

# ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

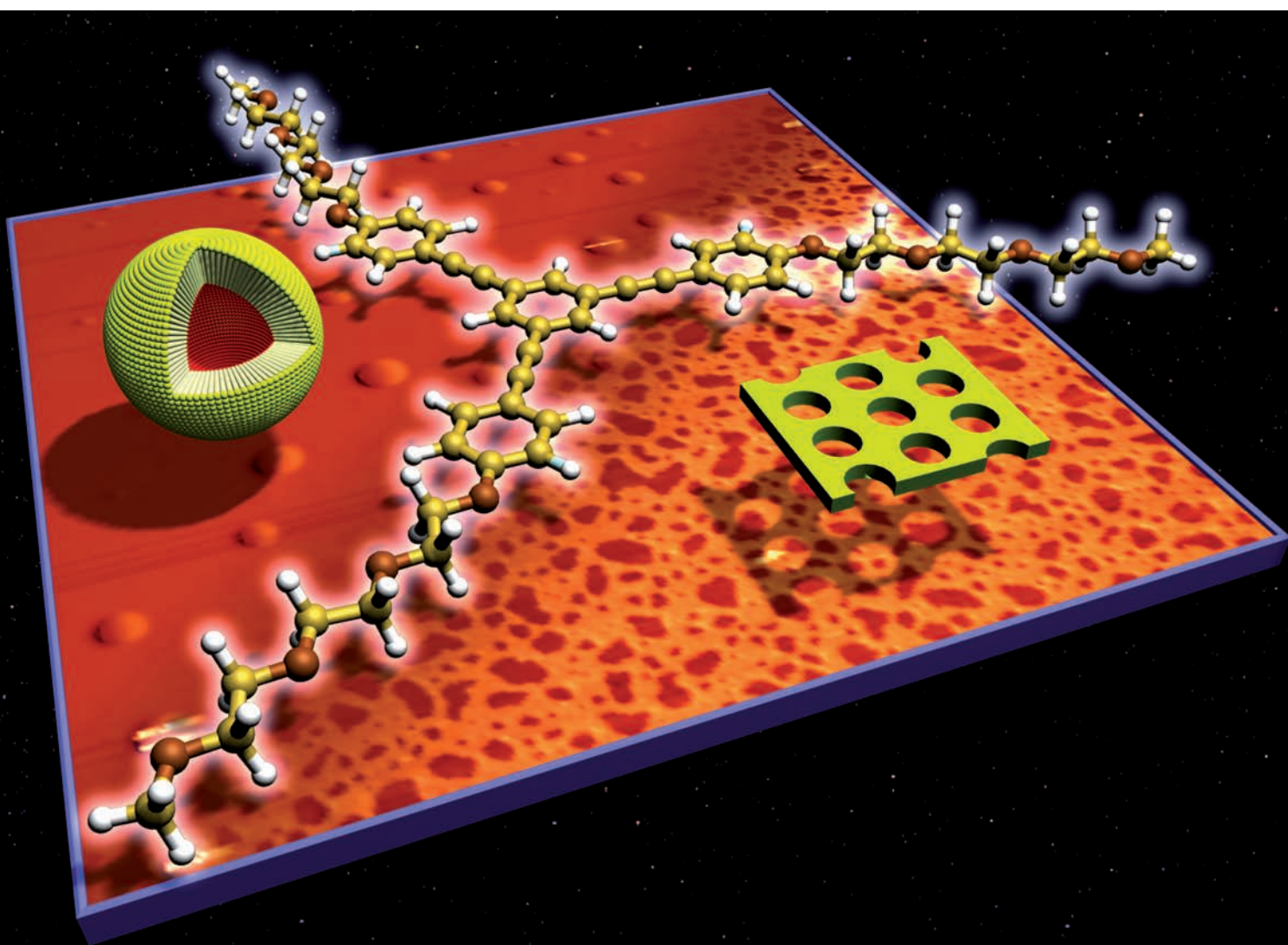
[www.rseq.org/anales](http://www.rseq.org/anales)

Volumen 105

Número 2

Abril-Junio 2009

Páginas 85-168



ISSN 1575-3417



#### ARTÍCULO DE PORTADA

L. Sánchez y col.  
Moléculas anfífilas orgánicas.  
Auto-ensamblajes con  
morfología y dimensionalidad  
moduladas

#### HISTORIA DE LA QUÍMICA

S. Álvarez  
Música alquímica

#### AULA Y LABORATORIO

M. Martín Sánchez y  
M. T. Martín Sánchez  
Estudio histórico-experimental  
de catálisis en enseñanzas no  
universitarias



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

## Real Sociedad Española de Química • Junta de Gobierno

### Presidente

Nazario Martín León

### Vicepresidentes

Miquel A. Pericàs Brondo

Pilar Goya Laza

### Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

### Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

### Editor General

Manuel Yáñez Montero

### Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Marta Bruix Bayés

Juan C. Carretero González

M.<sup>a</sup> Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

### Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

### Presidentes de Secciones Territoriales

#### Alicante

Miguel Yus Astiz

#### Aragón

Concepción Gimeno Floría

#### Asturias

Marta Elena Díaz García

#### Cataluña

Juan Bertrán Rusca

#### Castilla – La Mancha

Félix Angel Jalón Sotes

#### Extremadura

Vacante

#### Galicia

Carlos Saa Rodríguez

#### Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

#### Islas Baleares

Vacante

#### Islas Canarias

Vacante

#### La Rioja

Pedro J. Campos García

#### Madrid

M.<sup>a</sup> del Carmen de la Torre Egido

#### Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

#### Navarra

Vacante

#### País Vasco

M.<sup>a</sup> Dolores Badía Urrestarazu

#### Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

#### Sevilla

Manuel Gómez Guillén

#### Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

#### Valladolid

Juan A. Casares González

### Presidentes de Grupos Especializados

**Adsorción** Julián José Garrido Segovia

**Calorimetría** M.<sup>a</sup> Victoria Roux Arrieta

**Coloides e Interfases** Roque Hidalgo Álvarez

**Cristalografía y Crecimiento Cristalino** Santiago García Granda

**Didáctica e Historia** Pilar Escudero González

**Electroquímica** Manuel Blázquez Ruiz

**Física Atómica y Molecular** Gustavo García Gómez Tejedor

**Física del Estado Sólido** Xavier Obradors Berenguer

**Fotoquímica** Fernando Castaño Almendral

**Hidratos de Carbono** Ramón José Estevez Cabanas

**Historia de la Ciencia** Pascual Román Polo

**Jóvenes Investigadores Químicos** Juan L. Delgado de la Cruz

**Nanociencia y Materiales Moleculares** Fernando Langa

**Polímeros** Julio San Román

**Química Agrícola** M.<sup>a</sup> 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** Marta Bruix Bayés

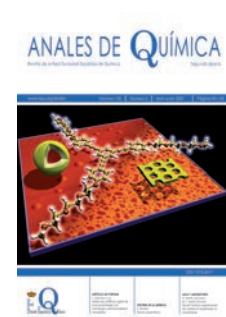
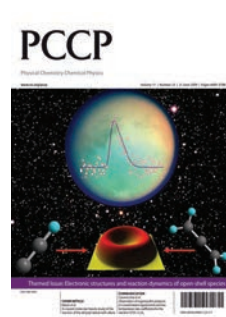
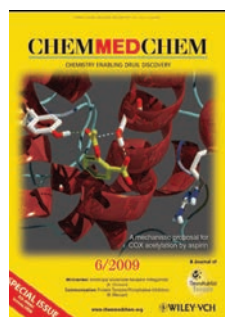
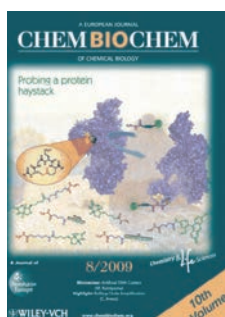
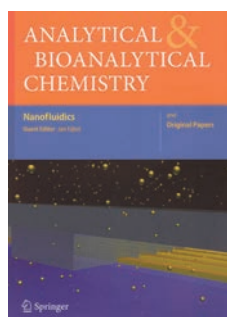
**Termodinámica** Jaime Amorós Arnau

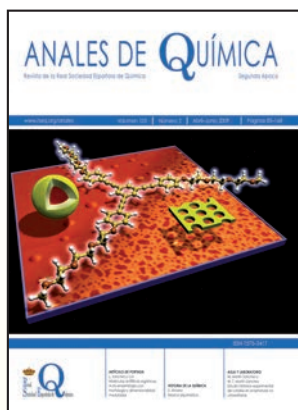
### Representantes

**ANQUE** Carlos Negro Álvarez

**RSEF** Enrique López Cabarcos

## Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





El auto-ensamblaje de moléculas anfífilas discretas permite obtener objetos supramoleculares cuya morfología y dimensionalidad puede modularse en función de diferentes condiciones externas.

## ANALES de la Real Sociedad Española de Química

**Editor General**  
Manuel Yáñez

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

**Editora Adjunta**

M.<sup>a</sup> Ángeles Herranz  
Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid  
maherran@quim.ucm.es

**Comité Editorial**

Luis Bañares  
Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid

M.<sup>a</sup> Luisa Blázquez  
Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid

Pedro José Campos  
Universidad de La Rioja, Logroño  
José Antonio Casas

Universidad Autónoma de Madrid,  
Madrid

Inés Corral  
Universidad Autónoma de Madrid,  
Madrid

Sonsoles Martín-Santamaría  
Universidad San Pablo CEU,  
Madrid

Gabriel Pinto  
Universidad Politécnica de Madrid,  
Madrid

Pascual Román  
Universidad del País Vasco, Bilbao  
Paloma Yáñez-Sedeño

Universidad Complutense de Madrid,  
Madrid

**Secretaría Administrativa**

Patricia Yáñez-Sedeño  
Real Sociedad Española de Química,  
Madrid

**Facultad de Ciencias Químicas**  
Universidad Complutense

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

**Diseño, Realización y Publicidad**

Centauro Multimedia, S.L.  
info@centauromultimedia.com  
Luis Buñuel 2, bajo F-0  
Ciudad de la Imagen  
28223 Pozuelo • Madrid  
Tel (+34) 902 93 30 93

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

## ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Volumen 105 • Número 2 • Segunda época • Abril-Junio 2009

### SUMARIO

Editorial / Manuel Yáñez 88

#### Investigación Química

**Moléculas anfífilas orgánicas. Auto-ensamblajes con morfología y dimensionalidad moduladas** / Gustavo Fernández, Fátima García, Fátima Aparicio, Luis Sánchez 89-94

**El ferroceno y su importancia en el desarrollo de la Química Organo-metálica moderna** / Ernesto Carmona 95-102

**Polímeros Dendríticos** / Mercedes Marcos, José Luis Serrano 103-110

#### Química y Medio Ambiente

**Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos** / Elena Torres, Alicia Escribano, María Jesús Turrero, Belén Buil, Pedro Luis Martín 112-119

#### Aula y Laboratorio de Química

**Estudio histórico-experimental de catálisis en enseñanza secundaria** / Manuela Martín Sánchez, María Teresa Martín Sánchez 120-125

**La arilación del ácido acrílico: una síntesis catalítica en agua adaptada para el laboratorio de prácticas** / Álvaro Gordillo, Ernesto de Jesús, Carmen López-Mardomingo 126-129

#### Historia de la Química

**La historia de la química a través de los libros conservados en bibliotecas españolas** / Ana Belén Martín, Joaquín Pérez-Pariente 130-141

**Música Alquimística** / Santiago Álvarez 142-150

#### Noticias de la RSEQ, Científicas Relevantes y Reseña de Libro

**Noticias de la RSEQ** / María Vallet Regí Premio Nacional de Investigación Tecnológica Leonardo Torres Quevedo 2009 • Premios de la RSEQ 2009 • Premio Castilla León de Investigación Científica 2008 a José Luis Alonso • Premios CIDETEC 2008 • I Curso de Divulgación: Los Avances de la Química y su Impacto en la Sociedad • 80 aniversario del descubrimiento de la penicilina: El comienzo de una Nueva Era • 75 aniversario de la celebración, en España, del Noveno Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada 151-162

**Noticias Científicas Relevantes** 163-165

**Reseña Libro** 166

## EDITORIAL



Desearía aprovechar esta mi segunda oportunidad de asomarme a la página editorial de *Anales*, privilegio que me confiere mi condición de Editor General, para informar a los socios de la RSEQ sobre las primeras medidas que, en mi nueva responsabilidad, he considerado oportuno tomar. Una de las más significativas, sin duda, ha sido la renovación parcial del Comité Editorial (nótese aquí un primer cambio, ya que la Comisión de Publicaciones pasa a llamarse Comité Editorial para mejor adaptarse a la nomenclatura al uso en la mayoría de las revistas científicas y a su verdadera función). Esta renovación ha venido propiciada por el deseo de algunos de sus miembros de ser relevados después de varios años de absoluta dedicación a la revista y a mi convencimiento personal de que la salud de las instituciones y de sus órganos pasa por su renovación periódica. Creo que es de justicia expresar mi agradecimiento sincero a los que van a ser relevados: Miguel Ángel Ciriano, Baudilio Coto, Manuela Martín, Emilio Morán y Armando Velázquez, por su trabajo y generosidad y lo que para mí es, en estos momentos, más importante, su predisposición a seguir colaborando con *Anales*, aunque sea desde fuera del Comité Editorial.

Un agradecimiento especial al anterior Editor General, Pascual Román, por haber admitido, de buen grado, seguir vinculado al Comité Editorial de la revista así como a los miembros del comité anterior: Pedro J. Campos, M<sup>a</sup> Luisa Blázquez y Paloma Yáñez-Sedeño, por haber aceptado mantener su vinculación con el Comité Editorial durante este nuevo período. Su experiencia y buen hacer me serán de una gran utilidad.

Es ahora el momento de dar la bienvenida a los nuevos miembros que han dado su aquiescencia a compartir la responsabilidad que la publicación de *Anales* implica: Luis Bañares, José Antonio Casas, Inés Corral, Sonsoles Martín-Santamaría y Gabriel Pinto. Ellos, junto con los antiguos miembros y junto conmigo compartirán la responsabilidad del devenir de *Anales* en los próximos tres años. Quizás un avezado lector note de inmediato que los cambios en el Comité Editorial han venido acompañados de un incremento en el número de sus miembros, y estaría en lo cierto. Este incremento, se justifica por la necesidad de cubrir áreas de importancia que como la Química Biológica, la Química Farmacéutica y el Reconocimiento Molecular tienen cada vez una mayor presencia en las páginas de *Anales*.

He querido singularizar el que, a mi juicio, es el cambio estructural más significativo en el Comité Editorial de nuestra revista, la promoción de M<sup>a</sup> Ángeles Herranz desde su anterior papel de Secretaria de Publicaciones al de Editora Adjunta, porque entiendo que la labor que realiza, ahora que la conozco de cerca y en directo, corresponde al de una Editora en el más amplio y completo sentido del término. A esto debo añadir que su conocimiento de *Anales*, su experiencia en la gestión de la revista, su alto sentido crítico y su enorme responsabilidad han sido de una gran ayuda para este Editor General, en este primer periodo de toma de contacto con la responsabilidad directa de gestión de la revista, gestión, que en el día a día, ha sufrido un impacto muy positivo por el hecho de que Patricia Yáñez-Sedeño haya empezado a ejercer, con total dedicación, eficacia y pulcritud, el papel de Secretaria Administrativa.

Hechas las necesarias presentaciones del nuevo equipo editorial, constato el poco espacio que me queda disponible y deseo aprovecharlo para, desde aquí y en nombre del Comité Editorial de *Anales*, felicitar efusivamente a un buen número de colegas que han sido premiados por su excelente labor investigadora, a saber, María Vallet (Premio Nacional de Investigación Leonardo Torres Quevedo en Ingenierías), José Luis Alonso (Premio Castilla León de Investigación Científica), Lucas Hernández y Rafael Madueño (Premios CIDETEC 2008), Eugenio Coronado (Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ 2009, patrocinado por el Foro Permanente Química y Sociedad), José Javier Laserna (Premio de investigación en Química Analítica RSEQ 2009, Patrocinado por Thermo), Luis Manuel Liz-Marzán (Premio de investigación en Química Física RSEQ 2009, Patrocinado por Bruker), Margarita Paneque (Premio de investigación en Química Inorgánica RSEQ 2009, Patrocinado por Bruker), José Luis Mascareñas (Premio de investigación en Química Orgánica RSEQ 2009, Patrocinado por Janssen Cilag), José Aguado (Premio de investigación en Ingeniería Química RSEQ 2009, Patrocinado por Fundación 3M), Concepció Rovira (Premio González-Ciamician de la Sociedad Italiana de Química). A esta relación hay que unir la de los premios de la RSEQ 2009 a Investigadores Noveles, Patrocinados por Sigma Aldrich, que este año han recaído en: Emilio M. Pérez, Israel Fernández, Fernando José López y, Bartolomé M. Simonet. El Comité Editorial quiere igualmente hacer extensiva sus felicitaciones a los colegas de otros países que han recibido alguno de los premios bilaterales que la RSEQ otorga en colaboración con otras sociedades de Química europeas, en particular a Dirk M. Guldi (Premio Elhuyar-Goldschmidt), a Max Malacria (Premio Catalán-Sabatier) y a Luca Prodi (Premio González-Ciamician).

**Manuel Yáñez**  
**Editor General**

## Moléculas anfílicas orgánicas. Auto-ensamblajes con morfología y dimensionalidad moduladas

Gustavo Fernández, Fátima García, Fátima Aparicio, Luis Sánchez\*

**Resumen:** Las moléculas anfílicas discretas de naturaleza orgánica constituyen una familia de compuestos muy utilizados para obtener arquitecturas supramoleculares altamente organizadas. La interacción de este tipo de moléculas entre sí permite obtener ensamblajes con diferente morfología, dimensionalidad e incluso quiralidad, dependiendo de la naturaleza química de los fragmentos hidrofílicos e hidrofóbicos que constituyen la molécula anfílica. Por otro lado, pequeños cambios en la estructura química o en las condiciones externas de auto-ensamblaje permiten interconvertir las estructuras supramoleculares. Las características químicas de los bloques anfílicos han permitido obtener materiales útiles en aplicaciones biotecnológicas y en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

**Palabras clave:** Anfífilos, auto-ensamblaje, hilos, quiralidad, vesículas.

**Abstract:** Small organic amphiphilic molecules represent a family of very useful compounds for the preparation of highly organized supramolecular architectures. The non-covalent interaction between these molecules results in the formation of ensembles with modulated morphology, dimensionality or even chirality, depending upon the nature of the constitutive hydrophilic and hydrophobic fragments. On the other hand, small changes in the chemical structure or in external factors allow the interconversion of such supramolecular assemblies. The chemical nature of the amphiphilic building blocks can be efficiently applied in the preparation of new materials that have been utilized for biotechnological purposes or in the fabrication of optoelectronic devices.

**Keywords:** Amphiphiles, self-assembly, wires, chirality, vesicles.

### Introducción

Todos alguna vez hemos hecho pompas de jabón. Independientemente del objeto que hayamos utilizado para hacerlas, todas las pompas de jabón presentan una geometría esférica hueca. Lo que es menos conocido es que la fina membrana que origina la pompa de jabón está constituida por una doble capa de moléculas de jabón (habitualmente oleato sódico) en la que las cabezas polares del grupo carboxilato están enfrentadas hacia el interior interaccionando con una fina película de moléculas de agua (Figura 1a).<sup>[1]</sup>

Este ejemplo tan cotidiano de las pompas de jabón está directamente relacionado con dos de los conceptos básicos que se tratarán en este artículo: 1) las moléculas anfílicas y 2) su auto-organización supramolecular para formar ensamblajes con una morfología y dimensionalidad moduladas. Las moléculas anfílicas son aquellas formadas por un grupo hidrofílico y otro hidrofóbico. Esta composición química es la responsable de su auto-asociación para formar estructuras complejas como son la doble capa de fosfolípidos que constituyen la membrana celular o los liposomas naturales encargados de transportar principios activos, nutrientes o incluso genes en los seres vivos (Figura 1b y c). El delicado balance de fuerzas no covalentes (enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , fuerzas de van der Waals, etc.) se puede alterar mediante pequeños cambios externos, lo que origina un cambio en la morfología del auto-ensamblaje.

Con el fin de emular a la naturaleza en la construcción de

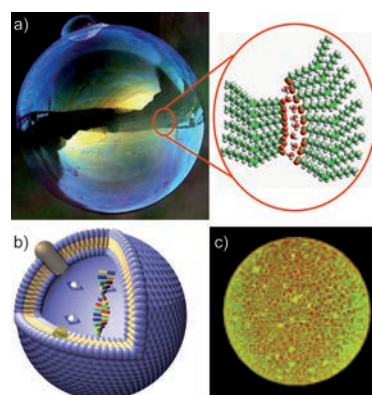


Figura 1. (a) Imagen de una pompa de jabón y esquema de la auto-agregación de moléculas de oleato que forman su membrana. Representación esquemática (b) e imagen de microscopía confocal de un liposoma (c).

arquitecturas supramoleculares complejas capaces de ejercer una función específica, se está dedicando un gran esfuerzo a la síntesis y estudio de sistemas anfílicos artificiales capaces de originar vesículas, redes o hilos tras su ensamblaje en disolución y su visualización por medio de técnicas de microscopía. El objetivo de este artículo no es hacer una revisión exhaustiva de todas las estructuras anfílicas utilizadas en la preparación de objetos de diferente morfología si no recoger algunos ejemplos recientes de gran relevancia que ilustran el estado actual de este tema de investigación. Para ello, los ejemplos seleccionados pretenden recoger por un lado aquellos tipos de estructuras anfílicas más ampliamente utilizadas y, por otro, ejemplos recientes y relevantes de la aplicación de los ensamblajes moleculares obtenidos a partir de estas moléculas en campos de investigación tan activos como el de la bio- o nanotecnología.

### Oligopéptidos

Si el objetivo final del auto-ensamblaje de una molécula anfílica es emular a la naturaleza en la construcción de arquitecturas complejas capaces de desarrollar una actividad biológica, posiblemente, el ejemplo más adecuado es el de los



G. Fernández



F. García



F. Aparicio



L. Sánchez

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de C.C. Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

Ciudad Universitaria, s/n, 28040-Madrid (España)

C-e: [lusamar@quim.ucm.es](mailto:lusamar@quim.ucm.es)

Recibido: 13/03/2009. Aceptado: 20/04/2009.

oligopéptidos.<sup>[2]</sup> En la Figura 2 se recoge el caso del compuesto **1** descrito por Stupp y col., el cual posee una sal de tetraalquilamonio como cabeza polar y un fragmento oligopeptídico con cadenas hidrofóbicas. La diferente demanda estérica del sustituyente R del oligopéptido **1** da lugar a hélices con diferente paso. Un ejemplo particularmente interesante es el del compuesto **1b** en el que dicho grupo R es un fragmento de diazobenceno que se puede isomerizar por vía fotoquímica. Si dicho diazobenceno está en una conformación *trans*, el paso de la hélice es de 78 nm, mientras que si se isomeriza al derivado *cis* el paso de hélice es de 56 nm dada la mayor demanda estérica (Figura 2).<sup>[3]</sup>

Este ejemplo ilustra no sólo la capacidad de este tipo de compuestos para auto-ensamblarse si no también que este proceso de auto-agregación se produce de forma quiral y con un paso de hélice específico para cada sustituyente. La obtención de homoquiralidad tras el auto-ensamblaje de estos sistemas oligopéptidos representa un modelo muy útil para el estudio de un tema de investigación tan antiguo y a la vez tan importante y actual como es el conocimiento del origen de la quiralidad en las biomoléculas.<sup>[4]</sup> A lo largo de este artículo se verán más ejemplos de la creación de sistemas auto-ensamblados quirales obtenidos a partir de moléculas anfifílicas.

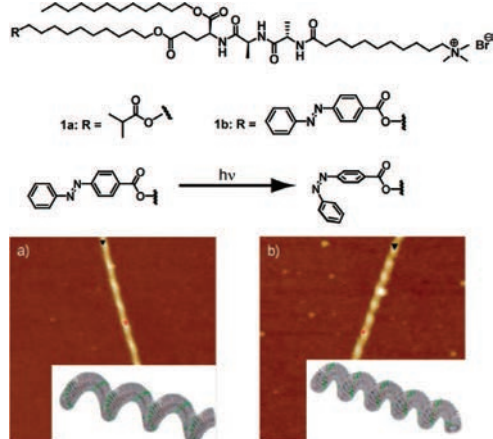


Figura 2. Estructura química de los oligopéptidos **1**; imágenes AFM del compuesto **1b** en su configuración *trans* (a) y *cis* (b). En el interior de las imágenes se muestra una representación de las hélices formadas.

### Oligómeros $\pi$ -conjugados

Los sistemas aromáticos  $\pi$ -conjugados están desempeñando un papel clave en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de naturaleza orgánica como son los diodos emisores de luz, transistores de efecto campo o células solares orgánicas.<sup>[5]</sup> En todos estos dispositivos un sistema aromático  $\pi$ -conjugado actúa como agente transportador de carga y, por tanto, la organización de este material a escala nanoscópica determina en gran medida las prestaciones finales del dispositivo.<sup>[6]</sup>

#### a) Con geometría de varilla

En este tipo de moléculas anfifílicas el fragmento hidrofóbico está constituido por un oligómero  $\pi$ -conjugado de longitud variable decorado en uno o en ambos extremos con cadenas hidrofílicas. Un ejemplo destacado es el mostrado en la Figura 3 para el caso de los oligo(fenileno etinilenos) (OPEs)

**2** descritos por Ajayaghosh y col.<sup>[7a]</sup> En estos compuestos, el fragmento hidrofílico es un grupo hidroxilo situado en ambos extremos de la varilla aromática, la cual presenta cadenas alquílicas laterales. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) obtenidas a partir de una disolución del compuesto **2a** en decano ( $10^{-5}$  M) muestran la presencia de vesículas huecas de unos 100 nm de diámetro. La interacción por enlaces de hidrógeno entre los grupos alcohol, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los fragmentos de OPE y las interacciones de van der Waals entre las cadenas alifáticas justifican esta organización (Figura 3). Pero la morfología tridimensional generada por la auto-asociación del compuesto **2a** se puede modificar intercalando su análogo con cadenas quirales **2b**.<sup>[7b]</sup> Así, la adición de pequeñas cantidades de **2b** (hasta un 8% en peso) sobre una disolución de **2a** transforma las vesículas en nanotubos quirales (Figura 3).

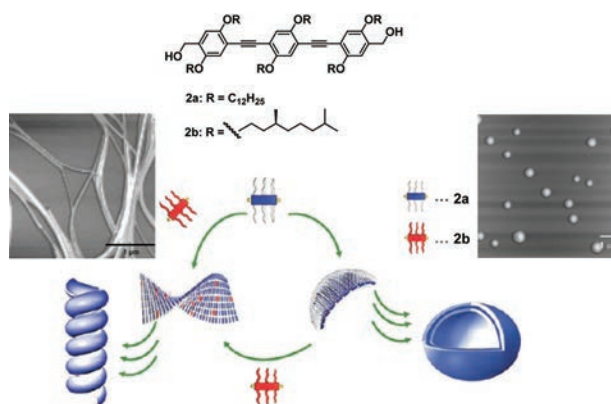


Figura 3. Estructura química de los OPEs **2** y representación esquemática de sus procesos de auto-ensamblaje y co-ensamblaje. Las imágenes laterales corresponden a las imágenes de AFM para **2a** (derecha) y la mezcla **2a+2b** (izquierda).

Sin embargo, los sistemas de este tipo más estudiados, corresponden a la familia de los oligo-*p*-fenilenos (OPPs). Como se verá a continuación, la geometría de la molécula en su conjunto y la proporción relativa hidrofilia/hidrofobia van a condicionar la morfología y la dimensionalidad de los objetos supramoleculares formados a partir de este tipo de anfifílicos como consecuencia del diferente balance de fuerzas no covalentes, principalmente interacciones  $\pi$ - $\pi$ , solvofóbicas y/o de van der Waals.<sup>[8]</sup>

En la Figura 4 están recogidas las estructuras químicas de algunos de estos OPPs anfifílicos. Así, cuando una disolución acuosa del derivado **3a**, constituido por un fragmento de cuatro anillos terminado en una cadena hidrofílica derivada de etilenglicol con 46 grupos metileno, se deposita sobre mica, se observa la aparición de micelas en las que los fragmentos de tetra-*p*-fenileno están completamente cubiertos por una nube de cadenas hidrofílicas (Figura 4).

La disminución del número de metilenos (24) en el compuesto **3b**, da lugar a la aparición de vesículas huecas en las que el interior de su membrana está formado por unidades de tetra-*p*-fenileno de distintas moléculas que interaccionan entre sí dejando sus colas hidrofílicas hacia el interior y el exterior de la vesícula (Figura 4).<sup>[9]</sup> Esta estructura maximiza los contactos de los grupos polares con el disolvente.

Otra variación muy común, consiste en que el núcleo de OPP tenga cadenas hidrofílicas en sus dos extremos, como es el caso del derivado **3c**.<sup>[10]</sup> Las imágenes de transmisión electrónica (TEM) para este tipo de compuestos revelan la presencia de micelas discoidales en las que los núcleos aromáticos están en el interior unidos mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  y las cadenas hidrofílicas se disponen hacia fuera para maximizar el contacto con el disolvente polar (Figura 4). Pero estas micelas evolucionan después de una semana para formar largos filamentos de hasta algunos cientos de nanómetros. (Figura 4). Estos filamentos podrían considerarse como la versión a escala nanométrica de hilos conductores donde la parte conductora –el OPP– está aislada por las cadenas hidrofílicas.

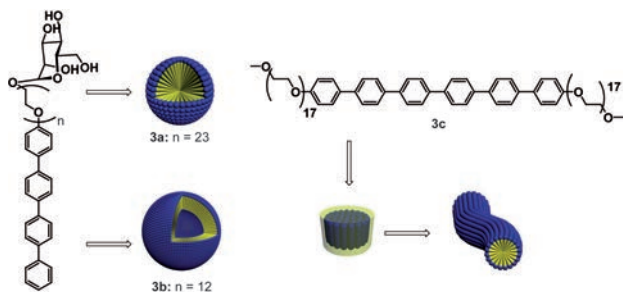


Figura 4. Estructura química de los OPPs con forma de varilla **3**. La longitud y el número de cadenas hidrofílicas condiciona la formación de micelas (**3a**), vesículas huecas (**3b**) o hilos (**3c**).

Otra modificación estructural muy interesante se muestra en la Figura 5 y consiste en la conexión de las cadenas hidrofílicas laterales formando un macrociclo (compuestos **4**).<sup>[11]</sup> El auto-ensamblaje de estos macrociclos da lugar a estructuras circulares huecas con forma de barril. Como en los casos vistos anteriormente, la presencia en el macrociclo de sustituyentes quirales (compuesto **4b**) provoca la formación de nanotubos huecos helicoidales.<sup>[12]</sup> En ambos casos, la congestión estérica ejercida por el fragmento hidrofílico del macrociclo predomina sobre sus posibles interacciones atractivas lo que condiciona la organización final de estos compuestos. Así, para no sacrificar las interacciones  $\pi$ - $\pi$  favorables existentes entre las varillas aromáticas, dicha parte hidrofílica se dispone de forma alternada hacia el interior y el exterior de los objetos supramoleculares. Para el caso del compuesto **4a**, esta distribución resulta en objetos toroidales mientras que para **4b** se forma una estructura tubular helicoidal.

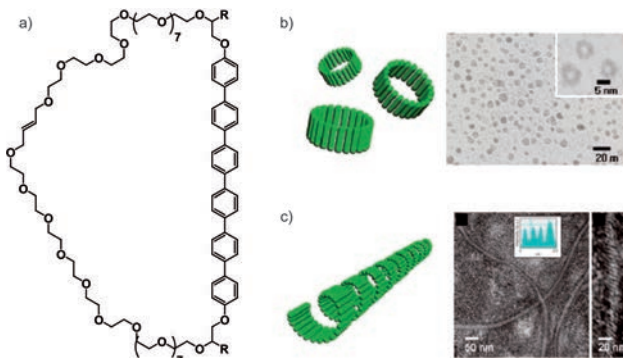


Figura 5. a) Estructura química de los macrociclos **4**. Imágenes TEM y representación esquemática de la formación de barriles y nanotubos helicoidales a partir de **4a** (b) y **4b** (c).

### b) Oligómeros $\pi$ -conjugados ramificados

La incorporación de nuevos anillos aromáticos sobre la estructura básica de varilla recogida en el apartado anterior cambia por completo el balance de fuerzas no-covalentes entre las moléculas anfifílicas lo que se traduce en la obtención de diferentes morfologías con interesantes propiedades.

La Figura 6 recoge un ejemplo muy reciente descrito por Lee y col. para el caso de los compuestos **5**. Estos anfifilos poseen un núcleo hidrofóbico derivado de OPP con una ramificación central que le confiere forma de T. Estudios combinados de difracción de rayos-X a ángulos bajos y TEM demuestran que estas moléculas forman láminas en las que los fragmentos aromáticos interactúan entre sí de forma inclinada con respecto a la normal de dicha lámina quedando las cadenas hidrofílicas apuntando hacia una sola de las caras de ésta. Para conseguir una mayor interacción de empaquetamiento aromático, dos de estas láminas se enrollan sobre sí mismas formando rollos supramoleculares con una distribución de radios muy uniforme en torno a 90 nm. Pero además, el orificio central de esos rollos cambia en función de la longitud de la cadena hidrofílica. Así, mientras que para **5a** no existe ningún orificio, para **5b** las dimensiones de dicho orificio son de 30 nm de diámetro (Figura 6).<sup>[13]</sup>

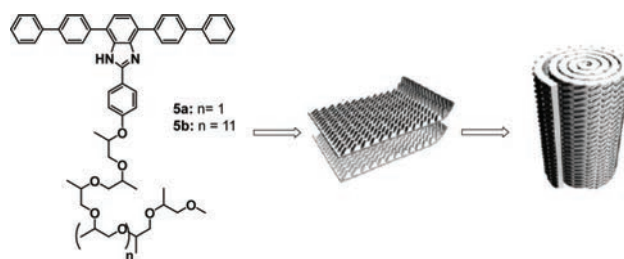


Figura 6. Ilustración de la formación de láminas a partir de **5** y su posterior enrollamiento para dar lugar a nanotubos. En la imagen se muestra la formación de nanotubos a partir de **5a**.

