcleos, a partir de los cuales proseguirá la formación de nuevos cristales; b)–que haya crecimiento únicamente de los cristales

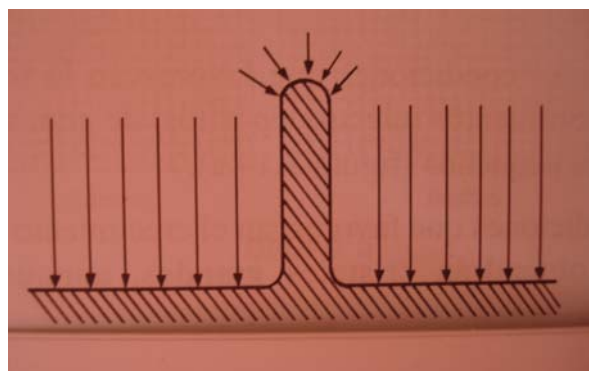


Figura 3. Crecimiento dendrítico. Mayor densidad de corriente en la punta de la espiral que en la superficie plana.

ya existentes, primeramente formados. Cuando estén presentes condiciones que favorezcan la formación de nuevos núcleos se obtendrán recubrimientos metálicos (electrodepósitos) de grano fino, que contendrán un gran número de cristales pequeños. Cuando existan condiciones que favorezcan el crecimiento de los cristales primeramente formados, se obtendrán cristales (electrodepósitos) grandes, aunque en número pequeño. Se pondrán a distinguir, pues, tres grupos diferentes de cristales electrodepositados. En el primer grupo estarán comprendidos los recubrimientos metálicos caracterizados por el crecimiento continuo de todos los núcleos cristalinos originalmente formados, sin que aparezcan nuevos cristales. En el segundo grupo estarán comprendidos los recubrimientos caracterizados por un parcial crecimiento de los núcleos primitivamente formados, sin que se formen nuevos cristales. En el tercer grupo estarán comprendidos los recubrimientos en que los núcleos cristalinos formados al principio apenas se han desarrollado, formándose continuamente nuevos cristales, pudiendo dar lugar a la larga a depósitos cristalinos con estructura arborescente e, incluso, esponjosa, ambas estructuras indeseables. Cualquier causa que aumente la polarización catódica tenderá a disminuir el tamaño de los cristales, pasándolos desde los tipos correspondientes al grupo primero a los tipos correspondientes al grupo segundo y al grupo tercero.^{[1] [2]}

Además de otros, uno de los parámetros prácticos que más influyen en el proceso del crecimiento cristalino de los recubrimientos metálicos electrodepositados es la *densidad de corriente* (intensidad de corriente por área catódica) aplicada. Densidades de corriente bajas entrañan una velocidad de electrodeposición lenta, dando como resultado el crecimiento en espiral o dislocación helicoidal. Aumentando la densidad de corriente, dentro de ciertos límites, se produce un aumento de la velocidad de electrodeposición y se favorece la polarización catódica, obteniéndose recubrimientos de grano fino. Rebasando ciertos límites de densidad de corriente, la velocidad de crecimiento aumenta tanto, especialmente en ciertos lugares del cristal, que el electrodepósito obtenido se convierte en rugoso, en dendrítico o incluso en esponjoso o pulverulento, formas todas ellas indeseables.

Defectos producidos en la electrodeposición de metales

Desde el punto de vista industrial práctico la obtención de recubrimientos dendríticos (arborescentes) se considera un defecto grave, que lleva al rechazo de la pieza u objeto llevando ese tipo de recubrimiento.

En Prácticas de Laboratorio y como ejemplo de las consecuencias de una mala electrodeposición, el autor del presente artículo mostraba a los alumnos del último curso de la especialidad Química Física (Electroquímica) de la carrera de Química en la Universidad Autónoma de Barcelona, cómo se producían recubrimientos de cobre y de níquel dendríticos, indeseables y rechazables en la industria. Pero, al propio tiempo, prolongando la electrólisis durante bastante tiempo utilizando densidades de corriente altas, aparecían, sobre algunas partes de la superficie del metal-base (cátodo) sobre el que se electrodepositaba el cobre o el níquel, figuras imaginativamente sorprendentes, desde frondosos árboles de Navidad hasta ciervos e incluso figuras humanas estilizadas, unidas a ese cátodo por uno o varios pedículos.

La producción de recubrimientos del tipo arborescente, indeseados industrialmente, puede devenir un *nuevo arte metálico*, admirado por las nuevas generaciones de artistas que tanto suelen sorprendernos con sus creaciones apartadas del arte figurativo. De hecho, este "arte metálico" ya fue practicado bastantes años atrás por algunos investigadores en la disciplina de la Galvanotecnia, los cuales en sus talleres obtuvieron, variando convenientemente las condiciones de electrólisis, figuras artísticas de cobre, níquel y otros metales, constitutivas de este denominado *arte nuevo*. Esta vertiente artística de los recubrimientos metálicos dendríticos constituye un caso curioso de aprovechamiento de un efecto negativo, como es la producción de esos recubrimientos defectuosos, en un efecto positivo, como es la obtención de figuras metálicas artísticas, incluidas en un "arte contemporáneo".

Práctica del "nuevo arte metálico"

Las figuras artísticas dendríticas mencionadas pueden obtenerse a partir de una sencilla instalación galvánica, integrada por una cuba o recipiente para contener la disolución-electrolito (conteniendo los iones del metal a electrodepositar), un *ánodo* soluble (constituido por el metal a electrodepositar), un *cátodo* (constituido por metal-base, plástico metalizado o superficie de cualquier material hecho conductor), los correspondientes *cables y barras anódica y catódica*, un *generador de corriente continua* (rectificador), un *regulador* de la intensidad y tensión de la corriente eléctrica (reostato) y *medidores* de esa intensidad y tensión (amperímetro y voltímetro)^{[1][2]} (Figura 4).

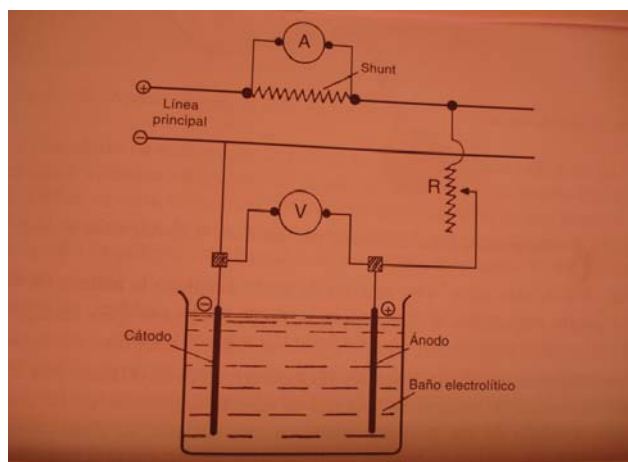


Figura 4. Esquema de un circuito completo para la electrodeposición de metales. A: amperímetro, V: voltímetro, R: resistencia para la regulación, shunt del amperímetro, ánodo, cátodo, baño electrolítico.

Si el electrolito (baño galvánico) exige operar a temperatura superior a la ambiente se empleará un sistema de *calefacción* (por aire caliente a través de serpentín o mediante calentador eléctrico), y si exige agitación se proveerá a esta instalación del adecuado sistema de *agitación* (insuflación de aire comprimido o dispositivo de vaivén de la barra catódica).^[1]

La aparición de unos tipos de figuras *dendríticas* con respecto a otras, dependerá del tipo de electrolito (baño) utilizado, de la densidad de corriente eléctrica aplicada al sistema, de la distribución de la corriente (dirigida, si es menester, a ciertas partes del cátodo mediante ánodos suplementarios auxiliares), de la temperatura, de la agitación, de la extensión de la zona "no conductora" (no activa) del cátodo y del tipo de metal de recubrimiento a electrodepositar (cobre, níquel, plata, etc.).

Por ejemplo, si para depositar un recubrimiento de *cobre* utilizamos un electrolito (baño) de tipo ácido (a base de sulfato de cobre o de sulfamato de cobre), obtendremos una estructura columnar y dúctil, mientras que empleando un electrolito del tipo alcalino-cianurado se obtendrá una estructura cristalina mucho más pequeña, menos dúctil y más dura. Por otra parte, el empleo de una densidad de corriente elevada dará lugar a una estructura cristalina imitando la arborescencia coralina. La agitación y una elevación de temperatura influirán también en el crecimiento cristalino dando lugar a cristales grandes y dúctiles. El estado físico-geométrico del cátodo (metal-base o plástico hecho conductor) sobre el que se electrodeposita el cobre y la topografía del ánodo, así como la distancia entre ellos, son también importantes, pues determinarán la orientación preferencial del crecimiento de los cristales y su tamaño. Al propio tiempo, la presencia de cierto tipo de sustancias orgánicas o inorgánicas en el electrolito (baño) puede modificar el crecimiento del cristal, confiriendo una cristalización que va desde la forma *dendrítica* (arborescente) a la *perliforme*, a la *esperiliforme* y a la *astada*. Por ejemplo, la adición de 0,1 g/l de Pb^{2+} a un electrolito alcalino-cianurado de cobre da lugar a formaciones policristalinas *estriadas*.

Actuando sobre los parámetros precedentemente citados se pueden obtener esculturas y bajorrelieves electrolíticos de cobre, de níquel, de plata o de oro sobre un metal-base (hilo de cobre o de latón o lámina metálica) o sobre una superficie plástica hecha conductora. Al propio tiempo, las esculturas y bajo relieves obtenidos se pueden colorear mediante cualquier proceso de metalcromía de tipo electrolítico.

En cualquier caso, la base sobre la que se van a obtener los recubrimientos electrolíticos arborescentes o nodulares debe ser previamente desengrasada en las zonas donde se desea realizar la electrodeposición metálica.

Desde el punto de vista práctico, con objeto de obtener formas compactas y duras es necesario mantener lo más constante posible las características químicas del electrolito (baño) y las condiciones operatorias, asegurándonos de que los electrodósitos que se obtengan no presenten fragilidad.

Figuras artísticas obtenidas por el "nuevo arte metálico"

Con frecuencia se ha acusado al arte moderno de ser incapaz de valerse de los descubrimientos científico-técnicos para expresar de forma nueva la exigencia de la mente. Ello, hasta cierto punto, se ha debido a diversas causas y circunstancias,

asociadas algunas de ellas a la carencia de una adecuada cultura –especialmente científica– que ha puesto freno a relacionar arte y tecnología, particularmente en lo que se refiere al arte del metal, circunscrito hasta el presente a la tradicional escultura expresada fundamentalmente por la fusión en bronce.

Ahora bien, como hemos visto precedentemente, con los actuales conocimientos de Electroquímica, oportunamente aplicados es posible generar múltiples formas artísticas dentro del citado *arte nuevo*, formas que podrían llamarse *esculturas electrolíticas*, obtenidas como consecuencia de una electrocristalización guiada por la mano del hombre con electrolitos adecuados y utensilios pertinentes. Estas creaciones pueden parangonarse con las creaciones de la escultura tradicional que, llevando un cuerpo interior metálico, es colocado sobre él arcilla para realizar la obra. En el caso de este *arte nuevo*, es el electroquímico quien, de un soporte metálico (o de plástico metalizado) hace surgir la cristalización más variada utilizando disoluciones-electrolitos apropiadas y actuando sobre la horma, la densidad de corriente eléctrica, la temperatura y otras variables químico-físicas.

Uno de los más prestigiosos investigadores europeos en Galvanotecnia, profesor de la Universidad de Milán y autor de varios libros sobre esta materia, el Dr. Eugenio Bertorelle, dio a conocer este arte nuevo en el año 1965, con ocasión del *Symposium International d'Electroplastie* celebrado en París.^[3] ^[4] Más adelante, en el año 1980, con ocasión del Congreso Internacional *Interfinish-80*, celebrado en Kyoto, se le concedió un premio por su labor en este arte y en el año 1981, con ocasión del Congreso Internacional *Ebrats-81*, celebrado en Sao Paulo, le fue otorgada la *Medalla de Oro* del Institute of Metal Finishing de Londres.

Trabajando en su laboratorio de Italia en este *nuevo arte* el profesor Bertorelle ha conseguido diversas esculturas y bajo-relieves tanto de arte figurativo como de abstracto y tanto en temas religiosos como profanos, citadas en dos libros, conteniendo en uno de ellos 42 tablas (figuras) en color^[5] y conteniendo en el otro 38 figuras, asimismo en color.^[6] Las *esculturas electrolíticas*, redondeadas, fueron creadas, principalmente, sobre diferentes tipos de materiales metálicos: hilos o aglomerado de hilos metálicos, pequeñas planchas de cobre o latón y cintas de cobre, de latón, de hierro y de plomo. A veces, como soporte-base de la escultura redondeada escogió tubos de plástico transparente o coloreado o simples trozos de plástico de diversas formas, previamente metalizados. Como placa metálica de base utilizó preferentemente cobre o latón, de 60x60 centímetros de medida máxima. El tamaño de estas esculturas es equivalente a un volumen de 50x50x50 centímetros, variando el peso entre 5 a 25 kilogramos. En lo que a los *bajorrelieves* se refiere, sus dimensiones suelen ser de 60x50 centímetros, aunque en algunos casos, especialmente en trípticos, la largura alcanza los 2 metros.

Con objeto de que el lector pueda apreciar este *nuevo arte* metálico y como homenaje a su introductor y principal ejecutor, en las figuras 5 a 12 se muestran algunos de sus trabajos más característicos.

Varios investigadores galvanotécnicos europeos, entre ellos el autor de este artículo, han conseguido algunos éxitos en

esta técnica, obteniendo figuras abstractas, especialmente del tipo de "estalactitas" y "estalagmitas", de "racimos de uvas" y de "cabezas de ciervo" estilizadas, muy rudimentarias si se las compara con las bellas obras conseguidas por Eugenio Bertorelle y no merecedoras, por tanto, de reflejarse en este



Figura 5. Serpientes (E. Bertorelle).

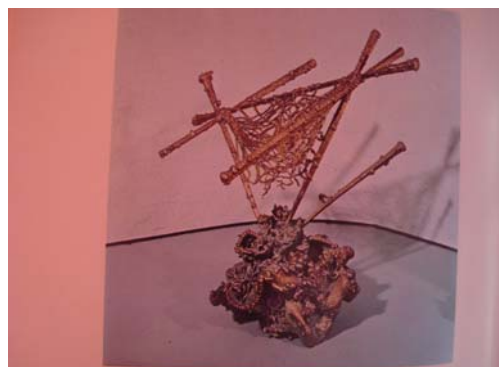


Figura 6. Red marinera y moluscos (E. Bertorelle).

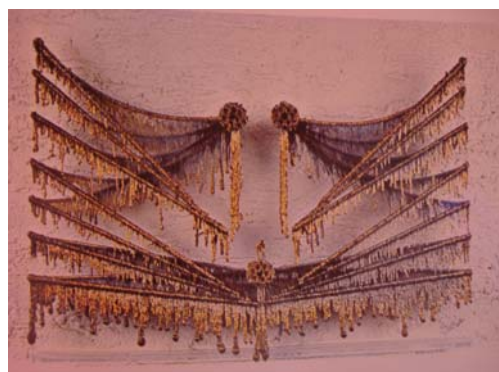


Figura 7. Teatro. Escenario (E. Bertorelle).



Figura 8. Via Crucis. Segunda estación: Jesús llevando la cruz (E. Bertorelle).



Figura 9. Via Crucis. Sexta estación: la Verónica seca el rostro de Jesús (E. Bertorelle).

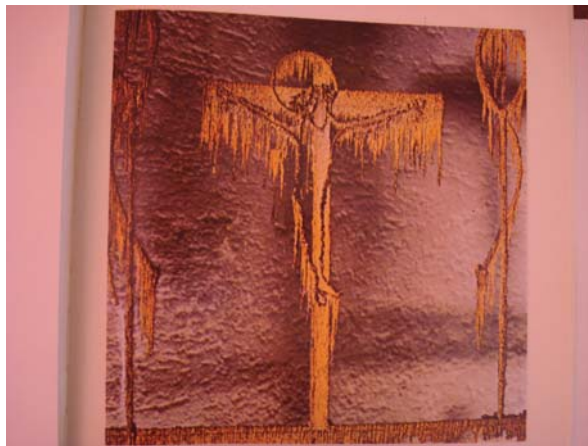


Figura 11. Via Crucis. Duodécima estación: Jesús muere en la cruz (E. Bertorelle).



Figura 10. Via Crucis. Octava estación: Encuentro de Jesús con las mujeres (E. Bertorelle).



Figura 12. La Resurrección de Jesús (E. Bertorelle).

artículo. De todas formas, con paciencia y dedicación quizá podamos en el futuro alardear de alguna bella figura conseguida con este arte "técnico", animando al propio tiempo a investigadores galvanotécnicos noveles a involucrarse plenamente en él.

Bibliografía

[1] E. Julve, *Electrodeposición de metales: fundamentos, operaciones e instalaciones*, Editorial E.J.S., Barcelona, 2000.

[2] E. Julve, *Electrodeposición y deposición química de metales preciosos*, Vol. I, Editorial E.J.S., Barcelona, 2003.

[3] E. Bertorelle, Comptendu de la Journée Internationale de Conférences sur les récents développements dans les traitements de surface, *Traitements de Surface*, Abril 1965.

[4] E. Bertorelle, "Arte e scienza, scienza e arte", *Galvanotecnica*, Junio 1965.

[5] E. Bertorelle, *Una nuova arte del Metallo*, Ed. Ulrico Hoepli, Milano, 1978.

[6] E. Bertorelle, "Arte sacra in una nuova arte galvanica", *Galvanotecnica*, Vol. XXXIII, nº 1, 1982, 203-217.

XIX SIMPOSIO DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE CRISTALOGRAFÍA Y CRECIMIENTO CRISTALINO: CRISTALOGRAFÍA. APLICACIONES INDUSTRIALES

Es un placer invitaros al XIX Simposio del GE3C que tendrá lugar en Torremolinos (Málaga), del 11 al 13 de junio. La presente reunión científica abordará todos los temas relacionados con la cristalografía y la cristalización, campos científico-tecnológicos muy diseminados debido a la amplia aplicabilidad de sus contenidos y técnicas a diversas disciplinas, poniendo una atención especial a las aplicaciones industriales de la cristalografía.

El simposio se celebrará en el Hotel Cervantes**** de Torremolinos.

Dirección Hotel Cervantes:
c/ Las Mercedes s/n Torremolinos
Málaga

Contacto:

Secretaría científica: xixge3c@uma.es

Alojamiento y agencia de viaje (Andalucía Travel):
atravelutl@e-savia.net

Noticias de la RSEQ

Avelino Corma recibe el Premio "Gabor A. Somorjai" de la American Chemical Society



Entre los ganadores de los Premios Nacionales de la American Chemical Society (ACS) 2008, se encuentra el distinguido químico español Avelino Corma, que ha sido galardonado con el Premio Gabor A. Somorjai por su destacada capacidad creativa en el campo de la catálisis. La ceremonia de entrega de los Premios Nacionales de la ACS 2008 tendrá lugar el

próximo 8 de abril dentro del 235th congreso nacional de la ACS que se celebrará en Nueva Orleans.

El Prof. Corma, director del Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universidad Politécnica de Valencia, ha realizado aportaciones fundamentales en el campo de la catálisis heterogénea y la ciencia de materiales, con importantes aplicaciones en petroquímica y química fina. Así, muchas de las zeolitas preparadas en los laboratorios del Prof. Corma se emplean habitualmente en la industria y los catalizadores de oro soportados, desarrollados más recientemente por este investigador, sirven para la reducción selectiva de diferentes grupos funcionales empleados en la preparación de reactivos químicos o compuestos quirales.

Entre sus colegas de profesión, el Prof. Corma es el *químico entre los químicos*, y es considerado el investigador más prolífico y versátil del mundo en el desarrollo de la ciencia y la tecnología de la catálisis heterogénea. Prueba de ello son los más de 600 artículos científicos que ha publicado en revistas internacionales, o las 100 patentes de las que es autor, siendo el científico español más citado en el área de Química en los últimos diez años.

Miembro de la Academia de Ingeniería de España, de la Academia Europea, y del Comité de dirección de las revistas más importantes en el campo de la catálisis, la química física o la ciencia de materiales, el Prof. Corma acaba de ser elegido miembro de la Academia Nacional de Ingeniería de los EE UU.

El Prof. Avelino Corma ha recibido, entre otros galardones, el Premio DuPont en Nuevos Materiales (1995), el Premio Nacional de Tecnología "Leonardo Torres Quevedo" (1995), el Premio Burdiñola (1997), el Premio de Investigación Iberdrola de Química (1998), el Premio de Nuevas Tecnologías "Rey Jaume I" (2000), el Premio Europeo de Catálisis "François Gault" (2001), la Orden del Mérito Civil de España (2002), el Breck Award of the International Zeolite Association (2004) y la Medalla de Oro de la Real Sociedad Española de Química (2005).

Desde el Comité Editorial de *Anales* nos sentimos honrados de dar nuestra más sincera enhorabuena al Prof. Corma por esta nueva distinción en su inigualable trayectoria científica.

Pablo Espinet, Premio "Elhuyar-Goldschmidt" de la Sociedad Alemana de Química



La Sociedad Alemana de Química ha otorgado el premio "Elhuyar-Goldschmidt" 2008 al Prof. Pablo Espinet, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid. Esta distinción se otorga alternativamente a químicos alemanes y españoles de especial renombre, correspondiendo a la Sociedad Alemana la elección de un premiado

español. El Prof. Espinet impartirá una serie de conferencias en diversas instituciones alemanas durante el año 2008. Desde 1999 han sido distinguidos anteriormente con este premio los profesores españoles Ernesto Carmona, Luis Oro y José Barluenga.

Nacido en Borja (Zaragoza) en 1949, el Profesor Espinet se formó en la Universidad de Zaragoza en el seno de la escuela que fue el germen de gran parte de la química organometálica en España. Posteriormente, completó su formación con una estancia postdoctoral en la Universidad de Sheffield (Inglaterra) en el grupo del Prof. Peter Maitlis. Tras su vuelta a España, y después de su breve paso por la Facultad de

Química de San Sebastián, se reincorpora a Zaragoza donde permanece hasta 1986, año en que obtiene la Cátedra de Química Inorgánica en la Universidad de Valladolid.

Sus campos de trabajo son la Química Organometálica (catálisis y mecanismos de reacción) y la síntesis de nuevos materiales moleculares (cristales líquidos, materiales optoelectrónicos y materiales nanoestructurados). En el estudio de mecanismos de reacción, la elección de los procesos estudiados, relacionados con reacciones de gran importancia en catálisis y en síntesis orgánica, ha hecho que sus trabajos en este campo sean ampliamente reconocidos por la comunidad científica internacional. En el campo de nuevos materiales moleculares, cabe destacar la descripción del primer metalomesógeno ferroeléctrico, la del primer metalomesógeno colestérico, la de los primeros "jabones covalentes de plata y cobre", así como sus estudios sobre los factores que condicionan la formación de determinadas mesofases y el uso de dopantes de alta quiralidad.