Si la ramificación central del oligómero permite obtener nanotubos, la presencia de anillos aromáticos en los extremos de la varilla permite obtener vesículas horadadas. El compuesto **6**, con una geometría de doble-T, posee un núcleo central hidrofóbico de tipo OPE ramificado con cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas.<sup>[14]</sup> La disolución de este compuesto en agua favorece la interdigitación de las cadenas alquílicas así como las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los fragmentos aromáticos. Esta organización genera una doble membrana que se curva formando vesículas. Sin embargo, la gran demanda estérica de las cadenas periféricas da lugar a una superficie porosa. Sorprendentemente, la calefacción de las vesículas a 60 °C provoca el estiramiento de las cadenas y el consecuente cierre de los poros observados en la superficie de la vesícula (Figura 7). Este mecanismo de apertura y cierre de los poros de las vesículas formadas a partir de **6**, ha sido brillantemente utilizado para transportar ADN modificado con rodamina B –una sustancia altamente fluorescente– al interior de células epiteliales HeLa. Así, cuando se prepara una disolución acuosa del compuesto **6** en presencia de dicho ADN modificado se produce su encapsulación. La posterior calefacción cierra los poros de las vesículas y deja en el interior la sonda fluorescente. Las imágenes de fluorescencia confocal confirman que tras la inoculación de estas vesículas en el interior de las células HeLa aparece un progresivo aumento de la emisión indicativo de la liberación del ADN modificado.

Este ejemplo es un claro exponente de la utilidad de de estas moléculas anfífilas para su aplicación biotecnológica.

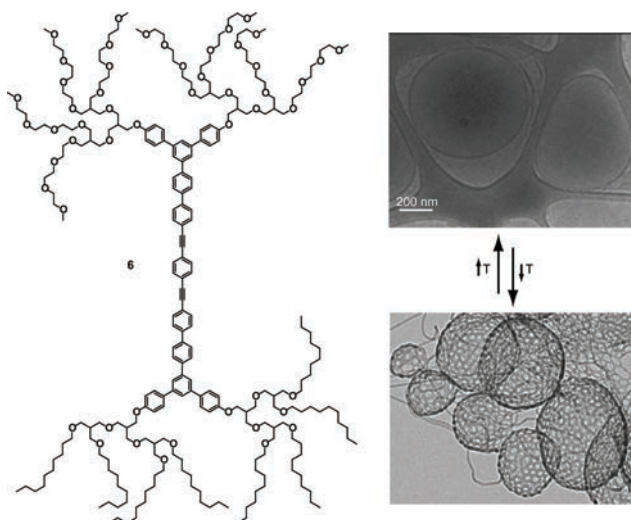


Figura 7. Imágenes TEM de las vesículas formadas a partir del OPE ramificado **6**. La variación de temperatura permite conseguir un proceso de cierre y apertura de los poros observados en la superficie de dichas vesículas.

### c) Anfífilos aromáticos con forma de disco

El último tipo de oligómeros anfífilos recogido en este artículo es aquel en el que el fragmento hidrofóbico es un sistema aromático discoidal. Uno de los ejemplos más relevantes es el de los hexabenzocoronenos (HBCs) mostrados en la Figura 8.<sup>[15]</sup> En 2004, el grupo de Aida describió la síntesis del anfífilo **7** derivado de este tipo de sustrato aromático.<sup>[16]</sup> El sistema anfífilo **7** también posee cadenas periféricas alquílicas e hidrofílicas que van a jugar un papel determinante en su auto-ensamblaje. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) tomadas a partir de una suspensión de **7** en THF como disolvente muestran la presencia de manojos de tubos con un diámetro uniforme de 20 nm y un espesor de pared de 3 nm. Además, el estudio detallado por TEM de estos nanotubos demostró que presentan una organización helicoidal (Figura 8). Para justificar estas imágenes de SEM y TEM, los autores han propuesto un modelo en el que las cadenas alquílicas interdigitan intermolecularmente formando dímeros que interactúan por medio de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del fragmento de HBC formando láminas. Estas láminas se enrollan sobre sí mismas creciendo tridimensionalmente para dar lugar a los nanotubos. El sentido de enrollamiento de las láminas es el responsable del carácter helicoidal de los ensamblajes (Figura 8c).

Además, la formación de estos nanotubos tiene un gran interés de cara a una posible aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos. Así, mientras que los nanotubos formados a partir de **7** no muestran resistencia eléctrica, si se dopan con  $\text{NOBF}_4$  dicha propiedad aumenta hasta 2.5 megaohmios, valor comparable al observado para semiconductores inorgánicos como el nitruro de galio.

A partir de este primer ejemplo, este grupo de investigación ha conseguido preparar otros sistemas análogos en los que se ha incorporado un fragmento aceptor de electrones como es la trinitrofluorenona (TNF).<sup>[17]</sup> El carácter polar de este fragmento hace que las paredes externa e interna de los nanotubos

formados tras la auto-asociación estén "recubiertas" de fragmentos aceptores de electrones, mientras que en el núcleo central hay fragmentos dadores. Esta distribución imita a cables coaxiales.

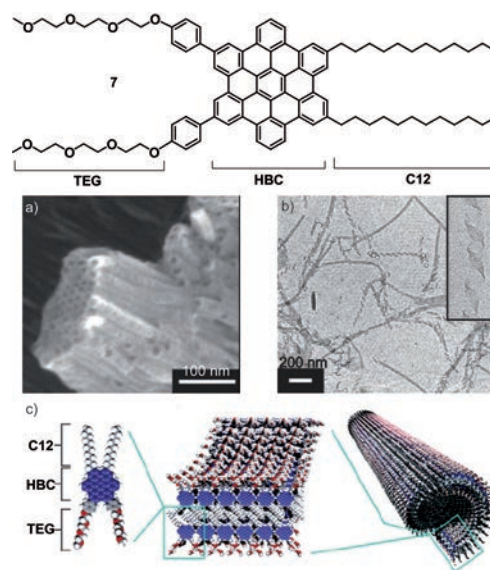


Figura 8. Imágenes SEM (a) y TEM (b) de las nanotubos huecos formados a partir de **7**. La imagen expandida en (b) muestra el carácter helicoidal de estos nanotubos. (c) Representación esquemática del proceso de auto-asociación del compuesto **7** para formar nanotubos helicoidales.

Un último ejemplo de molécula anfífilica discoidal es la descrita recientemente por nuestro grupo de investigación. Esta molécula consta de un OPE radial con forma triangular y equipado con tres cadenas hidrofílicas de trietilenglicol (compuesto **8** en Figura 9).<sup>[18]</sup>

La importancia de este ejemplo reside en que los datos experimentales relativos al proceso de auto-ensamblaje que se produce a partir del compuesto **8** en disolución tienen su reflejo en la morfología de los agregados formados sobre superficies. Los experimentos de UV-Vis a concentración variable de **8** en disolventes de diferente polaridad han permitido calcular unas constantes de asociación que aumentan al aumentar la polaridad del disolvente ( $K_a \sim 3.2 \times 10^5$ ,  $\sim 6.1 \times 10^4$  y  $\sim 3.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  para acetonitrilo, cloroformo y benceno, respectivamente). Además, estos estudios demuestran que el proceso de auto-asociación se produce siguiendo el modelo isodésmico o de igual-K.<sup>[19]</sup> Esto implica que todos los procesos de auto-ensamblaje de este compuesto presentan una misma constante de asociación.

El mecanismo de auto-agregación de **8** y los distintos valores de  $K_a$  en función del disolvente están fuertemente condicionados por el sutil balance de fuerzas no covalentes –interacciones  $\pi$ - $\pi$ , van der Waals y efectos solvofóbicos– que participan en el proceso de auto-asociación lo que resulta en una influencia directa sobre la morfología de los objetos formados a partir de esta molécula anfífilica sobre superficies. Así, las imágenes de AFM de **8** demuestran que hay una relación directa entre la polaridad del disolvente y la dimensionalidad de dichos objetos. Mientras que el uso de acetonitrilo origina vesículas huecas de aproximadamente 400 nm de diámetro, cuando se emplea cloroformo o benceno, disolventes menos polares que el acetonitrilo, se obtiene una red bidimensional o hilos unidimensionales (Figuras 9 y 10).



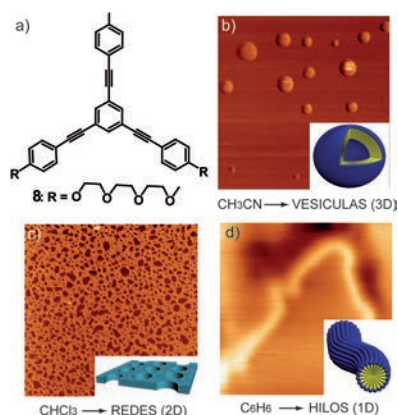


Figura 9. Estructura química (a) e imágenes de AFM de **8** (aire, mica, 298 K) en acetonitrilo (b), cloroformo (c) y benceno (d).

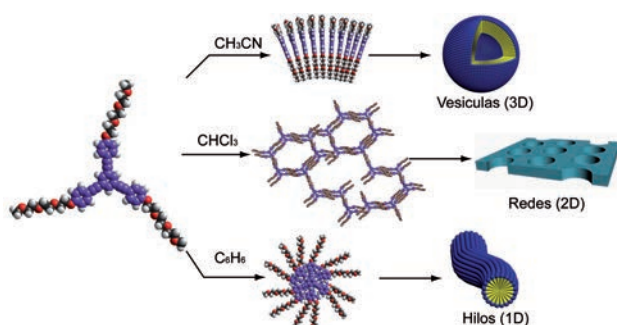


Figura 10. Mecanismo propuesto para la auto-organización de **8** en acetonitrilo, cloroformo y benceno.

Este ejemplo, es uno de los pocos descritos en la bibliografía para sistemas anfífilos en los que hay una relación directa entre los procesos de auto-ensamblaje observados en disolución y los observados sobre superficies mediante técnicas de microscopía.

### Perilen diimidás (PDIs)

El último tipo de sustrato orgánico utilizado como plataforma hidrofóbica revisado en ese artículo serán las perilen diimidás (PDIs). Estos compuestos constituyen uno de los grupos de pigmentos orgánicos más utilizados tanto a nivel académico como a nivel industrial.<sup>[20]</sup> Las PDIs están siendo muy utilizadas como unidades de construcción para la obtención de arquitecturas supramoleculares unidas mediante enlaces de hidrógeno, coordinación metal-ión o por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Respecto a su carácter electrónico, este tipo de compuestos orgánicos están en las antípodas de los anteriormente mencionados oligómeros  $\pi$ -conjugados comportándose como materiales semiconductores de tipo *n* (aceptores de electrones). La fuerte tendencia de las PDIs a auto-ensamblarse junto con sus características electrónicas está impulsando notablemente su aplicación como componente activo de diferentes dispositivos optoelectrónicos.

La Figura 11 recoge un ejemplo de la construcción de objetos supramoleculares con morfología modulada a partir de PDIs anfífilas descrito por Würthner y col. en 2007.<sup>[21]</sup> En este trabajo, se describen dos tipos de PDIs anfífilas. Uno de ellos presenta una geometría triangular (**9a**) mientras que el otro es rectangular (**9b** y **9c**).

El auto-ensamblaje de la PDI **9a** en mezclas THF/H<sub>2</sub>O da lugar a micelas de ~ 4 nm de diámetro en las que las cadenas alquílicas se disponen hacia el interior quedando las cadenas de trietilenglicol hacia el exterior (Figura 10). Por el contrario, **9b**, con una geometría rectangular, se auto-asocia formando hilos cilíndricos con un diámetro de ~ 4 nm (Figura 10). La combinación de las PDIs anfífilas **9a** y **9c** cambia la curvatura de los fragmentos resultantes de su auto-asociación y se observa la aparición de vesículas huecas con un diámetro de ~ 100 nm. Por otra parte, las imágenes de TEM muestran que las vesículas tienen una membrana con un espesor de 7-8 nm correspondiente a la interacción de dos moléculas de PDI por sus cadenas alifáticas, tal y como sucede para los anfífilos **6** y **8** antes mencionados (Figura 11).

Para terminar esta revisión, mencionaremos el caso de la PDI anfífilica **10**, molécula muy sencilla en la que el fragmento hidrofóbico de PDI posee una cadena alquílica ramificada y un resto hidrofílico de trietilenglicol.<sup>[22]</sup> En la Figura 12 se muestra las fibras, de hasta un milímetro de longitud, formadas tras la auto-asociación de esta molécula anfífilica en una mezcla H<sub>2</sub>O/etanol. El grado de organización de estas moléculas permite conseguir una gran movilidad de trans-

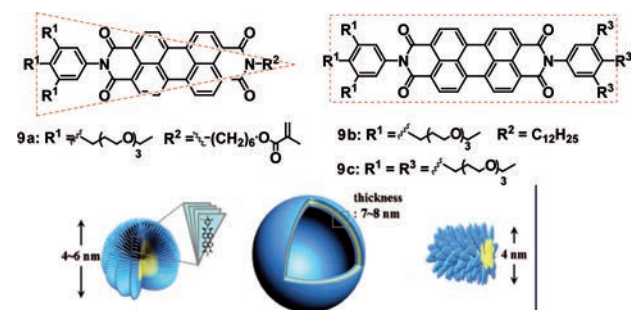


Figura 11. Estructura química de las perilen diimidás anfífilas **9** y representación esquemática de las arquitecturas supramoleculares obtenidas tras su auto-asociación.

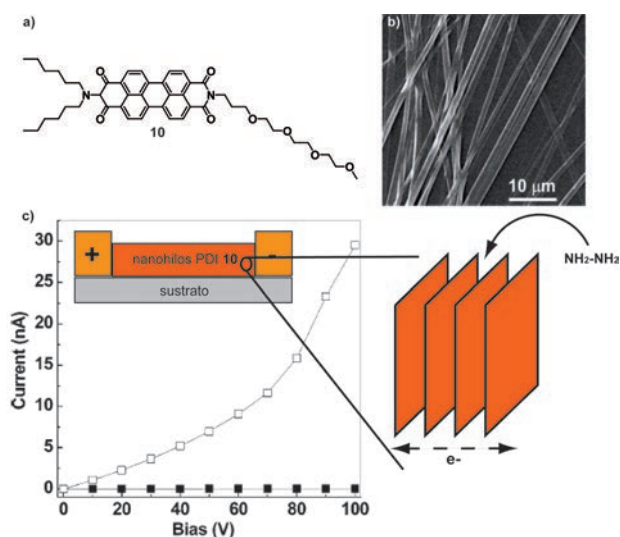


Figura 12. (a) Estructura química de **10**. (b) imagen SEM de las fibras obtenidas a partir de una suspensión de **10** en una mezcla H<sub>2</sub>O/etanol. (c) curvas I-V medidas sobre un dispositivo (interior de la curva) fabricado a partir de una fibra de **10** depositada sobre un sustrato transparente y entre dos electrodos separados 80 nm. La exposición del dispositivo a vapores de hidrazina (140 ppm) provoca un aumento en la conductividad eléctrica.

portadores de carga. Este hecho hace que posean un gran potencial para su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Así, a partir del compuesto **10** se ha preparado un dispositivo capaz de detectar gases electrodoadores como es el caso de la hidrazina. Cuando este dispositivo no está expuesto a vapores de esta amina, la gráfica intensidad-potencial (I-V) no muestra ninguna respuesta eléctrica. Sin embargo, la exposición del dispositivo a vapores de hidrazina produce la reducción de las moléculas de PDI y los electrones generados encuentran caminos ordenados para llegar a los electrodos del dispositivo. Así, las gráficas I-V demuestran un incremento de hasta tres ordenes de magnitud en la conductividad eléctrica (Figura 12).

## Conclusiones

El presente artículo tiene como principal finalidad dar a conocer algunos de los ejemplos más recientes y relevantes de la auto-asociación de moléculas anfifílicas. Este tipo de moléculas orgánicas discretas, formadas por un fragmento hidrofóbico y otro hidrofílico, poseen una fuerte tendencia a formar ensamblajes altamente organizados gracias a la participación de diferentes tipos de interacciones no-covalentes, principalmente enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de van der Waals. En la bibliografía es posible encontrar diferentes familias de compuestos anfifílicos orgánicos que se diferencian, sobre todo, en la naturaleza del núcleo hidrofóbico. Si lo que se pretende es conseguir un ensamblaje con potenciales propiedades biológicas, lo más adecuado es utilizar oligopéptidos con restos alquílicos y grupos polares. Por otro lado, hay un gran número de sistemas anfifílicos en los que el fragmento hidrofóbico está formado por unidades oligoméricas  $\pi$ -conjugadas de diferente geometría. Oligómeros con forma de varilla, ramificados o en forma de disco dan lugar a arquitecturas de diferente morfología y dimensionalidad, desde vesículas huecas a hilos monodimensionales, pasando por micelas, láminas enrolladas o redes bidimensionales. Además, este tipo de moléculas constituye una familia de compuestos orgánicos muy útiles para evaluar y cuantificar las diferentes fuerzas no-covalentes que participan en la creación del entramado supramolecular. No menos importante es el hecho de que la incorporación de cadenas quirales permite obtener agregados helicoidales que pueden ser utilizados como modelos para estudiar el origen de la quiralidad en biomoléculas. Por último, la ordenación de los distintos sistemas  $\pi$ -conjugados permite obtener materiales moleculares con una excepcional capacidad para transportar cargas. Este aspecto les hace ser unos firmes candidatos para su aplicación en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos flexibles de naturaleza orgánica.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la generosa ayuda prestada por el Prof. Nazario Martín y todo su grupo de investigación. También agradecemos a la UCM y al SCH la concesión de un proyecto de investigación (Ref. PR34/07-15826). Por último agradecemos a D. Julio Izquierdo su colaboración desinteresada en la elaboración de la portada.

## Bibliografía

- [1] a) *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* (Ed. W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux) Springer-Verlag: New York, **1994**; b) *Intermolecular and Surface Forces*, (Ed. J. N. Israelachvili) Academic Press, London, **1992**.
- [2] a) R. M. Capito, H. S. Azevedo, Y. S. Velichko, A. Mata, S. I. Stupp, *Science* **2008**, *319*, 1812–1816; b) L. C. Palmer, S. I. Stupp, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1674–1684.
- [3] L. Li, H. Jiang, B. W. Messmore, S. R. Bull, S. I. Stupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5873–5876.
- [4] A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948–8968; b) I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *259*, 123–165.
- [5] a) S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–925; b) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272–1295; c) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338; d) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.
- [6] a) J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5004; b) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546.
- [7] a) A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. Mahesh, V. K. Praveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7729–7732; b) A. Ajayaghosh, R. Varghese, V. K. Praveen, S. Mahesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3261–3264.
- [8] a) J.-H. Ryu, D.-J. Hong, M. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 1043–1054; b) E. Lee, Y.-H. Jeong, J.-K. Kim, M. Lee, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8355–8360.
- [9] B.-S. Kim, D.-J. Hong, J. Bae, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16333–16337.
- [10] J.-H. Ryu, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14170–14171.
- [11] W.-Y. Yang, J.-H. Ahn, Y.-S. Yoo, N.-K. Oh, M. Lee, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 399–402.
- [12] W.-Y. Yang, E. Lee, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3484–3484.
- [13] a) D. J. Hong, E. Lee, H. Jeong, J. Lee, W.-C. Zin, T. D. Nguyen, S. C. Glotzer, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1664–1668.
- [14] J.-K. Kim, E. Lee, Y. Lim, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4662–4666.
- [15] a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747; b) T. Aida, T. Fukushima, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2007**, *365*, 1539–1552.
- [16] J. P. Hill, W. S. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481–1483.
- [17] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **2006**, *314*, 1761–1764.
- [18] G. Fernández, F. García, L. Sánchez, *Chem. Commun.* **2008**, 6567–6569.
- [19] a) R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043–3064; b) D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471–3491; c) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584.
- [20] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [21] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886–4887.
- [22] Y. Che, A. Datar, K. Balakrishnan, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7234–7235.

# El ferroceno y su importancia en el desarrollo de la Química Organometálica moderna\*

Ernesto Carmona Guzmán

**Resumen:** En este artículo se describe cómo surgió la química organometálica moderna, tras la preparación y el reconocimiento de la estructura de tipo sándwich del ferroceno, y se discute la importancia de los metalocenos en diferentes campos de la Química actual.

**Palabras clave:** Ferroceno, metalocenos, alquilos, hidruros, catálisis.

**Abstract:** This article describes the importance of the discovery of ferrocene in modern organometallic chemistry and discusses the current influence of metallocenes in some areas of Chemistry.

**Keywords:** Ferrocene, metallocenes, alkyls, hydrides, catalysis.

## Introducción

La Química Organometálica es un área de trabajo de desarrollo relativamente reciente, aunque existen algunos compuestos organometálicos que datan de muy antiguo, como la sal de Zeise, los dialquilos de cinc, el níquel tetracarbonilo, o los compuestos organomagnesianos y organolíticos. No obstante todos estos descubrimientos, y otros igualmente importantes, se mantuvieron durante muchos años como acontecimientos individuales, prácticamente aislados, incapaces por sí mismos de estimular el desarrollo de la Química Organometálica como una disciplina independiente, con identidad propia.

El cambio, que supuso de hecho una auténtica revolución para la Química Inorgánica de la época, fue motivado por un artículo publicado en el número del 15 de diciembre de 1951 de la revista *Nature* (London),<sup>[1]</sup> cuyos autores fueron Kealy y Pauson, y resultó de tal magnitud que en los algo más de 50 años transcurridos desde entonces, ha trascendido a prácticamente todos los dominios de la Química. En esta publicación se describía por primera vez "un nuevo tipo de compuesto que podríamos decir híbrido orgánico y de hierro", hoy universalmente conocido como ferroceno, pero aunque este artículo fue el primero en ver la luz, había sido recibido por *Nature* un mes más tarde de que llegara a la revista *Journal of the Chemical Society* otro manuscrito describiendo el mismo compuesto, aunque obtenido por un procedimiento diferente. Los autores de este segundo eran Miller, Tebboth y Tremaine, y a pesar de su ventaja temporal en la fecha de recepción, sus resultados no se publicaron hasta febrero de 1952, dos meses más tarde que los de *Nature*.<sup>[2]</sup>

Tanto en un caso como en el otro, el ferroceno se obtuvo de forma accidental. Por su parte, Pauson quería preparar el fulvaleno con el fin de refutar una propuesta publicada en *Nature* un año antes sobre su posible aromaticidad. Como el acoplamiento de grupos alquilo R, para dar la molécula dímera R-R

por tratamiento del reactivo de Grignard correspondiente con un haluro de un metal de transición era un proceso bien conocido, Pauson y Kealy llevaron a cabo la reacción del bromuro de ciclopentadienil magnesio con FeCl<sub>3</sub>, esperando, que merced a la acción oxidante del Fe(III), el dihidrofulvaleno resultante se deshidrogenara de forma espontánea para dar el fulvaleno deseado. En su lugar obtuvieron un compuesto organometálico que formularon (Figura 1) como un simple dialquilo, a pesar de su elevada estabilidad térmica y de su moderada inercia frente al oxígeno y la humedad atmosféricos, e incluso frente al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estas propiedades se justificaron mediante una supuesta estabilización por resonancia iónica-covalente (Figura 1), de acuerdo con los argumentos que Linus Pauling había avanzado décadas antes para explicar el carácter iónico parcial de muchas sustancias covalentes.

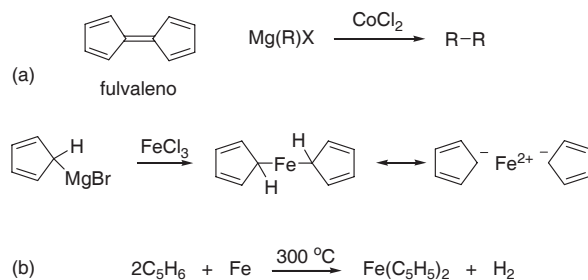


Figura 1. Síntesis del ferroceno. (a) Kealy y Pauson (ref. 1); (b) Miller y otros (ref. 2).

De los muchos investigadores que leyeron el artículo de *Nature* de Kealy y Pauson, sólo tres supieron reconocer que se trataba de un descubrimiento de importancia excepcional y que la formulación propuesta por Kealy y Pauson era incorrecta. Fueron Wilkinson, Woodward y Fischer, los dos primeros trabajando entonces en el Departamento de Química de la Universidad de Harvard, y el tercero en la Universidad Técnica de Munich. Wilkinson había llegado a la Facultad de Química de Harvard unos meses antes, en septiembre de 1951, precedido de su extraordinaria fama como radioquímico, adquirida en Berkeley cuando trabajaba en los laboratorios de Seaborg. En Harvard cambió su trabajo sobre radioelementos, que nunca más prosiguió, por el estudio de los compuestos organometálicos, al que dedicó el resto de su vida académica. Él mismo preparó el nuevo compuesto, y también



E. Carmona

Departamento de Química Inorgánica (Universidad de Sevilla)  
 Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC)  
 C/ Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. España  
 C-e: [guzman@us.es](mailto:guzman@us.es)  
 Recibido: 29/09/2008. Aceptado: 18/10/2008.

\* Este artículo es un extracto de parte del discurso leído por el autor en el acto de su recepción como Académico de Número de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (RACEFYN). La versión completa se encuentra en la RACEFYN.

el producto de su oxidación, el catión ferrocenio. Por otro lado, Woodward, que era ya entonces una figura importante en el mundo de la Química Orgánica, encargó a dos de sus colaboradores, Rosenblum y Whiting, el estudio del compuesto que ellos bautizaron con el nombre de ferroceno (el sufijo de ferroceno hace referencia a la semejanza con el benceno) demostrando muy pronto su carácter aromático mediante diversas reacciones orgánicas, entre ellas la acetilación de Friedel-Crafts. Wilkinson y Woodward coincidieron en proponer conjuntamente la hoy bien conocida estructura de tipo sándwich sobre la base, esencialmente, de la observación de una única banda en el espectro de IR debida a la tensión de los enlaces C-H.<sup>[3]</sup> Wilkinson decidió extender el estudio a los compuestos análogos de otros metales de transición y de transición interna y comenzó de inmediato, primero solo y después con la ayuda de sus más tempranos colaboradores (Cotton, Whipple y Birmingham, entre otros). Woodward pronto abandonó estas investigaciones, quizá por las dificultades que sus colaboradores encontraron para preparar los compuestos análogos de Cr, Ru, Co y Ni, como uno de ellos, Rosenblum, ha mencionado en fechas recientes,<sup>[4]</sup> pero tuvo contribuciones esenciales, no sólo la estructural ya citada, sino también la demostración de la aromaticidad del ferroceno y la comprobación de la casi libre rotación de los anillos de ciclopentadienilo.

En la Universidad Técnica de Munich, Fischer y su colaborador, Jira, repitieron la síntesis de Kealy y Pauson y sobre la base de la estabilidad del compuesto al aire, y su inercia frente al CO a 150 °C y 200 atm de este gas, propusieron una estructura derivada de la octaédrica. Fischer contaba para hacer esta propuesta con los resultados aún preliminares de un estudio de difracción de rayos X,<sup>[5]</sup> y sugirió, aunque con poco éxito, el término de "doble cono" para describir esta estructura, hoy día universalmente conocida como de tipo "sándwich". Las propuestas estructurales de unos y otros grupos de investigadores fueron confirmadas muy pronto mediante diversos estudios de difracción de rayos X.<sup>[6]</sup>

En los años siguientes, se estableció una dura competencia entre los grupos de Fischer y Wilkinson, que se mantuvo durante muchos años, aunque se vio algo atenuada cuando el grupo de Fischer preparó el cromo dibenceno, otro compuesto de tipo sándwich, que contiene un átomo de Cr(0) emparejado entre dos anillos de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Las consecuencias de esta competencia fueron extraordinariamente enriquecedoras para la Química. Algunos metalocenos –nombre con que inicialmente se designaron los compuestos como el ferroceno, que hoy día se utiliza de forma un tanto laxa para designar genéricamente a cualquier compuesto que contenga uno o más anillos de ciclopentadienilo– fueron preparados de manera simultánea o casi simultánea, y publicados independientemente por los dos grupos. En palabras de Cotton:<sup>[7]</sup>

*What went on in Wilkinson's lab (and also in Fischer's) was science at its best and most exciting. Two young but mature chemists first recognized, with the announcement of the existence of C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe, that something remarkable had been observed and, second, they had the imagination as well as the experimental skill to go off in hot but rational pursuit of the consequences of the originally serendipitous discovery. There are, of course, other ways in which important and exciting research gets done, but this particular paradigm, perceptive pursuit of the implications of an accidental discovery, is hard*

*to beat for excitement. It was a great privilege to have started my own career in this way.*

La influencia científica, de este descubrimiento en las diferentes áreas de la Química resultó de magnitud incommensurable y su impacto económico en la industria química de tal calibre, que alcanza cifras que resultan difíciles de imaginar en su valor real. Fischer y Wilkinson fueron distinguidos con el Premio Nobel de Química en 1973, en una resolución aceptada de forma prácticamente unánime por la comunidad científica, que considera el desarrollo de los metalocenos como uno de los más grandes y originales descubrimientos de la historia de la Química, y que literalmente reza así:

*for their pioneering work, performed independently, on the chemistry of the organometallic so-called sandwich compounds.*  
E. O. Fischer, G. Wilkinson, *Chemistry Nobel Laureates*, 1973.

Los trabajos de las escuelas de Fischer y Wilkinson fueron sólo el comienzo de la Química Organometálica moderna. Aunque tal vez sea la más emblemática de todas las funciones organometálicas, la agrupación o función química metalciclopentadienilo no es la única conocida, sino sólo una entre varias, algunas anteriores en el tiempo y otras que, en cambio, se descubrieron en los años siguientes, todas ellas parte esencial de la química del enlace M–C (Figura 2). Aunque, como se acaba de

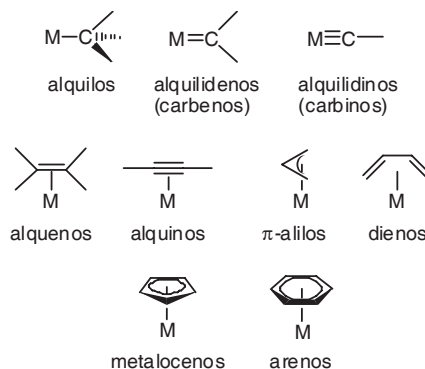


Figura 2. Algunas funciones organometálicas comunes.

especificar son todas de gran relevancia, tal vez brillen con especial intensidad las que tienen un solo átomo de carbono unido al metal, es decir, los alquilos (y arilos), los alquildenos o carbenos, y también, aunque, al menos hasta el presente en menor medida, los alquildinos o carbinos. La función M=CRR'<sub>2</sub> es la protagonista indiscutible de la metátesis de olefinas, seguramente la metodología sintética más original e innovadora de los últimos cuatro o cinco lustros, reconocida como tal con la concesión del Premio Nobel de Química de 2005 a Y. Chauvin, R. H. Grubbs y R. R. Schrock.

Retomando la discusión sobre los metalocenos, la frenética carrera protagonizada por los grupos de Wilkinson y Fischer se tradujo en la preparación y caracterización de numerosos compuestos de esta clase, de casi todos los elementos químicos que tienen carácter metálico y conteniendo uno, dos o hasta tres anillos de ciclopentadienilo coordinados al átomo metálico.<sup>[8,9]</sup>

Los trabajos de las escuelas de Fischer y Wilkinson permitieron la caracterización estructural de metalocenos de constitución muy diversa, como se muestra en la Figura 3.

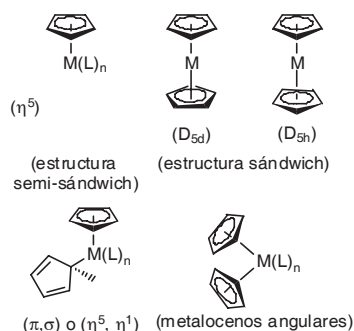


Figura 3. Metalocenos de diversos tipos estructurales.

En la actualidad, tras más de 55 años de investigación intensa sobre los metalocenos, esta familia de compuestos continúa suscitando un gran interés entre numerosos equipos de investigadores, como se discute a continuación.