Las áreas en que se desarrolla la labor del Prof. Espinet destacan por su carácter interdisciplinar. Esta circunstancia no es sólo nominal sino que el Prof. Espinet se ha distinguido siempre por su colaboración con científicos de otras áreas (químicos orgánicos, físicos, etc.) en su firme creencia, muchas veces expresada, de que el avance de la ciencia no puede verse mermado por compartimentaciones muy rígidas,

ni falta de valentía científica para enfrentarse a otros campos menos familiares que el propio.

En el curso de su trabajo, ha dirigido 23 tesis doctorales y publicado 200 artículos de investigación en revistas internacionales, además de varios capítulos en trabajos enciclopédicos para especialistas (Comprehensive Organometallic Chemistry, Encyclopedia of Inorganic Chemistry y otros).

En 2001 recibió el Premio Iberdrola de Ciencia y Tecnología y el Premio El Norte de Castilla 2001 (modalidad Ciencia y Tecnología). En 2004, fue galardonado con el Premio de Investigación Científica y Técnica de Castilla y León.

Ha sido miembro del Comité Asesor para la Evaluación Nacional de la Actividad Investigadora durante los dos primeros años del proceso, miembro de la Subcomissió de Ciències de la Agència per a la Qualitat del Sistema Universitari de Catalunya desde 2003 hasta 2007 y miembro de la Comisión de Evaluación de la Agencia para la Calidad del Sistema Universitario de Castilla y León desde 2003 hasta 2007.

Actualmente, es Director del Instituto Universitario CINQUIMA (Centro de Innovación en Química y Materiales)

de la Universidad de Valladolid, integrado en el Parque Científico de la misma. Es Secretario General de la Confederación de Sociedades Científicas de España (COSCE), miembro del Comité Científico de los Congresos europeos FECS (Federation of European Chemical Societies) y FIGIPS (Mediterranean Meeting in Inorganic Chemistry, y miembro del Advisory Board de la revista *European Journal of Inorganic Chemistry*).

Miembro de la RSEQ desde 1983, siempre ha estado muy cercano e involucrado en sus actividades. Desde la Presidencia del Grupo Especializado de Química Organometálica (1995–2002) contribuyó a la revitalización del propio grupo especializado y de la RSEQ, en una época de renovación que tuvo especial importancia para hacer de la Sociedad el foro de encuentro de los químicos que hoy conocemos. Por ello, la RSEQ quiere transmitir desde esta página la felicitación al Prof. Espinet por esta nueva y merecida distinción.

Remitido por: **Ana Carmen Albéniz**
Departamento de Química Inorgánica.
Universidad de Valladolid

Gabriel Pinto, Premio a la "Excelencia Docente" de la Universidad Politécnica de Madrid



El Prof. Gabriel Pinto Cañón, vicepresidente del Grupo de Didáctica e Historia de la Química de la Real Sociedad Española de Química, ha sido galardonado con el premio a la "Excelencia Docente" en la Universidad Politécnica de Madrid. El premio le fue entregado por el Rector el día 28 de enero, en los actos conmemorativos de la festividad de Santo Tomás de Aquino.

El Prof. Pinto, además de investigar en las propiedades fisicoquímicas de polímeros, se ha distinguido por sus trabajos e investigaciones sobre Didáctica de la Química de cuyo tema tiene publicados varios libros y artículos. Su gran entusiasmo

por la enseñanza le ha llevado a liderar un grupo importante de profesores de la Universidad Politécnica de Madrid que trabajan en Innovación Educativa y con el que colaboran profesores de diferentes países. Ha organizado varias reuniones de profesores de Física y Química de distintos niveles interesados en Enseñanza que han tenido un gran éxito y a las que han asistido profesores de toda España y de otros países. También tiene interés en la proyección social y divulgación de la Ciencia, habiendo publicado recientemente un libro titulado "Ciencia al Alcance de Todos" (Pearson Educación, 2006) que fue premiado en el Certamen nacional de Ciencia en Acción en 2007.

El Comité Editorial de *Anales* felicita al Prof. Gabriel Pinto por este reconocimiento a su labor educadora.

El orden de los elementos antes y después de Mendeléiev. Una exposición virtual

Con motivo del centenario del fallecimiento de Mendeléiev, la Biblioteca de Física y Química y el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona inauguraron el mes de septiembre de 2007 una exposición de material bibliográfico que ilustra la evolución de la clasificación de los elementos químicos desde Lavoisier hasta nuestros días. La exposición estará abierta hasta septiembre de 2008 en la propia Biblioteca, y se puede también visitar de forma virtual en Internet:

<http://www.bib.ub.edu/evirtuals/mendeleiev/1024.html>

La exposición virtual presenta imágenes, información bibliográfica y comentarios (en catalán, castellano e inglés) de un centenar de documentos que incluyen, entre otros, la "Relación histórica del viaje a la América meridional", de 1748, en que Antonio de Ulloa describe el platino por primera



vez, una edición del "Tratado elemental de química" de Lavoisier de 1798 y las versiones inglesa y alemana de la quinta edición de los "Principios de química" de Mendeléiev. También se pueden ver algunas de las imágenes más interesantes de los libros expuestos y se pueden descargar copias de los artículos históricos de Ampère, Dumas, Chancourtois, Mendeléiev, Lecoq de Boisbaudran, Nilson, Winkler o Moseley.

Remitido por: **Santiago Álvarez**
Departamento de Química Inorgánica.
Universidad de Barcelona

Entrega del Premio "José María Savirón" de Divulgación Científica 2007 a Pascual Román Polo (Zaragoza, 29/02/2008)

El pasado día 29 de febrero de 2008, en la sala de Grados de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, tuvo lugar el acto de entrega de los Premios "José María Savirón" de Divulgación Científica 2007 en su tercera edición. Los Premios, que llevan el nombre de un eminente físico y maestro excepcional, Catedrático de la Universidad de Zaragoza y ex-presidente de la Real Sociedad Española de Física, fueron instituidos en 2005 con motivo del Año Mundial de la Física para reconocer la labor de personas, colectivos o entidades que dedican un importante esfuerzo para acercar los conocimientos científicos a la sociedad, promover la ciencia como parte de la cultura y que se hayan distinguido por algún proyecto o actividad concreta en el área de la divulgación científica y tecnológica. Estos Premios tienen dos modalidades, una de ámbito nacional y la otra para la Comunidad Autónoma de Aragón. Están organizados por las Secciones Aragonesas de las Reales Sociedades Españolas de Física, Química y Matemáticas, los Colegios Oficiales en Aragón de Físicos, Químicos y Geólogos, la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, la Fundación Zaragoza Ciudad del Conocimiento, la Delegación en Aragón del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

En la presente edición, correspondiente al año 2007, el Jurado presidido por el Prof. José Antonio Mayoral Murillo, de la Sección Territorial de Aragón de la RSEQ, tras valorar los méritos de los candidatos seleccionados, decidió otorgar:

- El premio "José María Savirón" en su modalidad "Ámbito Nacional" al Prof. Pascual Román Polo, Editor de la revista *Anales de Química*, por su contribución a la divulgación de la ciencia en el ámbito escolar, universitario y de otros sectores de la sociedad. El Prof. Román ha impartido numerosas conferencias en todo el territorio nacional con el objetivo de fomentar el interés por la Química entre los estudiantes. Es autor de diversas monografías y libros sobre diversas facetas de historia de la Química. Mención especial merece su labor como promotor de las celebraciones del centenario de Mendeléiev, entre las que encuentra la emisión del sello conmemorativo de Correos de amplia difusión.

- El premio "José María Savirón" en su modalidad "Comunidad Autónoma de Aragón" a D. Miguel Ángel Ordovás, por su labor como responsable del suplemento I+DEAR de "El Periódico de Aragón" dedicado a la difusión de la ciencia en el ámbito de Aragón. Este suplemento viene desarrollándose desde 2003 y recoge, semanalmente, informaciones, reportajes y entrevistas sobre la actualidad científica, tecnológica e investigadora, con especial atención a la que se desarrolla en Aragón.



De derecha a izquierda, los Premios "José M^a Savirón" de Divulgación Científica 2007, Miguel A. Ordovás y Pascual Román, junto con la Decana de la Facultad de Ciencias, Ana Elduque, la Consejera de Ciencia, Tecnología y Universidades del Gobierno de Aragón, M.^a Victoria Broto, el Rector de la Universidad de Zaragoza, Felipe Pétriz y el Presidente del jurado, José A. Mayoral.

En el Acto de entrega de los Premios, la Consejera de Ciencia, Tecnología y Universidades del Gobierno de Aragón, Dña. M.^a Victoria Broto, anunció la próxima creación de la cátedra José María Savirón de divulgación científica en colaboración con la Universidad de Zaragoza y el Ayuntamiento. Intervinieron también el Rector de la Universidad de Zaragoza, D. Felipe Pétriz, la Decana de la Facultad de Ciencias, Dña. Ana Elduque, el Presidente del Jurado, D. José A. Mayoral y el Presidente y el Coordinador del Premio, D. Luis J. Boya y D. Alberto Carrión, respectivamente.

El Prof. Pascual Román agradeció el Premio a todas las Instituciones y dedicó dicho Premio a sus padres, maestros escolares y profesores (entre otros a Dña. Matilde Fernández, que con casi 90 años estaba presente en el acto) que le habían inculcado el aprecio por la labor bien hecha. Al Prof. Rafael Usón por sus enseñanzas en Química Inorgánica durante su carrera y, finalmente, a sus colaboradores en la revista *Anales de Química*.

D. Miguel A. Ordovás agradeció el Premio y reconoció la labor de sus colaboradores en las aportaciones semanales sobre ciencia, tecnología e investigación, así como la buena disposición del personal científico a colaborar en su Sección.

La RSEQ quiere transmitir desde esta página la felicitación a los premiados y, en particular, al Prof. Pascual Román, Editor General de esta revista, por esta merecida distinción.

Remitido por: **M.^a Concepción Gimeno**
Presidenta de la Sección Territorial de la RSEQ de Aragón

Dr. Joan Maria Coronas Ribera (1912–2007)

In Memoriam



El pasado 24 de diciembre, la vigilia de su nonagésimo quinto aniversario, falleció el Dr. Joan Maria Coronas, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona desde 1950 y primer director del correspondiente Departamento, desde su creación en 1966 hasta su jubilación en 1982.

El Dr. Coronas había nacido en la plaza de la Universidad de Barcelona junto al edificio histórico de la misma, donde se licenció de modo brillante en Ciencias en 1935, y desarrollaría después la mayor parte de su actividad profesional. Al acabar los estudios, se incorporó inmediatamente al Laboratorio de Química Inorgánica y Analítica y de Metalografía que había creado y dirigía el Dr. Emilio Jimeno Gil, su maestro y referente científico e intelectual. El Dr. Coronas no dejó, a lo largo de su dilatada vida, de pregonar la suerte que había tenido de encontrar a Don Emilio en los momentos decisivos de su carrera científica y de considerarse discípulo agradecido suyo. Bajo su dirección empezó a trabajar sobre fases intermetálicas, como probable inicio de la tesis doctoral, trabajos que fueron interrumpidos por la guerra civil.

En 1941 se trasladó a Madrid para realizar la tesis doctoral, pero bajo unos planteamientos y condiciones distintas. Así, se incorporó al Instituto Alonso Barba, antiguo Instituto Nacional de Física y Química de la Fundación Rockefeller y posterior Instituto Rocasolano, del recién creado CSIC. Bajo la dirección del Dr. Antonio Rius Miró, investigó sobre diversos aspectos de la química en disolución del molibdeno en distintos estados de oxidación, que presentó como Tesis Doctoral el año 1944. Estos trabajos aparecieron publicados en los "Anales de Física y Química" y posteriormente fueron recogidos en el Tomo XIV del "*Nouveau Traité de Chimie Minérale*" editado por Paul Pascal; "*el Pascal*" era en aquella época uno de los tratados de referencia más prestigiosos de la Química Inorgánica. Durante este período en Madrid dedicó parte de su tiempo al Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción, lo que le permitió entrar en contacto de manera directa con el estudio del cemento, campo en el que llegó a ser un reconocido experto.

Tras su regreso a Barcelona y reincorporación a la Universidad, obtuvo la Cátedra de Química Inorgánica el año 1950. En aquellos tiempos difíciles en todos los ámbitos de la vida, en que el interés por la educación y la ciencia no eran prioritarios, el Dr. Coronas acometió con su saber y dedicación la reorganización de la enseñanza y la investigación de su especialidad. Los recursos humanos y materiales eran muy escasos, prácticamente inexistentes, y como no siempre la suerte acompaña los mejores propósitos, los intentos de crear un laboratorio para investigar sobre el cemento y materiales de la construcción con la ayuda de la administración y de las empresas del ramo no llegaron a consolidarse.

El Dr. Coronas centró entonces sus esfuerzos y energías en los aspectos docentes y en impartir los cursos, que en los años sesenta ya empiezan a tener un número considerable de alumnos, de Química General, Química Inorgánica y Ampliación de Química Inorgánica, característicos de los planes de estudio del momento. Su interés por la docencia se plasma también en su labor como traductor de algunos de los libros básicos de la disciplina. Merece destacarse en este sentido la traducción de "Química Inorgánica Preparativa" de G. Brauer, todavía hoy referente inexcusable para los métodos de síntesis

de muchos compuestos inorgánicos, así como la versión española de la primera edición del "Libro Rojo" de la IUPAC, con las reglas definitivas (*sic*) de nomenclatura de Química Inorgánica de 1957. Este interés por estar al día de la bibliografía de la disciplina se reflejaba en la completa biblioteca que albergaba su despacho, por otro lado siempre abierto a todos los miembros del laboratorio para su consulta y estudio.

Aceptando el tono subjetivo inevitable, me gustaría transmitir el recuerdo de sus clases. Era el Dr. Coronas profesor formal, serio, circunspecto, incluso distante si se quiere, pero muy correcto y respetuoso con los estudiantes. Tenía por costumbre sacar a la pizarra a un alumno para, mediante algunas breves y sencillas cuestiones, organizar la exposición. Recuerdo que fuera cual fuera la respuesta a la pregunta planteada, el Dr. Coronas no alteraba su discurso ordenado, con todos los argumentos apropiados al caso, no alzaba la voz, que no era precisamente de tono elevado, y sin desacreditar al alumno rebatía con elegancia, por ejemplo, la monovalencia del calcio, que aquel había osado proponer. El rigor, claridad y precisión de sus argumentaciones, consecuencia de una detallada preparación de las clases que años más tarde descubrí, han sido siempre para mí un aspecto a imitar.

El traslado al nuevo edificio de Pedralbes el año 1970, representó un cambio y mejora de primer orden para todos los Departamentos, recién creados, de la Facultad. Por primera vez se dispuso de espacio, de algunos becarios y de equipos como un espectrofotómetro IR, un UV-visible y un difractor de rayos X de polvo, que revolucionaron el panorama. En aquellos momentos y circunstancias, el Dr. Coronas desempeñó el papel que le correspondía de una manera certera –sabía diría yo– y sobre todo generosa, manteniendo la dirección y cuidando siempre la cohesión y armonía de los que nos habíamos ido incorporando, pero dejó que cada uno, bajo su propia responsabilidad, encontrara su camino e iniciara su labor investigadora. En todo momento el comentario, la opinión, el consejo, la sugerencia del Dr. Coronas estuvo presente en el desarrollo del Departamento, de modo que incluso ahora 25 años después de su jubilación su influencia sigue presente. Esta actitud franca y abierta propició el que se abordaran distintas líneas de trabajo como, química de la coordinación, compuestos organometálicos, mecanismos de reacción o química teórica inorgánica, entre otras, es decir, el estudio de una variedad de temas que desde entonces ha caracterizado el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona.

La década de los setenta y hasta su jubilación en 1982, fueron años conflictivos para la Universidad que buscaba cómo acomodarse a la nueva situación social y política, no habiendo siempre coincidencia entre los distintos estamentos sobre qué aspectos de la vida universitaria debían cambiarse y cómo hacerlo. En estas circunstancias el Dr. Coronas demostró, también, su respeto, honestidad y sentido democrático al comprender y aceptar decisiones que no necesariamente compartía siempre.

Todos los miembros del Departamento, en especial aquellos que trabajamos directamente con él y tuvimos la suerte de vivir el inicio de uno de los momentos más innovadores de la Universidad de este país, recordaremos siempre sus enseñanzas tanto a nivel científico como humano.

Moltes gràcies, Dr. Coronas.

Remitido por: **Joaquim Sales**
Departamento de de Química Inorgánica.
Universitat de Barcelona

Presentación del libro *Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005* (Residencia de Estudiantes, Madrid, 16/10/2007)

El día 16 de octubre de 2007 se presentó en la Residencia de Estudiantes de Madrid el libro *Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005* de los profesores Miguel Ángel Ciriano y Pascual Román Polo. El acto estuvo presidido por el Prof. Luis Oro en calidad de Presidente del Comité Español de la IUPAC y promotor de la publicación de esta obra. También, asistieron a este acto la Prof. Pilar Goya, Secretaria del Comité Español de la IUPAC, la directora de la Residencia de Estudiantes, Alicia Gómez-Navarro, y numerosos profesores e investigadores del CSIC y universidades españolas.

La sesión comenzó con unas palabras de agradecimiento del Prof. Luis Oro a los traductores por la fidelidad a la obra original, la elegancia y rigor de la traducción –no exenta de importantes retos– y por la rapidez con la que se ha llevado a cabo. En este sentido, destacó que la traducción española del *Libro Rojo* de la IUPAC es la primera que se lleva a cabo en todo el mundo de la obra *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, publicada por la Royal Society of Chemistry, editada por los profesores N. G. Connelly y T. Damhus, como editores principales. La traducción española fue presentada en la Asamblea General de la IUPAC celebrada en agosto de 2007 en Turín, donde despertó la admiración de los asistentes por la rapidez con la que se había realizado. A continuación, el Prof. Luis Oro dio la palabra al Prof. José Elguero, al que invitó a pronunciar la conferencia "España y los elementos de la tabla periódica" que sirvió de introducción de la presentación a la obra de los profesores Ciriano y Román.

La conferencia del Prof. Elguero no podía ser más pertinente y ajustada a la ocasión. Comenzó con una breve y elegante revisión de la tabla periódica como el icono esencial de la química –comparable a las ecuaciones de Euler o Einstein– haciendo hincapié en sus aspectos históricos y culturales. Destacó la contribución de los distintos países en la construcción de la tabla periódica, y comentó algunos aspectos relevantes de los tres elementos descubiertos por científicos españoles: el platino, el wolframio y el vanadio, que ilustró con un crisol de platino, y los minerales wolframita y vanadinita, que trajo para disfrute de los asistentes (Véase el texto completo en *An. Quím.* 2007, 103(4), 70–76).

A continuación, el Prof. Pascual Román Polo, co-autor de la obra que se presentaba, tomó la palabra para encuadrarla dentro del Año de la Ciencia y comentar algunos aspectos relevantes del proceso de traducción, en especial los criterios utilizados y las fuentes consultadas. El Prof. Román destacó que, en la medida de lo posible, se habían seguido las recomendaciones de la traducción española de la versión española del *Libro Rojo* de la IUPAC, "*Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 1990*" de los profesores Luis F. Bertello y Carlos Pico Marín publicada en 2001. También, y siempre que fue posible, se utilizaron los términos químicos tal y como aparecen en los diccionarios de la Real



Miguel Ángel Ciriano (derecha) y Pascual Román Polo autores del libro *Nomenclatura de química inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005* durante su presentación en la Residencia de Estudiantes de Madrid.

Academia de la Lengua y de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. A pesar de ello, los traductores se encontraron algunos retos importantes que el Prof. Román ilustró con algunos ejemplos. Para terminar, comentó sucintamente, las novedades que presentan las normas de la IUPAC de 2005 frente a las de 1990 y el proceso que han seguido para la traducción, edición y publicación, que les llevó casi veintidós meses. Finalmente, agradeció los comentarios de los revisores, en particular, al Prof. Ernesto Carmona, a las instituciones que han apoyado la iniciativa: el Comité Español de la IUPAC, la RSEQ, el CSIC y la editorial Prensas Universitarias de Zaragoza (PUZ) por su acogida y asunción del riesgo empresarial. El libro con un total de xiv + 366 páginas, el mismo número que la versión inglesa, ha sido editado por PUZ en cartóné y se encuentra en las librerías. Los socios de la RSEQ y la IUPAC pueden adquirirlo en la sede de la RSEQ o en las Secciones Territoriales a un precio especial.

Finalmente, el Prof. Luis Oro, volvió a tomar la palabra para agradecer de nuevo a los autores de la traducción su esfuerzo, rigurosidad y dedicación a esta obra. Terminó animando a los asistentes a utilizar las nuevas normas de la IUPAC, que si bien en algunos aspectos no están exentas de controversia, son una herramienta universalmente aceptada para la normalización de la difícil tarea de nombrar, formular y representar el cada vez mayor número de compuestos químicos inorgánicos.

Remitido por: **Javier García Martínez**
Departamento de Química Inorgánica.
Universidad de Alicante

Miembro titular de la División de Química Inorgánica
de la IUPAC

Noticias científicas relevantes

Compuestos inorgánicos exóticos

A finales de 2007 se comprobó que todavía quedan por descubrir estructuras inorgánicas con originales enlaces metal-metal. Clark Landis de la Universidad de Wisconsin-Madison (EE UU) y Klaus Theopold de la Universidad de Delaware (EE UU), sintetizaban un complejo de cromo con el enlace metal-metal quintuple más corto descubierto hasta la fecha (*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162–14163). La longitud de este enlace, 1,803 Å, es sólo 0,025 Å menor que la de un complejo de cromo con enlace cuádruple descrito por Albert Cotton en 1978, que ostentaba el récord hasta ahora. Sin embargo, lo más importante de esta nueva estructura es la evidencia clara de la existencia de un enlace metal-metal quintuple, que está apoyada por cálculos teóricos sobre la estructura electrónica del complejo, mediante los que se ha determinado un orden de enlace de 4,28 (Figura 1).

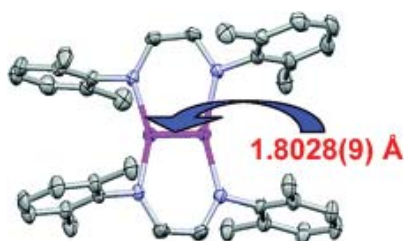


Figura 1. Complejo de cromo con un enlace quintuple metal-metal. $[\text{Cr}_2(\mu\text{-L}^i\text{Pr})_2]$ ($\text{L}^i\text{Pr} = N,N'$ -bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno).

Por otro lado, Shaun P. Green, Cameron Jones y Andreas Stasch de la Universidad de Monash, Victoria (Australia) preparaban el primer complejo estable de magnesio(I), un auténtico desafío para un metal cuya química había estado restringida al estado de oxidación +2 (*Science* **2007**, *318*, 1754–1757). El nuevo compuesto de magnesio(I) se preparó por reducción con potasio metálico de un complejo de magnesio(II) con un ligando quelato aniónico. En el compuesto de magnesio(I) existe un enlace sencillo metal-metal relativamente largo, 2,85 Å, y puede considerarse que está formado por una unidad Mg_2^{2+} estabilizada por el anión. En la actualidad los investigadores australianos pretenden extender este sencillo procedimiento sintético a la preparación de complejos de berilio y calcio(I) y a complejos con tres o más átomos de magnesio unidos entre sí.