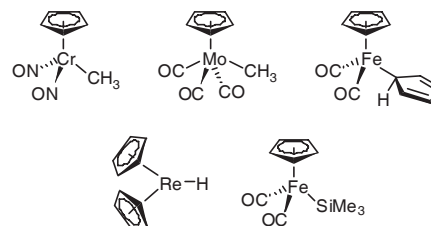
## La importancia de los metalocenos en la Química moderna

### Hidruros y alquilos de los metales de transición

(a) *Hidruros complejos.* Tres años después del reconocimiento de la verdadera estructura del ferroceno se produjo en los laboratorios de Wilkinson un descubrimiento importante, cuya verdadera trascendencia no se desveló hasta algunos años después. Como resultado de la búsqueda de los metalocenos de otros elementos de transición, en 1954 Cotton y Wilkinson describieron la síntesis del manganoceno,  $Mn(C_5H_5)_2$ , compuesto paramagnético con cinco electrones desapareados, como corresponde a una configuración de espín alto del átomo metálico. Tanto Fischer como Wilkinson obtuvieron un compuesto de renio, aparentemente con la misma composición, " $Re(C_5H_5)_2$ ", cuya naturaleza diamagnética estaba, sin embargo, en desacuerdo con una estructura simple, de tipo sándwich. Uno de los colaboradores de Wilkinson, John Birmingham, consideró una formulación con un átomo de H unido directamente al de Re, es decir,  $[Re(\eta^5-C_5H_5)_2H]$ , en cuyo caso el compuesto podría ser diamagnético ( $Re^{3+}$ ,  $d^4$ ) y el átomo de hidrógeno unido al metal se podría detectar mediante RMN de  $^1H$ . Esta hipótesis resultó acertada, de manera que al registrar el espectro se encontró una señal para los protones de los dos anillos  $C_5H_5$ , con intensidad relativa 10, y otra desplazada casi 18 ppm hacia campo más alto, con intensidad relativa 1. Wilkinson y Birmingham<sup>[10]</sup> describieron esta estructura como "similar a la del ferroceno pero con un átomo de H adicional, posiblemente inmerso en la densidad electrónica que rodea al átomo metálico, en la región intermedia entre los anillos de ciclopentadienilo". Aunque gracias a los trabajos de Hieber y de otros investigadores se conocían algunos hidruros de los metales de transición como  $[FeH_2(CO)_4]$  y  $[CoH(CO)_4]$ , sus estructuras y sus propiedades no habían sido aún esclarecidas, de manera que este trabajo constituyó la base para el desarrollo de la química de los hidruros complejos de los metales de transición, uno de los grandes capítulos de la Química Inorgánica actual.

(b) *Alquilos de los metales de transición.* Entre los resultados más relevantes de la escuela de Wilkinson<sup>[11]</sup> en la década de los años 1950, figura la caracterización de diversos alquilos y arilos de los metales de transición en los que el

átomo metálico está además coordinado a uno o a dos ligandos de tipo ciclopentadienilo y a otros como CO, NO, etc (Figura 4). Con anterioridad a estos trabajos se creía que los enlaces  $\sigma$  M-C eran intrínsecamente inestables, creencia que encontraba justificación en algunos cálculos teóricos, que llevaron a un investigador tan distinguido como Cotton a escribir en 1955 "que la percepción generalizada de que los alquilos y los arilos de los metales de transición son mucho menos estables que los de los metales de los grupos principales parece muy acertada".<sup>[12]</sup>

Figura 4. Alquilos metálicos y otros compuestos similares "estabilizados" mediante ligandos  $C_5H_5$ , CO y NO.

Precisamente en esos mismos meses Piper y Wilkinson describieron los primeros alquilos de cromo de esta clase, el compuesto  $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CH_3)(NO)_2]$ , y otros similares, entre los que se encontraba el compuesto de hierro  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^1-C_5H_5)(CO)_2]$ , preparado por Pauson de forma casi simultánea, en el que el anillo  $\eta^1-C_5H_5$  se une al átomo metálico mediante un enlace Fe-C, como se discutirá un poco más adelante. Poco después surgieron otros compuestos similares,<sup>[13]</sup> como  $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(R)(CO)_3]$ , ( $R = CH_3, C_2H_5$ ), los análogos de hierro,  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(R)(CO)_2$ , y como consecuencia de estos resultados la convicción de que "se podrían obtener los compuestos análogos de V, Cr y Ni y también compuestos similares con enlaces  $\sigma$  M-P, M-Si, M-O, etc," confirmada casi de inmediato con la síntesis del derivado de sililo  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(SiMe_3)(CO)_2]$ . Estos estudios constituyeron el comienzo de una larga y difícil búsqueda de los alquilos binarios de los metales de transición, a la que contribuyó de forma muy importante el trabajo independiente de Lappert y sus colaboradores, que culminó en la década de los años 1970 con la preparación en los laboratorios de Wilkinson de los hexametilos de wolframio y renio,  $WMe_6$  y  $ReMe_6$ , los tetraalquilos de cromo,  $CrR_4$  ( $R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3, CH_2CMe_2Ph$ ) y otros compuestos similares.

### Fluxionalidad de los compuestos organometálicos: $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^1-C_5H_5)(CO)_2]$ y $Hg(\eta^1-C_5H_5)_2$

Al inicio de la década de 1960, los químicos comenzaron a considerar la posibilidad de que las moléculas pudieran experimentar de forma natural movimientos o transposiciones intramoleculares muy rápidas que no afectaran a su identidad. Este fenómeno, hoy día bien conocido, se denomina *fluxionalidad* y sus orígenes se remontan a la propuesta en 1960 del mecanismo de la pseudorrotación de Berry, para explicar la equivalencia de los cinco grupos carbonilo del  $[Fe(CO)_5]$  en el espectro de RMN de  $^{13}C$ , y extendida poco después por Muetterties a otras muchas moléculas que también experimentan los intercambios que él denominó *desplazamientos politópicos*.

La previsión de este comportamiento dinámico había sido, sin embargo, efectuada por Piper y Wilkinson en 1956 en dos compuestos de tipo metaloceno, uno de Hg y el otro de Fe, que en el estado sólido tienen las estructuras que se muestran en la Figura 5.

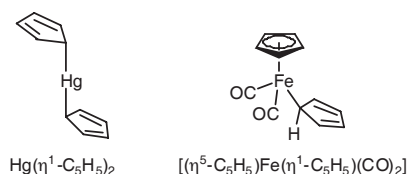


Figura 5. Primeros metalocenos fluxionales.

A la temperatura ambiente para el compuesto de mercurio se detecta sólo una señal para los diez átomos de H, mientras que en el de hierro se encuentran dos señales de igual intensidad.<sup>[13]</sup> Wilkinson tuvo la perspicacia de proponer una explicación que entonces no tenía precedentes. Tomando como ejemplo el compuesto de hierro, dicha propuesta consiste en el desplazamiento muy rápido del metal sobre la periferia del anillo  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ , implicando a todos los átomos de C en la formación del enlace  $\sigma$  Fe–C, con la consiguiente reorganización del sistema de dobles enlaces  $\pi$ , promediándose así el espectro de RMN de protón. Este fenómeno se conoce como transposición sigmatrópica, y fue explicado en 1966 por Cotton y otros discípulos de Wilkinson. Su descripción detallada se escapa de los objetivos de este trabajo, pero el lector interesado puede encontrarla en monografías y textos especializados,<sup>[14,15]</sup> y también en una reciente recopilación de Cotton (Award Article).<sup>[16]</sup>

#### El ligando pentametilciclopentadienilo y otros similares. Metalocenos de los elementos de los grupos principales, de los lantánidos y de los actínidos

Desde la preparación del ferroceno hasta nuestros días se han obtenido metalocenos de todos los elementos de transición, estimándose que más del 80% de los compuestos organometálicos de los elementos *d* contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo o derivados de éste.

Aunque el comienzo de la química de los metalocenos se asocia con el ferroceno, existía desde mucho tiempo antes, si bien con escasa relevancia. El ferroceno se obtuvo por vez primera utilizando  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}$  como agente de transferencia del grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,<sup>[1]</sup> es decir, mediante un metaloceno de un elemento del grupo 2, y por otro lado, Wilkinson utilizó con profusión las disoluciones de  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  como reactivo de transferencia del grupo ciclopentadienilo.<sup>[9]</sup> Estos y otros compuestos como  $\text{KC}_5\text{H}_5$  se consideraron esencialmente iónicos, de formulación salina,  $\text{M}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$  y en estado sólido tienen estructura polimera en cadena.<sup>[17]</sup>

Los primeros derivados, de tipo metaloceno de los lantánidos trivalentes,  $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ , fueron preparados por Birmingham y Wilkinson en 1954, y aunque representaron los primeros compuestos organometálicos de estos elementos, y como tales son de gran relevancia histórica, su elevada reactividad frente a los agentes atmosféricos y su acentuado carácter iónico hicieron que suscitaran muy poca atención, de tal forma que durante los 20–25 años que siguieron al descubrimiento original, el progreso en este campo fue muy limitado. Por contra, en los últimos 25 años se han producido

avances muy importantes que han derivado del uso de ligandos ciclopentadienilo con diversos sustituyentes en el anillo y con distinto grado de sustitución, de los que el más común, y también el más importante, es el anillo permetilado,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ,<sup>[18]</sup> comúnmente simbolizado mediante  $\text{Cp}^*$ . Hay además otros muchos de interés,<sup>[19]</sup> entre ellos los que se muestran como miembros representativos de esta familia en la Figura 6. La sustitución de los átomos de H por diversos grupos alquilo, arilo o similares, introduce diferencias importantes en los metalocenos correspondientes.

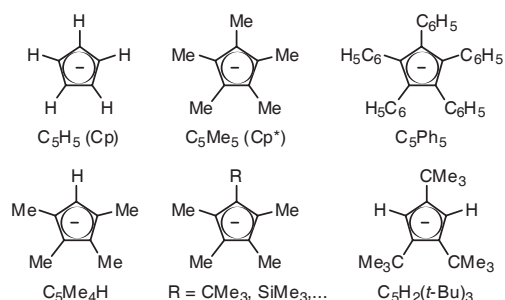


Figura 6. Algunos ligandos ciclopentadienilo sustituidos.

Las estructuras de los metalocenos de los elementos de los grupos principales son muy variadas,<sup>[19,20]</sup> tanto en lo que se refiere a la posición del átomo del elemento con respecto a los anillos pentagonales  $\text{Cp}'$ , como en lo que concierne al número de ligandos  $\text{Cp}'$  y a su orientación espacial, y también al grado de asociación para dar especies dímeras, oligómeras o polímeras. Mientras que los compuestos de composición  $\text{MCp}'_2$  en los que M es un metal de transición tienen estructura de tipo sándwich análoga a la del ferroceno, en algunos casos con distorsiones significativas respecto a la geometría regular por causa de los efectos electrónicos, entre los compuestos análogos de los elementos de los grupos principales se presentan al menos las cuatro variantes estructurales que se recogen en la Figura 7 que, además de la estructura normal, en su distribución alternada ( $\text{D}_{5d}$ ) o eclipsada ( $\text{D}_{5h}$ ), característica, entre otros, de los diferentes magnesocenos que se han descrito hasta la fecha, incluyen la denominada de *sándwich angular*, propia de los compuestos  $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  para  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  y  $\text{Ba}$ , la realmente peculiar geometría de *sándwich deslizado*, presente en la mayoría de los berilocenos y cincocenos conocidos, y la  $\eta^1/\eta^1$  con coordinación lineal del metal, característica de los metalocenos de mercurio. Sin pretender, ni mucho menos, efectuar un análisis estructural completo, es

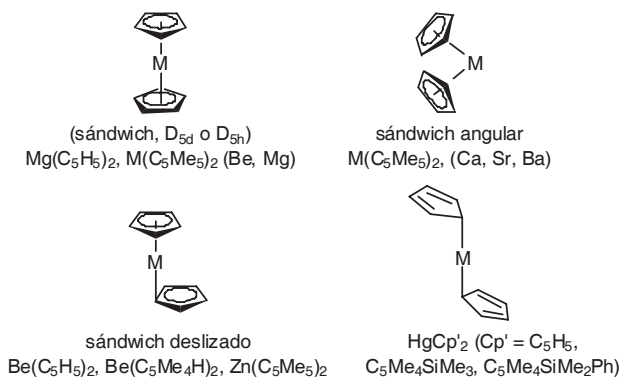


Figura 7. Tipos estructurales de los metalocenos de los elementos de los grupos principales.

interesante destacar la existencia de metalocenos binarios de naturaleza *clúster* (Figura 8), es decir, con enlaces metal-metal, de los que en la figura se muestran como ejemplos representativos el *clúster* tetraédrico<sup>[21]</sup>  $[Al_4(\eta^5-C_5Me_5)_4]$ , y el compuesto binuclear  $[Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ .<sup>[22]</sup>

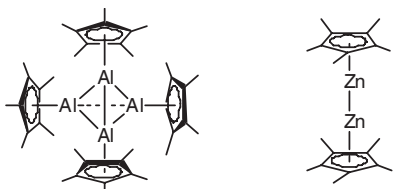


Figura 8. Ejemplos de metalocenos de Al y Zn con enlaces metal-metal.

Con algunas excepciones, el desarrollo de los metalocenos de los elementos *f* data de los últimos 25 años y coincide con el uso generalizado de los ligandos ciclopentadienilo sustituidos, y sobre todo con el empleo del pentametilciclopentadienilo  $C_5Me_5$ . Se conocen los metalocenos de algunos lantánidos divalentes, entre ellos los compuestos de Sm, Eu e Yb de composición  $Ln(\eta^5-C_5Me_5)_2$ . Todos ellos tienen estructura de *sándwich angular*, análoga a los de los alcalinotérreos Ca, Sr y Ba. La química de estos compuestos es rica y variada, y de su vertiente estrictamente organometálica puede destacarse un compuesto de gran interés, (Figura 9),<sup>[23]</sup> que contiene un grupo metilo puente, con una agrupación Yb–C–Be lineal. Se obtiene por reacción de  $Yb(C_5Me_5)_2$  y  $Be(C_5Me_5)Me$ , y puede considerarse como un complejo de metano sustituido, dada la analogía isolobular que existe entre un átomo de H y el fragmento  $Be(\eta^5-C_5Me_5)$ .

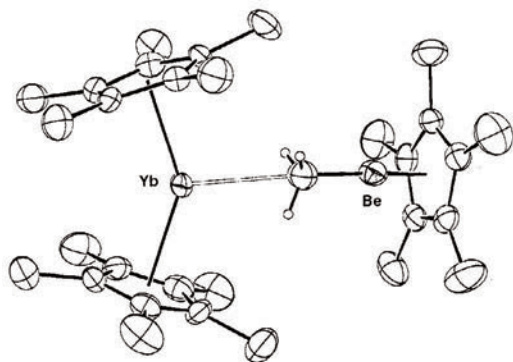


Figura 9. Estructura del metaloceno Yb–C–Be.

Durante muchos años se creyó que los metalocenos trivalentes,  $[Ln(C_5Me_5)_3]$ , no serían moléculas estables, debido a los importantes impedimentos estéricos que ejercerían los tres anillos de  $C_5Me_5$ . Sin embargo, en 1991 Evans y colaboradores aislaron el derivado de samario,  $[Sm(C_5Me_5)_3]$  de forma inesperada. Los estudios de difracción rayos X revelaron que los tres grupos  $C_5Me_5$  se sitúan a una distancia del metal aproximadamente 0,1 Å mayor que en compuestos análogos que contienen uno o dos grupos  $C_5Me_5$ , circunstancia que reduce considerablemente las repulsiones entre ellos y permite la existencia de estas moléculas. En los años siguientes estos estudios se extendieron a otros elementos lantánidos, de forma que en la actualidad se conocen todos los metalocenos trivalentes  $[M(\eta^5-C_5Me_5)_3]$  de la mayoría de estos elementos, así como otros derivados de los grupos ciclopentadi-

enilo aún más voluminosos  $C_5Me_4R$ , para  $R = Et, i-Pr$  y  $SiMe_3$ .<sup>[24,25]</sup>

La importancia del elemento uranio y la necesidad de preparar sus compuestos volátiles han constituido tradicionalmente un importante estímulo para el desarrollo de su química molecular y dentro de ella la de sus compuestos organometálicos. Se conocen varios metalocenos de uranio trivalente<sup>[24,26,27]</sup> entre los que se incluyen los que se muestran en la Figura 10. De nuevo, el compuesto del permetilciclopentadienilo,  $[U(\eta^5-C_5Me_5)_3]$ , ha resultado difícil de aislar por razones análogas a las antes apuntadas para el samaroceno equivalente. La síntesis de estos compuestos ha permitido el aislamiento de sus complejos carbonílicos,  $[U(\eta^5-C_5R_5)_3(CO)]$ , demostrándose así que su centro de U(III), con configuración electrónica  $5f^3$ , se comporta como donador  $\pi$  en presencia de ligandos aceptores  $\pi$ .

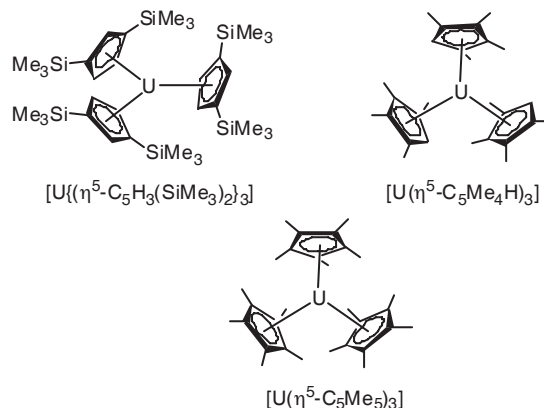
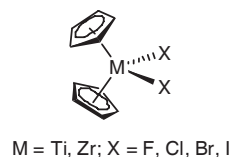


Figura 10. Metalocenos de U(III).

### Los metalocenos y la catálisis de polimerización de olefinas

Sólo once meses después de la descripción de la estructura del ferroceno, en una comunicación preliminar de apenas una página de extensión, Wilkinson, Pauson, Birmingham y Cotton, informaron de la preparación de los bromuros de titanoceno y circonoceno,  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2Br_2]$  como anticipo de la serie completa de los haluros de estos metalocenos  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2]$ .<sup>[28]</sup> El paso del tiempo ha convertido a algunos de estos compuestos



en materiales de gran importancia industrial como catalizadores de polimerización de olefinas, hecho recordado recientemente por Cotton,<sup>[7]</sup> quien ha escrito:

*As all readers of this journal will recognize, the compounds just described were the lineal ancestors of today's marvelous so-called single-site catalysts for olefin polymerization. They were discovered, I would like to emphasize, not by people who had written a grant proposal to work on olefin polymerization, but by people who were funded to do fundamental research that had no predictable practical use.*

En efecto, durante la última década, la industria química ha introducido de forma progresiva una nueva generación de catalizadores Ziegler-Natta. El término "catálisis de Ziegler-Natta" hace referencia a la rápida polimerización del eteno y las olefinas terminales a bajas temperatura y presión (< 120°C y < 30 atm) mediante catalizadores de los metales de transición basados en metalocenos de los elementos del grupo 4 (Ti, Zr, Hf). Los más importantes de titanio son los denominados catalizadores de geometría constreñida (Figura 11) cuya importancia industrial radica en su capacidad para polimerizar etileno a polietileno ramificado con largas cadenas y para copolimerizar etileno con diversas olefinas

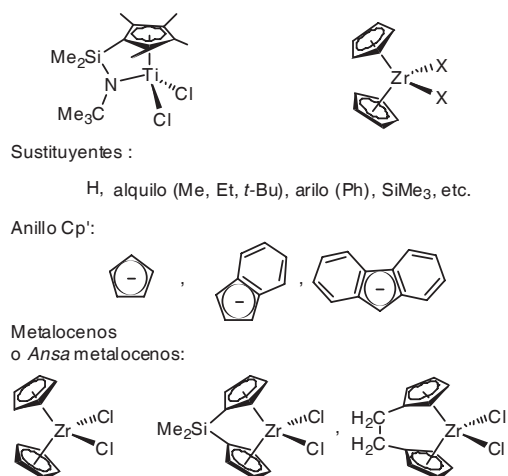


Figura 11. Algunos metalocenos precursores de catalizadores de polimerización.

terminales ("catalizadores Dow"). El empleo de estos ligandos permite dirigir la catálisis hacia la obtención de polímeros de propiedades específicas, en otras palabras, de polímeros diseñados. De una parte, estos compuestos se denominan "single-site catalysts", es decir, catalizadores de centro único, porque todos los centros catalíticos son prácticamente idénticos, en marcado contraste con los catalizadores Ziegler-Natta clásicos, de naturaleza heterógena, y en consecuencia con centros activos distintos sobre la superficie del sólido. De otro lado, como se ilustra en la Figura 11, los ligandos admiten múltiples modificaciones que ejercen una influencia decisiva en el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la tacticidad y otras propiedades de los polímeros.<sup>[29-32]</sup>

Por razones que no pueden describirse en este artículo los circonocenos requieren un co-catalizador que genera la especie catalíticamente activa, un metaloceno catiónico,  $[Cp_2M-R]^+$ . El más utilizado es el metilalumoxano, abreviado como MAO, que en realidad no es una única sustancia, sino un conjunto de especies parecidas que resultan de la hidrólisis controlada de alquilo de aluminio y que contienen agrupaciones Al-O-Al, con grupos alquilo, alcoxo, haluro u otros, completando la coordinación de los átomos metálicos.

### Otros campos de aplicación: Polimetallocenos

El comienzo de este campo de trabajo se remonta a muy pocos años después del desarrollo de los metalocenos, pues la síntesis del poli(vinilferroceno) se consiguió en 1955, mediante la polimerización radicalaria del vinilferroceno, aunque con pesos moleculares por lo general inferiores a 10.000. Se ha preparado también el poli(etinilferroceno), así como el polímero análogo de rutenio, en ambos casos con

pesos moleculares en el intervalo de 3.000–15.000 y polidispersidad, 1,10–1,60 aproximadamente.

Probablemente, los poli(metalocenos) de mayor interés por sus posibles aplicaciones prácticas<sup>[32,33]</sup> son aquéllos que incorporan al metaloceno, como constituyente de la cadena principal del polímero, a distancias cortas unas unidades de otras, es decir, unidas mediante espaciadores de corta longitud. Es muy probable que las interacciones cooperativas entre centros metálicos próximos se traduzcan en propiedades eléctricas y magnéticas interesantes. La síntesis de estos materiales se ha conseguido durante la última década mediante procesos de polimerización con apertura del anillo (ROP, ring opening polymerization).

Para concluir este apartado de materiales polímeros basados en el ferroceno y similares quisiera hacer referencia a las importantes contribuciones del grupo que dirigía nuestro colega, prematuramente desaparecido, Moisés Morán, catedrático de la Universidad Autónoma de Madrid. Moisés Morán, junto con Beatriz Alonso, Carmen M. Casado, Isabel Cuadrado, José Losada y otros miembros de su grupo, realizaron muy destacadas contribuciones en este campo.<sup>[34]</sup> Sirvan estas líneas como reconocimiento a la labor de este grupo y constituyan al mismo tiempo un merecido homenaje a la memoria de Moisés Morán.

### Ligandos ferrocenilo quirales en catálisis asimétrica

La catálisis asimétrica es una de las áreas de trabajo más importantes de la Química moderna, puesto que a su gran importancia económica une una no menor trascendencia social.<sup>[35]</sup> Entre las muchas clases de ligandos quirales que se utilizan en catálisis asimétrica destacan sobremanera los de tipo ferrocenilo que constituyen, de hecho, uno de los grupos más importantes de auxiliares quirales.<sup>[34]</sup> Los primeros de esta clase proceden de la década de 1970 y se caracterizan por tener un grupo fosfina en una posición adyacente a la cadena lateral portadora del centro estereogénico. Durante la última década se ha desarrollado una nueva generación de ligandos de esta clase, que a pesar de su todavía corta vida han dado ya lugar a algunos procesos comerciales.<sup>[35]</sup> El primero, cronológicamente, ha conducido a una nueva síntesis industrial de la biotina, una vitamina B soluble en agua, utilizando un ligando, de tipo JOSIPHOS.

Otra aplicación importante es la hidrogenación de una cetinimina catalizada por iridio, y constituye el proceso catalítico asimétrico desarrollado en mayor escala, al producir más de 10<sup>4</sup> t del herbicida (S)-metolacloro al año. Aunque el exceso de enantiómero no es mayor del 80%, el catalizador es de gran eficacia y con relaciones de sustrato/catalizador del orden de 10<sup>6</sup>:1 el proceso requiere sólo unas horas para que la conversión sea completa (Figura 12).

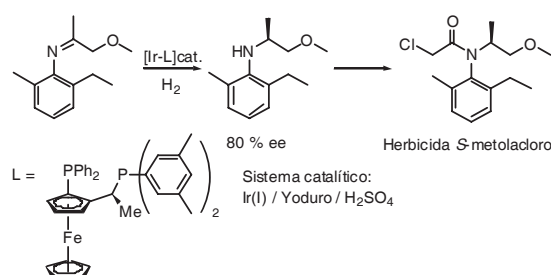


Figura 12. Producción del herbicida S-metolacloro.



### Activación de enlaces C–H mediante metalocenos semisándwich $[M(\eta^5-C_5R_5)L_n]$ de Rh e Ir

En 1982 los grupos de Bergman y Graham demostraron, de forma independiente,<sup>[36]</sup> la posibilidad de activar alcanos bajo condiciones de reacción suaves, utilizando complejos insaturados de iridio, de composición  $[(\eta^5-C_5Me_5)IrL]$  ( $L = CO, PMe_3$ ).

Con posterioridad, Bergman y colaboradores han demostrado que el complejo  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CH_3)(PMe_3)(OSO_2CF_3)]$  reacciona a 45 °C con diferentes hidrocarburos R–H con eliminación de  $CH_4$  y formación del correspondiente alquilo,  $[Ir]-R$ . Para facilitar la reacción de activación del enlace C–H del hidrocarburo, se generó un compuesto catiónico que contiene una molécula de  $CH_2Cl_2$  coordinada muy débilmente al átomo metálico,<sup>[37]</sup> mediante la transformación que se muestra en la Figura 13, el cual reacciona con gran facilidad con diversos hidrocarburos, a temperaturas comprendidas entre –30 y 20 °C. Como se ilustra en el esquema, tanto el  $C_6H_6$  como los hidrocarburos saturados, metilciclohexano y *n*-pentano, se activan con facilidad, e incluso el  $CH_4$  lo hace a –10 °C, según se demuestra por la incorporación del grupo  $^{13}CH_3$  cuando se efectúa la reacción con  $^{13}CH_4$ .

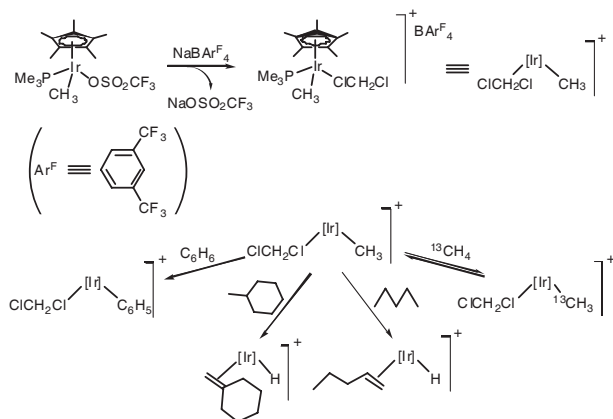


Figura 13. Activación de enlaces C–H de alcanos y arenos mediante el complejo  $[(\eta^5-C_5Me_5)IrMe(PMe_3)(ClCH_2Cl)]^+$ .

En otro orden de cosas el complejo  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(C_2H_4)_2]$  cataliza, en concentraciones próximas al 10%, la conversión de *n*-octano y bis(catecol)diborano en *n*-octil catecolborano y dihidrógeno (Figura 14). La reacción es, sin embargo, lenta, pero la velocidad aumenta si se emplea el catalizador análogo de rodio  $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(C_2H_4)_2]$ , o el derivado similar de hexametilbenceno,  $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\eta^4-C_6Me_6)]$ . Usando este último (Figura 14) no sólo se reduce el tiempo de reacción sino que se consiguen buenos rendimientos catalíticos (60–

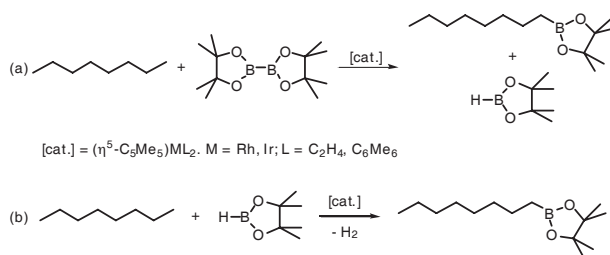


Figura 14. Conversión catalítica de *n*-octano en *n*-octilboranos.

90%), en períodos de entre 2 y 80 horas, dependiendo del reactante hidrocarbonado y de la concentración del catalizador.<sup>[38]</sup>

### Metalocenos y Química Bioorganometálica

La vida apenas hace uso de la química organometálica, tal vez con la notable y bien conocida excepción del coenzima de la vitamina  $B_{12}$ , y es precisamente esta naturaleza artificial de los compuestos organometálicos la que permite pensar en su utilización para resolver algunos problemas del análisis biológico, como el estudio de la fragmentación del ADN o de las proteínas, o incluso el desarrollo de nuevos fármacos. A continuación, se ilustra este campo de trabajo mediante un par de ejemplos representativos.<sup>[39,40]</sup>

Uno de los medicamentos más utilizados en el tratamiento del cáncer de mama es el tamoxifeno, sustancia que puede administrarse con una elevada tolerancia en todas las fases del desarrollo de la enfermedad y que puede incluso aplicarse con carácter profiláctico. No obstante, y como consecuencia de su baja toxicidad, la eficacia de este antiestrógeno es moderada y tiene además efectos secundarios en los tratamientos prolongados, en especial el aumento de la resistencia del tumor al tratamiento. En la búsqueda de antiestrógenos similares de mayor citotoxicidad y nivel de eficacia, ocupan una posición destacada diversos metalocenos de hierro, titanio y renio.

El metabolito activo del tamoxifeno es su derivado hidroxilado, que se ha incorporado a una estructura ferrocénica en la forma del hidroxiferrocifeno, habiéndose observado una citotoxicidad frente a las células cancerosas comparable a la del hidroxitamoxifeno, que no obstante aumenta de forma significativa, tanto in vivo como in vitro, al hacerlo la longitud de la cadena básica (3, 4 ó 5 átomos de C). Por su parte, el dicloruro de permetiltitanoceno,  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2TiCl_2]$  se comporta como citotóxico frente a distintos tipos de tumores, propiedad que propició la síntesis del metaloceno de titanio análogo al ferrocifeno y el estudio de su actividad biológica. Con todo, y a pesar de las favorables expectativas, su capacidad para detener el desarrollo del tumor es comparable, o en todo caso inferior, a la del ferrocifeno.

Los compuestos de coordinación del radioisótopo  $^{99m}Tc$  son de gran importancia como agentes de diagnóstico y entre ellos destaca sobremanera el catión  $[Tc(CNCH_2CMe_2OMe)_6]^+$ , que, conocido como  $^{99m}Tc$ -MIBI, Cardiolita®, se utiliza como agente de perfusión miocárdica y se concentra en el músculo cardíaco gracias a su naturaleza lipófila. Por último deben destacarse los metalocenos de Tc y Re de tipo semisándwich de la Figura 15, que pueden considerarse como hormonas organometálicas, al contener un anillo de ciclopenta-

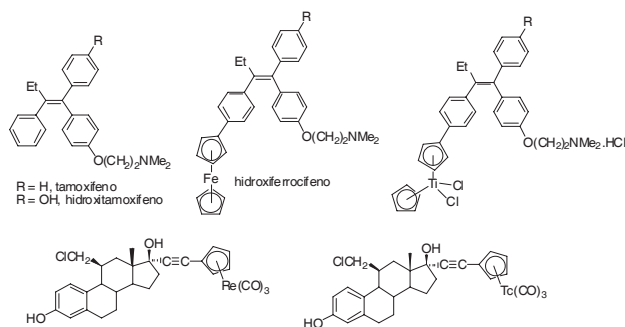


Figura 15. Algunos metalocenos con actividad biológica.

dienilo como sustituyente terminal de una hormona esteroide. Estos compuestos tienen una afinidad por sus receptores específicos del orden de 1,7 veces la del estradiol natural, son muy estables frente a la oxidación, alcanzan las células diana más fácilmente que el estradiol libre y tienen un tiempo de residencia de 48 h, frente a las 6-12 h del estradiol.

## Bibliografía

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.  
[2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.  
[3] G. Wilkinson, M. Roseblum, M. C. Whiting, R. B. Woodwars, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.  
[4] M. Roseblum, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–639, 13–15.  
[5] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch* **1952**, *7*, 377–379.  
[6] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, *171*, 121–122.  
[7] F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–639, 18–26.  
[8] E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 55–115.  
[9] G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Progress Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 1–124.  
[10] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3421–3422.  
[11] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104–124.  
[12] F. A. Cotton, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 551–594.  
[13] G. Wilkinson, T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 32–34.  
[14] L. M. Jackman, F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1975**.  
[15] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3a Ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.  
[16] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 643–658.  
[17] S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17–66.  
[18] a) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1–5; b) F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119–121.  
[19] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291–393.  
[20] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; b) *Metallocenes*, Vols. 1 y 2, (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Capítulo 1.  
[21] C. Dohmeiez, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565.  
[22] I. Resa, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.  
[23] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5853–5855.  
[24] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119–2136.  
[25] *Metallocenes*, Vols. 1 y 2, (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Capítulo 2.  
[26] a) J. C. Brennan, R. A. Andersen, *A. Zalkin, Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1756–1760; b) S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 1623–1629.  
[27] a) J. S. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649–2650; b) M. M. Conejo, J. S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J. C. Brennan, S. M. Beshouri, R. A. Andersen, R. D. Rogers, S. Coles, M. Hursthouse, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000–3009.  
[28] a) G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1001; b) G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281–4284.  
[29] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.  
[30] Véase el número 4 de *Chem. Rev.* **2000**, *100*; págs. 1167–1682.  
[31] *Metallocene-Based Polyolefins* (Vols. 1 y 2), (Eds.: J. Scheirs, W. Kaminsky), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**.  
[32] *Metallocenes*, Vols. 1 y 2, (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.  
[33] *Ferrocenes*, (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), Verlag Chemie, Weinheim, **1995**, Capítulos 8–10.  
[34] a) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*–195, 395–445; b) K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10763–10773; c) B. Alonso, C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, A. K. Kaifer, *Chem. Commun.* **2002**, 1778–1779.  
[35] a) R. Noyori, *Asymmetric catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Inc. New York, **1994**. b) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Vol. 1 y 2, VCH, Weinheim, **1993**.  
[36] a) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3722–3723, y **1983**, *105*, 7190–7191. b) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352–354 y **1983**, *105*, 3929–3939. c) W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650–1663.  
[37] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970–1973.  
[38] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.  
[39] G. Jaouen, S. Top, A. Vessières, R. Alberto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 23–36.  
[40] a) M. J. Abrams, A. Davison, A. G. Jones, C. E. Costello, H. Pang, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2798–2800. b) J. Bernard, K. Ortner, B. Spingler, H.-J. Pietzch, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1014–1022.