Superficies oleofóbicas

Preparar superficies que repelan aceites es mucho más complejo que crear superficies totalmente hidrofóbicas, ya que la tensión superficial de un aceite es mucho menor que la del agua y por ello los aceites se extienden como una fina película sobre la mayoría de las superficies hidrofóbicas. Sin embargo, un grupo de científicos del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) y el Laboratorio de Investigación de las Fuerzas Aéreas de los EE UU, han descubierto el modo de preparar superficies oleofóbicas (*Science* **2007**, *318*, 1618–1622).

Considerando las peculiaridades de las hojas de loto, que poseen pequeñas estructuras que hacen que las gotas de agua

formen microesferas en lugar de esparcirse, estos investigadores han preparado superficies de silicio rugosas que incorporan bolsillos de aire capaces de concentrar las partículas de aceite y agruparlas en pequeñas gotas (Figura 2). Además, mediante el empleo de la técnica de *electrospinning* han conseguido preparar superficies de silicio cristalino con diversas protuberancias y canales que permiten la separación de agua y octano, lo que podría dar lugar a una aplicación muy prometedora a la hora de disponer de superficies para separaciones tecnológicas avanzadas.



Figura 2. Fotografía que muestra gotas de octano coloreadas sobre una superficie oleofóbica depositada sobre una hoja de loto.

Fullerenos que bailan la conga

Los polímeros supramoleculares están formados por unidades monoméricas que se auto-ensamblan, por lo general, mediante interacciones reversibles tales como enlaces de hidrógeno o enlaces dativos a metales. En una aproximación más novedosa, en el grupo del Prof. Nazario Martín en la Universidad Complutense de Madrid, se ha llevado a cabo la construcción de polímeros supramoleculares mediante interacciones de tipo π - π entre un monómero que contiene enlazadas covalentemente dos subunidades dadoras de electrones derivadas de tetratriafulvaleno (exTTF) y una subunidad aceptora como el fullereno C_{60} (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1094–1097). Las dos moléculas de exTTF forman una superficie aromática cóncava capaz de reconocer la superficie convexa del C_{60} de otra molécula, dando así lugar a la formación del polímero (Figura 3).

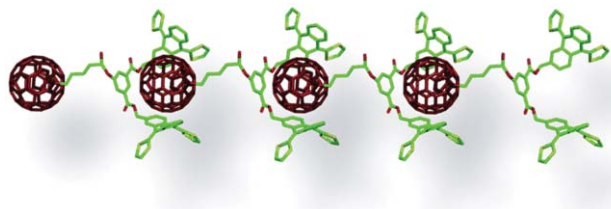


Figura 3. Polímero supramolecular derivado del fullereno C_{60} formado mediante interacciones de tipo π - π cóncavo-convexo.

Aunque mediante espectrometría de masas se ha observado la presencia de oligómeros de 5 unidades, experimentos de dispersión dinámica de luz demuestran la aparición de agregados de hasta 400 unidades. El carácter dador-aceptor del polímero podría resultar especialmente atractivo de cara a la preparación de diferentes dispositivos optoelectrónicos como células solares de naturaleza orgánica.

Seguimiento *in situ* de reacciones mediante RMN

Un nuevo método de resonancia magnética de imagen, que permite visualizar *in situ* reacciones de hidrogenación, podría resultar muy útil para el desarrollo de la catálisis o la caracterización de microrreactores (*Science* **2008**, *319*, 442–445).

El Prof. Alexander Pines y el Dr. Louis S. Bouchard del Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley en la Universidad de California (EE UU), han puesto a punto este nuevo método que emplea la forma *para* del hidrógeno ($p\text{-H}_2$), un isómero de espín del hidrógeno molecular en el que los espines magnéticos de los dos protones se encuentran alineados en direcciones opuestas, para amplificar la señal de RMN del producto de una reacción de hidrogenación catalítica (Figura 4).

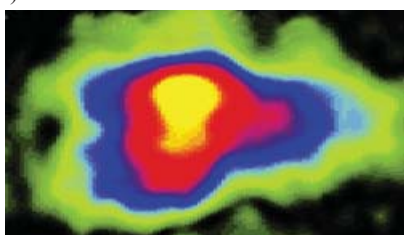


Figura 4. La señal de RMN del propano formado mediante hidrogenación de propeno con $p\text{-H}_2$ es 300 veces más intensa que la del propeno.

El $p\text{-H}_2$ no tiene una señal detectable en RMN, pero cuando sus dos átomos de hidrógeno participan en reacciones de hidrogenación se hacen magnéticamente inequivalentes, siendo el resultado un producto polarizado con una señal de RMN intensificada. En la Figura 4 se puede observar una imagen de RMN del propano polarizado, obtenido mediante hidrogenación de propeno con $p\text{-H}_2$ en un microrreactor de lecho fluido, que es unas 300 veces más intensa que la del propeno.

Mediante la cuidadosa selección de los pulsos de radiofrecuencias se espera que este método de RMN pueda ser empleado en el seguimiento de otro tipo de reacciones como por ejemplo las de polimerización.

El acetaldehído en reacciones enantioselectivas

Durante mucho tiempo se ha evitado emplear acetaldehído en reacciones enantioselectivas catalizadas por pequeñas moléculas a pesar de que éste sea un valioso nucleófilo. El acetaldehído da reacciones secundarias por reacción consigo mismo formado oligómeros y polímeros que compiten con el propio monómero para dar lugar a productos finales no deseados.

Sin embargo, dos grupos de investigación diferentes han conseguido recientemente controlar las condiciones de reacción para emplear eficientemente éste compuesto carbonílico en reacciones organocatalíticas de formación de enlaces carbono-carbono (Figura 5).

Así, Benjamín List y sus colaboradores en el Instituto Max Planck de Mülheim (Alemania) han empleado acetaldehído en exceso (5-10 moles) como nucleófilo en una reacción de tipo Mannich catalizada por prolina para dar lugar a β -aminoaldehídos, por reacción con iminas tanto alifáticas como aromáticas, con rendimientos razonables y elevadas enantioselectividades (*Nature* **2008**, DOI: 10.1038/nature06740).

De modo análogo, Yujiro Hayashi y sus colaboradores en la Universidad Japonesa de Ciencias de Tokio (Japón), han

empleado acetaldehído en exceso (5 moles) para llevar a cabo condensaciones aldólicas cruzadas empleando un diarilprolinol trifluorometil-sustituido como catalizador. Los aldeos obtenidos, tanto a partir de aldehídos olefinicos como aromáticos, son reducidos a los correspondientes dioles, que se obtienen con buenos rendimientos y elevadas enantioselectividades (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2082–2084).

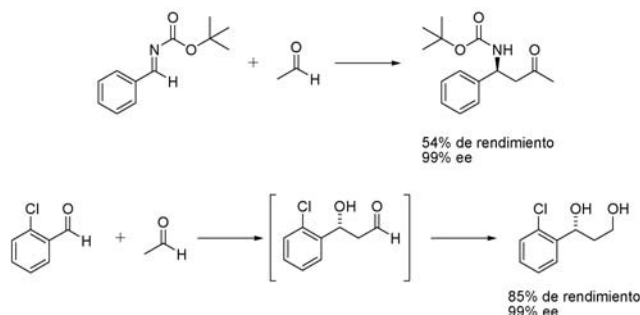


Figura 5. El acetaldehído puede actuar como nucleófilo en reacciones enantioselectivas de tipo Mannich (parte superior) o condensaciones aldólicas cruzadas (parte inferior).

Cristalografía combinatoria

El empleo de métodos combinatorios es una práctica bastante extendida en muchas áreas de la Química. Sin embargo, la mayoría de los químicos inorgánicos no han empleado estas metodologías para la obtención de materiales cristalinos, ya que en principio, los productos esperables son los compuestos más estables, que pueden prepararse fácilmente por síntesis convencionales.

A pesar de estos argumentos, el equipo de investigación de la Universidad de California-Los Ángeles (EE UU) liderado por el Prof. Omar M. Yaghi, ha conseguido preparar un importante número de estructuras metal-orgánicas porosas con una capacidad inusual para el almacenamiento de CO_2 (*Science* **2008**, *319*, 939–943). Las estructuras obtenidas son en realidad imidazolatos con estructura de zeolita (ZIF), que se obtienen por reacción de nitrato de cinc o cobalto con uno o dos de los nueve tipos de imidazolatos presentes en la mezcla de reacción.

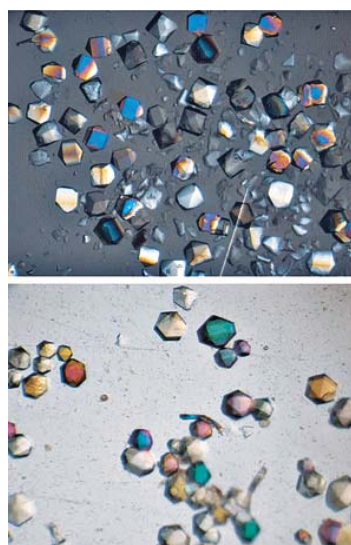


Figura 6. Diferentes cristales de imidazolatos con estructura de zeolita, obtenidos mediante cristalografía combinatoria.

El equipo de investigación ha llevado a cabo 9.600 micro-reacciones que han formado 25 tipos diferentes de cristales que son, en general, estables a altas temperaturas y en entornos químicos reactivos (Figura 6). De los cristales obtenidos, 16 de ellos presentan una composición y una estructura no observadas hasta la fecha y una importante capacidad para el almacenamiento de CO₂. El denominado compuesto ZIF-69 puede almacenar reversiblemente 83 litros de CO₂ por litro de cristal a 0 °C y presión atmosférica. Por otro lado, la nueva estructura ZIF-70, es unas siete veces más selectiva para atrapar CO₂ que los adsorbentes comerciales de CO₂ basados en carbono.

¿Cómo cuantificar la aromaticidad?

El concepto de aromaticidad siempre ha estado estrechamente conectado al de deslocalización electrónica y los estudios teóricos llevados a cabo sobre este concepto han permitido mejorar nuestro conocimiento sobre la aromaticidad y sus peculiares características en determinados sistemas.

Recientemente, el Institute for Science Informaron (ISI) ha elegido como artículo *Fast Moving Fronts* para los meses de julio y septiembre de 2007, el trabajo llevado a cabo por los investigadores de la Universidad de Girona Jordi Poater, Miquel Duran y Miquel Solá, en colaboración con Bernard Silvi de la Universidad Pierre et Marie Curie de París (Francia), sobre la evaluación teórica de la deslocalización electrónica en moléculas aromáticas empleando los métodos *atoms-in-molecules* (AIM) y *electron localization function* (ELF) (*Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3911–3947).

El ISI elabora cada mes una lista con los artículos que marcan futuras tendencias de investigación en las diferentes especialidades, entre ellas las Química. Se elige un artículo por mes y por especialidad y la lista se confecciona con los datos de las citas recibidas por los artículos pertenecientes a un determinado campo, esta lista recibe el nombre de *Fast Moving Fronts*.

El artículo en cuestión revisa métodos desarrollados en la Universidad de Girona para determinar la aromaticidad de las moléculas (Figura 7), una propiedad fundamental para entender la estructura y la reactividad de aproximadamente 2/3 de los 20 millones de moléculas descritas.

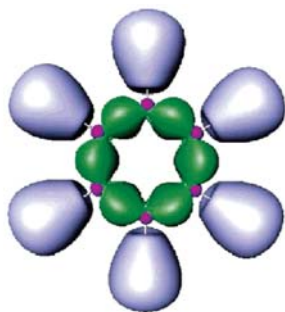


Figura 7. Representación de los dominios de localización electrónica del benceno. En verde se muestra el dominio aromático.

Resuelto el misterio de la síntesis total de la quinina

En 1944, los químicos de la Universidad de Harvard (EE UU) R. B. Woodward y W. von Eggers Doering publicaban una comunicación sobre la síntesis total de la quinina en el momen-

to en que las fuerzas aliadas en la segunda guerra mundial dejaban de tener acceso a este compuesto (*J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 849–849). La noticia recibió una calurosa acogida entre la comunidad científica y la prensa, a pesar de que los últimos pasos de la síntesis, para transformar quinotoxina en quinina (Figura 8), se describieran en el estudio previo llevado a cabo por los químicos alemanes Paul Rabe y Kart Kindler (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 466–467).

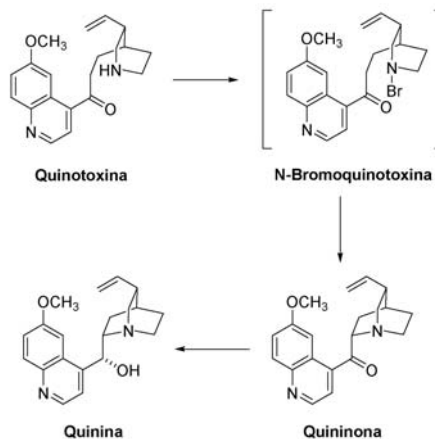


Figura 8. Síntesis de Rabe-Kindler para la obtención de quinina a partir de quinotoxina.

En años sucesivos, diversos científicos, entre los que cabe destacar a Gilbert Stork, actual profesor emérito de la Universidad de Columbia (EE UU) y descubridor de una síntesis alternativa para la preparación de la quinina, intentaron reproducir sin éxito el procedimiento sintético descrito para su preparación y, ante los numerosos intentos infructuosos llevados a cabo, el trabajo de los investigadores norteamericanos y alemanes de la primer mitad del siglo XX quedó en entredicho.

Recientemente, Robert M. Williams y Aaron C. Smith, de la Universidad del estado de Colorado (EE UU), han reproducido la síntesis total de quinina siguiendo los procedimientos de Woodward-von Eggers Doering y Rabe-Kindler (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1736–1740). La clave de la cuestión se encontraba en la pureza del aluminio empleado para la reducción de la quinonona a quinina, ya que en realidad, parece ser una impureza de Al(III), que se obtiene por exposición prolongada al aire del aluminio elemental, la responsable de la reducción.

Jaulas de ADN con tamaño controlable

Hanadi Sleiman y Faisal Aldaye de la Universidad McGill (Canada) llevaron a cabo el año pasado una primera aproximación hacia la construcción de jaulas tridimensionales empleando hebras de ADN (Figura 9) (*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13376–13377).

Recientemente, un grupo de investigadores de las Universidades de Oxford (Reino Unido) y Bielefeld (Alemania) han diseñado también jaulas de ADN que, además, exhiben un comportamiento dinámico que podría ser empleado en el transporte de fármacos a las células o en la construcción de nanomáquinas moleculares (*Nat. Nanotech.* **2008**, *3*, 93–96).

Para la preparación de estas jaulas dinámicas, los científicos británicos y alemanes han preparado tetraedros en los que una de las aristas es una hélice sencilla de ADN en forma de

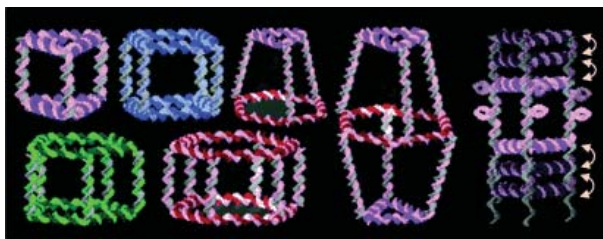


Figura 9. Diferentes jaulas tridimensionales construidas con hebras de ADN.

horquilla. Cuando ésta se une a otra hélice complementaria se produce una expansión de la estructura, mientras que cuando esta doble-hélice se enfrenta a una estructura no complementaria, la jaula se contrae de nuevo.

Materiales termoeléctricos

Los materiales termoeléctricos se caracterizan por convertir un gradiente de temperatura en voltaje o viceversa. Si un extremo del material está caliente y el otro frío, se genera un voltaje que puede ser empleado en producir electricidad. Por tanto, para que un material presente propiedades termoeléctricas debe ser un buen conductor eléctrico, pero un mal conductor térmico.

El silicio se caracteriza por ser un buen conductor, tanto térmico como eléctrico, por ello no se había considerado hasta ahora su potencialidad como material termoeléctrico. Sin embargo, dos equipos de investigación norteamericanos han demostrado recientemente que el silicio nanoestructurado, en forma de hilos de tamaño nanométrico (Figura 10), disminuye su conductividad térmica, convirtiéndose en un buen candidato para aplicaciones termoeléctricas (*Nature* 2008, 451, 163–167 y 168–171).

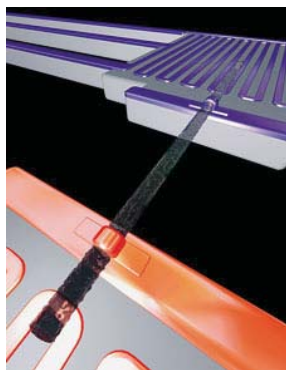


Figura 10. Dibujo que representa un cable de silicio de dimensiones nanométricas suspendido entre dos rejillas calefactoras.

El silicio –uno de los elementos más abundantes que existen– es además fácil de procesar, no muy caro y compatible con el medio ambiente, por lo que este descubrimiento podría suponer un importante avance para numerosas aplicaciones en centrales eléctricas o tecnologías informáticas y de refrigeración, entre otras.

El enlace de hidrógeno y la capacidad de auto-repararse de algunas estructuras

El Prof. Ludwin Leibler y sus colaboradores en la Institución de Educación Superior de Física y Química Industrial de París han preparado un material formado por un entramado supramolecular de varias moléculas discretas que presenta propiedades elásticas similares a las de la goma y que,

además, presenta la peculiaridad de auto-repararse a temperatura ambiente (*Nature* 2007, 451, 977–980).

La elasticidad que presenta este material es extremadamente sorprendente, ya que mediante el ensamblado de pequeñas moléculas se obtienen materiales cristalinos normalmente difíciles de doblar. En este caso, las moléculas que componen la red supramolecular están formadas por ácidos grasos y la combinación de uno, dos o tres grupos amida, que se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar la red supramolecular (Figura 11). El entrecruzamiento reversible de estas estructuras es el responsable de su gran elasticidad y la capacidad de auto-repararse que poseen se debe a la presencia de numerosos enlaces de hidrógeno en la superficie fracturada.

Le empresa francesa Arkema ha comenzado a explorar la posible preparación de productos comerciales basados en esta nueva tecnología de química supramolecular.

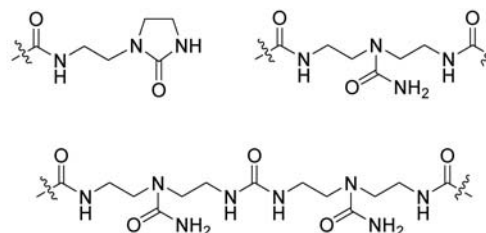


Figura 11. Sintones empleados para la preparación de redes supramoleculares elásticas.

Nuevo método para la producción de grafeno

Mediante la combinación de la ciencia de materiales y la química, un grupo de investigadores de la Universidad de Stanford (EE UU) ha desarrollado un método para la preparación de tiras de grafeno de 10 nm de anchura y tan sólo un átomo de espesor (*Science* 2008, 319, 1229–1232). Este descubrimiento podría acelerar la incorporación del grafeno (Figura 12), que presenta interesantes propiedades semiconductoras, en dispositivos electrónicos flexibles.



Figura 12. Dibujo representativo de tiras de grafeno.

Para obtener las tiras de grafeno, Hongjie Dai y sus colaboradores llevaron a cabo en primer lugar una exfoliación química de grafito, que pierde láminas individuales de grafeno mediante una breve exposición a una atmósfera de argón con un 3% de hidrógeno. A continuación el grafeno se fragmenta en tiras mediante sonicación. Con anterioridad, se habían empleado otros métodos que proporcionaban tiras más anchas y rugosas.

Las tiras de grafeno obtenidas por este procedimiento presentan interesantes propiedades a temperatura ambiente y podrían ser componentes muy prometedores para transistores de efecto campo o sensores.

Calendario de Eventos 2008

Asambleas • Coloquios • Conferencias • Congresos • Cursos • Encuentros • Escuelas •
Foros • Jornadas • Reuniones • Seminarios • Simposios • Talleres^[1-4]

IUPAC Eventos patrocinados por la IUPAC

- 09–12 abril 2008 • Jornadas sobre Gemología • Zaragoza, España**
I Jornadas Internacionales sobre la gemología científica en la sociedad actual
Información: Dr. M.^a Cinta Osácar. C-e: gemas@unizar.es
<<http://jornadasmemas.unizar.es/>>
- 10–11 abril 2008 • Taller de Catálisis • Zaragoza, España**
2nd Workshop on Industry-Academia Partnerships in Catalysis. 1st IDECAT Brokerage Event
Información: Prof. José Antonio Mayoral. C-e: mayoral@unizar.es
<<http://www.unizar.es/icma/idecat/index.php>>
- 14–15 abril 2008 • Reunión de Microespectroscopía IR • Madrid, España**
1ª Reunión Nacional de Microespectroscopía IR con Radiación Sincrotrón
Información: Dr. Gary Ellis. C-e: miras-2008info@ictp.csic.es
<<http://www.ictp.csic.es/miras2008/>>
- 14–18 abril 2008 • Conferencia de Nanotecnología • Braga, Portugal**
Nanoiberian Conference. Nanospain2008
Información: Prof. Antonio Correia. C-e: antonio@phantomsnet.net
<<http://www.nanospainconf.org/2008/index.php?conf=08>>
- 04–07 mayo 2008 • Congreso sobre Fluidos Supercríticos • Barcelona, España**
11th European Meeting on Supercritical Fluids
Información: Prof. Jaume Veciana. C-e: vecianaj@icmab.es
<<http://www.icmab.es/11emscf/>>
- 07–10 mayo 2007 • Simposio sobre los Elementos del Grupo Cinco • Poznan, Polonia**
6th International Symposium on Group Five Elements
Información: Prof. Maria Ziolk. C-e: group5@amu.edu.pl
<<http://www.g5.amu.edu.pl/>>
- 26–28 mayo 2008 • Simposio de Polímeros Terapéuticos • Valencia, España**
7th International Symposium on Polymer Therapeutics: From Laboratory to Clinical Practice
Información: Prof. María J. Vicent. C-e: info@cipf.es
<<http://www.cipf.es/>>
- 02–06 junio 2008 • Simposio de Orden Molecular y Movilidad en Sistemas Polímeros • San Petersburgo, Rusia**
6th International Symposium on Molecular Order and Mobility in Polymer Systems
Información: Prof. T. M. Birshtein. C-e: birshtein@imc.macro.ru
<<http://www.onlinereg.ru/MOMPS>>
- 03–06 junio 2008 • Curso de Adsorción • Jarandilla de la Vera, España**
Curso de Adsorción
Información: Prof. Julián Garrido. C-e: j.garrido@unavarra.es
- 15–20 junio 2008 • Jornadas de Química Orgánica • Bousens, Francia**
XV Jornadas Hispano-Francesas de Química Orgánica
Información: Prof. Desamparados Velasco. C-e: mdvelasc@um.es
<<http://jfeco-xv.univ-pau.fr/live/>>
- 18–20 junio 2008 • Simposio de Catálisis • Madrid, España**
International Symposium on "Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry" (CCESC)
Información: Prof. R. Mariscal. C-e: secretariat@ccesc.es
<<http://www.ccesc.es/>>
- 23–25 junio 2007 • Reunión de Innovación Docente en Química • Cádiz, España**
III Reunión de Innovación Docente en Química, INDOQUIM 2008
Información: Dr. M.^a de Valme García Moreno. C-e: indoquim08@uca.es
<<http://www.indoquim.org/>>