8<sup>th</sup> PHYTOCHEMICAL SOCIETY OF EUROPE (PSE) MEETING ON BIOPESTICIDES AND  
2<sup>nd</sup> RSEQ - GRUPO ESPECIALIZADO DE QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES (RSEQ - GEQPN) CONGRESS

21 - 26 September 2009  
la palma - canary islands - spain

www.pselapalma2009.es

# Polímeros Dendríticos

Mercedes Marcos<sup>a</sup> y José Luis Serrano<sup>a,b</sup>

*Dedicado a la memoria del Profesor Moises Morán, pionero en el estudio de dendrímeros en España*

**Resumen:** Los polímeros dendríticos son una nueva clase de macromoléculas estructuralmente controladas que representan la cuarta clase de arquitecturas poliméricas. La naturaleza monodispersa de algunos de ellos (los dendrímeros) hace que sean materiales muy interesantes para aplicaciones en nanomedicina y nanotecnología. En este artículo, se abordarán los procedimientos de síntesis de estos materiales, haciendo mención especial a la de los dendrímeros. Se estudiarán los dendrímeros y polímeros hiperramificados comerciales y se enumerarán una serie de aplicaciones técnicas y médicas de los mismos.

**Palabras clave:** Dendrímtero, dendrón, polímero hiperramificado, nanotecnología, nanobiomedicina.

**Abstract:** Dendritic polymers are a new class of structurally controlled macromolecules which are the fourth class of polymer architectures. The monodisperse nature of some of them (dendrimers) make them interesting materials for nanomedicine and nanotechnology applications. In this paper, the synthetic procedures are presented, emphasizing those of dendrimers. Commercial dendrimers and hyperbranched polymers are presented and finally, a series of technical and medical applications are reviewed.

**Keywords:** Dendrimer, dendron, hyperbranched polymer, nanotechnology, nanobiomedicine.

## Introducción

### ¿Qué es un polímero dendrítico?

Los polímeros dendríticos son conocidos como la cuarta clase de las arquitecturas poliméricas, y se dividen a su vez en cinco subclases: (1) polímeros hiperramificados al azar, (2) polímeros arborescentes ("Dendrigraft") ó estructuras dendríticas insertadas, (3) dendrones, (4) dendrímeros y (5) tecto(dendrímteros) o megámeros<sup>[1]</sup> (Figura 1).

El término "dendrímtero" fue propuesto a principios de 1985 por Tomalia<sup>[2]</sup> y proviene del término griego *dendra* que significa árbol. Términos sinónimos son "arborol", propuesto por Newkome,<sup>[3]</sup> derivado del término griego arbor que significa rama y moléculas "cascada" utilizado por Vögtle.<sup>[4]</sup>

En la década de los 90 se produce un crecimiento explosivo tanto a nivel de publicaciones académicas como de patentes, lo que contribuye a la comercialización de los mismos. De momento sus precios son elevados, aunque se espera que su mayor demanda en el futuro los haga más asequibles.

Los dendrímeros, (Figura 1a) contienen tres elementos estructurales: el *núcleo*, que determina el tamaño, forma, dirección y multiplicidad, la *zona intermedia* formada por las unidades de ramificación y los *grupos funcionales* terminales en la periferia. Cada capa existente entre el núcleo y la periferia determina lo que se conoce como generación de la estructura dendrítica.

Por otra parte estas unidades estructurales pueden dejar cavidades en el interior de la macromolécula dependiendo de las interacciones entre las unidades de ramificación y los grupos funcionales de la periferia.<sup>[1]</sup>

Los dendrones, (Figura 1b), también llamados cuñas, son moléculas ramificadas monodispersas que tienen diferentes grupos funcionales en el núcleo y en la periferia. Los dendrones se sintetizan paso a paso, lo que conlleva un aumento exponencial del número de grupos terminales. En el último paso de la síntesis los dendrones se unen desde su punto focal a un núcleo central dando lugar al dendrímtero.

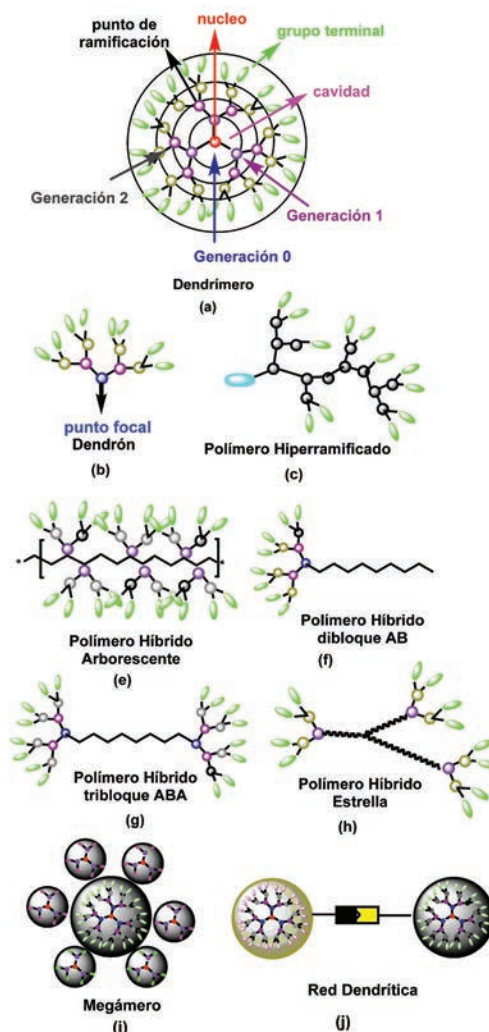


Figura 1. Representación esquemática de diferentes tipos de polímeros dendríticos y macromoléculas híbridas dendríticas-lineales.



M. Marcos



J. L. Serrano

<sup>a</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-UZ).

<sup>b</sup>Instituto de Nanociencia de Aragón (UZ).

Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009-Zaragoza.

C-e: [mmarcos@unizar.es](mailto:mmarcos@unizar.es)

Recibido: 12/02/2009. Aceptado: 01/04/2009.

Los polímeros hiperramificados al azar (Figura 1c), son macromoléculas menos perfectas que los dendrímeros<sup>[5]</sup> pero todavía presentan una arquitectura ampliamente ramificada con multitud de grupos terminales. Normalmente la síntesis de los dendrímeros es laboriosa, compuesta por varios pasos que hay que ir purificando cada vez. Por este motivo los polímeros hiperramificados al azar, con un alto número de grupos funcionales y más bajo coste de producción, son una alternativa muy prometedora para muchas aplicaciones cuando éstas toleran la imperfección.<sup>[6]</sup>

Los copolímeros híbridos dendríticos-lineales, son estructuras híbridas que combinan dos tipos de arquitectura macromolecular muy diferentes y pueden dividirse en cuatro familias: i) copolímeros dibloque AB (Figura 1f); ii) copolímeros tribloque ABA, a veces referidos como "dumbbell" cuando B es una macromolécula lineal (Figura 1g); iii) copolímeros dendronizados "dendronized" (Figura 1e); iv) copolímeros estrella dendríticos-lineales, (Figura 1h).

Los copolímeros híbridos dendronizados son un tipo de arquitectura formada por una cadena principal rodeada de dendrones como cadenas laterales. El término "dendronized" fue propuesto por Schlüter.<sup>[7]</sup>

El término genérico "megámero" fue propuesto por Tomalia y col.<sup>[8]</sup> para describir un núcleo catiónico dendrítico rodeado por un caparazón de dendrímeros aniónicos en exceso que da origen a una especie neutra llamada "core-shell tecto(dendrimers)". Los megámeros pueden estar formados por enlaces covalentes (estructura controlada, supermolecular) o construidos al azar (supramolecular). (En la figura 1i puede verse una representación esquemática de un megámero). Los megámeros como los definió Tomalia son casi monodispersos.<sup>[8]</sup>

Las "redes dendríticas" (Figura 1j), son polímeros formados por entrecruzamiento de dendrímeros,<sup>[9]</sup> fueron sugeridas hace varios años y representan el orden más alto de los ensamblajes macromoleculares. Una red dendrítica se define como la conexión intencionada, a través de enlaces covalentes o no covalentes de múltiples unidades dendríticas (normalmente preconstruidas) dando lugar a estructuras con dimensiones más grandes que las que se obtendrían por preparación de dendrímeros estándar.

Las redes dendríticas pueden dividirse, en principio, por el modo de ensamblaje en: (1) *al azar*, cuando la conexión no es controlada, de forma análoga a la preparación de polímeros clásicos, donde los dendrímeros actúan como monómeros o bloques y se orientan de una manera esencialmente "no sistemática", (2) *ordenada*, cuando existe una conexión controlada de los elementos o bloques. Las redes dendríticas tienen aplicaciones, al igual que los dendrímeros, en diversas áreas de la ciencia de materiales tal como electrónica molecular, ingeniería biomolecular y cristales líquidos por mencionar unas pocas aplicaciones.

Si aceptamos que los dendrímeros pueden ser considerados en esencia como esferas, se puede predecir que las interacciones entre los dendrímeros puede ocurrir en la región exterior (superficie) y la región interior (área interna). Las conexiones dendríticas pueden tener lugar a través de una combinación de estas regiones: a) exterior-exterior de las esferas b) exterior-interior de las esferas c) interior-interior de las esferas.<sup>[9]</sup>

## Síntesis de los dendrímeros

La síntesis de los dendrímeros puede llevarse a cabo principalmente mediante dos estrategias.<sup>[1]</sup> La primera, descrita por Tomalia y col.,<sup>[2,10]</sup> llamada "método divergente", es un proceso de síntesis que consiste en una serie de pasos repetitivos partiendo de un núcleo iniciador central. Cada subsiguiente paso de crecimiento representa una nueva "generación" del dendrítico con un mayor diámetro molecular, dos veces el número de sitios reactivos en la superficie y aproximadamente el doble del peso molecular que la generación precedente. (Figura 2a). La segunda estrategia de síntesis fue descrita por primera vez por Fréchet y col.,<sup>[11]</sup> se denomina "método convergente". Avanza desde lo que será la superficie funcionalizada del dendrítico hacia un punto focal interior reactivo, dando lugar a la formación de lo que se denomina "dendrón".

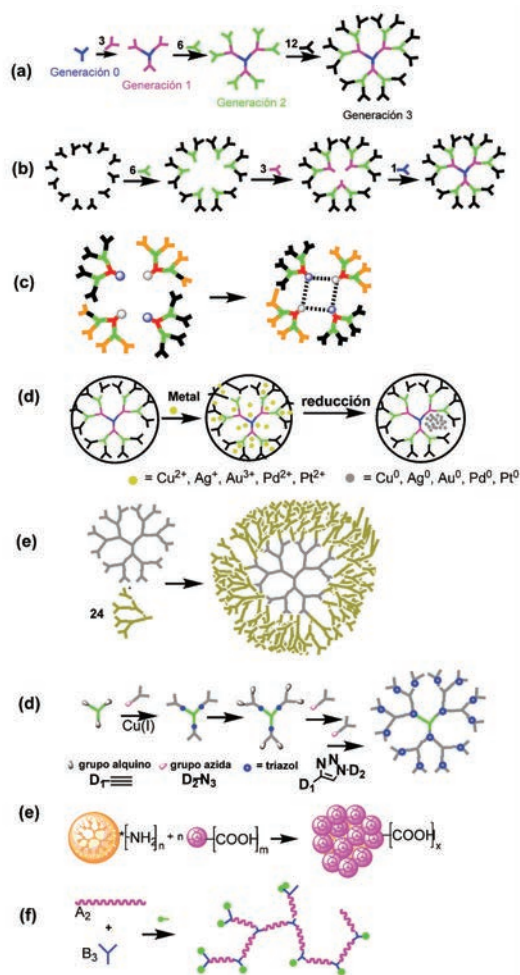


Figura 2. Esquema de los algunos procedimientos de síntesis de polímeros dendríticos: a) divergente, b) convergente, c) por puentes de hidrógeno, d) nanopartículas, e) *lego chemistry*, f) *click chemistry*, g) *megámeros*, h) hiperramificados.

Varios dendrones reaccionan con un núcleo multifuncional para dar lugar al dendrítico. (Figura 2b). La mayoría de las síntesis divergentes requieren un exceso de carga de monómero y separaciones por cromatografía a veces muy lentas y tediosas, en particular para las generaciones altas. Por otro lado las estrategias de síntesis convergente están limitadas a la construcción de dendrímeros de más bajas genera-

ciones debido a la congestión estérica que se produce cuando se unen dendrones de generación alta al núcleo central.

Como continuación del método convergente y con el objetivo de aumentar la producción y eficacia de la síntesis de los dendrímeros han ido apareciendo en la literatura un número de innovaciones y adaptaciones del método: a) método "*double-stage*", descrito por primera vez por Wooley y col.<sup>[12]</sup> que consiste en unir grandes dendrones con alto grado de funcionalización ("*hipermonómeros*") a la superficie de pequeños dendrímeros ("*hipernúcleos*") dando lugar a un gran incremento del número de grupos terminales. b) método "*double exponential growth*" desarrollado por Moore et al. en 1995.<sup>[13]</sup> Con esta estrategia se puede preparar rápidamente dendrímeros de alto peso molecular en sólo tres o cuatro pasos, consiste en crecer un dendrón en dos direcciones en la periferia y el punto focal. c) método llamado "*orthogonal coupling strategy*" descrito por primera vez por Fréchet y col. en el año 1993.<sup>[14]</sup> En esta estrategia se usa dos tipos diferentes de dendrones AB<sub>2</sub> que contienen grupos funcionales complementarios, lo que significa que llevan grupos protectores diferentes y cada monómero da lugar a una nueva generación.

Junto con las síntesis descritas, los dendrímeros también pueden formarse por autoensamblaje de dendrones crecidos de forma convergente.<sup>[15]</sup> Los dendrones deben contener funciones capaces de formar: a) *puentes de hidrógeno* b) enlaces a través de un *centro metálico* ó c) *interacciones iónicas*, que dan lugar a complejos bien definidos y que presentan estructuras dendríméricas.

Este campo fue explorado en un principio por el grupo de Zimmerman<sup>[16]</sup> quien construyó dendrímeros a través de autoensamblaje de dendrones mediante puentes de hidrógeno (Figura 2c). A principios de los 90 los grupos de Balzani<sup>[17]</sup> y Newkome<sup>[18]</sup> describen la formación de dendrímeros por integración de iones metálicos en la arquitectura dendrítica, (*metalodendrimeros*).<sup>[19]</sup> Esta incorporación puede tener lugar en diferentes partes del dendrimer: a) como núcleo, b) como parte de la unidad repetitiva, c) en la superficie como grupo terminal y d) encapsulado como nanopartículas dendríticas (Figura 2d). Se han descrito metalodendrimeros de níquel, cobre, rodio, paladio, rutenio, titanio, hierro, cobalto, manganeso, iridio y lantánidos entre otros.

Continuando con la búsqueda de un método sintético más simple, recientemente, se han descrito dos nuevas estrategias para la síntesis de dendrímeros. La primera, llamada "*lego chemistry*", que utiliza núcleos altamente funcionalizados y monómeros ramificados para crear los dendrímeros. Este método ha sido puesto en marcha por Majoral y col.<sup>[20]</sup> para preparar dendrímeros derivados de fósforo y permite multiplicar el número de grupos terminales de la superficie, usando monómeros tipo AB<sub>2</sub> y CD<sub>2</sub> en los que A reacciona sólo con D y B reacciona solo con C, la cuarta generación se obtiene en sólo 4 pasos en lugar de ocho etapas que emplearía el método clásico. Estas reacciones no necesitan ningún grupo protector y sólo se obtiene H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> como subproductos. Una segunda estrategia está basada en la llamada "*click chemistry*"<sup>[21]</sup> que permite obtener dendrímeros con varias clases de grupos en la superficie, con gran pureza y alto rendimiento a través de la síntesis de 1,2,3-triazoles por reacción de azidas y alquinos usando Cu (I) como catalizador. Una gran variedad de grupos funcionales son compatibles con este procedimiento y sólo se obtiene NaCl como subproducto mayo-

ritario, por lo que cumple los requisitos para la aplicación a gran escala.

Debido a la complejidad que presenta la estructura de los dendrímeros, éstos se suelen representar mediante una esfera unida por una línea a la función terminal (ver Figura 3 a y b).

## Dendrimeros y polímeros hiperramificados comerciales

A pesar de que en los últimos 25 años se ha sintetizado una gran cantidad de series de dendrímeros, en la actualidad sólo se producen en grandes cantidades, y están disponibles comercialmente unos pocos dendrímeros y dendrones y algún polímero hiperramificado en diferentes "generaciones" y con diferentes pesos moleculares y tamaños.

Los dendrímeros "*poli(amidoamina)*" (PAMAM), son producidos por *Dendritic Nanotechnologies, Inc.*,<sup>[22]</sup> (USA) y comercializados en varias generaciones (Figura 3a). Son fabricados siguiendo el método divergente y se sintetizan empezando por un núcleo derivado de una amina, habitualmente amoniaco o 1,2-diaminoetano. Se comercializa desde la generación 0 (4 grupos en la superficie) hasta la generación 10 (4096 grupos en la superficie) cuando los grupos terminales son grupos NH<sub>2</sub>. Cuando la reacción se para en el paso de reacción con ácido acrílico, y por consiguiente los grupos terminales de la superficie son ahora grupos -COOH (o carboxilatos de sodio), estamos hablando de generaciones medias (G=0.5 por ejemplo para seis u ocho ramas terminales según el núcleo hasta G=9.5). También son comercializados por la misma casa los dendrímeros derivados del PAMAM con grupos funcionales terminales hidroxilos (-OH) desde G=2 hasta G=10.

Los dendrímeros "*poli(propilenimina)*" (PPI) son producidos por *Symo-Chem*<sup>[23]</sup> (Holanda) y son comerciales las generaciones G=1 hasta G=5 con 4, 8, 16, 32 y 64 grupos NH<sub>2</sub> terminales respectivamente (Figura 3b), se sigue el procedimiento divergente y fue sintetizado por primera vez, de forma independiente, por Mülhaupt<sup>[24]</sup> y Meijer.<sup>[25]</sup> Se sintetizan empezando por un núcleo derivado de una diamina, normalmente 1,4-diaminobutano.

Los dendrímeros "*Priostar*" producidos y comercializados por *Dendritic Nanotechnologies, Inc.*,<sup>[22]</sup> se construyen a través de una serie de procesos de síntesis repetitivos. El diámetro del dendrimer aumenta de forma lineal mientras que el número de grupos de la superficie aumenta de forma geométrica. Se comercializa con grupos terminales amina, hidroxilo, carboxilato de sodio y epóxido (Figura 3c).

Los dendrímeros "*PAMAMOS*" suministrados por la casa *Dendritic Nanotechnologies, Inc.*<sup>[22]</sup> son los primeros dendrímeros comerciales que contienen silicio. Tienen una parte interior hidrofílica/nucleofílica consistiendo en PAMAM rodeada exteriormente de grupos derivados de silicio (OS) hidrófobos, lo que da origen al acrónimo PAMAMOS con el que se les conoce. (Figura 3d)

*Polymer Factory*,<sup>[26]</sup> vende cuatro tipos de materiales dendríticos basados en ácido 2,2-bis(metilol) propiónico (bis-MPA), fabricados siguiendo el método convergente: 1) dendrones basados en bis-MPA con 8, 16 o 32 grupos funcionales en la superficie (G= 3, 4, 5 respectivamente). Grupos como -OH, -acetileno, -azida, -COOH, y en el núcleo activo grupos como -COOH -azida, -acrilato, -benzilo etc... 2) dendrímeros, basados en bis-MPA (Figura 3e) que son tridendrones con un

gran número de grupos funcionales en la periferia 12, 24, 48, 96 ( $G = 2, 3, 4, 5$ ), los grupos de la periferia de estos dendrímeros vienen determinados por los grupos periféricos de los dendrones que lo forman. 3) *dendrímeros bifuncionales*, están formados por la unión de dos dendrones que llevan diferentes funciones en la periferia (-OH, -COOH, -N<sub>3</sub>, -acetileno, etc..) y 4) *polímeros hiperramificados*, son moléculas menos perfectas pero con estructura altamente ramificada y alto número de grupos funcionales. Están disponibles las generaciones 2, 3, y 4 con 16, 32, 64 grupos OH en la superficie.

Estos materiales son solubles en agua, biocompatibles, biodegradables y no tóxicos lo que los hace muy adecuados para aplicaciones en biomedicina.

El grupo *Perstorp* (Suecia)<sup>[27]</sup> suministra los polímeros dendríticos designados con el nombre genérico "*Boltorn Hxs*", nombre comercial de una clase de poliésteres dendríticos con diferentes grados de ramificación (o generaciones)

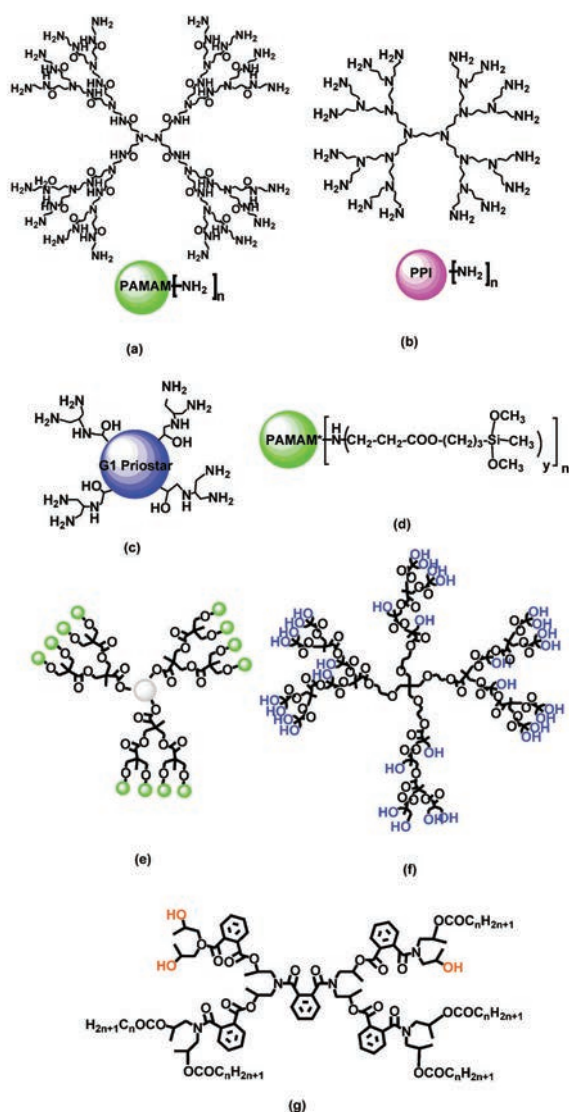


Figura 3. Estructura química de los dendrímeros a) poli(amidoamina) (PAMAM) de la tercera generación, con 16 aminas en la periferia, y b) poli(propilenimina) (PPI) de la tercera generación con 16 aminas en la periferia. c) Priostar primera generación. d) PAMAMOS: primeros dendrímeros comerciales que contienen silicio. e) Dendrimer poliéster alifático basado en el ácido bis-MPA de  $G=4$  (48 grupos terminales). f) genérico "*Boltorn Hxs*". g) Molécula "*Hybrane*" (poliésteramida hiperramificada).

que tienen diferente número de grupos hidroxilo en su superficie capaces de ser funcionalizados. Son comerciales, por ejemplo, Boltorn H20 (16 grupos OH), Boltorn H30 (32 grupos OH), Boltorn H40 (64 grupos OH). (Figura 3f). Estos polímeros dendríticos son solubles en agua y son biodegradables y biocompatibles además no son tóxicos.

"*Poliésteramidas hiperramificadas*" (Figura 3g), comercializadas por *DMS Hybrane*<sup>[28]</sup> en tres generaciones se designan como Hybrane® 1690, 1500, 1200. Están basadas en un anhídrido cíclico (por ejemplo, succínico etc.) y diisopropanoamina. Se comercializa con los grupos terminales -OH, ésteres de ácidos grasos, -COOH entre otros pudiéndose combinar varios tipos de grupos terminales entre otros.

Recientemente también se comercializan algunos *dendrímeros* derivados de fósforo y polilisininas, a través de *Aldrich Chemistry*.

### Propiedades fisicoquímicas de los dendrímeros

Las propiedades fisicoquímicas de los dendrímeros dependen de varios factores y pueden dar lugar a cambios conformacionales, podemos destacar el efecto del crecimiento molecular, efecto del pH, efecto del disolvente, efecto de la concentración y efecto salino.<sup>[1]</sup>

### Aplicaciones de los polímeros dendríticos<sup>[1, 6, 29, 30, 33]</sup>

Los polímeros dendríticos tienen aplicación en campos tan diversos como: Ciencia de Materiales, Ciencia Interfacial, Química Supramolecular, y Biomedicina.

### Aplicaciones técnicas

Las aplicaciones técnicas las podemos resumir en los apartados que se recogen a continuación:

**1.- Sistemas "Host-Guest" dendríticos.** Una de las aplicaciones más importantes de los dendrímeros está relacionada con la posibilidad de encapsular moléculas huésped. Los sistemas "Host-Guest" dendríticos se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de interacción entre el huésped y el anfitrión, por ejemplo interacciones electrostáticas, enlace por puentes de hidrógeno o interacciones hidrófobas. A su vez éstos se subdividen de acuerdo con el sitio de reconocimiento molecular, en el núcleo (endo-receptor), en los puntos de ramificación o en la periferia del dendrimer (exo-receptor).<sup>[17b]</sup> Los dendrímeros PAMAM y PPI tienen buenas estructuras receptoras debido a su gran tamaño y superficie. La caja dendrítica ("*dendritic box*") "descrita por Meijer y col."<sup>[30]</sup> es un ejemplo de estos sistemas, que pueden encapsular un número de moléculas huésped y liberarlas luego por diferentes mecanismos. Esto abre una gran variedad de aplicaciones químicas y bioquímicas. (Figura 4).

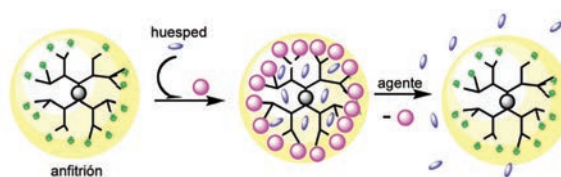


Figura 4. Caja dendrítica.

## 2.- Dendrimeros fotoactivos

**2.1-Dendrimeros fotodireccionables.** Se han descrito cajas dendríticas fotodireccionables derivadas de dendrimeros de poli(propilenoimina) ( $G=1-4$ ) que llevan unidos grupos azobenceno, los cuales cuando se irradian con luz sufren reacciones reversibles de fotoisomerización que van acompañadas de grandes cambios geométricos (forma E y Z). La forma E tiene una geometría más o menos lineal mientras que la forma Z tiene una geometría angular.<sup>[31]</sup> Se ha encontrado que en DMF el dendrimer de todo E-azobenceno puede cambiar de forma reversible a su forma todo Z cuando se irradia con luz y muestran las mismas propiedades que los derivados monómeros de azobenceno. Estudios llevados a cabo por Balzani<sup>[32]</sup> de insertar en el dendrimer moléculas de eosina como huésped han demostrado que (i) la eosina se aloja en el dendrimer y (ii) que la forma Z es mejor anfitrión que la forma E, (iii) la forma Z suprime la fluorescencia de la eosina de manera mucho más eficaz que la E.

**2.2-Dendrimeros luminiscentes.** La luminiscencia puede ser definida como la emisión de luz ultravioleta (UV), visible (Vis), o cerca del rango de infrarrojo por estados excitados electrónicos de átomos o moléculas. Si unimos luminiscencia con la química de dendrimeros podemos obtener sistemas capaces de presentar funciones muy interesantes, tales como, amplificadores de luz, etc. Las unidades luminiscentes pueden estar unidas covalentemente a diferentes regiones de la estructura dendrítica y también pueden ser encapsuladas de manera no covalente en los huecos del dendrimer o asociados a la superficie del mismo.<sup>[31, 32]</sup>

**2.3.-Sistemas de captación de luz.** Debido a la morfología especial de los dendrimeros, se pueden construir sistemas que actúen como eficientes amplificadores de luz (efecto antena). Los grupos funcionales actúan de cromóforos y pueden estar situados en la periferia, en el punto focal y/o en los puntos de ramificación de la estructura.

Hay dos opciones para el mecanismo de transferencia de energía: una es la transferencia de excitación directa desde los distintos elementos funcionales al núcleo (Figura 5, flechas de color lila), otro es la transferencia sucesiva a través del esqueleto dendrímérico aprovechando la estructura especial de la molécula. (Figura 5, flechas de color rojo).

Esta propiedad permite nuevas aplicaciones de los dendrimeros como, por ejemplo, que puedan ser usados en la amplificación de una señal fluorescente, catálisis, detección de concentraciones ultra bajas, etc. La habilidad de transferencia de energía aumenta con la generación debido al aumento de los grupos cromóforos periféricos.<sup>[32, 33]</sup>

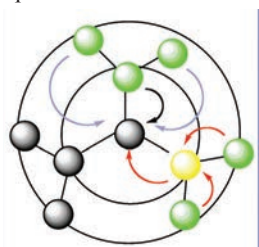


Figura 5. Mecanismo de transferencia de energía.

## 3.- "Quantum dots" estabilizados por dendrimeros

Quantum dots (QDs) son cristales semiconductores de dimensiones nanométricas, que presentan fluorescencia cuando son excitados por la luz emitiendo colores brillantes, fenómeno

que puede ser importante para varias aplicaciones. La estructura de un ligando dendrítico es ideal para estabilizar los QDs. El empaquetamiento cerrado de los dendrones en forma de cono alrededor de la nanopartícula creará una pantalla en la interfase del metal, la cual puede ser más eficiente en pasar la superficie que la pantalla de ligando tradicional formada por cadenas hidrocarbonadas flexibles o polímeros lineales. El grado de protección del dendón depende del pH y a valores altos de pH depende de los grupos funcionales terminales del dendrimer. Los dendrimeros terminados en grupos carboxilatos dan más alta protección que los aminados y su eficacia luminiscente es significativamente mayor.<sup>[34]</sup>

## 4.-Dendrimeros en catálisis

Se ha descrito que algunos dendrimeros encapsulando metales presentan actividad catalítica, actuando como nanoreactores porosos (Figura 6).

Varios grupos han centrado sus investigaciones en la incorporación o coordinación de fragmentos metálicos (metales de transición) en la periferia de los dendrimeros, actualmente se conoce un amplio espectro de estos metalodendrimeros.<sup>[19, 35]</sup> Una de las aplicaciones más interesantes de estas especies es el campo de la catálisis homogénea. Aunque, en general, estos metalodendrimeros están pensados para ser materiales macromoleculares que puedan combinar las ventajas de ambas catálisis, homogénea y heterogénea. Debido a su naturaleza pseudo-esférica y sus posibles conformaciones, las posiciones del metal en estos catalizadores poliméricos, deberían ser fácilmente accesibles por las moléculas sustrato y los reactivos y, por tanto, exhibir características inusuales a las encontradas en catálisis homogénea tal como cinética rápida, especificidad y solubilidad. Debido a su tamaño pueden ser fácilmente eliminados de los productos, por ejemplo por técnicas de ultra-centrifugación.

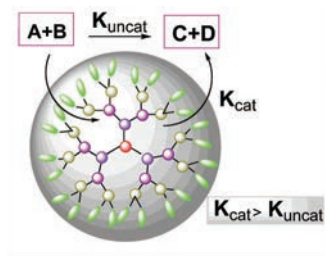


Figura 6. Catálisis en el interior de un dendrimer.

Una de las principales limitaciones de los catalizadores dendríticos es su síntesis, debido a que es necesaria la unión cuantitativa de los ligandos a la periferia. Una solución alternativa sería el anclaje no covalente del catalizador al dendrimer soporte. La naturaleza reversible de este tipo de interacción no covalente permite la refuncionalización del dendrimer, incluso la variación del catalizador durante la catálisis lo que permite su utilización para reacciones en cascada.