- 25–27 junio 2008 • Reunión Bienal de Química Orgánica • Tarragona, España**
XXII Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Orgánica
Información: Prof. Sergio Castellón. C-e: sergio.castillon@urv.net
<<http://www.quimica.urv.cat/bienal/>>
- 01–04 julio 2008 • Simposio de Hidrógeno y Pilas de Combustible • Bilbao, España**
I Simposium Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas
Información: Prof. Pedro Luis Arias Ergueta. C-e: pedroluis.arias@ehu.es
<<http://www.hyceltec.net/es/preinscripcion/formulario.htm>>
- 06–11 julio 2008 • IUPAC Conferencia de Química del Estado Sólido • Bratislava, Eslovaquia**
8th Conference on Solid State Chemistry
Información: Dr. Milan Drabik. C-e: uachmdra@savba.sk
<<http://www.ssc2008.sav.sk/>>
- 06–11 julio 2008 • Congreso sobre Resonancia Magnética • San Petersburgo, Rusia**
EUROMAR-2008 Congress
Información: Prof. Valentin N. Parmon. C-e: parmon@catalysis.ru
<<http://www.euromar2008.com/>>
- 07–10 julio 2008 • Seminario sobre Aromaticidad • Girona, España**
VIII Girona Seminar on aromaticity: basics and applications
Información: Prof. Ramon Carbó-Dorca. C-e: gsaba2008@stark.udg.edu
<<http://www.euromar2008.com/>>
- 13–18 julio 2008 • IUPAC Conferencia sobre Biodiversidad y Productos Naturales • Charlottetown, Canadá**
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-6 & ISCNP-26)
Información: Prof. Russell Kerr. C-e: info@iupac-icbnp2008.com
<<http://www.iupac-icbnp2008.com>>
- 13–18 julio 2008 • IUPAC Conferencia sobre Química Física Orgánica • Santiago de Compostela, España**
19th International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC-19)
Información: Prof. José R. Leis. C-e: qfjrleis@usc.es
<<http://www.icpoc2008.org/>>
- 17–19 julio 2008 • IUPAC Simposio sobre Química del Vanadio • Lisboa, Portugal**
6th International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium
Información: Prof. João Costa Pessoa. C-e: joao.pessoa@ist.utl.pt
<<http://www.vanadiumsix.com>>
- 20–24 julio 2008 • IUPAC Simposio sobre Coloides Polímeros • Praga, República Checa**
2008 Prague Meetings on Macromolecules – 48th Microsymposium "Polymer colloids: From design to biomedical and industrial applications"
Información: Dr. Daniel Horák. C-e: horak@imc.cas.cz
<<http://www.imc.cas.cz/sympo/48micros>>
- 20–25 julio 2008 • IUPAC Conferencia sobre Química de la Coordinación • Jerusalén, Israel**
2008 Prague Meetings on Macromolecules – 48th Microsymposium "Polymer colloids: From design to biomedical and industrial applications"
Información: Prof. Dan Meyerstein. C-e: danmeyer@bgumail.bgu.ac.il
<<http://www.kenes.com/iccc38>>
- 22–25 julio 2008 • Simposio de Tetrahedron • Berkeley, EE UU**
Ninth Tetrahedron Symposium: Challenges in Organic and Bioorganic Chemistry
Información: Prof. Stephen Martin. C-e: n.cosgrove@elsevier.com
<<http://www.tetrahedron-symposium.elsevier.com/>>
- 27–31 julio 2008 • IUPAC Simposio sobre Fenómenos de Solubilidad • Dublín, Irlanda**
13th International Symposium on Solubility Phenomena Including Equilibrium Process (ISSP-13)
Información: Prof. Earle W. Waghorne. C-e: earle.waghorne@ucd.ie
<<http://www.isspdublin08.com>>
- 27 julio–01 agosto 2008 • IUPAC Simposio de Carbohidratos • Oslo, Noruega**
24th International Carbohydrate Symposium (ICS 2008)
Información: Prof. Berit Smestad Paulsen. C-e: b.s.paulsen@farmasi.uio.no
<<http://www.ics2008.uio.no>>

- 27 julio–02 agosto 2008 • IUPAC Congreso sobre Bioanalítica y Bioquímica • San Juan, Puerto Rico**
XXVIII Latin American Chemistry Congress and PRCHEM 2008 (FLAQ-2008) - Bioanalytical and Biochemistry: Their Role in Bioscience and Biotechnology
Información: Dr. Ethel Rios-Orlandi. C-e: flaq2008@cqpr1941.org
<<http://www.flaq2008.org>>
- 28 julio–02 agosto 2008 • IUPAC Simposio sobre Fotoquímica • Göteborg, Suecia**
XXII IUPAC Symposium on Photochemistry
Información: Prof. Devens Gust. C-e: gust@asu.edu
<<http://photoscience.la.asu.edu/Goteborg2008>>
- 03–06 agosto 2008 • Simposio sobre Filosofía de la Química • Coburg, Alemania**
International Society for the Philosophy of Chemistry (ISPC) 2008 Summer Symposium
Información: Prof. Klaus Ruthenberg. C-e: ruthenberg@hs-coburg.de
<<http://ispc.sas.upenn.edu/>>
- 03–08 agosto 2008 • IUPAC Conferencia sobre Termodinámica Química • Varsovia, Polonia**
20th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-20)
Información: Prof. Stanislaw L. Randzio C-e: info@icct.2008.org
<<http://www.icct2008.org>>
- 24–28 agosto 2008 • Conferencia sobre Ligandos Nitrogenados • Garmisch-Partenkirchen, Alemania**
4th EuChems Conference on Nitrogen Ligands
Información: Prof. Bernhard Lippert. C-e: nligands-conference@uni-dortmund.de
<<http://www.nligands.uni-dortmund.de/>>
- 31 agosto–04 septiembre 2008 • Congreso de Química Inorgánica • Foz do Iguaçu, Brasil**
XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry
Información: Prof. Sidney J.L. Ribeiro. C-e: sidney@iq.unesp.br
<<http://equipesp04.iq.unesp.br/bmic2008/>>
- 02–05 septiembre 2008 • Congreso sobre Estructura Electrónica • Palma de Mallorca, España**
6th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA2008)
Información: Prof. Sidney J.L. Ribeiro. C-e: sidney@iq.unesp.br
<<http://www.uibcongres.org/congresos/ficha.en.html?cc=140>>
- 07–10 septiembre 2008 • Simposio de Química Orgánica • Oviedo, España**
7th Spanish-Italian Symposium on Organic Chemistry
Información: Prof. Enrique Aguilar. C-e: EAH@uniovi.es
<<http://www.uniovi.es/emoles/sisoc7>>
- 07–12 septiembre 2008 • Congreso de Electroquímica • Sevilla, España**
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
Información: Prof. Manuela Rueda. C-e: events@ise-online.org
<<http://event08.ise-online.org/>>
- 08–11 septiembre 2008 • IUPAC Conferencia sobre Macromoléculas y Materiales • Kruger National Park, Sudáfrica**
10th Annual UNESCO/IUPAC Conference on Macromolecules & Materials
Información: Prof. Ronald D. Sanderson. C-e: rds@sun.ac.za
<<http://academic.sun.ac.za/UNESCO/Conferences/Homepage.htm>>
- 09–12 septiembre 2008 • Reunión de Química Organometálica • Santiago de Compostela, España**
XXVI Reunión Bial del Grupo Especializado de Química Organometálica
Información: Prof. M^a Teresa Pereira Lorenzo. C-e: geqo2008@usc.es
<<http://www.usc.es/congresos/xxvigeqo/>>
- 09–13 septiembre 2008 • Coloquio sobre Química Heterocíclica • Antwerp, Bélgica**
XXIIIrd European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, ECHC 08
Información: Prof. G. Lemiére. C-e: info@LDOrganisation.com
<<http://echc08.org/>>
- 10–12 septiembre 2008 • Congreso y Jornadas de Carbohidratos • Santiago de Compostela, España**
IV Iberian Carbohydrates • IX Jornadas de Carbohidratos
Información: Prof. Sergio Castellón Miranda. C-e: ibecasi4@usc.es
<<http://zquidec1.usc.es/rseq/>>
- 11–12 septiembre 2008 • Congreso sobre Reología • Madrid, España**
Iberian Meeting on Rheology, IBEREO 2008
Información: Prof. Antxon Santamaría. C-e: antxon.santamaria@ehu.es
<http://www.reologia.es/Ibereo2008_esp.html>

- 14–20 septiembre 2008 • IUPAC Conferencia sobre Química Verde • Moscú, Rusia**
2nd IUPAC Conference on Green Chemistry
 Información: Prof. Valery V. Lunin. C-e: vvlunin@kge.msu.ru
 <<http://www.icgc2008.ru>>
- 14–20 septiembre 2008 • IUPAC Congreso de Sustancias Húmicas • Moscú, Rusia**
14th Meeting of the International Humic Substances Society (IHSS-14)
 Información: Prof. Irina V. Perminova. C-e: ipermin@org.chem.msu.ru
 <<http://www.ihss-14.humus.ru>>
- 16–19 septiembre 2008 • Reunión Bienal de Química Inorgánica y Química del Estado Sólido • Almuñecar, España**
QIES'08. XIII Reunión Bienal del Grupo Especializado del Química Inorgánica y VII del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido
 Información: Prof. Juan Manuel Salas Peregrín. C-e: qies08@ugr.es
 <<http://qiserver.ugr.es/qies08/>>
- 16–20 septiembre 2008 • Congreso EuCheMs sobre Química • Turín, Italia**
2nd EuCheMS Chemistry Congress
 Información: Dr. Evelyn McEwan. C-e: mcewane@rsc.org
 <<http://www.euchems-torino2008.it>>
- 21–24 septiembre 2008 • Reunión de Resonancia Magnética Nuclear • Sevilla, España**
IV Reunión Bienal del GERMN. I Reunión Ibérica de RMN
 Información: Prof. Pedro Nieto. C-e: pedro.nieto@iiq.csic.es
 <<http://bienalgermn08.iiq.csic.es/>>
- 21–25 septiembre 2008 • Congreso de la Química del Boro • Platja d'Aro, España**
IMEBORON XIII. International Meeting in Boron Chemistry
 Información: Prof. Francesc Teixidor. C-e: imeboron@icmab.es
 <<http://www.icmab.es/XIIIimeboron/>>
- 22–24 septiembre 2008 • Reunión de Adsorción • Móstoles, España**
XXXIII Reunión Ibérica de Adsorción
 Información: Prof. Guillermo Calleja Pardo. C-e: congreso.ria08@urjc.es
 <<http://ria08.urjc.es>>
- 25–27 septiembre 2008 • Congreso sobre Química de los Halógenos • Platja d'Aro, España**
HALCHEM4, Halogen Chemistry International Meeting
 Información: Prof. Francesc Teixidor.
 <<http://www.icmab.es/halchemIV/index.html>>
- 12–17 octubre 2008 • IUPAC Simposio de Biotecnología • Dalian, China**
13th International Biotechnology Symposium (ISB 2008): 'Biotechnology for the Sustainability of Human Society'
 Información: Prof. Shengli Yang. C-e: fwbai@dlut.edu.cn
 <<http://www.ibs2008.org>>
- 15–17 octubre 2008 • Reunión de Química Orgánica • Girona, España**
IV Reunión Químico-Orgánica del Mediterráneo (REQOMED 4)
 Información. C-e: anna.roglans@udg.edu
- 22–24 octubre 2008 • Congreso de Metabonomía • Valencia, España**
Metabonomics: a new tool for exploring biocomplexity
 Información: Prof. Antonio Pineda-Lucena. C-e: events@cipf.es
 <<http://www.cipf.es/agenda/?lang=es&op=4-9-3>>
- 26–30 noviembre 2008 • IUPAC Simposio sobre Ciencia del Suelo • Pucon, Chile**
International Symposium of Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms (ISMOM 2008)
 Información: Dra. María de La Luz Mora. C-e: mariluz@ufro.cl
 <<http://www.ismom2008ufro.cl>>

Bibliografía

- [1] J. Jiménez-Barbero, *Boletín Informativo RSEQ* N° 20, 2008, 20080303BI-20, <<http://www.rseq.org/boletines/0708/20080305BoletinInformativo.pdf>>.
- [2] IUPAC, *Chemistry International* 2008, 30(1), January-February, <<http://www.iupac.org/symposia/2008.html>>.
- [3] RSC, 2008, <<http://www.chemsoc.org/CFCONF/newscevents.cfm>>.
- [4] CSJ, 2008, <<http://www.chemistry.or.jp/kenkyu/confall.html#2008>>.

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

Definición de la revista

La revista *Anales de Química*—en lo sucesivo *Anales*— de la Real Sociedad Española de Química (incluida en LATINDEX, ICYT y DIALNET) publica trabajos científicos originales, especializados o de revisión, de divulgación en el campo de la química que sean de calidad, actualidad e interés para la mayoría de los profesionales de la docencia, investigación y de la industria química. Nuestra revista presta una atención especial a la "Química y Medio Ambiente", por lo que los trabajos científicos divulgativos en este campo serán bienvenidos, así como los trabajos sobre historia y didáctica de nuestra disciplina, y los dedicados a la docencia teórica y práctica de la química en cualquiera de sus niveles educativos.

Ética Profesional

Los autores, censores y editor de artículos en *Anales* están sujetos a las guías éticas de publicación en revistas de la Asociación Europea para Ciencias Químicas y Moleculares (EuChemS) que se encuentran en: www.euchems.org/Publications/index.asp. Se recuerda a los autores que deben informar al editor sobre sus artículos de similar contenido al enviado que se encuentren en proceso de revisión o en prensa. El empleo de parte de otro artículo, sin referencia expresa, constituye un plagio; la reproducción total o parcial de trabajos previamente publicados por el propio autor, sin mención expresa de la fuente original, constituye un auto-plagio.

Instrucciones a los autores

(www.rseq.org/pdfs/anales/NormasPublicacionAnales.pdf)

La revista *Anales* se edita trimestralmente. Los artículos se publican en español y deben presentar una extensión máxima de 8 páginas en la edición impresa de la revista. Las contribuciones a *Anales* deben ser remitidas empleando el servicio de envío telemático disponible a través de la página web de nuestra sociedad (<http://www.rseq.org/manuscritos.php>). Tras la recepción del artículo, el editor enviará el manuscrito a dos censores externos a la revista, cuyas observaciones se trasladarán al autor así como las decisiones tomadas sobre la publicación del artículo.

Los manuscritos se enviarán en un solo archivo que contenga las figuras, tablas, esquemas y gráficos integrados en el texto. El formato recomendado es pdf, aunque también se aceptan archivos en formato tipo doc o rtf. Para la preparación de los manuscritos se recomienda el empleo de la plantilla de MSWord disponible en la web: www.rseq.org/pdfs/anales/PlantillaManuscritosAnales.rtf. En nuestra web también existe a disposición de los autores un artículo que puede ser empleado como modelo para la preparación de manuscritos: www.rseq.org/pdfs/anales/ArticuloModeloAnales.pdf.

En el proceso de envío telemático de los manuscritos es conveniente adjuntar una carta al editor (en formato doc, rtf o pdf) en la que se incluya la información de contacto del autor principal y el tipo de contribución a *Anales* (Investigación Química, Química y Medio Ambiente, Aula y Laboratorio de Química o Historia de la Química). Adicionalmente, se pueden sugerir los nombres de cuatro evaluadores competentes en la materia. Es responsabilidad del autor principal el informar al resto de los autores del estado de recepción, revisión o publicación del manuscrito. El autor principal de un artículo en *Anales* recibirá tres copias de la edición impresa del número de la revista donde aparece su artículo y la versión electrónica final del mismo en formato pdf. Se recomienda encarecidamente a los autores que envíen propuestas atractivas para la portada de la revista (con una calidad mínima de 600 dpi y formato tif).

Tras el proceso de revisión, se requerirá a los autores que remitan la versión definitiva del texto, tablas y leyendas de esquemas y figuras en formato doc o rtf para la confección final del artículo. Las figuras, tablas, esquemas, gráficos y fotografía/s del/de

los autor/es deberán remitirse en el formato original, cada una como un archivo independiente y todo ello en una carpeta tipo zip. El empleo del servicio telemático agiliza considerablemente el proceso de publicación en *Anales*, pero si por algún motivo no se pudiera utilizar, los manuscritos también pueden enviarse vía correo electrónico (lourdes.lozano@rseq.org) o a la dirección postal de la Real Sociedad Española de Química.

Preparación del manuscrito

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

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

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

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

Figuras. Todas las figuras o esquemas deben mencionarse en el texto en orden consecutivo y numerarse en concordancia. Deben situarse detrás del párrafo de texto en el que se mencionan. Cada figura debe presentar, al pie, una leyenda que indique el número de figura correspondiente y una pequeña descripción, preferiblemente menor de cuatro líneas. Las figuras se deben preparar para un formato de una columna (8,5 cm de anchura) y considerar, que el ancho máximo, en formato de dos columnas, es de 17,5 cm.

Bibliografía. En el texto, los números deben aparecer entre corchetes y como superíndices (por ejemplo, Wittig^[1]) y si procede, después de las marcas de puntuación (por ejemplo, García-Martínez^[2]). Los nombres de las revistas deben abreviarse de acuerdo al Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI) [en caso de duda, consúltese: www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html] y seguir el estilo general de las revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química. Las referencias en y a la revista *Anales* se escriben como se muestra en los siguientes ejemplos:

Artículos de revistas

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

Libros

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

Para aspectos más específicos relacionados con la presentación de parámetros físicos o ecuaciones, nomenclatura, análisis de estructuras cristalinas, o cálculos teóricos, se recomienda a los autores seguir las normas generales de publicación de la revista *Chemistry—A European Journal* (<http://tinyurl.com/2w9t8n>).

HIPOTECA SANTANDER

EURIBOR

+0,25%

HASTA EL VENCIMIENTO

4,97% T.A.E.

0% COMISIÓN DE APERTURA

CONTRÁTALA YA. PARA HIPOTECAS FORMALIZADAS HACE MÁS DE 6 AÑOS.
IMPORTE AMPLIABLE HASTA EL 80% DEL VALOR DE TASACIÓN ACTUAL.

Y POR SUPUESTO CON 0€ EN COMISIONES DE SERVICIO*, INDEFINIDAMENTE.

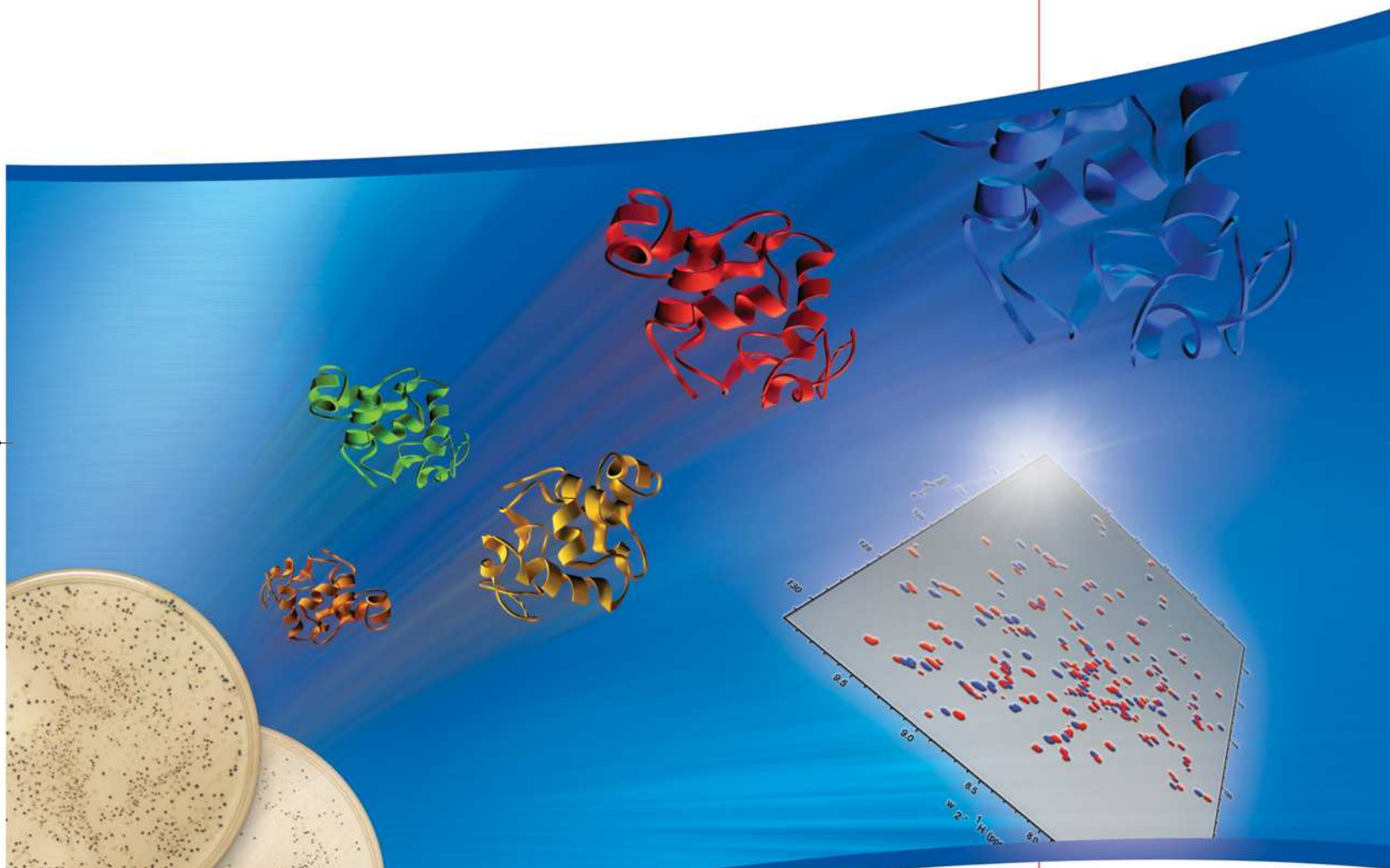
Queremos
ser tu banco

 **Santander**
EL VALOR DE LAS IDEAS

www.bancosantander.es

ISOTEC[®] Stable Isotopes

Resonating with the Advancing Field
of Biomolecular NMR



Products for
Minimal Media
Labeled Complex
Growth Media
Free and Protected
Amino Acids
 α -Keto Acids
Nucleotides