## 5.-Dendrimeros cristales líquidos

En 1992 Virgil Percec publicó el primer ejemplo de un polímero dendrítico cristal líquido.<sup>[36]</sup> Los dendrimeros cristal líquido o dendromesógenos han demostrado ser especialmente interesantes en los estudios sobre la relación entre

la estructura de un compuesto y su actividad como cristal líquido. En estos compuestos, la interacción entre las unidades mesógenas puede modificar en buena medida la geometría molecular y por consiguiente, el tipo de mesofase observado, sus propiedades y sus posibles aplicaciones.<sup>[37, 38]</sup> Existen dos aproximaciones generales a la síntesis de este tipo de materiales. La primera consiste en la formación de macromoléculas mediante un proceso de crecimiento estructural regular<sup>[39-41]</sup> donde las unidades mesógenas se incorporan sucesivamente en las ramas de cada generación del dendrímico (Figura 7a). Ringsdorf<sup>[40]</sup> y Percec<sup>[36, 41]</sup> han descrito dendrímicos sintetizados según esta primera aproximación. La capacidad de estas macromoléculas para adoptar una forma anisótropa da lugar a la aparición de un orden cristal líquido nemático.

La segunda aproximación sintética se basa en la capacidad reactiva de los grupos funcionales terminales de algunos dendrímicos. Estos grupos pueden reaccionar con moléculas que incorporan funciones específicas, como es el caso de las unidades mesógenas. Esta aproximación permite, por lo tanto, la modulación de las propiedades de los derivados dendrímicos. De este modo, es posible obtener arquitecturas dendríticas que posean propiedades de cristal líquido mediante la introducción de unidades mesógenas con forma de varilla<sup>[42]</sup> o con forma de disco<sup>[43]</sup> en la periferia del dendrímico de partida. El resultado final es que el núcleo dendrímico primitivo queda rodeado por un "caparazón" de cristal líquido. (Figura 7b)

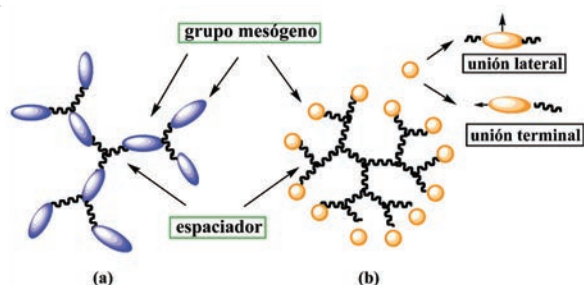


Figura 7. a) Estructura de un dendrímico con unidades mesógenas en las ramificaciones. b) Estructura de un dendrímico con unidades mesógenas en la periferia con los elementos que los constituyen: matriz dendrímica, espaciador y unidades mesógenas (unidas lateral o terminalmente al dendrímico).

Se han descrito polímeros dendríticos cristal líquido para todas las subclases descritas anteriormente: dendrímicos, dendrones, polímeros hiperramificados al azar y polímeros dendríticos de injerto. Los tipos de mesofases que presentan los dendrímicos cristalinos líquidos termótrópos son las mismas que las presentadas por los compuestos de bajo peso molecular (Figura 8): nemáticos, esmécticos (tipo A, C etc.), columnares (hexagonal, rectangular) y fases cúbicas. El que presenten uno u otro tipo de mesofase depende de la estructura, de la generación y de los grupos funcionales del dendrímico o polímero dendrítico.

Los principales tipos de dendrímico cristal líquido descritos son derivados de aminas, como (poli(propileno)iminas) (PPI), amidas, como poli(amidoaminas) (PAMAM), poliésteres, poliéteres y dendrímicos que contienen silicio en su esqueleto, como los carbosilanos (enlaces Si-C), los siloxanos (enlaces Si-O) y los carbosilazanos (enlaces Si-N). La mayoría de los dendrímicos cristal líquido descritos están constituidos por moléculas covalentes neutras, sin embargo recientemente

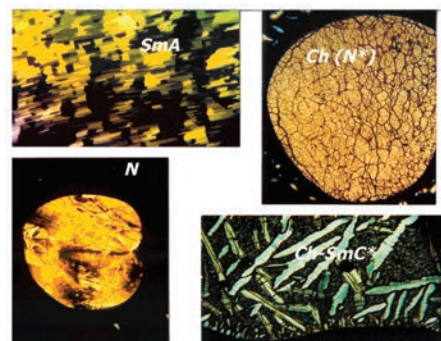


Figura 8. Texturas de las mesofases esméctica A (*SMA*), colestérica (*Ch* ó *N\**), nemática (*N*) y transición de fase colestérica a mesofase esméctica C quiral (*SmC\**), observadas por microscopio óptico con polarizadores cruzados.

se han descrito ejemplos de dendrímicos cristal líquido iónicos. Se entiende que la fuerza conductora capaz de organizar estos bloques de moléculas iónicas en estructuras ordenadas que dan lugar a conducta mesomórfica es la microsegregación anfífilica que entra en competición con la parte lipofílica de la molécula.<sup>[37-39]</sup>

### Aplicaciones médicas,<sup>[29, 44-50]</sup>

Los dendrímicos son sistemas ideales para aplicaciones en medicina, como el transporte de fármacos (Figura 9) ó de genes, porque aumentan la solubilidad en agua, incrementan el tiempo de vida en circulación, atraviesan ciertos tejidos, mejoran el tránsito a través de las barreras biológicas y presentan un lento metabolismo del fármaco.

Las principales aplicaciones de los dendrímicos en el campo de la biomedicina las podemos dividir según la función que vayan a tener en los siguientes apartados: 1.- Dendrímicos para transporte y liberación controlada de fármacos.<sup>[51]</sup> 2.- Dendrímicos como nano-fármacos.<sup>[52]</sup> 3.- Dendrímicos como agentes de diagnóstico.<sup>[53]</sup> 4.- Dendrímicos para transferencia de genes.<sup>[54]</sup> 5.- Dendrímicos para terapia fotodinámica.<sup>[55]</sup>

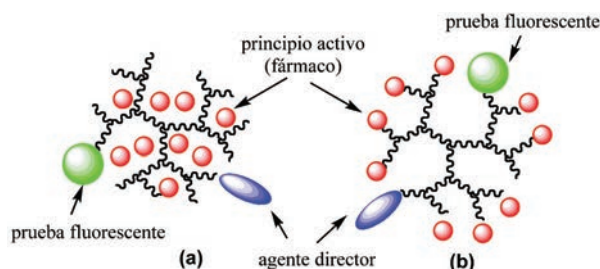


Figura 9. Las dos estrategias principales para el transporte de fármacos usando dendrímicos como vehículos. (a) fármaco como huésped (enlace no covalente) (b) fármaco unido covalentemente al dendrímico.

### Biocompatibilidad de los dendrímicos<sup>[56]</sup>

Para poder utilizar los dendrímicos como agentes biológicos deben de cumplir una serie de requisitos como: a) no tóxicos, b) no inmunogénicos, c) que puedan atravesar biobarreras (por ejemplo la pared del intestino, de los vasos sanguíneos o las membranas celulares), d) que sean capaces de estar en circulación durante el tiempo necesario para tener un efecto clínico, e) que sean capaces de dar estructuras específicas.

Las propiedades biológicas como toxicidad o inmunogenicidad de un dendrímico están gobernadas en gran medida por



el tamaño del dendrímoro y por los grupos funcionales de la superficie del dendrímoro. El interior de la estructura dendrítica normalmente es de menor importancia ya que, en general, las interacciones entre el dendrímoro y el entorno tiene lugar a través de los grupos expuestos en la superficie del dendrímoro, lo que puede permitir al dendrímoro penetrar a través de la superficie de la célula por una vía funcional o destructora.

### Tipos de dendrímoros biocompatibles<sup>[48]</sup>

Las estructuras de dendrímoros biocompatibles más utilizadas para aplicaciones biomédicas son principalmente: a) Poli(amidoamina) (PAMAM) b) Poli(propilenimina) (PPI). c) dendrímoros derivados de poliariil-éteres. d) dendrones de polilisina. e) dendrímoros poliéster basado en el ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico. f) dendrímoros poliéster basados en glicerol y ácido succínico g) polímeros hiperramificados derivados de poliglicerol (Figura 10).

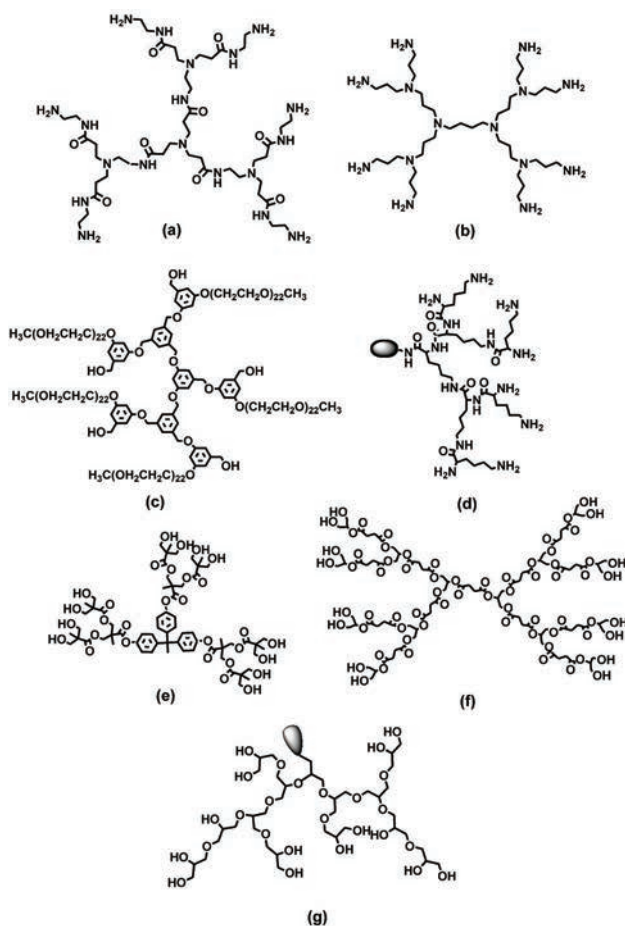


Figura 10. Estructuras de dendrímoros biocompatibles que se han utilizado para aplicaciones en liberación de fármacos.

### Medicinas basadas en dendrímoros<sup>[47]</sup>

En la actualidad se están desarrollando varios productos basados en dendrímoros para el tratamiento y diagnóstico de una amplia variedad de enfermedades.

La firma australiana *Starpharma* ha desarrollado un gel (*VivaGel*®) cuyo componente activo es un dendrímoro de polilisina, desarrollado para prevenir la transmisión del VIH. Ha funcionado también en estudios en animales para la prevención de otras enfermedades de transmisión sexual como el herpes genital y la clamidia. La misma firma está desarrollan-

do dendrímoros activos por vía inhalatoria frente al virus sincitial respiratorio y patógenos emergentes como el coronavirus que produce el síndrome respiratorio severo agudo (SARS).

*SuperFect*®, desarrollado por *Qiagen*, es un reactivo de transfección formado por dendrímoros activos, que puede transportar cantidades más grandes de material genético que los virus modificados para terapia genética. Los laboratorios de la "US Army Research" han desarrollado un sistema de diagnóstico basado en dendrímoros para la detección de antrax (llamado *Alert Ticket*™). Y por último, "Dade Behring" ha comercializado un sistema basado en dendrímoros (denominado *Stratus*® CS) que sirve para el diagnóstico rápido de dolencias cardíacas.

### Conclusiones

El objetivo de este trabajo ha sido proporcionar una visión general de los tipos de polímeros dendríticos, su síntesis y algunas propiedades y aplicaciones, así como citar los polímeros dendríticos comerciales. Los dendrímoros y los polímeros hiperramificados representan una clase relativamente nueva de materiales con propiedades de solubilidad mejoradas y un alto grado de control sobre su arquitectura molecular y sus dimensiones comparados con los polímeros lineales tradicionales. Estos compuestos tienen en la superficie un gran número de grupos funcionales, lo que hace que sean útiles en aplicaciones en campos tan diversos como la ciencia de materiales y la biomedicina. Los agentes activos pueden estar encapsulados en el interior de los dendrímoros, pueden estar químicamente unidos o físicamente absorbidos en la superficie del dendrímoro, con la opción de adaptar las propiedades de los esqueletos dendríticos a las necesidades específicas del material activo en sus aplicaciones. Los recientes éxitos en la simplificación de la síntesis de dendrímoros han dado lugar a una amplia variedad de compuestos dendríticos, al mismo tiempo que han reducido el coste de su producción. Por otro lado la fusión entre la química de dendrímoros y el concepto de autoensamblaje ha dado lugar a nuevas posibilidades en la construcción de estructuras dendríticas reduciendo el tiempo y el esfuerzo en su preparación.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CTQ2006-15611-CO2-01), a la UE (7<sup>th</sup> FP - THE PEOPLE PROGRAMME. The Marie Curie Actions - ITN, N° 215884-2) y al Gobierno de Aragón por financiar nuestras investigaciones.

### Bibliografía

- [1] a) D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719–2728. b) J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, Wiley Series in Polymer Science. Wiley: Chichester, England, **2002**. c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [2] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117–132.
- [3] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2004–2006.
- [4] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155–158.
- [5] a) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.* **1998**, *36*,

- 1685–1698. b) K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 453–571.
- [6] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183–275.
- [7] a) A. A. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 165–191, b) A. A. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 863–883.
- [8] a) J. Li, D. R. Swanson, D. Qin, H. M. II, Brothers, L. Piehler, D. A. Tomalia, D. J. Meier, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7347–7350. b) D. A. Tomalia, D. R. Swanson, *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, Wiley Series in Polymer Science. Wiley: Chichester, England, **2002**. pp 617–629.
- [9] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**. pp 539–562.
- [10] D. A. Tomalia, *Macromol. Symp.* **1996**, *101*, 243–255.
- [11] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647. b) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819–3867.
- [12] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261.
- [13] T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159–2165.
- [14] R. Spindler, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *1*, 913–918.
- [15] T. Emrick, J. M. J. Fréchet, **1999**, *4*, 15–23.
- [16] a) S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science*, **1996**, *271*, 1095–1098. b) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712.
- [17] a) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, N. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944–2950. b) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–833.
- [18] G. R. Newkome, R. Günther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023–2026.
- [19] a) G. R. Newkome, E. F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689–1746. b) I. Cuadrado, M. Moran, C. M. Casado, B. Alonso, L. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *395*, 193–195. c) C. B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60–71. d) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991–3024.
- [20] a) V. Maraval, J. Pyzowski, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6043–6046, b) V. Maraval, R. Laurent, P. Marchand, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2458–2471.
- [21] a) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928–3932. b) H. Nandivada, X. i Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2197–2208.
- [22] <http://www.dnanotech.com>
- [23] <http://www.Symo-Chem.nl>
- [24] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1306–1308.
- [25] E. M. M. De Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1308–1311.
- [26] <http://www.polymerfactory.com>
- [27] <http://www.Perstorp.com>
- [28] <http://www.DMS.com>
- [29] B. Helms, E. W. Meijer, *Science* **2006**, *313*, 929–930.
- [30] JFGA. Jansen, EMM. de Brabander- van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229.
- [31] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987–1041.
- [32] P. Ceroni, G. Bergamini, F. Marchioni, V. Balzani, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 453–473.
- [33] a) J. M. J. Fréchet, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 4782–4787. b) J. M. J. Fréchet, *J. Pol. Sci. Part A Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 3713–3725.
- [34] B. Huang, D. A. Tomalia, *J. Luminescence*, **2005**, *111*, 215–223.
- [35] S.-H. Hwang, C. D. Shreiner, Ch. N. Moorefield, G. R. Newkome, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1192–1217.
- [36] V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3843–3850.
- [37] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *201*, 45–155.
- [38] M. Marcos, R. Martín-Rapún, A. Omenat, J. L. Serrano, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1889–1901.
- [39] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polym. Sci., Ser. C.* **2001**, *43*, 1–45.
- [40] S. Bauer, H. Fisher, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1589–1591.
- [41] a) V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, P. Chu, G. Ungar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *254*, 137. b) V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441–11454.
- [42] J. Barberá, M. Marcos, J. L. Serrano, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1834–1840.
- [43] M. D. McKenna, J. Barebrá, M. Marcos, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 619–625.
- [44] a) S.-E. Stiriba, H. Frey, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1329–1334. b) F. Aulenta, W. Hayes, S. Rannard, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1741–1771. c) S. Svenson, D. A. Tomalia, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2106–2129.
- [45] U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegaard, *Dendrimers in Medicine and Biotechnology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 0WF, UK, **2006**.
- [46] B. Klajnert, M. Bryszewska, *Dendrimers in Medicine*, Nova Science Publishers, Inc., New York, **2007**.
- [47] I. J. Majoros, J. R. Baker Jr., *Dendrimer-Based Nanomedicine*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. Singapore 596224, **2008**.
- [48] E. R. Gilles, J. M. J. Fréchet, *Drug Discov. Today* **2005**, *10*, 35–43.
- [49] W.-D. Jang, K. M. K. Selim, C.-H. Lee, I.-K. Kang, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1–23.
- [50] R. Kumar Takede, P. Vijayarai Kumar, N. Kumar Jain, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 49–87.
- [51] A. D'Emanuele, D. Attwood, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2147–2162.
- [52] U. Boas and P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43–63.
- [53] S. Langereis, A. Dirksen, T. M. Hackeng, M. H. P. Genderen, E. Meijer, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1152–1160.
- [54] a) C. Dufès, I. F. Uchegbu, A. G. Schätzlein, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2177–2202. b) L. A. Kubasiak and D. A. Tomalia, in M. M. Amiji, ed., *Polymeric Gene Delivery: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Flor., **2004**, pp. 133–157.
- [55] N. Nishiyama, W.-D. Jang, K. Kataoka, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1074–1082.
- [56] Duncan R, Izzo L., *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2215–2237.

## Nota del Comité Editorial de *Anales de la Real Sociedad Española de Química*

Tras la publicación en el primer número de *Anales de Química* de 2009 del artículo que lleva por título "Estabilidad de las emulsiones de Pickering utilizadas en la elaboración de productos agroquímicos" y del que es único autor Ibon Aranberri, el Comité Editorial de *Anales de Química* en su reunión celebrada el 24 de abril de 2009, acuerda hacer pública a través de la revista de nuestra Sociedad la siguiente nota.

El artículo arriba mencionado fue enviado para su publicación en *Anales de Química* con fecha 30/06/2008, y tras el correspondiente proceso de evaluación por dos expertos, fue aceptado para su publicación con fecha 30/10/2008.

Cuando el primer número de *Anales* de 2009 estaba ya maquetado e iniciado el proceso de impresión de la revista, uno de los miembros de este comité, haciendo una búsqueda bibliográfica, encontró publicado en la *Revista Iberoamericana de Polímeros* el artículo titulado "Emulsiones estabilizadas por nanopartículas para formulaciones de productos agroquímicos", uno de cuyos cuatro firmantes coincidía con el único autor del artículo antes mencionado y publicado en *Anales de Química*. Ante la gran similitud de los títulos se analizó su contenido para verificar, con desagradable sorpresa, que ambos artículos eran esencialmente idénticos y con prácticamente idénticas ilustraciones. Ante la evidencia de estar ante un problema de auto-plagio (debe recordarse aquí que el artículo de *Anales de Química* tiene un solo firmante, mientras que el artículo aparecido en la *Revista Iberoamericana de Polímeros* tiene cuatro), el Editor General saliente de *Anales de Química*, Prof. Pascual Román, puso estos hechos en conocimiento del Editor de la *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Prof. Issa A. Katime, quien lamentó el hecho e

informó al Prof. Román que, como Editor de su revista, disponía de la cesión de los derechos de autor de ese artículo, que había sido sometido a publicación en Junio de 2008.

Aunque la primera intención tanto del Editor General saliente como del Editor General entrante, Prof. Manuel Yáñez, era la de eliminar el artículo plagiado, dicha posibilidad fue desestimada dado el avanzado proceso de impresión del correspondiente número de *Anales de Química*.

Tradicionalmente la revista *Anales de la Real Sociedad Española de Química* no requiere de sus autores la cesión de los derechos de autor, pero este Comité Editorial quiere manifestar, con rotundidad, que el plagio y el auto-plagio son éticamente inadmisibles y reprobables, y recuerda que en las normas de publicación de esta revista está explícitamente recogido, en el apartado de Ética Profesional, lo siguiente:

"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](http://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".

En Madrid, a 12 de mayo de 2009

El Comité Editorial de

*Anales de la Real Sociedad Española de Química*

**8<sup>TH</sup> GREEN CHEMISTRY CONFERENCE**  
SEPTEMBER 9 - 11, 2009. ZARAGOZA (SPAIN)

**Environmental Quality  
and Climate  
Stability Through Chemistry**

CONTACT, INFORMATION, AND ABSTRACTS:  
8gcc@unizar.es - <http://8gcc.unizar.es>

REGISTRATION:  
lebquim@iuct.com - <http://www.iuct.net>

Organized by:

With the Support of:

Sponsored by:

## Opciones para el tratamiento de zonas contaminadas por radionucleidos

Elena Torres, Alicia Escribano, María Jesús Turrero, Belén Buil, Pedro Luis Martín

**Resumen:** El desarrollo del uso de la energía nuclear a partir de los años 40 ha hecho que el riesgo de contaminación ambiental aumente. El uso de barreras geoquímicas, tanto de contención como reactivas, resulta prometedor para la inmovilización y tratamiento, respectivamente, de radionucleidos presentes en suelos y aguas contaminadas. En el caso de isótopos de vida larga sensibles a cambios redox, como el  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$  o  $^{239}\text{Pu}$ , el hierro metálico granulado es el relleno reactivo más económico y que parece proporcionar los mejores resultados, ya que crea condiciones fuertemente reductoras que favorecen su precipitación reductiva.

**Palabras clave:** Contaminación, radionucleidos, barreras, hierro, condiciones reductoras.

**Abstract:** Spread of the use of nuclear energy since 1940s has increased the risk of radioactive contamination. The use of geochemical barriers, either reactive or physical barriers, seems promising to immobilize and treat radionuclides in contaminated soils and water. In the case of long-lived redox-sensitive radionuclides, such as como el  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$  o  $^{239}\text{Pu}$ , granulated zero-valent iron is the cheapest reactive media and provides the best results, as it generates strongly reducing conditions that favours the redox-driven precipitation.

**Keywords:** Contamination, radionuclides, barriers, iron, reducing conditions.

### Introducción

#### Origen de los radionucleidos presentes en la Naturaleza

Los radionucleidos existen en la Naturaleza de manera tanto natural como artificial. Wild<sup>[1]</sup> estimó que aproximadamente el 79% de la radiación a la que estaban expuestos los seres humanos provenía de fuentes naturales, el 19% de aplicaciones médicas y el 2% restante de las deposiciones atmosféricas producto de los ensayos de armas nucleares y de los vertidos de plantas nucleares de generación eléctrica. Estos dos últimos casos son los que generan una mayor preocupación entre la opinión pública ya que, en determinadas ocasiones, han provocado la contaminación de vastas extensiones de terreno. Por ejemplo, en Reino Unido, se identificaron 2 picos de actividad de radiocesio (el  $^{137}\text{Cs}$  es un producto típico de fisión), en 1964 y en 1986, correspondientes al período más activo en los programas de pruebas de armas nucleares y al accidente de Chernobyl, respectivamente.<sup>[2]</sup>

Los radionucleidos presentes en el suelo pueden pasar a las plantas y de ahí al resto de la cadena alimentaria, lo que puede suponer un riesgo para la salud humana.<sup>[3,4]</sup>

En la actualidad, el aumento de la demanda energética global y la búsqueda de fuentes de energía alternativas a los

combustibles fósiles puede suponer el relanzamiento de los programas nucleares en la mayoría de los países desarrollados.

Los vertidos controlados y accidentales de radionucleidos por parte de la industria nuclear son inevitables y pueden ocasionar una contaminación local, regional o global. Por ello, la recuperación de suelos y recursos hídricos afectados se está convirtiendo en un aspecto cada vez más importante de la protección radiológica ambiental.

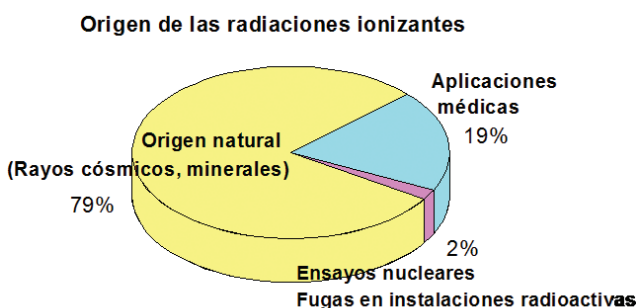


Figura 1. Distribución de las radiaciones ionizantes a las que están expuestos los seres humanos.

#### Características generales de los radionucleidos

Los radionucleidos sufren un proceso de decaimiento, por el que los isótopos radiactivos se transforman, de forma natural, en isótopos estables. Los radionucleidos de vida corta (< 30 años) reducen su peligrosidad en períodos relativamente cortos de tiempo. Los radionucleidos con períodos de semidesintegración largos ( $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ) persisten durante miles de años. En la tabla 1, se puede observar que la vida media de los radionucleidos varía significativamente en función del isótopo que se esté considerando. La exposición potencial de los seres humanos o los ecosistemas ante la radiación depende de diversos factores ambientales.

En general, los elementos radiactivos suelen tener varios estados de oxidación, los cuales suelen presentar distintos grados de movilidad y toxicidad. Además, pueden verse afectados por el contenido y forma en la que la materia orgánica está en los suelos. También, pueden estar adsorbidos en otros componentes del suelo, como arcillas u óxidos de hierro, o bien pueden precipitar debido a variaciones de las condiciones ambientales, por ejemplo, cambios redox o de pH.



E. Torres



A. Escribano



M. J. Turrero



B. Buil



P. L. Martín

CIEMAT. División de Barreras de Ingeniería y Geológicas.  
Avda. Complutense 22. 28040 Madrid.

C-e: [elena.torres@ciemat.es](mailto:elena.torres@ciemat.es)

Recibido: 27/01/2009. Aceptado: 05/03/2009.

Tabla 1. Vidas medias de los isótopos más habituales en zonas contaminadas

Isótopos	Vidas medias (años)	Tipo
$^{99}\text{Tc}$	$2.12 \times 10^5$	Vida larga
$^{238}\text{U}$	$4.51 \times 10^9$	
$^{239}\text{Pu}$	$24.4 \times 10^3$	
$^{230}\text{Th}$	$8.0 \times 10^4$	
$^{232}\text{Th}$	$1.41 \times 10^{10}$	
$^{90}\text{Sr}$	28	Vida corta
$^{137}\text{Cs}$	30	
$^3\text{H}$	12	

Las interacciones radionucleido-suelo son innumerables.<sup>[5]</sup> Esto hace que, aunque se pueda determinar la concentración total de contaminante en el suelo, sea difícil obtener información válida para la estimación del riesgo potencial y las posibilidades de rehabilitación del terreno afectado.

### Características químicas de los radionucleidos

Los iones alcalinos y alcalino-térreos ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ) no presentan comportamiento redox. Son cationes duros, que presentan un bajo grado de hidrólisis. Tienden a adsorberse en las superficies minerales, como óxidos de hierro o arcillas, y suelen competir con otros iones alcalinos como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$  en reacciones de complejación en las interfases agua/mineral.

El torio (IV) puede hidrolizarse en presencia de agua o bien puede sorberse fuertemente a las superficies minerales. Pu, U y Tc son radionucleidos sensibles a cambios redox. Presentan múltiples estados de oxidación. La especiación controla el transporte de los contaminantes en el medio y su biodisponibilidad. Por ello, es importante conocer el estado de oxidación del elemento. Las formas reducidas suelen presentar una baja solubilidad, mientras que las formas oxidadas suelen ser aniones y, generalmente, se adsorben débilmente sobre las superficies minerales.

### Clasificación de los métodos empleados en la rehabilitación de terrenos contaminados

Los métodos más habituales empleados para el tratamiento de contaminantes persistentes, tanto inorgánicos como orgánicos, en el suelo y en las aguas subterráneas, se agrupan, fundamentalmente, en cuatro grupos:

#### - Estabilización, solidificación y contención:

o Precipitación o coprecipitación *in situ*: En general, se usan barreras reactivas permeables (ver apartado posterior). Esta técnica *in situ* consiste en la intercepción del paso del agua subterránea para eliminar los contaminantes presentes en ella mediante procesos físicos, químicos o biológicos. Generalmente, los contaminantes se inmovilizan en forma de hidróxidos, carbonatos o sulfuros. La formación de estas fases sólidas está controlada, fundamentalmente, por el pH, el potencial redox y las concentraciones del resto de los iones.

o Uso de agentes puzolánicos: Se emplean materiales cementantes que pueden formar enlaces químicos con las

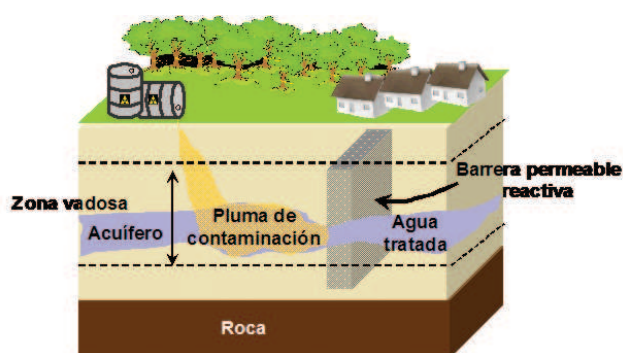


Figura 2. Método de funcionamiento de una barrera reactiva permeable (BRM).

partículas del suelo y los contaminantes, disminuyendo la permeabilidad del suelo y evitando la movilización de los elementos tóxicos. Los materiales puzolánicos más utilizados son el cemento Pórtland, cenizas volantes, clínker de cemento, escorias...

o Vitrificación: Consiste en la fusión del suelo contaminado para conseguir una matriz vítrea, donde los metales no volátiles y los contaminantes radiactivos quedarían encapsulados tras el enfriamiento. Puede realizarse tanto *in situ* como en unidades de tratamiento.

- Atenuación biológica: Son métodos aplicables en casos de contaminación difusa. Tienen como ventaja principal su bajo coste y su posible aplicación a zonas extensas. En la actualidad, se encuentra en fase experimental. En EEUU, el DOE (Department Of Energy) ha desarrollado un programa denominado NABIR (Natural and Accelerated Bioremediation Research)<sup>[6]</sup> orientado a estudiar los distintos procesos naturales en la interfaz suelo/agua y al desarrollo de nuevos métodos para acelerar los fenómenos de atenuación natural de la contaminación.

o Fito-remediación: El uso de variedades vegetales hiperacumuladoras de determinados elementos, por ejemplo uranio, se está probando en la actualidad a escala real en EEUU, en distintas áreas contaminadas pertenecientes a instalaciones del DOE. El término fito-remediación engloba tres técnicas distintas: la fitoestabilización, la fitoextracción y la fitovolatilización. La fitoestabilización se utiliza en los suelos donde la gran cantidad de contaminantes imposibilita la fitoextracción, y se basa en el uso de plantas tolerantes a los metales para inmovilizarlos a través de su absorción y acumulación en las raíces o precipitación en la rizosfera. La fitoextracción consiste en la absorción y transporte de los metales desde las raíces hasta las partes aéreas de las plantas, que posteriormente serán incineradas o bien acumuladas con el objetivo de reciclar los metales. En la fitovolatilización, las plantas se usan para absorber los contaminantes, transformarlos a formas volátiles y, por transpiración, liberarlos a la atmósfera. Se aplica generalmente a Hg, As o Se.

o Uso de microorganismos: Es una de las estrategias más prometedoras. En las distintas escalas probadas se ha observado que determinadas variedades de bacterias y hongos son capaces de metabolizar e inmovilizar los contaminantes. En la actualidad, la optimización de esta técnica pasan por la mejora genética de muchas de estas variedades.

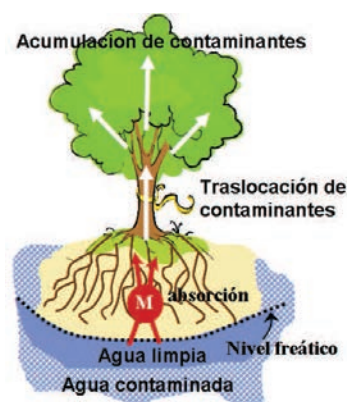


Figura 3. Movilización de los contaminantes en un proceso de fitoextracción.

- *Métodos químicos:*

o Inyección de aditivos químicos en la zona saturada del suelo: El lavado del suelo con distintos agentes químicos (agentes quelatantes, ácidos y bases, surfactantes) o la extracción con disolventes son dos procedimientos utilizados tanto en el caso de los radionucleidos como en el de los contaminantes convencionales (i.e. metales pesados).

o Manipulación redox *in situ*: Consiste básicamente en la inyección de reductores en el subsuelo, generando un ambiente reductor que, en el caso de elementos sensibles a cambios redox, permite su inmovilización por precipitación, ya que las formas reducidas suelen ser más insolubles que las oxidadas. Por ejemplo, los ensayos con ditionito sódico han demostrado que este método puede ser eficaz para compuesto fácilmente reducibles como el  $UO_2^{2+}$ .

o Lavado del suelo: Es un proceso *ex situ* en el que la porción contaminada es separada y lavada en las instalaciones de tratamiento con los reactivos adecuados en función del tipo de contaminante.

o "Soil Flushing": Es un proceso *in situ* que se emplea para conseguir la movilización y recuperación de los contaminantes. Se basa en la aplicación de enmiendas químicas al suelo combinado con el bombeo del fluido resultante.

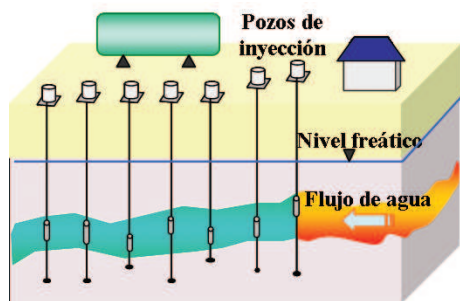


Figura 4. Representación esquemática de la manipulación redox *in situ*.

o Sistemas de bombeo y tratamiento ("pump and treatment"): Se trata del método más utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas. Consiste en bombear el agua contaminada para su posterior tratamiento. Debido a ciertas limitaciones físicas y químicas, su eficacia a largo plazo es limitada. Por esta razón, suele utilizarse combinada con otras

técnicas adicionales y asociadas a sistemas de contención de plumas de contaminación (barreras de ingeniería).

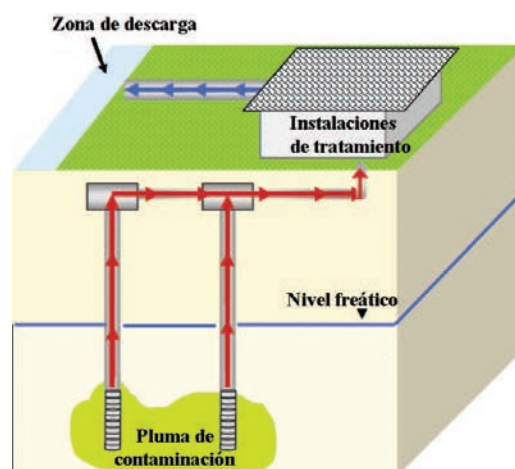


Figura 5. Representación esquemática del método bombeo y tratamiento ("pump and treatment").

- *Métodos electrocinéticos:* Se basan en el movimiento del agua y/o los solutos en un medio poroso bajo la influencia de un campo eléctrico:

o Electromigración: El movimiento de las especies iónicas se produce en el suelo, tanto en condiciones saturadas como insaturadas.

o Electroósmosis: Es similar a la electromigración. Sin embargo, en este caso, se aplica a medios de tipo arcilloso. En ella, se favorece el movimiento del agua de poro en la matriz. Actualmente, es una de las alternativas que se están explorando para la recuperación de zonas dedicadas al almacenamiento de residuos.

**Técnicas de retención empleadas en función del radionucleido**

Los radionucleidos no se degradan, como en el caso de los contaminantes orgánicos, sino que su actividad disminuye debido a procesos de decaimiento radiactivo. Sin embargo, la vida media de los isótopos radiactivos, aún en el caso de los de vida corta, es lo suficientemente larga como para que suponga un riesgo ambiental. En el caso de los radionucleidos, se suelen emplear técnicas que permitan su inmovilización y posterior tratamiento. Por este motivo, antes de elegir un tratamiento es necesario evaluar parámetros tales como la solubilidad o la capacidad de complejación sobre superficies minerales (tabla 2). No obstante, también se debe tener en cuenta que las propiedades químicas de estos contaminantes dependen, en gran medida, de las condiciones geoquímicas del medio.

Actualmente, los métodos para el tratamiento de zonas contaminadas (suelo y aguas subterráneas) son escasos y caros porque, normalmente, implican la movilización de un gran volumen de tierra para su posterior tratamiento en instalaciones de acondicionamiento. Por ello, se está haciendo un gran esfuerzo para desarrollar nuevas técnicas de descontaminación *in situ*. Entre las distintas alternativas que se están explorando destacan la vitrificación *in situ*, la fitorremediación, el uso de microorganismos o el uso de barreras.

La vitrificación *in situ* está especialmente indicada para zonas con altas concentraciones de isótopos de vida larga,

Tabla 2. Propiedades químicas más relevantes de los radionucleidos más habituales

Elemento	Ambiente	Estado de oxidación	Especie	Solubilidad	Adsorción en minerales	Comportamiento redox activo
<b>Elementos con estados de oxidación múltiples</b>						
<b>Tc</b>	Oxidante	Tc (VII)	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	alta	débil	sí
	Reductor	Tc (IV)	TcO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (s)	baja	---	---
<b>U</b>	Oxidante	U (VI)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	alta	moderada	---
	Reductor	U(VI)/U(IV)	Complejos aniónicos U-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	alta	débil	---
	Reductor	U (IV)	UO <sub>2</sub> (s)	baja	---	---
<b>Pu</b>	Oxidante	Pu(V)/Pu(IV)	Pu <sup>4+</sup> , PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	baja	moderada	sí
	Reductor	Pu(IV)	PuO <sub>2</sub> (s)	baja	---	---
<b>Elementos con un único estado de oxidación</b>						
<b>Cs</b>		Cs (I)	---	---	moderada	no
<b>Sr</b>		Sr (II)	---	---	débil a moderada	no
<b>Ra</b>		Ra (II)	---	alta	moderada a fuerte	no
<b>Th</b>		Th (I)	Th(OH) <sub>n</sub> <sup>(4-n)+</sup>	moderada	fuerte	No

aunque también se ha empleado en suelos contaminados por <sup>137</sup>Cs. Su gran limitación es que, con los medios técnicos actuales, es solo aplicable a los primeros 6 a 9 metros.

La fitorremediación es una de las técnicas más prometedoras en casos de contaminación difusa. Su ventaja principal es su bajo coste y gran versatilidad. Sin embargo, en el caso de los radionucleidos, se encuentra en estadios iniciales y conseguir su optimización posiblemente conlleve varias décadas. Por este motivo, algunas voces han propuesto el desarrollo de planes de mejora genética de determinadas especies hiperacumuladoras, lo que aceleraría su aplicación a gran escala.

La biorremediación es otra de las alternativas que se encuentra en plena fase de desarrollo. Los hongos han despertado gran interés para estas aplicaciones, ya que constituyen de manera mayoritaria la microflora del suelo. En estudios previos, se ha observado como estos microorganismos son capaces de acumular cantidades apreciables de radiocesio y estroncio en suelos afectados por la nube radioactiva provocada tras el accidente en Chernobyl.<sup>[7]</sup>

En cuanto a las bacterias, ciertas variedades de *Pseudomonas* presentan una alta capacidad de acumulación tanto de Th como de U.<sup>[8]</sup> Los líquenes están siendo también objeto de estudio. Sin embargo, aún no hay suficientes resultados que resulten concluyentes.<sup>[9]</sup>

### Barreras de Ingeniería

Las barreras de ingeniería son el método más utilizado, en la actualidad, en la gestión de espacios contaminados. Pueden actuar como métodos de contención (barreras físicas) o como método de tratamiento en el caso de aguas subterráneas (barreras permeables reactivas).

#### Barreras físicas o de contención

Es un método muy versátil, que permite el uso de distintas disposiciones de acuerdo a los requerimientos físicos o geoquímicos de cada zona. Se suelen agrupar en tres categorías: barreras verticales, horizontales y las llamadas "surface caps".

Las barreras verticales consiguen disminuir el riesgo debido a que son capaces de aislar el foco de la contaminación del flujo de agua subterránea. Además, suelen emplearse combinadas con métodos de tratamiento, como el "pump and treat", ya que son capaces de retardar el paso del agua, lo que permite aplicar ciertos tratamientos químicos que, sin estas medidas de contención, resultarían imposibles.

Las barreras horizontales se suelen situar bajo las fuentes de contaminación para evitar que se produzca la afectación de los acuíferos. Este tipo de barreras suele utilizarse en los vertederos y en las instalaciones dedicadas al almacenamiento de residuos peligrosos.

Los "surface caps" se sitúan sobre la superficie afectada y tienen como misión primordial controlar la infiltración y el flujo de agua en los suelos contaminados. Limitan el transporte de los contaminantes evitando que los lixiviados de los residuos pasen de la zona vadosa a las aguas subterráneas. Presentan una estructura multi-capa más sofisticada que en los otros dos casos. Suelen estar instrumentalizadas con sensores y sistemas de recolección de aguas.

#### Barreras físicas aplicadas a radionucleidos

En el caso del <sup>90</sup>Sr o el <sup>137</sup>Cs, que son radionucleidos de vida corta, se suelen emplear barreras geoquímicas de contención para evitar que la pluma de contaminación pase a los acuífe-

Tabla 3. Opciones para el tratamiento de los distintos tipos de radionucleidos (Leyenda: v=aplicable, x= no aplicable, ---= sin información, ?= en fase experimental<sup>[10]</sup>)

	Aniones sensibles a cambios redox (TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	Cationes – actínidos (U, Pu)	Cationes débilmente hidrolizables (Cs <sup>+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup> )	Cationes hidrolizables (Th)
<b>Solidificación y estabilización</b>				
→ Agentes puzolánicos	---	---	✓	✓
→ Vitrificación	✓	✓	✓	✓
<b>Métodos químicos y biológicos</b>				
→ Manipulación redox in situ				
- Reductores gaseosos	?	?	✗	✗
- Reductores líquidos	✓	✓	✗	✗
→ Barreras permeables reactivas				
- Fe <sup>0</sup>	✓	✓	✗	✗
- Microorganismos	?	?	✗	✗
<b>Atenuación biológica</b>				
→ Reducción y adsorción biológica	✓	✓	✗	✗
→ Fito-remediación (macrófitos)	---	---	✓	---
<b>Separación, movilización y extracción</b>				
→ Sistemas electrocinéticos	✓	✓	?	?
→ Lavado del suelo	✓	✓	✓	✓

ros. Las zeolitas (mordenita o clinoptilolita para <sup>90</sup>Sr) y las arcillas<sup>[11]</sup> (metabentonita potásica para <sup>137</sup>Cs) suelen ser los materiales más utilizados en este tipo de barreras ya que, debido a sus propiedades superficiales, los radionucleidos quedan retenidos mediante mecanismos de adsorción superficial e intercambio catiónico. La idea en la que se basan este tipo de dispositivos es aislar el cesio o el estroncio por períodos suficientemente largos para que mediante decaimiento radioactivo dejen de suponer un riesgo para el ecosistema.

En las zonas donde la contaminación ha sido causada por radionucleidos de vida larga, como en los campos de pruebas de armas nucleares, explotaciones de uranio, fábricas de combustible nuclear o áreas destinadas al almacenamiento o reprocesado de residuos radioactivos, se ha optado por técnicas de descontaminación alternativas.

#### Barreras Reactivas Permeables (BRP)

Las barreras reactivas permeables son métodos de tratamiento pasivo *in situ* que interceptan el flujo de agua y consiguen la inmovilización de los metales o radionucleidos. En estos sistemas se instalan muros permeables que cruzan el camino de la pluma de contaminación.

La adsorción y precipitación de los contaminantes se produce en el interior de la barrera mediante distintos procesos físicos, químicos o biológicos en función del relleno reactivo.

La selección del medio reactivo se basa, fundamentalmente, en los siguientes criterios:

- Reactividad: la reactividad del material es evaluada cuantitativamente mediante el tiempo de residencia necesario o constante cinética de la reacción.



Figura 6. Disposición de las barreras de contención.



- Estabilidad: el material debe permanecer activo por periodos de tiempo largos ya que su sustitución no sería económicamente rentable. Debe ser estable ante cambios de pH, temperatura o presión.
- Disponibilidad y coste: para la construcción de una barrera reactiva se necesitan cantidades considerables de relleno, por lo que es necesario que se disponga de éste en grandes cantidades a precios razonables.
- Comportamiento hidráulico: la conductividad hidráulica del material depende de la distribución del tamaño de partícula. Cuanto más parecido sea el tamaño de partícula del relleno al del suelo colindante, los resultados serán mejores. No obstante, será necesario determinar un tamaño de partícula óptimo para cada caso, según la permeabilidad y el tiempo de residencia deseado.
- Compatibilidad medioambiental: es importante que el medio reactivo no forme subproductos cuando reaccione con los contaminantes y que no sea él mismo una fuente de contaminación por solubilización o por otros mecanismos de movilización.

A continuación, se citan algunos de los rellenos empleados para contaminantes inorgánicos (metales pesados, radionucleidos) en función del mecanismo de retención utilizado:<sup>[12]</sup>

- Sorción: zeolitas, oxihidróxidos de hierro, turba, sílice, geles poliméricos.
- Precipitación: cal y piedra caliza
- Precipitación reductiva: hierro metálico, hidróxido ferroso, H<sub>2</sub>S, ditionito, etc.

Cuando se utilizan microorganismos en las barreras, la retención de los agentes tóxicos se puede conseguir mediante dos procesos: reducción y posterior precipitación o adsorción.

Una de las incertidumbres que presenta su uso es la reversibilidad de las reacciones de retención. Debido a que los metales pesados no son degradables y los radionucleidos presentan tiempos de semidesintegración demasiado largos, cuando la reacción de retención es reversible en la escala de tiempo de interés, en realidad se puede hablar de un proceso de retardo. Por este motivo, no sería correcto considerarlo un tratamiento permanente o final, sino temporal.

El uso de las barreras queda limitado a fenómenos de contaminación superficial debido a las dificultades técnicas que supone instalarlas a mayores profundidades. El comportamiento de la barrera a largo plazo es otra de las incógnitas que plantean este tipo de sistemas. La reducción de la permeabilidad de la barrera debido a la acumulación de los subproductos de reacción o a la pasivación de la superficie puede condicionar considerablemente su eficacia e incluso puede llegar a quedar inutilizada.

Las BRP se han probado para una gran cantidad de contaminantes: desde disolventes orgánicos a radionucleidos. Este apartado, se centra en las aplicaciones potenciales de las barreras permeables para el tratamiento de distintos radionucleidos de vida larga.

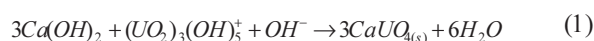
El uranio ha sido el elemento más estudiado debido a los problemas medioambientales creados, fundamentalmente, por la extracción de sus minerales y la manufactura del combustible nuclear.

Se han construido varias barreras experimentales en diversas instalaciones del DOE (Oak Ridge en Tennessee o Los

Álamos en Nuevo México) y en varias minas abandonadas en Estados Unidos (Fry Canyon, Colorado) y Canadá.<sup>[13]</sup> De forma complementaria a los ensayos de campo, se siguen realizando experimentos de laboratorio para evaluar la capacidad de retención de diversos materiales que pudieran ser utilizados potencialmente como rellenos reactivos (ver Tabla 4). En el caso del uranio, los métodos de retención más empleados son:

- la precipitación combinada con la adsorción posterior: entre los rellenos reactivos destacan los materiales fosfatos (hueso calcinado, apatito y fosfato sódico), zeolitas, carbón activado, turba o resinas de intercambio catiónico.

Las barreras basadas en materiales calizos merecen una mención especial. Su bajo costo y abundancia en la Naturaleza hace que sea un relleno muy atractivo. Además, los experimentos en laboratorio han demostrado que son capaces de aumentar el pH del medio (en torno a 12-12.5) favoreciendo la precipitación en forma de hidróxidos acompañada de su adsorción en la superficie mineral (ec. 1):



En la actualidad, hay dos barreras a escala real basadas en materiales calizos en Estados Unidos y Canadá, una en Pensilvania y otra en Ontario, respectivamente.

- la precipitación reductiva: el uso de materiales reactivos como el hierro metálico granulado o alguno de sus óxidos es bastante habitual en el caso de los radionucleidos sensibles a cambios redox. El uranio, el plutonio o el tecnecio son algunos de los elementos más habituales en las zonas destinadas al almacenamiento de residuos y en las instalaciones de acondicionamiento y reprocesado de combustible nuclear. Todos ellos tienen múltiples estados de oxidación en función del E<sub>n</sub> del medio. Los estados más reducidos de estos elementos presentan una solubilidad menor que las formas oxidadas, lo que permite su separación del flujo de agua mediante precipitación.

Tabla 4. Distintos materiales utilizados en barreras reactivas permeables para retener radionucleidos.

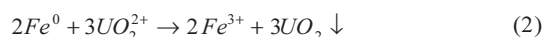
Elemento	Tipo de relleno	Modo de retención
U	Fe metálico granulado	Precipitación reductiva
	Fosfatos	Precipitación
	Piedra caliza	Precipitación
	Microorganismos (G. metalirreducens, A. putrefaciens)	Reducción/ Precipitación reductiva
Pu	Fe metálico granulado	Precipitación reductiva
	50% apatito-25% MgO-Ca-montmorillonita	Adsorción
Tc	Fe metálico granulado	Precipitación reductiva

El hierro metálico granulado, más conocido por sus siglas en inglés ZVI ("Zero-valent Iron"), ha resultado ser el material más efectivo para la retención de uranio (Ver tabla 5).

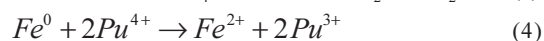
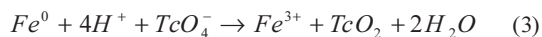
Tabla 5. Resultados obtenidos en las tres barreras reactivas permeables instaladas en la mina de uranio abandonada en Fry Canyon, Colorado.<sup>[14]</sup>

µg/l	Fosfato	Fe <sup>0</sup>	Óx. férricos
[U] entrada	3050-3920	1510-8550	14900-17600
[U] salida	10	<0.06	500
% retención	99.7	100	97.1

La reacción descrita para la separación del uranio mediante su interacción con el hierro metálico es la siguiente:



En el caso del plutonio y el tecnecio, se han observado comportamientos similares en presencia de hierro metálico. La reducción del radionucleido se produce debido a la transferencia de electrones cedidos por el hierro metálico durante su oxidación a Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>, dependiendo del potencial redox del medio. Los estados de oxidación más reducidos suelen ser más insolubles, por lo que a pH próximos a la neutralidad o ligeramente alcalinos precipitan. El Pu precipita como Pu(OH)<sub>3</sub> y el Tc como TcO<sub>2</sub> de acuerdo a las reacciones siguientes:



Aparte del hierro metálico, el hidróxido ferroso o los hidróxidos mixtos Fe(II)/Fe(III) (más conocidos como "Green Rusts" o herrumbres verdes) también pueden actuar como reductores. El radionucleido se adsorbe en la superficie del óxido. En ese momento, pueden ocurrir dos fenómenos: que se produzca la reducción del radionucleido y precipite como un hidróxido, o bien que el radionucleido reducido se incorpore a la estructura cristalina del oxihidróxido de hierro quedando inmovilizado en él. En la figura 7, se muestra un esquema de los distintos procesos de retención vinculados al hierro metálico y a sus óxidos.

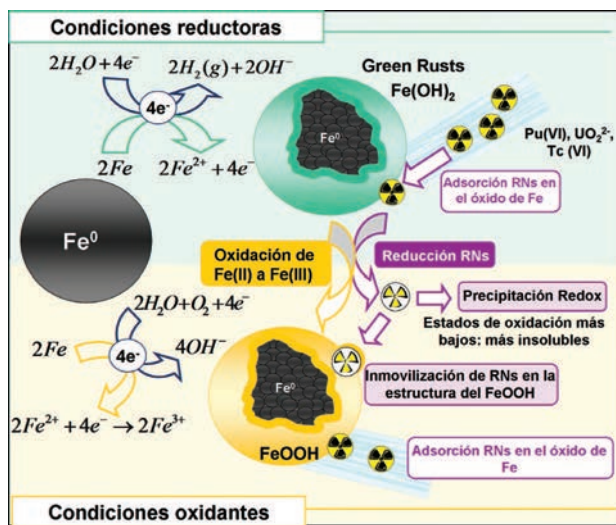


Figura 7. Mecanismos de retención de radionucleidos asociados al hierro metálico o a sus óxidos.

Los oxihidróxidos de hierro también pueden actuar como materiales de relleno. Sus características superficiales facilitan la adsorción y retención de estos contaminantes en su superficie. Este comportamiento ha suscitado gran interés. La atenuación natural basada en este tipo de óxidos es una de las alternativas barajadas para descontaminar zonas extensas donde la concentración de uranio rebasa los límites permitidos. Por ejemplo, cuando el uranio está presente en las aguas subterráneas es atraído, mediante interacciones electrostáticas, por las superficies cargadas de las costras de óxidos de hierro formadas sobre las paredes de las rocas, a través de las que se produce el flujo de agua. Los radionucleidos se adsorberían sobre los recubrimientos de hierro y posteriormente, el agua los transportaría hacia los poros microscópicos de la roca. El crecimiento de la costra de óxido sellaría estos poros y permitiría el aislamiento del radionucleido.<sup>[15]</sup> Esto permitiría la inmovilización del radionucleido ya que, no podría pasar de nuevo al flujo de agua. Actualmente, numerosos grupos se encuentran trabajando para conseguir acelerar los distintos procesos que ocurren en los suelos de manera natural. Ya que, su aplicación en escalas temporales aceptables permitirían reducir los costos de rehabilitación de zonas contaminadas por uranio o plutonio, generalmente muy elevados (en EE.UU. se han estimado entre 373.000 millones y 1.678 billones (europeos) de dólares los gastos necesarios para la recuperación de todas las instalaciones gubernamentales con niveles de contaminación radiactiva por encima de los permitidos.<sup>[16]</sup>

## Conclusiones

Las distintas técnicas utilizadas para recuperar zonas contaminadas con radionucleidos, generalmente, se basan en la inmovilización de los mismos para limitar su transporte y conseguir reducir la exposición potencial de los seres humanos y los ecosistemas. Las barreras geoquímicas permiten la contención y/o el tratamiento de estos contaminantes durante períodos suficientemente largos de tiempo. Para la retención de <sup>90</sup>Sr y <sup>137</sup>Cs, las barreras impermeables han demostrado ser una excelente opción. En el caso de los radionucleidos de vida larga, las barreras reactivas permeables parecen ser las técnicas que, con un menor coste económico, proporcionan unos resultados más prometedores. El hierro metálico granulado es el relleno reactivo más económico y, en el caso de uranio, plutonio y tecnecio, parece proporcionar los mejores resultados. El hierro metálico crea condiciones fuertemente reductoras que favorecen la precipitación e inmovilización de U, Pu y Tc.

## Bibliografía

- [1] A. Wild en *Soil and the Environment*. Cambridge University Press, Cambridge, **1993**. 287 pp.
- [2] Department of Environment, **1994**. The UK Environment, Governmental Statistical Service, HMSO, London.
- [3] B. J. Howard, N. A. Beresford, K. Hove, *Health Phys.* **1991**, *61*, 715–725.
- [4] W. L. Robinson, E. L. Stone, *Health Phys.* **1992**, *62*, 496–511.
- [5] M. Roig, M. Vidal, G. Rauret, A. Rigol, *J. Environ Qual.* **2007**, *36*, 943–952.
- [6] NABIR project. [www.er.doe.gov/OBER/ERSD/ersd\\_nabir.html](http://www.er.doe.gov/OBER/ERSD/ersd_nabir.html).

- [7] G. M. Clint, J. Dighton, S. Rees, *Mycological Research*. **1991**, *95*, 1047–1051.
- [8] S. K. Kazy, S. F. D'Souza, P. Sar, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 65–72.
- [9] G. Kirchner, O. Daillant, *Environ Pollut.* **2002**, *120*, 145–150.
- [10] Committee on Technologies for Cleanup of Subsurface Contaminants in the DOE en *Ground water & soil cleanup: improving management of persistent contaminants*. National Academy Press. Washington, D.C, **1998**. pp 72–128.
- [11] J. L. Krumhansl, P. Brady, H. L. Anderson, *J. Contam. Hydrol.* **2001**, *47*, 233–240.
- [12] PEREBAR Project. State of the art report (2000). [www.Perebar.bam.de](http://www.Perebar.bam.de).
- [13] EPA. 2003. Technology Innovation Office, Permeable Reactive Barriers. <http://clu-in.org/>.
- [14] D. L. Naftz, G. W. Freethey, J. A. Davis, C. C. Fuller, M. J. Piana, S. J. Morrison, and E. M. Feltcorn, 1999. EOS Transactions, American Geophysical Union, 1999 Fall Meeting. V. 80, p. F366.
- [15] [www.sciencedaily.com/releases/2000/03/000320091106.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2000/03/000320091106.htm)
- [16] [www.epa.gov/radiation/docs/cleanup/tsd/402-r-96-011a.html](http://www.epa.gov/radiation/docs/cleanup/tsd/402-r-96-011a.html)

**IONER®**  
Ion Explorer by Ramem

Scientific Instrumentation

[www.ioner.net](http://www.ioner.net)

### Plane-parallel Differential Mobility Analyzers



- N1 DMA**
- Patented plane-parallel DMAs applied to the measurement of ultrafine particles in the range 3–100nm.
  - The N1 can be used with any kind of charger (corona, radioactive, UV)
  - Fully automated



- X1 DMA**
- High resolution plane-parallel DMA for the classification of VOCs and clusters in the range 0.3–3nm.
  - Extremely careful hydrodynamic design: sheath flowrate up to 900lpm with less 0.1% turbulence
  - Applications: VOC detection, analytical chemistry, ultrafine aerosols
  - Fully automated

### Electrospray source (ES-3020)



- Fluid-electrodynamic device that generates an electrically charged nanoaerosol from a liquid phase sample.
- Can be operated downwards, upwards or horizontally
  - Easy maintenance
  - Separate control module (pressure, voltage and sheath gas flowrate) and spraying head for greater versatility.
  - Taylor's cone can be monitored thanks to a video camera installed in the spraying chamber. Capture of images and video is also possible.

### Corona charger (CC-8020)



- Device for charging aerosols and particles based on corona effect.
- No radioactive source, no cumbersome regulations.
- Especially effective for ultrafine particles.
- Bipolar
- Includes high DC voltage source
- Current measurement

### Electrometers



**EL-5010**, an all-purpose electrometer:

- Range: +/- 9999.9 fA, Resolution: 0.1 fA
- Noise: < 1 fA (RMS)
- A/D effective resolution: 21 bits
- Selectable digital filter
- Selectable amplifier gain
- Remote control interface: USB, RS485
- Labview control software
- Electronic offset correction
- CE-marked

**EL-5020**, compact electrometer (16 x 6 x 3 cm), battery-powered (8 working hours) and communicated through wireless protocol Zig-Bee, especially conceived for the measurement of ultra-low current at high voltages. It is PC-controlled, with an option of a console for manual interface.



**EL-5030**, electrometer for the measurement of ultra-low currents generated by ionized gases and electrically charged aerosols. It includes, besides the electronics for the measurement of the current, a Faraday cup with a HEPA filter inside for the collection of nanoparticles and a flowmeter for the calculation of the concentration of particles or ions.

## Estudio histórico-experimental de la catálisis en enseñanzas no universitarias

Manuela Martín Sánchez,\* María Teresa Martín Sánchez

**Resumen:** Teniendo en cuenta la importancia del tema "catálisis" y considerando que debe formar parte de los cuestionarios de los estudiantes que se acercan por primera vez a la Química, hacemos una propuesta de cómo abordar el tema en esos niveles, partiendo de un estudio histórico que demuestra la importancia del tema y añadiendo una serie de experimentos sencillos que sirvan para que puedan entender mejor el significado.

**Palabras clave:** Enseñanza de Química, historia de la catálisis, experimentos sencillos sobre catálisis, trabajo experimental, ejemplos de la vida cotidiana.

**Abstract:** Catalysis History has demonstrated that Catalysis is a major topic in Chemical Education. In particular, it should be considered in the surveys prepared for students that are introduced to Chemistry for a first time. In this account we present an overview of different approaches to explain what Catalysis means, by considering a historical perspective and very simple experiments at the high school level.

**Keywords:** Chemical Education, Catalysis History, simple experiments in catalysis, experimental work, examples from everyday life.

Al comienzo del siglo XX se concedieron tres Premios Nobel de Química por descubrimientos relacionados con Catálisis, ello sirvió para reforzar la Teoría de los Catalizadores y dar fundamento a su importancia en el funcionamiento de los organismos de los seres vivos, que la industria química consiga producciones competitivas, las combustiones en los coches se produzcan con menos polución, los medicamentos puedan ser más efectivos y un largo etc.

Dada su importancia hace que consideremos que es un tema a cuyo conocimiento deben acceder los estudiantes de niveles no universitarios.

Partiendo de la Historia de la Ciencia que deja patente la importancia del tema, pensamos que los estudiantes de este nivel pueden comprenderlo a base de experimentos sencillos relacionados con él y por eso nuestro trabajo consta de dos partes:

1. Breve Historia de la catálisis.
2. Experimentos sencillos sobre catalizadores.

### 1. Breve Historia de la Catálisis

La historia nos confirma que desde más de 5000 años a.C. las fermentaciones enzimáticas eran ampliamente utilizadas en China, Egipto y Persia. En la Edad Media los alquimistas pudieron comprobar que al mezclar distintos productos a veces conseguían materias útiles para el hombre en cantidades no esperadas y mediante fenómenos sin duda catalíticos. De esta forma llegaron a obtener, entre otras sustancias, ácido sulfúrico utilizando nitrato de potasio como catalizador.



M. Martín



Mª. T. Martín

Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales.  
Facultad de Educación, Universidad Complutense de Madrid,  
Rector Royo Villanova s/n, 28040 Madrid.

C-e: [mmartins@edu.ucm.es](mailto:mmartins@edu.ucm.es); [mtmartin@ono.com](mailto:mtmartin@ono.com)

Recibido: 02/03/2009. Aceptado: 13/05/2009.

En torno a 1781 Parmentier comprobó que si se mezclaba almidón de patatas con crema de tártaro y agua destilada, después de unos meses, tenía un sabor dulce y el efecto era mayor si se le añadía ácido acético. En 1785 Irving consiguió transformar el almidón en azúcar con extracto de malta.

Dicho lo anterior, sin embargo, podemos afirmar que los fenómenos relacionados con la catálisis se comienzan a estudiar en el siglo XIX y al revisar la Historia de la Ciencia durante la primera mitad de este siglo se puede comprobar que prácticamente todos los científicos tienen algún trabajo o alguna investigación relacionada con fenómenos catalíticos. Así Thenard, en 1812, observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos y en 1823 se dio cuenta de la acción del platino en la síntesis del agua, acción que describe diciendo: "*la fuerza ejercida por el sólido sobre los gases que de esta forma son conducidos a la asociación lo cual les lleva a la combinación*". Él mismo reconoce que ese fenómeno ya lo había observado el físico Ambrogio Fusimieri (1773–1853) al indicar que el platino determinaba sobre su superficie capas de las sustancias combustibles en continua renovación. Kirchoff, en 1811, descubre que hirviendo la pasta de almidón con ácido sulfúrico diluido se convierte en azúcar, este descubrimiento tiene lugar en una colonia que está cercada por las tropas de Napoleón y el zar le premia con mil rublos anuales.

Todos estos descubrimientos y muchos otros similares eran conocidos por Berzelius en 1835 cuando acuñó el nombre de "catálisis" (cata = hacia abajo y lisis = romper), palabra que había utilizado antes Libavius aunque con un sentido diferente. De esta forma llamó catálisis a lo que Mitscherlich había llamado unos años antes "acción de contacto". Berzelius habla de una nueva fuerza que puede aparecer lo mismo en la naturaleza orgánica que inorgánica y que no tiene por qué ser distinta de la de naturaleza electroquímica, capaz de despertar en las sustancias propiedades o afinidades que parecía que estaban escondidas. "*Desearía utilizar una derivación bien conocida en química llamándola fuerza catalítica de los cuerpos, y la descomposición produce catálisis, así como la separación por la afinidad química ordinaria se llama análisis. La naturaleza de la fuerza catalítica parece consistir esencialmente en las circunstancias en las que las sustancias son capaces de traer en actividad afinidades que a esa tem-*

peratura parecía que estaban dormidas". Continúa diciendo que es necesario investigar si un grado desigual de fuerza catalítica con varios cuerpos puede producir los mismos productos y si diferentes sustancias catalizadoras producen distintos productos desde un mismo cuerpo.<sup>[1]</sup>

Años después, en 1909, a Wilhelm F. Ostwald se le concede el Premio Nobel de Química "en reconocimiento por sus trabajos sobre la catálisis y por sus investigaciones sobre los principios fundamentales que gobiernan el equilibrio y las reacciones químicas" y en 1912 se le concede a Paul Sabatier (1854–1941), "por el método de la hidrogenación catalítica de los aceites en presencia de níquel u otros metales finamente divididos, lo que ha significado un considerable avance para la química orgánica en estos últimos años". Paul Sabatier además es autor del libro "Le Catalyse en Chimie Organique" (1913) que fue traducido a varios idiomas y del que se puede encontrar una reedición en inglés en Read Books de 2007 o en Bibliolife de 2008<sup>[2]</sup> y sigue siendo libro de referencia en centros universitarios. En España un año antes, en 1912, el padre E. Vitoria había publicado un libro sobre "La Catálisis Química"<sup>[3]</sup> que alcanza varias ediciones y que puede ser un libro de referencia para los que quieran profundizar en la Historia de la Catálisis porque recoge citas abundantes de todos los trabajos de investigación relacionados con este tema y en la edición de 1946 describe varios experimentos de cátedra y de laboratorio que se pueden realizar con los estudiantes.

Fritz Haber, descubridor de la síntesis del amoníaco en 1915, consiguió el Premio Nobel de Química de 1918 al utilizar como catalizador óxidos de hierro. Este descubrimiento se puede considerar como un gran impulso de los fenómenos de catálisis a nivel industrial. Sin embargo el Premio Nobel no se le entregó hasta 1920 por sus implicaciones en la Primera Guerra Mundial.

La Segunda Guerra Mundial da un nuevo impulso a la catálisis, desde el punto de vista industrial, al intentar conseguir productos derivados del petróleo, sobre todo en la búsqueda de catalizadores que facilitaran la ruptura de moléculas muy grandes para conseguir cadenas carbonadas más cortas que se pudieran utilizar como gasolinas.

Las investigaciones siguen y a finales del siglo XX el descubrimiento del fullereno y de los nanomateriales suponen nuevos campos de investigación en este tema al buscar catalizadores más baratos y mucho más activos que sirvan para solucionar problemas que abarcan desde la medicina a la química verde. Como ejemplos podríamos citar: las nanopartículas de oro cuya capacidad como catalizador parece muy prometedora; los nanotubos dopados con nitrógeno que se espera solucionen el problema de los electrodos de las pilas de combustión, para que sean verdaderamente rentables y no tengan que ser de platino; las sustancias tensoactivas con zonas lipófilas e hidrófilas unidas a rutenio, que se utilizan como catalizadores micelares en catálisis homogénea, y las nanopartículas recubiertas de óxido de cerio que actúan como verdaderas enzimas.

En todas estas investigaciones trabajan grupos importantes de científicos españoles de gran prestigio y entre los más conocidos mundialmente está Avelino Corma, fundador y Director del Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

## 2. Experimentos sencillos sobre catalizadores

Para que los estudiantes que se están iniciando en el estudio de la Química tengan una idea clara de lo que supone la catálisis es importante, utilizar hechos experimentales, que de alguna forma, les permitan ver como cambia la velocidad de reacción en presencia de determinadas sustancias, hasta tal punto que puede ocurrir que ésta no comience hasta que no se añade el catalizador.

Proponemos varios experimentos que podemos asegurar que son sencillos, resultan adecuados para trabajar con estudiantes de estos niveles y que su realización no tiene problemas ya que los hemos repetido durante muchos años.<sup>[4]</sup>

### 2.1 El agua como catalizador

W. F. Ostwald<sup>[5]</sup> dice en 1907 que no hay catalizadores generales salvo el agua y los iones  $H^+$  que activan muchas reacciones. En estos momentos se discute si el agua se debe considerar o no como un verdadero catalizador; lo cierto es que muchas reacciones que no se producen con sustancias secas sí se producen en presencia de humedad.

#### a) Síntesis del yoduro de cinc

Si se mezclan el cinc en polvo y el yodo no se aprecia ningún tipo de reacción, sin embargo en el momento en que se añaden unas gotas de agua se produce una reacción exotérmica, bastante violenta de forma que parte del yodo se sublima con el calor producido en la reacción, lo que hace que se desprendan vapores de yodo de color violeta.



Figura 1. Síntesis del  $Zn I_2$ .

Se puede realizar de forma segura en el aula si se hace en un matraz y después de mezclar el yodo y el cinc, se coloca en la boca del matraz una bolsa de plástico transparente que se sujeta bien a la boca mediante papel de celo o una anilla de goma y posteriormente se inyecta el agua con una jeringuilla pinchando en la bolsa de plástico (Figura 1).

Las preguntas a los estudiantes podrían ser:

- ¿Qué significa la palabra síntesis?
- Escribir la síntesis del yoduro de cinc.
- Calcular cantidad de yodo que reaccionará con 1 g de cinc. (Si se hace en el aula para no complicarse con el traslado del material se puede llevar ya pesado el cinc y el

yodo (conviene poner cinc en exceso y una cantidad adecuada puede ser 1 g de cinc y 1 g de yodo).

- ¿Qué sucede al mezclarlos?
- ¿Qué sucede al añadir el agua?
- ¿Cómo es la reacción exo o endotérmica?
- ¿De qué son los vapores de color morado?
- ¿Cuál ha sido la función del agua?
- ¿Cómo separaría el exceso de cinc?
- ¿Cómo podría cristalizar el yoduro de cinc?

#### b) Buscando un ejemplo de la vida diaria

- ¿Por qué si tiene fuego en su casa y arden materiales sintéticos, alfombras, cortinas...etc. no debe utilizar agua para apagar el fuego?

## 2.2 El cloruro sódico (sal de cocina) como catalizador

### a) Reacción del sulfato de cobre (II) con aluminio

Si a una disolución de sulfato de cobre (II) se le añaden virutas de aluminio aunque se caliente no reacciona, sin embargo, si se añaden unos cristales de cloruro de sodio la reacción se produce rápidamente, decolorándose la disolución y apareciendo un precipitado de cobre.

Para realizarlo en el aula lo más adecuado es llevar 0,5 g de sulfato de cobre (II) pulverizado en un vaso de 500 mL y en otro vaso pequeño las virutas de aluminio.

Se debe utilizar un 10 % en exceso sobre la cantidad calculada estequiométricamente.

Después de observar estas sustancias y anotar sus características se añaden, aproximadamente, 200 mL de agua al sulfato de cobre (II) y se calienta para que se disuelva más rápidamente. A continuación se echan las virutas de aluminio. A pesar de estar caliente y de que el aluminio es más activo que el cobre no se nota ningún cambio. Se añaden unos cristales de sal gorda de cocina y se produce rápidamente la reacción.

Los cristales de sal gorda activan las reacciones de prácticamente todos los metales porque tienen una acción decapante, rompe las películas de óxidos o de otros compuestos que pueden recubrir los metales. Berzelius en su Tratado de Química explica cómo se hace una pila eléctrica colocando entre dos metales de distinta actividad un cartón o paño humedecido con vinagre y añade que si se quiere aumentar el efecto al vinagre se le deben echar unos cristales de cloruro de sodio.

Preguntas a los estudiantes:

- Escribir la reacción e indicar qué cambios se deben observar si la reacción tiene lugar.
- ¿Por qué el sulfato de cobre se debe disolver en agua y por qué se disuelve mejor si se calienta?
- ¿Cómo se eliminaría el exceso de aluminio para quedarse solo con el cobre?
- ¿Por qué el cobre que se obtiene al reaccionar no es brillante y qué se debería hacer para conseguir que brille?

#### b) Buscando ejemplos en la vida diaria

- ¿Por qué las verjas de los balcones se oxidan con más facilidad en los puertos de mar?
- ¿Por qué se deben lavar los bajos de los coches con agua

a presión después de que se ha circulado con ellos por zonas donde se echó sal para quitar la nieve de las calles?

## 2.3 Descomposición del agua oxigenada

La reacción de descomposición del agua oxigenada en presencia de un catalizador se puede hacer en el aula de dos formas:

1. Sobre retroproyector en una cápsula petri.
2. En una probeta a la que se añade detergente además del catalizador.

Se pueden utilizar varios catalizadores aunque uno de los más adecuados es el dióxido de manganeso, pero sirven limaduras de hierro, yoduro potásico o incluso el polvo.

Es una reacción muy exotérmica por lo que se debe tener cuidado.

En el primer caso sería suficiente con colocar en el retroproyector una cápsula de petri con agua oxigenada y añadir con una espátula una pequeña cantidad de dióxido de manganeso, se notará cómo inmediatamente se produce la eferescencia.

En el segundo caso se debe poner la probeta en un recipiente amplio en previsión de que rebose el contenido, puede ser un barreño de limpieza. En la probeta se echan unos 30 mL de agua oxigenada y sobre ella 5 mL de detergente líquido. Al añadir el catalizador, el oxígeno producido por la descomposición produce burbujas en el detergente que van creciendo hasta salirse el contenido de la probeta.

Preguntas a los estudiantes:

- Escribir la reacción
- ¿En qué se nota la producción de oxígeno?
- ¿Por qué en el segundo caso se producen tantas burbujas?
- ¿Cómo se podría detectar que el gas que se produce es oxígeno?

#### b) Buscando ejemplos en la vida diaria

- ¿Qué sucede cuando se echa agua oxigenada en una herida?
- ¿Cuál es la acción de la catalasa sanguínea?
- ¿Qué sustancia actúa como catalizador?
- ¿Por qué el agua oxigenada es desinfectante?
- ¿Por qué decolora el pelo?

## 2.4. Combustión de un terrón de azúcar utilizando como catalizador la ceniza del cigarro

Si intentamos quemar un terrón de azúcar acercándole una cerilla o un mechero encendido no arde, se funde. Sin embargo si lo embadurnamos bien con ceniza, puede ser de un cigarro, y volvemos a acercar el mechero arde con una llama azulada. La ceniza del cigarro actúa como catalizador de la combustión, posiblemente porque tiene carácter básico y en medio básico las oxidaciones se producen mejor.

Es un ejemplo de catalizadores que se puede hacer en el aula trabajando en grupos. Se comprueba que en el primer caso hay energía de activación pero no se produce la combustión, lo que ocurre es que el azúcar se funde, aunque en realidad es una pirólisis, no es exacto que sea un proceso físico, se puede observar perfectamente el cambio de color y de hecho ese caramelo ya no se puede volver a cristalizar obte-



Figura 2. El terrón gotea caramelo y no arde.

niendo azúcar, sin embargo cuando se pone la ceniza sí hay combustión.

El material para trabajar en el aula en grupos es:

- 1 terrón de azúcar.
- 1 mechero o cerillas.
- 1 tapa metálica de un frasco para recoger el azúcar fundido.
- 1 hoja de periódico como mantel.
- Un poco de ceniza.



Figura 3. El terrón embadurnado con ceniza.

Se comienza por acercar un extremo del terrón a la llama y comprobar que no arde, se funde (Figura 2). Se introduce el otro extremo del terrón en la ceniza, frotando sobre ella para que quede impregnada (Figura 3) y se acerca de nuevo a la llama, con lo cual arderá con una llama azulada.

Esta actividad solo se puede realizar con estudiantes responsables y de una determinada edad. También se puede optar por proponérselo y el que quiera lo realice en su casa.

### 2.5 Oxidación del tartrato de sodio y potasio con agua oxigenada en presencia de una sal de cobalto

El tartrato de sodio y potasio se oxida muy lentamente con agua oxigenada para producir dióxido de carbono cuando se calienta a unos 70 °C, pero si se le añade cloruro de cobalto (II) la reacción se activa porque se forma un complejo entre el ión cobalto y el tartrato desapareciendo el color rosa típico del ión cobalto y produciéndose un color verde del complejo. Cuando deja de producirse el dióxido de carbono, que indica que ya no hay tartrato, aparece de nuevo el color rosa de la sal de cobalto. De esta forma se comprueba que el catalizador no se gasta en la reacción.

Las cantidades adecuadas pueden ser las que nos indica Talesnick<sup>[6]</sup> o Cross y Stanley:<sup>[7]</sup>

Disolver 5 g de tartrato de sodio y potasio en 60 mL de agua destilada. Se mezcla con 20 mL de peróxido de hidrógeno del 3% y se calienta a unos 70° C. Comienza la reacción muy lentamente pero si se le añaden aproximadamente 0.2 g de

cloruro de cobalto (II) disuelto en 5 mL de agua inmediatamente se activa la reacción pudiendo comprobar los cambios de color rosa-verde-rosa.

Esta reacción se puede convertir en una reacción oscilante si inicialmente se utiliza una cantidad mayor de tartrato y cuando se produce el cambio de color se añade más agua oxigenada.

### 2.6 Oxidación del tartrato de sodio y potasio con agua oxigenada en presencia de una sal de cobre (II).

Una reacción muy similar a la anterior es la que propone Sherman<sup>[8]</sup> y que aparece recogida en la página <http://www.heurema.com/PQ18.htm>,<sup>[9]</sup> de donde hemos tomado las fotografías 4 y 5, aunque en este caso el color cambia del azul del  $\text{Cu}^{2+}$  al rojo del  $\text{Cu}^+$  porque utiliza como catalizador sulfato de cobre (II):

Productos necesarios:

- Disolución 1 M de tartrato de sodio y potasio tetrahidratado  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
- Disolución 1M de sulfato de cobre (II) pentahidratado.
- Agua oxigenada del 3 %. (10 volúmenes).



Figura 4. Color azul de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Se colocan en el vaso 60 mL de la disolución de tartrato 1M, se añaden 40 mL del agua oxigenada del 3% se agita continuamente y se calienta a 50°C, cuando ya está caliente se le añaden unas 20 gotas de la disolución de sulfato de cobre (II) 1M (aproximadamente 1 mL). Primero aparece una coloración azul oscura debida al complejo del tartrato con el cobre, después se produce una fuerte efervescencia que indica, por una parte, la oxidación del tartrato a dióxido de carbono y, por otra, la producción de oxígeno por la descomposición catalítica del agua oxigenada. Además precipita óxido de cobre (I) de color rojo. Si se añade más agua oxigenada el óxido de cobre (I) se oxida y se forma de nuevo el complejo con el tartrato que todavía existía en disolución y se repite el proceso. La repetición del proceso, con estas cantidades puede hacerse cinco o seis veces.

Se puede demostrar que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  son catalizadores en la descomposición del agua oxigenada mezclando sulfato de cobre (II) y agua oxigenada. En la reacción que proponemos primero son catalizadores pero después pasan a ser reactivos y se reducen a  $\text{Cu}^+$  que precipita como óxido de cobre (I) de color rojo.

Las reacciones que tienen lugar en la oxidación del tartrato son más complejas que la formación de dióxido de carbono.

De hecho las investigaciones realizadas demuestran que la mayoría de las burbujas no son de dióxido de carbono son de oxígeno. Partiendo del COOH-CHOH-CHOH-COOH se producirá primero COOH-COH=COH-COOH, que a continuación se convertirá en dos moléculas de dióxido de carbono y una de CHO-CH<sub>2</sub>OH. Esta última sustancia, al tener una función aldehído, reacciona con el Cu<sup>2+</sup> convirtiéndolo en Cu<sup>+</sup> que precipita en forma de óxido de cobre (I) de color rojo.

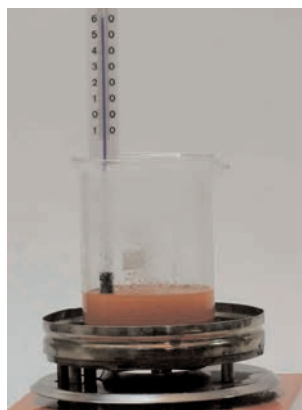


Figura 5. Color rojo de Cu<sup>+</sup>.

Se trata de un proceso muy complejo pero, sin duda, espectacular que sólo se debería de hacer con alumnos aventajados que intentaran explicar las distintas reacciones que tienen lugar. La oxidación de los hidroxialdehídos con agua oxigenada en presencia de iones metálicos (Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), que aparece descrita en los textos de Química Orgánica y de Química Analítica, produce unos colores llamativos como puede ser la reacción de Fenton utilizada indistintamente para el reconocimiento del hierro (II) o de los hidroxialdehídos.

### 2.7. Fermentación de la glucosa

Una disolución de glucosa se puede tener durante algunos días sin que fermente, pero si se le añade saliva, levadura o sal de frutas comienza a fermentar rápidamente produciendo etanol y dióxido de carbono.

El dióxido de carbono se puede reconocer haciéndolo pasar por una suspensión de hidróxido de bario porque se producirá un precipitado blanco de carbonato de bario.

En un matraz se coloca aproximadamente 1 g de glucosa y 200 mL de agua, se tapa con un tapón que lleva un tubo de desprendimiento, se calienta y no se nota ninguna alteración. Si se le añade levadura se nota que comienza a producir eferescencia (Figura 6). El gas que se desprende se hace pasar por una suspensión de hidróxido de bario, comprobando que se produce un precipitado blanco que será de carbonato de bario.

Preguntas.

- ¿Cuál es la función de la saliva o la levadura?
- Escribir la reacción de fermentación.
- Escribir la reacción del dióxido de carbono con el hidróxido de bario
- ¿Qué fruta tiene gran proporción de glucosa?
- ¿Qué se puede obtener de esa fruta por fermentación?
- ¿Se utiliza algún catalizador cuando se hace industrialmente?
- ¿Por qué es peligroso bajar a una bodega cuando están fermentando las uvas?

- ¿Cómo se puede detectar si en la bodega existe o no gran cantidad de dióxido de carbono?

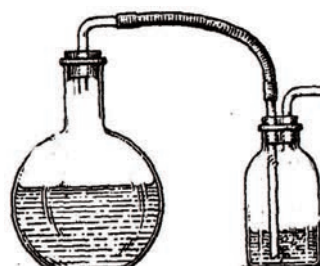


Figura 6. La glucosa desprende dióxido de carbono.

### 2.8. Hidrólisis del almidón

El almidón está formado por la unión de muchas moléculas de glucosa que se combinan perdiendo una molécula de agua en cada unión. La glucosa se puede reconocer porque al tener un grupo aldehído es muy reductora y reduce el licor de Fehling, que deja de ser del color azul de la sal de cobre (II) para pasar al color rojizo del óxido de cobre (I). Si el almidón reacciona con el agua se van rompiendo las uniones y se forman moléculas de glucosa, pero esta reacción, llamada hidrólisis, es muy lenta y necesita la presencia de un catalizador.

Como catalizador se pueden utilizar los iones hidrógeno de un ácido o la saliva.

En uno de los tubos de ensayo se echa el almidón y se añade agua, que previamente se ha calentado a ebullición, hasta aproximadamente las tres cuartas partes del tubo y se agita para que se forme una suspensión de almidón. Se divide esta suspensión entre los dos tubos de ensayo.

A uno de los tubos de ensayo se le añaden unas gotas de Fehling A y otras de Fehling B. Se anota la coloración.

Al otro tubo de ensayo se le añade saliva, se calienta durante un minuto. Se debe calentar introduciéndolo en el vaso con agua que se está calentando porque la suspensión del almidón es mala conductora del calor y si se calienta directamente es muy posible que se proyecte todo fuera del tubo. Posteriormente se le añaden Fehling A y B. Se anota la coloración.

En el primero de los tubos la coloración seguirá siendo azul y en el segundo será entre amarillenta y rojiza, lo que demuestra que en el primero no ha habido hidrólisis y en el segundo sí.

También se puede hacer la comprobación añadiendo a cada uno de los tubos unas gotas de una disolución de yodo, pero enfriando previamente el contenido de los tubos. En el que tiene almidón aparece la coloración azul típica del complejo entre el almidón y el yodo y en el que se ha hidrolizado el almidón, no aparecerá.

Preguntas:

- ¿Qué sustancias son los reactivos?
- ¿Qué sustancia actúa como catalizador?
- ¿Por qué la reacción se llama hidrólisis?
- ¿Por qué el pan sabe dulce cuando se mantiene mucho tiempo en la boca?
- Esta reacción se da en el organismo cuando se comen alimentos que tengan almidón y el catalizador es una enzima. Con frecuencia las enzimas llevan el mismo nombre de las sustancias sobre las que actúan terminando en "-asa". ¿Cómo se llamará el enzima que actúa en la digestión del almidón?



- Escriba la reacción de digestión del almidón.
- ¿Qué sustancia se detecta con el Fehling A y B?
- ¿Para qué se utilizará en los laboratorios clínicos el Fehling A y B?

#### b) Buscando un ejemplo en la vida diaria

Todos sabemos que si tenemos durante mucho tiempo un trozo de pan en la boca masticándolo al final tiene un sabor dulce porque su almidón se hidroliza con la saliva, como catalizador, y forma glucosa.

#### Bibliografía

- [1] J. R. Partington, *A history of Chemistry*, Vol. 4 Macmillan, London, **1964**, 261–264, 301–310.
- [2] P. Sabatier, *Catalysis in Organic Chemistry*, Read Books, **2007**.
- [3] E. Vitoria *La catálisis en Química*, 4ª Edic. Casals, Barcelona, **1946**.
- [4] M. T. Martín Sánchez y M. Martín Sánchez, *Trabajos Experimentales en una Clase de Química de Nivel Elemental*, Instituto de Ciencias de la Educación, Universidad de Salamanca, **1986**.
- [5] W. F. Ostwald, *Principien der chimie*, Leipzig, **1907**, 463.
- [6] I. Talesnick, *Idea Bank Collation. A handbook for Science Teachers*, Faculty of Education, Queen's University, Canada, **1984**, nº 91.
- [7] R. T. Cross and R. J. Stanley, *Chemical Experience*, Heineman, Australia, **1981**, 123.
- [8] M. C. Sherman, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 1036–1037.
- [9] <http://www.heurema.com/PQ18.htm>.



Universidad de Valladolid



## La arilación del ácido acrílico: una síntesis catalítica en agua adaptada para el laboratorio de prácticas

Álvaro Gordillo, Ernesto de Jesús, Carmen López-Mardomingo

**Resumen:** La síntesis orgánica en agua ha pasado de ser una rareza a constituirse en una realidad que debe trasladarse a los laboratorios de prácticas. En este trabajo, se ha adaptado a un laboratorio de prácticas la síntesis en agua de dos derivados de ácido cinámico, mediante una reacción de acoplamiento de Heck catalizada por paladio. Los experimentos propuestos muestran que sustituir un disolvente orgánico por agua puede ser ventajoso en términos de eficacia y coste.

**Palabras clave:** Síntesis orgánica en agua, catálisis, reacción de Heck, paladio, práctica de laboratorio.

**Abstract:** Organic synthesis in water has become a relevant topic that needs to be transferred to the experimental chemistry courses. In this work, we have adapted, to a teaching laboratory, the synthesis in water of two derivatives of the cinnamic acid, which are obtained by a palladium-catalyzed coupling Heck reaction. The suggested experiments prove that the replacement of an organic solvent by water can be advantageous in terms of efficiency and cost.

**Keywords:** Organic synthesis in water, catalysis, Heck reaction, palladium, laboratory experiments.

### Introducción

Los organismos vivos tienen la capacidad de construir enlaces químicos en un entorno acuoso. Siguiendo la inspiración de la naturaleza, los químicos se plantearon la posibilidad de hacer del agua un disolvente útil en síntesis orgánica. El interés por estos estudios se incrementó cuando, en 1980, Breslow descubre que el agua usada como disolvente acelera reacciones de Diels-Alder.<sup>[1]</sup> En la actualidad, son conocidos ejemplos en medio acuoso de casi todas las reacciones orgánicas más útiles.<sup>[2]</sup> El agua es, desde luego, un disolvente barato y seguro, que puede aliviar los problemas medio-ambientales asociados con el uso de disolventes orgánicos, por lo que el desarrollo de la síntesis orgánica en agua se asocia al de la llamada Química Verde. Ciertas visiones idílicas son, sin embargo, demasiado simplistas, tal como se ha manifestado críticamente en ocasiones,<sup>[3]</sup> ya que no debe olvidarse que el disolvente de la reacción no es más que uno de los múltiples factores en la evaluación de un proceso químico. Por señalarlo de forma más clara, los beneficios del medio de reacción acuoso son dudosos si al final del proceso es necesario utilizar grandes cantidades de un disolvente tóxico para extraer el producto. Por suerte, la realidad es mucho más compleja y estimulante para el químico sintético ya que el agua puede acarrear otros beneficios, quizá menos evidentes pero más interesantes. Es importante destacar, en este sentido, que algunas reacciones orgánicas son más eficaces en agua. La insolubilidad de los reactivos puede ser, a veces y de manera un tanto inexplicable, una condición para alcanzar mayores velocidades de reacción.<sup>[4]</sup> Efectos como el hidrofóbico

pueden rebajar energías de activación y aumentar las selectividades. Compuestos hidrosolubles, como los carbohidratos, pueden utilizarse directamente en agua sin necesidad de laboriosas derivatizaciones. Características del agua como su alta capacidad calorífica simplifican, además, la operación de procesos industriales, como es el control de la temperatura en procesos exotérmicos. La insolubilidad en agua de muchos productos orgánicos facilita, asimismo, los procesos de separación y, en el caso de catalizadores hidrosolubles, abre la vía al reciclado y reutilización del catalizador.<sup>[5]</sup> Los procesos catalizados por metales de transición destacan entre los avances más significativos que se han producido en síntesis orgánica durante las últimas décadas.<sup>[6]</sup> Muchos de estos procesos han sido implementados en fase acuosa,<sup>[7]</sup> tal como se muestra en la muy recomendable y reciente revisión publicada por el Prof. Gimeno sobre el tema en esta revista.<sup>[8]</sup> Podríamos destacar aquí los trabajos pioneros de F. Joó y de E. Kuntz sobre hidroformilación en agua.<sup>[9]</sup>

Aunque algunas publicaciones docentes han recogido esta materia,<sup>[10]</sup> el amplio abanico de aplicaciones de la síntesis orgánica en agua no se ha trasladado a los laboratorios de prácticas, ni se ha reflejado en los manuales de las mismas. Aprovechando la experiencia adquirida por nuestro grupo de investigación en el ámbito de la catálisis organometálica en fase acuosa, en el que combinamos diseño de catalizadores, síntesis orgánica y elucidación de mecanismos de reacción,<sup>[11]</sup> nos propusimos estimular la introducción de experimentos de esta temática en los cursos prácticos.

### Objetivos

En el trabajo aquí presentado, hemos estudiado algunos ejemplos de reacciones de Heck en fase acuosa con el objeto de facilitar su incorporación a los programas y manuales de cursos prácticos de Química Orgánica, Química Organometálica o Catálisis. Los modos operatorios han sido adaptados a las condiciones de un laboratorio de prácticas y las reacciones han sido ensayadas por estudiantes de primer ciclo de licenciatura. El coste de reactivos y catalizadores, así como la adaptación al periodo de una sesión de prácticas (3-4 horas), son algunos de los parámetros valorados en la selección de los procesos. También hemos considerado su capacidad formativa, no sólo práctica sino también conceptual, es decir, su utilidad para ilustrar conceptos químicos fundamentales.



A. Gordillo



E. de Jesús

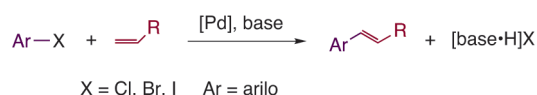


C. López-Mardomingo

Departamento de Química Inorgánica y Departamento de Química Orgánica, Universidad de Alcalá  
Edificio de Farmacia, Campus Universitario,  
28871 Alcalá de Henares (Madrid)  
C-e: [ernesto.dejesus@uah.es](mailto:ernesto.dejesus@uah.es); [carmen.lopezm@uah.es](mailto:carmen.lopezm@uah.es).  
Recibido: 13/03/2009. Aceptado: 03/04/2009.

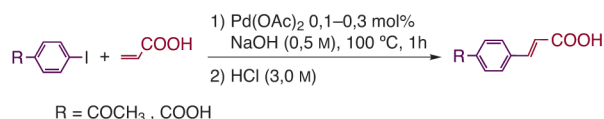
## Visión general de la práctica

La reacción de Heck, conocida también como Mizoroki-Heck,<sup>[12,13]</sup> es un método eficiente y poderoso para la formación de enlaces carbono-carbono en el que un alqueno y, usualmente, un haluro de arilo o alqueno se acoplan en presencia de un catalizador de paladio (Esquema 1). La reacción es frecuentemente regio y estereoselectiva, formándose predominantemente el alqueno *trans*. La adición de una base es necesaria para eliminar el haluro de hidrógeno formado.



Esquema 1. La reacción de Heck.

La reactividad sigue el orden I > Br > Cl, es decir, es mayor para los halógenos que se unen más débilmente al carbono. La activación de bromuros y, sobre todo, cloruros exige generalmente el empleo de temperaturas altas, concentraciones elevadas de catalizador y ligandos específicos que están fuera del alcance de un laboratorio de prácticas. Basándonos en los resultados obtenidos por Bumagin y Beletskaya,<sup>[14]</sup> hemos adaptado la síntesis de dos derivados del ácido cinámico, ya que el ácido acrílico reacciona en agua con yoduros de arilo a temperaturas moderadas en presencia únicamente de acetato de paladio(II) como catalizador (Esquema 2). Estas condiciones, en las que no se adicionan fosfinas ni otros ligandos, suelen denominarse "libres de ligando" en la literatura científica.



Esquema 2. Síntesis de los ácidos (*E*)-3-(4-acetilfenil)acrílico y (*E*)-4-(2-carboxivinil)benzoico por reacción de Heck en agua.

La carga de Pd(OAc)<sub>2</sub> se ha ajustado entre 0,1-0,3 mol% para que la reacción se complete en media o una hora, que es un tiempo adecuado para una sesión de prácticas de laboratorio. Es posible usar cantidades de catalizador bastante más reducidas (<0,05 mol%) aunque con tiempos de reacción algo más largos.<sup>[15]</sup> El uso de un medio acuoso permite sustituir la trietilamina, la base más usual en disolventes orgánicos, por bases inorgánicas como el hidróxido o el carbonato de sodio.

Una ventaja adicional del disolvente acuoso es que simplifica enormemente la separación de los productos finales. En el medio básico de reacción, estos ácidos se encuentran desprotonados y, en consecuencia, disueltos en el agua, pero precipitan prácticamente puros al acidular el medio con ácido clorhídrico (Figura 1). Así, la separación se puede realizar por simple filtración, sin necesidad de emplear disolventes orgánicos en la elaboración de la mezcla. Los rendimientos oscilan entre el 80 y 90%, tanto para el yoduro de arilo soluble (R = COOH) como el insoluble (R = COMe). Los productos de reacción se pueden caracterizar por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopía IR y espectrometría de masas.

## Experimentación

**Procedimiento general.** En un matraz de fondo redondo de 50 mL de una sola boca (B-14), se adiciona el yoduro de arilo correspondiente (3,00 mmol), ácido acrílico (0,25 mL, 3,60 mmol), acetato de paladio<sup>[16]</sup> y una disolución 0,5 M de hidróxido de sodio en agua. La mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente con un agitador magnético hasta que se observa la disolución completa de los reactivos (unos 5 min). Tras acoplar un refrigerante, la disolución se refluye con agitación vigorosa durante 1 h. Finalizado este tiempo, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra para eliminar los posibles restos sólidos.<sup>[17]</sup> El filtrado se acidifica con una disolución acuosa 3,0 M de HCl, precipitando un sólido blanco que se filtra con un embudo Büchner, lavándose a continuación con abundante agua fría con el fin de eliminar el cloruro de sodio y el exceso de ácido acrílico que no hubiera reaccionado. El sólido blanco obtenido se seca en una estufa a 100 °C durante una noche y se pesa.

**Ácido (*E*)-3-(4-acetilfenil)acrílico.** Siguiendo el procedimiento anterior, se utilizaron 0,7532 g de 1-(4-yodofenil)etanona, 0,70 mg de acetato de paladio (3,0 μmol) y 15,00 mL de la disolución de hidróxido de sodio. El compuesto se obtuvo como un sólido blanco cristalino (0,5032 g, 2,65 mmol) con un rendimiento del 88%. Si fuese necesario, el producto se puede recrystalizar fácilmente de etanol.

**P.f.** 221–223 °C (lit. 224–226 °C).<sup>[18]</sup>

**<sup>1</sup>H RMN** (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz): δ 2,65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6,64 (d,

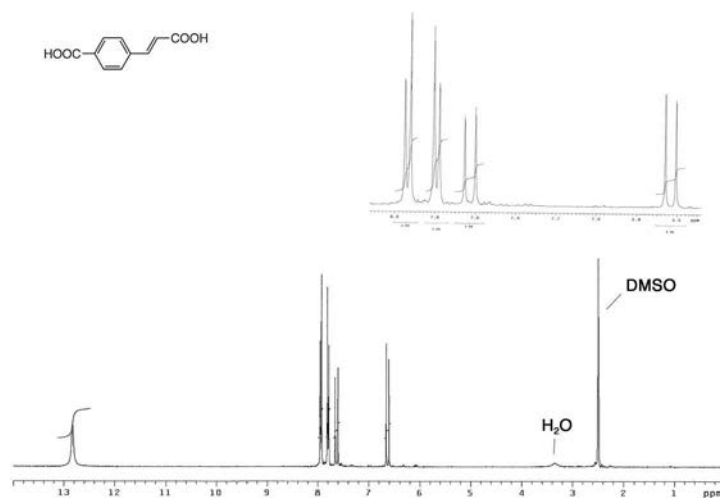


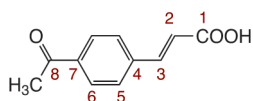
Figura 1. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ácido (*E*)-4-(2-carboxivinil)benzoico obtenido por precipitación del medio acuoso de reacción sin purificación posterior.

$^3J_{2,3} = 15,8$  Hz, 1H, H<sup>2</sup>), 7,71–7,78 (m, 3H, H<sup>5,3</sup>), 8,05 (d,  $^3J_{6,5} = 8,2$  Hz, 2H, H<sup>6</sup>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz):  $\delta$  26,8 (CH<sub>3</sub>), 122,3 (C<sup>2</sup>), 129,3 (C<sup>5</sup>), 130,0 (C<sup>6</sup>), 139,3, 140,5 (C<sup>4</sup>, C<sup>7</sup>), 144,5 (C<sup>3</sup>), 169,8 (C<sup>1</sup>), 199,7 (C<sup>8</sup>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3370–2200 (ancha), 1683 f, 1630 f, 1603 m, 1565 d, 1425 m, 1411 m, 1361 m, 1331 m, 1312 m, 1265 f, 1224 d, 1210 d, 1166 d, 1119 d, 1073 d, 990 d, 958 d, 833 d, 675 m, 592 d, 546 d.

EI-EM (70 eV):  $m/z$  (%) 190 (28) [M<sup>+</sup>], 175 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 147 (25) [M<sup>+</sup> – COCH<sub>3</sub>], 129 (8), 92(32), 76 (14) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>].



**Ácido (*E*)-4-(2-carboxivinil)benzoico.** Siguiendo el procedimiento anterior, se utilizaron 0,7592 g de ácido 4-yodobenzoico, 2,0 mg de acetato de paladio (9,0  $\mu$ mol) y 21,00 mL de la disolución acuosa de hidróxido de sodio. El compuesto se obtuvo como un sólido blanco cristalino (0,4627 g, 2,41 mmol) con un rendimiento del 80%.

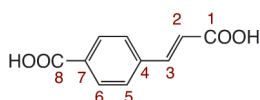
M.p.: > 300 °C (lit. 352 °C).<sup>[19]</sup>

$^1\text{H}$  RMN (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  6,63 (d,  $^3J_{2,3} = 15,8$  Hz, 1H, H<sup>2</sup>), 7,63 (d,  $^3J_{3,2} = 15,8$  Hz, 1H, H<sup>3</sup>), 7,79 (d,  $^3J_{5,6} = 8,2$  Hz, 2H, H<sup>5</sup>), 7,94 (d,  $^3J_{6,5} = 8,6$  Hz, 2H, H<sup>6</sup>), 12,83 (s, 2H, COOH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  121,1 (C<sup>2</sup>), 127,7 (C<sup>5</sup>), 129,2 (C<sup>6</sup>), 131,3 (C<sup>7</sup>), 137,8 (C<sup>4</sup>), 142,1 (C<sup>3</sup>), 166,3, 166,7 (C<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3300-2000 ancha, 1690 f, 1632 m, 1608 m, 1570 d, 1509 d, 1425 f, 1324 m, 1309 m, 1288 m, 1221m, 1181 d, 1127 d, 1112 d, 1018 d, 985 m, 961 d, 940 d, 851 m, 777 m, 723 d, 703 d, 635 d, 556 d.

EI-EM (70 eV):  $m/z$  (%) 192 (84) [M<sup>+</sup>], 175 (22) [M<sup>+</sup> – OH], 147 (100) [M<sup>+</sup> – COOH], 129 (18), 119 (14), 103 (52), 102 (32) [M<sup>+</sup> – 2COOH], 91 (53), 77 (49) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

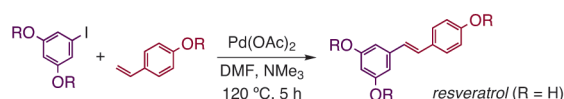


**Seguridad.** Para realizar esta práctica, debe utilizarse bata de laboratorio, guantes y gafas de seguridad adecuadas. La 1-(4-yodofenil)etanona, el ácido 4-yodobenzoico y el acetato de paladio son irritantes. El ácido acrílico es corrosivo, inflamable y nocivo para el medio ambiente; dada su nocividad por inhalación, debe manipularse en campana de gases. El hidróxido de sodio es corrosivo y puede causar quemaduras severas. Todos los residuos, incluyendo las disoluciones acuosas, deben depositarse en los contenedores adecuados.

**Coste.** El coste conjunto del ácido acrílico, acetato de paladio e hidróxido de sodio en la escala descrita es inferior a 4 céntimos de euro. El coste estimado de la 1-(4-yodofenil)etanona y del ácido 4-yodobenzoico es de 1,9 y 2,6 euros, respectivamente, pero la escala de la reacción puede reducirse varias veces si se dispone del material de microescala.

## Información complementaria

Entre las reacciones de formación de enlaces  $\sigma$  carbono-carbono, la reacción de Heck intermolecular tiene un especial valor al ser la única que permite que se formen mediante la activación de enlaces C-H vinílicos de alquenos, lo que se traduce en una reducción de las etapas necesarias en la síntesis de moléculas complejas y biológicamente activas. Como ejemplo, en el Esquema 3 se muestra la síntesis del derivado metilado del resveratrol (3,4',5-trihidroxi-(*E*)-estilbeno), una molécula de gran importancia biológica y terapéutica, que está presente en el vino tinto.<sup>[20]</sup>

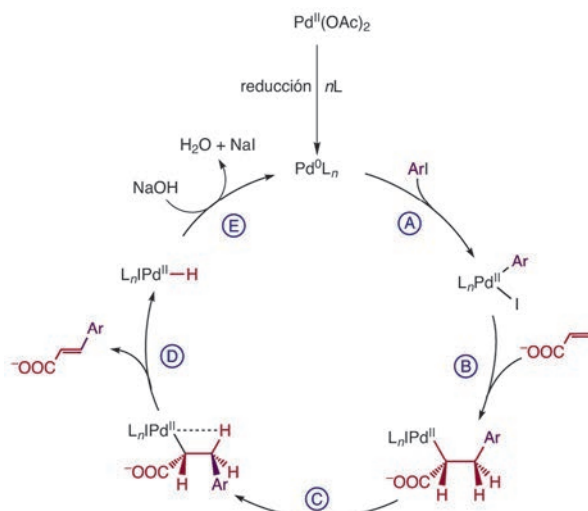


Esquema 3. Síntesis del derivado metilado del resveratrol por reacción de Heck.

En el esquema 4 se representa un esquema simplificado del ciclo catalítico de la reacción de Heck. La forma activa del catalizador, un complejo de Pd(0), se forma a partir del acetato de paladio (II) en el medio de reacción bajo la acción de la base o de la olefina. El primer paso (etapa A) es la adición oxidante del yodoareno al complejo de Pd(0) coordinativamente insaturado para dar un complejo  $\sigma$ -arilo de Pd(II), seguido de una inserción *sin* del alqueno en el enlace C-Pd (etapa B). A continuación, se produce una rotación interna del intermedio formado en la adición, de forma que uno de los hidrógenos en posición  $\beta$  respecto al átomo metálico se sitúe en posición *sin*-coplanar respecto del fragmento de yodo-paladio (etapa C). Es en esta conformación en la que se produce la eliminación de un hidruro de paladio y la formación del alqueno sustituido (etapa D). La eliminación reductora de HI a partir del hidruro de paladio, propiciada por la base añadida, en nuestro caso el NaOH, regenera el catalizador activo completando el ciclo (etapa E).

En las condiciones de reacción "libres de ligando" empleadas en nuestro caso, el entorno de ligandos del paladio ( $L_n$  en el ciclo catalítico) podría incluir las siguientes especies:  $L = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ArCH}=\text{CHCOO}^-$ , en condiciones de continuo intercambio. Como estos ligandos son hidrofílicos, los intermedios  $\text{ArPd}L_n$  formados pasan a la fase acuosa asegurándose así la eficacia de la reacción incluso con yoduros de arilo insolubles.

La estereoquímica *trans* del alqueno formado en la reacción



Esquema 4. Mecanismo de la reacción de Heck.

viene determinada por el hecho de que, en el intermedio en el que se produce la eliminación *syn* del hidruro de paladio, los grupos voluminosos, arilo y carboxilato, se sitúan de forma que las interacciones estéricas sean mínimas, es decir, adoptando una conformación eclipsada de dichos grupos con los átomos de hidrógeno (etapa D, esquema 4). Los estudiantes deben confirmar la geometría *trans* de los productos de reacción mediante el estudio de la constante de acoplamiento de sus protones olefínicos ( $J_{trans} = 16$  Hz) en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes. En éstos también se puede constatar que las reacciones son totalmente regioselectivas uniéndose el grupo arilo exclusivamente al C3 del ácido acrílico.

Los ejemplos de reacciones de Heck en agua aquí mostrados constituyen un excelente material docente para ilustrar algunos de los principios de la Química Verde. El uso de un disolvente más seguro no solamente no disminuye la eficacia de la reacción sino que además permite reducir las etapas de separación en el proceso. Asimismo, se evita la adición de compuestos nocivos como fosfinas u otros ligandos o aditivos estabilizantes del paladio y se reemplaza la trietilamina por una base inorgánica, medioambientalmente menos agresiva, que se neutraliza una vez finalizada la reacción al añadir el HCl diluido para aislar los productos. Una de las limitaciones del proceso es que emplea yoduros de arilo en lugar de los cloruros que son más accesibles y baratos.

## Conclusiones

La síntesis orgánica en agua ha pasado de ser una rareza a constituirse en una realidad que debe trasladarse a los laboratorios de prácticas. Los experimentos propuestos en este trabajo muestran que sustituir un disolvente orgánico por agua no tiene por qué ser desventajoso desde un punto de vista de eficacia y coste. De esta manera, queremos transmitir a los estudiantes de química, que las limitaciones impuestas por las legislaciones medioambientales no tienen que ser consideradas como un problema, sino como un reto intelectual para los profesionales de la química.

## Agradecimientos

Agradecemos el soporte económico del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-02918/BQU) y de la Comunidad de Madrid (S-0505/PPQ/0328-03). A. G. agradece la concesión de una beca FPU al MCINN. Agradecemos a Cristina García Iriepa y Elena Díez Cecilia su colaboración en la comprobación experimental de los modos operatorios descritos en este trabajo.

## Referencias

- [1] D. C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *79*, 7816–7817.
- [2] C. J. Li, T. H. Chan, *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, **2007**; C. J. Li, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095–3166; C. J. Li, L. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 68–82.
- [3] D. G. Blackmond, A. Armstrong, V. Coombe, A. Wells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3798–3800.
- [4] S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3275–3279.
- [5] *Multiphase Homogeneous Catalysis*, (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [6] *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks*

- and Fine Chemicals, 2<sup>a</sup> ed. (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [7] *Aqueous-Phase Organometallic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed. (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrman), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
  - [8] J. Gimeno, *An. Quím.* **2007**, *103*, 5–12.
  - [9] F. Joó, M. T. Beck, *React. Kin. Catal. Lett.* **1975**, *2*, 257; F. Joó, Z. Tóth, M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L61; E. Kuntz, *CHEMTECH* **1970**, 570.
  - [10] L. L. W. Cheung, E. Aktoudianakis, E. Chan, A. R. Edward, I. Jarosz, V. Lee, L. Mui, S. S. Thatipamala, A. P. Dicks, *Chem. Educator* **2007**, *12*, 77–79.
  - [11] Ver por ejemplo: A. Gordillo, E. de Jesús, C. López-Mardomingo, *Org. Lett.* **2006**, 3517–3520; A. Gordillo, E. de Jesús, C. López-Mardomingo, *Chem. Comm.* **2007**, 4056–4058; A. Gordillo, E. de Jesús, C. López-Mardomingo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4584–4585.
  - [12] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581–581; R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *14*, 2320–2322.
  - [13] Para más información sobre la reacción de Heck, ver: S. Bräse, A. de Meijere en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, New York, **2004**, capítulo 5; I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
  - [14] a) N. A. Bumagin, V. V. Bykov, L. I. Sukhominova, T. P. Tolstaya, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 259–262. b) N. A. Bumagin, V. V. Bykov, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **1995**, *31*, 439–444.
  - [15] Estas cantidades tan bajas de acetato de paladio(II) han recibido el nombre de "homeopáticas", en referencia también al hecho de que cantidades mayores de catalizador pueden ser incluso contraproducentes. Véase por ejemplo: A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, H. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285–3288.
  - [16] Para añadir de una forma más precisa estas cantidades tan pequeñas de acetato de paladio(II), es conveniente preparar una disolución 10 mM, por ejemplo, disolviendo 6,7 mg (30  $\mu\text{mol}$ ) en 3.0 mL de agua. Estas disoluciones deben ser utilizadas en un plazo corto.
  - [17] En las reacciones catalizadas por acetato de paladio en agua es frecuente que el Pd(0) formado en la reducción de la sal de Pd(II) se agregue formando clusters o *nanopartículas de Paladio* dispersas en el seno de la reacción. Su distribución y tamaño puede observarse directamente mediante el microscopio de transmisión electrónica (TEM). Sin embargo, en el curso de la reacción, y sobre todo cuando ésta ha finalizado, el proceso de agregación progresa con la formación de un precipitado de *Pd negro* perfectamente visible que conviene eliminar por filtración antes de proceder al aislamiento del producto de reacción. Si se desea conocer con mayor profundidad la naturaleza de las especies catalíticas activas en la reacción de Heck y el papel que juegan las nanopartículas de paladio véase: a) J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421–429. b) M. T. Reetz, J. G. de Vries, *Chem. Commun.* **2004**, 1559–1563. c) K. Köler, W. Kleist, S. S. Pröckl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1876–1883.
  - [18] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1786–1790; T. Fukuyama, M. Arai, H. Matsubara, I. Ryu, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8105–8107.
  - [19] O. Cervinka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1983**, *48*, 2952–2964.
  - [20] L. Botella, C. Nájera, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5563–5570.

## La Historia de la Química a través de los libros conservados en bibliotecas españolas

Ana Belén Martín Rojo, Joaquín Pérez Pariente\*

**Resumen:** Las bibliotecas pertenecientes al CSIC, la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla" y la Biblioteca Nacional, poseen un elevado número de impresos y manuscritos relevantes para el estudio de la historia de la química. Estas obras se están incluyendo, junto con abundante documentación e imágenes, en un catálogo razonado de gran interés tanto para historiadores de la química como profesores, estudiantes y curiosos. Este artículo trata de notificar la disponibilidad de este catálogo a través de la web: <http://catalogochymico.icp.csic.es>, así como dar una breve descripción de algunos de sus contenidos, utilizándolos para realizar un viaje por la historia de la química.

**Palabras clave:** Historia de la Química, Alquimia, textos clásicos de química, historia de la química en España.

**Abstract:** Libraries belonging to CSIC, the "Marqués de Valdecilla" Historical Library and the Spanish National Library, contain a large number of printed material and manuscripts dealing with the history of chemistry. Those works are being included, together with many additional documents and pictures, in a searchable catalogue. This article is intended to inform researchers in the history of chemistry, scholars or whoever might be interested, of its availability on <http://catalogochymico.icp.csic.es>, as well as to provide a short description of few items, using them to make a trip through the history of chemistry.

**Keywords:** History of Chemistry, Alchemy, classical text on chemistry, history of chemistry in Spain.

### Introducción

Las bibliotecas españolas albergan numerosas e importantes colecciones de documentos históricos pertenecientes a disciplinas de carácter humanístico y literario, cuyo conocimiento trasciende con frecuencia el ámbito estrictamente profesional gracias a actividades de divulgación y difusión que alcanzan a un público cada vez más amplio. Sin embargo, junto a ellos hay otros libros y manuscritos de valor extraordinario que suelen permanecer en la sombra. Son las obras de carácter científico. Es probable que ello se deba al peso comparativamente mayor de las ciencias sociales y las humanidades sobre el de las ciencias exactas y naturales en nuestra historia cultural, pero provoca sin duda una falsa percepción de la naturaleza de nuestro patrimonio cultural en el ámbito de los textos tanto impresos como manuscritos.

Si la contribución de la ciencia española al avance científico en los siglos pasados ha sido tan magra, parecería natural que tampoco podamos esperar encontrar entre las colecciones de libros antiguos de nuestras bibliotecas obras de importancia, aquellas que son habituales en las grandes bibliotecas de otros países como la Británica, la Nacional de Francia, o la de Washington. Si esta creencia es válida para las ciencias en general, lo es mucho más para la química en particular. Probablemente ningún lector habitual de esta revista se mostrará sorprendido ante el muy escaso número de autores españoles que son mencionados por los historiadores de la química por sus contribuciones al avance científico en esta área del conocimiento. Pocos de nosotros podríamos mencionar siquiera un nombre que incluir entre aquellos que

merecen ser recordados como nuestros precursores. ¿Quién esperaría hallar, entonces, entre los fondos históricos de las bibliotecas españolas los textos que han contribuido a forjar la química como disciplina autónoma, las obras en las que nuestros antepasados *chymicos* nos dejaban testimonio de sus encuentros cercanos con la Materia, en los que pretendían desvelar sus secretos utilizando instrumentos que se nos antojan hoy en día a todas luces insuficientes, resultados de un trabajo infatigable sobre una *materia prima* de extraordinaria complejidad: ácidos, retortas y matraces, hornos ardientes, humo, y, finalmente, tinta sobre papel? Y, sin embargo, existen. Es más, no sólo existen, sino que entre ellos se encuentran presentes en gran número los libros más relevantes, ejemplares casi únicos que nos permiten realizar un recorrido completo por la historia de la química, un viaje alucinante a través de un mar de papel desde nuestros orígenes más remotos hasta el afianzamiento de la química como disciplina autónoma a comienzos del siglo XIX.

### Un proyecto para elaborar una Biblioteca Histórica Química Virtual

Las obras que vamos a comentar en este trabajo han sido recopiladas gracias a un proyecto de investigación financiado en diversas etapas por el antiguo Ministerio de Educación y Ciencia y el nuevo Ministerio de Ciencia e Innovación, cuyo objetivo consiste en la elaboración de un censo razonado de obras tanto impresas como manuscritas relacionadas con la química existentes en los fondos antiguos (libros impresos antes de 1830) de la Biblioteca Nacional, la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla" de la Universidad Complutense, y las diversas bibliotecas pertenecientes al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). En el transcurso de este proyecto hemos analizado las obras reunidas en los catálogos *on-line* accesibles a través de los servidores de las distintas bibliotecas, con el fin de identificar aquellas cuya temática está relacionada con la química o disciplinas afines, tales como la alquimia, farmacia, metalurgia, o artes aplicadas, entre otras muchas. La asignación de materia a los libros antiguos es una tarea compleja, sobre todo en el caso de los libros de química, porque esos documentos fueron elabo-



A. B. Martín-Rojo



J. Pérez-Pariente

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC.  
c/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España  
C-e: [jperez@icp.csic.es](mailto:jperez@icp.csic.es)  
Recibido: 11/07/2008. Aceptado: 17/10/2008.

rados en una época anterior al surgimiento de la química como disciplina independiente con los rasgos con los que la conocemos hoy en día. No es de extrañar por lo tanto que en muchos casos la descripción de los libros que encontramos en los catálogos no corresponda realmente a su contenido, a lo que hay que añadir que en el caso particular de la Biblioteca Nacional, la mayoría de los libros pertenecientes al fondo antiguo no tienen asignada ninguna materia en su ficha catalográfica. Todo ello dificulta una correcta percepción de conjunto de nuestro patrimonio cultural bibliográfico en el campo de la química (y probablemente también en el caso de otras disciplinas científicas). Gracias a la labor realizada en el proyecto hemos podido identificar, analizar e incorporar en un portal Web de libre acceso un gran número de obras históricas de química y disciplinas afines conservadas en las bibliotecas españolas mencionadas anteriormente, poniendo así en valor unos documentos de gran importancia histórica. Este portal web (<http://catalogochimico.icp.csic.es>), vinculado al Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC, no sólo reúne la información de cada obra suministrada por las respectivas bibliotecas en sus catálogos, sino que ofrece además abundante documentación sobre los autores y sus obras, una versión pdf de cada texto, las portadas, colofones, índices, tablas de contenidos e imágenes de todos los libros, así como referencias y vínculos externos que le permiten al usuario ampliar considerablemente sus conocimientos sobre el correspondiente registro. El conjunto de la información incluida en ese portal conforma una verdadera Biblioteca Histórica Química Virtual, que esperamos que pueda contribuir a impulsar los estudios sobre la historia de la química en nuestro país y a valorar de manera más acertada nuestro patrimonio cultural.

### Algunos resultados preliminares

Este proyecto se encuentra aún en fase de ejecución, y está lejos de completarse. No obstante, ya se han identificado más de un millar de libros impresos, que se irán incorporando progresivamente al portal. Basándonos en el censo de que disponemos actualmente, podemos afirmar que, en conjunto, esas bibliotecas poseen no solamente una gran cantidad de documentos, en un número insospechado anteriormente, sino que además podemos realizar a través de ellos un recorrido completo y detallado por la historia de la química desde los inicios de la imprenta.<sup>[1]</sup>

La Figura 1 presenta una distribución de los ejemplares en función del año de impresión para cada una de las bibliotecas, observándose que el mayor número de ejemplares censados hasta el momento corresponde a las del CSIC, aunque ya hemos identificado varios cientos de ejemplares adicionales conservados en la Biblioteca Nacional y no incluidos todavía en el censo, que casi con toda seguridad se convertirá finalmente en la institución que alberga mayor número de documentos.

La Biblioteca Nacional, al igual que la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla", posee proporcionalmente una mayor riqueza de obras del siglo XVII, mientras que en las del CSIC predominan los textos del siglo XVIII. En esta última institución, la gran mayoría de los libros pertenecen a la biblioteca del Museo de Ciencias Naturales de Madrid, seguida a continuación del Instituto de Historia de la Ciencia y Documentación "López Piñero" en Valencia y la biblioteca

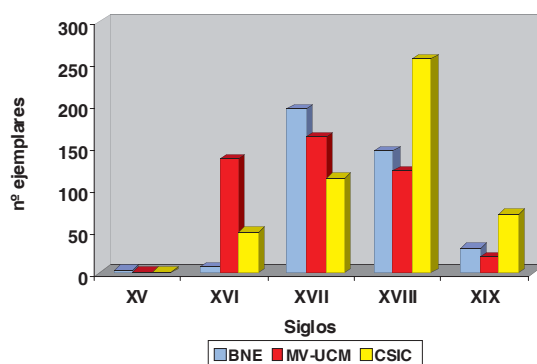


Figura 1. Distribución de los ejemplares localizados en la Biblioteca Nacional de España (BNE) Biblioteca Histórica Marqués de Valdecilla (MV-UCM) y Bibliotecas pertenecientes al CSIC, según el siglo en el que fueron editados.

del Real Jardín Botánico en Madrid. Es interesante señalar también el carácter complementario que muestran entre sí los fondos de las tres instituciones, ya que, aunque en algunos casos ejemplares de una misma edición de una obra determinada se encuentran en dos o, más rara vez, en las tres bibliotecas, son más numerosos los casos en los que obras o diferentes ediciones de una obra de un determinado autor se encuentran en bibliotecas distintas. Ello refuerza el valor del conjunto de los fondos, cuya reunión en una única herramienta de consulta supone un importante valor añadido.

De entre los cientos de títulos ya identificados, hemos seleccionado algunos particularmente significativos para nuestro propósito: mostrar a través de ellos el desarrollo de la química desde sus raíces alquímicas hasta su configuración definitiva como una parte autónoma de la ciencia con sus rasgos característicos.

### Los inicios: la alquimia

Hemos localizado un número sorprendentemente elevado de libros de carácter alquímico, que alcanza los varios centenares, sobre todo en la Biblioteca Nacional y en la UCM, y en menor medida en el CSIC, probablemente debido al menor número de textos de los siglos XVI y XVII, la época de esplendor de la alquimia, que se encuentran en las bibliotecas de esta última institución. Una buena parte de los textos alquímicos recogidos en los catálogos y obras de referencia<sup>[2]</sup> se encuentran también en esas tres instituciones, entre los que se hallan títulos y ediciones particularmente raras, obras de las que apenas hemos logrado localizar algún que otro ejemplar en bibliotecas extranjeras.<sup>[3]</sup>

Podemos comenzar con las obras atribuidas a Geber que aparecieron en varias ediciones latinas sucesivamente modificadas y aumentadas desde comienzos del siglo XVI hasta bien entrado el XVII. A pesar del nombre que figura como autor de la obra, el texto *Summa Perfectionis* no se debe al alquimista árabe Geber del siglo VIII, sino casi con toda probabilidad a un monje franciscano italiano del siglo XIV.<sup>[4]</sup> Este es un texto enormemente influyente en el desarrollo posterior de la alquimia medieval y renacentista, que en algunas de sus ediciones incluye además textos de otros alquimistas y que se encuentran también ornadas con grabados xilográficos de hornos y aparatos de laboratorio (Figura 2). La edición de 1531 conservada en la UCM está además enriquecida con notas manuscritas en latín al margen de algunas páginas,

redactadas por alguno de sus propietarios, que con frecuencia señalan algún punto particularmente importante, notas que nos indican el uso operativo que sus poseedores daban a estos textos objeto de estudio. Este no es un caso aislado, ya que una proporción significativa de los libros que hemos consultado se encuentran anotados, a veces con profusión, lo que los convierte en ejemplares únicos.



Figura 2. Geber. *In hoc volumine De Alchemia... Summa Perfectionis...*, Norimbergae, 1541.

Un elemento esencial en la difusión de la alquimia lo constituye la edición de diversas colecciones de tratados alquímicos, algunos de los cuales aparecen por primera vez en versiones impresas realizadas gracias al interés de diversos editores centroeuropeos, sin que se tenga constancia de la existencia de manuscritos anteriores. Algunas obras de este tipo reúnen un número relativamente modesto de textos, a menudo breves, como los recogidos en *De la transformation metallique* (1589), con tres tratados, pero pronto parecen libros que reúnen numerosos textos, como la *Veræ Alchemiæ*, editada en 1561 por el médico Gratarolo, con un total de 53. Las dos obras cumbres de este tipo de literatura alquímica, por su amplitud y la diversidad de tratados y autores que recopilan, aparecen con un siglo de diferencia, la primera de ellas, el *Theatrum Chemicum*, impresa en tres volúmenes en 1602 y la segunda, la *Bibliotheca Chémica Curiosa*, en 1702, editada por el médico suizo Jean-Jacques Manget, 141 tratados en 2 magníficos volúmenes *in folio* ilustrados con numerosos grabados.<sup>[5]</sup> Esos 100 años separan exactamente la época de esplendor de la alquimia, cuando decenas de libros de alquimia salían todos los años de las imprentas europeas más prestigiosas, de su época de irreversible decadencia. Nunca después de la aparición del libro de Manget volverá a editarse un repertorio alquímico de tal envergadura, el canto del cisne de ese tipo de literatura.

En ese siglo barroco, ve la luz otra importante colección, el *Musæum Hermeticum* (1678),<sup>[6]</sup> pero cabe señalar sobre todo la publicación de las obras del médico y autor rosacruz alemán Michael Maier (1568?–1622), probablemente uno de los autores alquímicos más importantes y originales de todos los tiempos, del que las tres bibliotecas consideradas en el proyecto conservan en conjunto ejemplares de casi todas sus

obras, ilustradas la mayoría de ellas con grabados alegóricos (Figura 3).<sup>[7]</sup> El francés Nicolás Lenglet du Fresnoy publica en 1742 su *Histoire de la Philosophie Hermétique*, una historia de la alquimia en la que proporciona informaciones muy interesantes sobre alquimistas y sus obras, e incluye un listado de 1.500 títulos publicados hasta entonces.

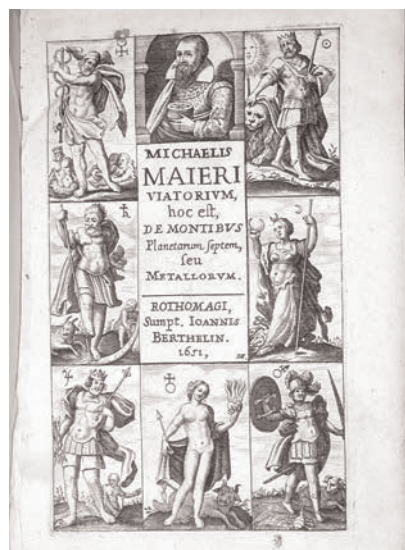


Figura 3. Maier, Michael *Viatorium, hoc est, de montibus planetarum septem seu metallorum* Rothomagi, sumpt. Ioannis Bertholin, 1651.

Este breve muestrario de tesoros alquímicos en papel puede rematarse con una versión del muy famoso *Rosario de los Filósofos*, ilustrada con grabados; una edición tardía del *Libro de los secretos* de Artefio, ilustrado con xilografías que reproducen los famosos "matraces animados" de los manuscritos alquímicos, en particular los de la serie *Donum Dei* (El Don de Dios, otro nombre de la alquimia o filosofía hermética); una edición de 1686 de la *Escalera de los Sabios* de Coenders van Helpen, extraordinariamente rara al incluir grabados coloreados en sepia y de la que no se ha encontrado ningún otro ejemplar similar (Figura 4), y, finalmente, con la edición príncipe del *Mutus Liber* (1677), el "Libro Mudo", un libro



Figura 4. Coenders van Helpen, Barent, *Escalier des sages ou La philosophie des anciens*. Goningue, chez Cahrles Pieman, 1686.



que sólo contiene 16 imágenes alegóricas, incluyendo la portada, sin ningún texto explicativo, una obra enigmática donde las haya,<sup>[8]</sup> incorporado recientemente a la biblioteca histórica de la UCM como parte de la magnífica colección Francisco Guerra<sup>[9]</sup> y el único ejemplar que nosotros sepamos que existe en España (Figura 5).



Figura 5. *Mutus liber*. Rupellae: apud Petrum Savouret, 1677.

## La química aplicada

Las tres bibliotecas albergan una nutrida representación de títulos relacionados con la química aplicada, entre los que se encuentran tratados de metalurgia y minería, fabricación de vidrio, tintes, pigmentos o pólvora, por nombrar sólo unos pocos. Se hallan también numerosos ejemplares de un tipo particular de obras muy populares desde que hacen su aparición a comienzos del siglo XVI, denominadas *libros de secretos*, que recopilan recetas sobre temas diversos que describen procedimientos químicos aplicados a la elaboración de remedios caseros para el tratamiento de diversas enfermedades, la preparación de perfumes, jabones, conservas, pigmentos, entre otros muchos.

El primer título que caber destacar es *De proprietatibus rerum*, una obra de carácter enciclopédico compuesta por el monje franciscano Bartolomeo el Inglés en el siglo XIII, que gozó de una gran popularidad en la Edad Media y de la que se conservan varios ejemplares incunables. La obra contiene diversas secciones o "libros" dedicados a la astronomía, botánica, biología, medicina, química, metalurgia, mineralogía, y tecnología.

Respecto a las obras metalúrgicas, se encuentran ejemplares de las tres más importantes publicadas en el siglo XVI, comenzando por *De la Pirotechnia* (1540), del italiano Vanoccio Biringuccio, incorporada recientemente a la UCM como parte de la colección Francisco Guerra, seguida por la que durante más de un siglo fue la obra metalúrgica de referencia obligada, *De Re metallica* (1556), del médico alemán George Agricola, magníficamente ilustrada con más de trescientos grabados a toda página<sup>[10]</sup> (Figura 6), y finalmente, por *Aula Subterranea* (1574) del también alemán Lazarus Ercker.

La tecnología para la fabricación del vidrio está muy bien documentada a través de diversas obras. El primer libro que recoge los conocimientos que entonces se tenían en Europa sobre la fabricación de vidrio es *L'Arte Vetraria*, del italiano

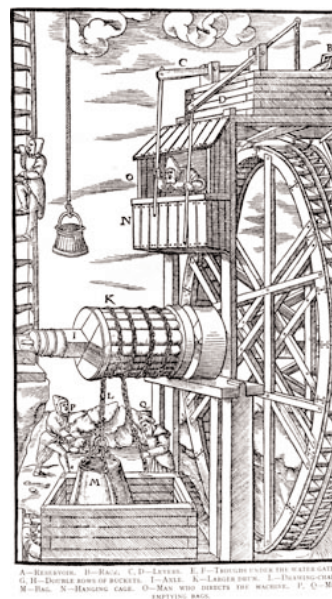


Figura 6. Agricola, George. *De Re Metallica libri XII*. Basileae, per Hier. Frobenium ET Nic Episcopium, 1561.

Antonio Neri. Aunque no se ha localizado ningún ejemplar de este libro, sí se encuentra sin embargo la versión latina editada en 1686 de la traducción al inglés efectuada por el británico Christopher Merrett, uno de los fundadores de la Royal Society, a instancias de su amigo y colega Robert Boyle, en la que se incluyen también sus extensas notas y comentarios, que casi doblan la extensión original del tratado de Neri.<sup>[11]</sup> La traducción de Merrett popularizó además la obra de Neri, se tradujo al alemán por el químico y alquimista Kunckel, de nuevo con los comentarios de éste, y finalmente esta versión alemana fue traducida al francés y editada en 1752 con el título *L'Art de la Verrerie* (El Arte de la Vidriería), añadiéndole además otros textos que no se encontraban en la edición alemana, entre ellos el del químico y alquimista Orschall sobre la fabricación de vidrio rojo rubí a partir de coloides de oro.

Si hubiese que identificar al primer ancestro de nuestros químicos industriales, no dudaríamos en dar un nombre: el del químico alemán Rudolph Glauber (1604–1670), que merecería esa distinción por sus numerosos trabajos sobre una gran variedad de temas de química práctica, incluida la preparación de medicamentos, y también de alquimia. Fue un escritor prolífico y trabajador infatigable, y las tres bibliotecas poseen en conjunto la mayoría de sus obras en diferentes ediciones, entre las que destaca *Los Nuevos Hornos Filosóficos* (1646), en versiones latina y francesa. Fue el descubridor de la conocida como Sal de Glauber, el sulfato sódico hidratado, y probablemente el primero en reportar la obtención de compuestos aromáticos por destilación del carbón.

Los conocidos como "libros de secretos" conforman un tipo particular de literatura técnica de carácter práctico concebida para su uso doméstico, gracias a la cual numerosos procedimientos relacionados con la metalurgia, destilación, teñido, confección de perfumes, aceites, cosméticos y medicinas, entre otros, que hasta entonces habían pertenecido a círculos reducidos de artesanos son puestos al alcance de un público lector no especializado,<sup>[12]</sup> iniciando así la época del "hágalo usted mismo". Este tipo de libros se comenzaron a imprimir a comienzos del siglo XVI, siendo el más popular de todos ellos

Los secretos de Alexo Piamontés, que se editó más de un centenar de veces en diversos idiomas, entre ellos el español, hasta finales del siglo XVIII (Figura 7). Destacan también *Los Secretos* (1564) de la autora italiana Isabella Cortese, y el libro de su compatriota Girolamo Cardano, *De subtilitate libri XXI* (1550).



Figura 7. Ruscelli, Girolamo. *Secretos del reverendo Don Alexo Piamontés...* en Alcalá, 1640.

### Química y medicina

Con las evidencias históricas disponibles es posible afirmar que las técnicas, materiales y procedimientos desarrollados por los alquimistas influyeron de manera decisiva en el desarrollo de la terapéutica, al proporcionar nuevos métodos de naturaleza química para preparar medicamentos. El largo proceso de exportación de los procedimientos y materiales alquímicos fuera del ámbito de la alquimia que arranca en el siglo XIII y tiene como protagonista al británico Roger Bacon, va a culminar en el siglo XVI con la aparición del médico suizo Paracelso, el adalid del empleo de medicamentos obtenidos mediante operaciones químicas, que incluían además numerosos preparados de origen inorgánico, seguido por una legión de discípulos cuyos escritos convulsionaron los cimientos de la práctica médica de la época.<sup>[13]</sup> Prácticamente la totalidad de los textos de los principales impulsores de la medicina química, incluidos los del propio Paracelso, se encuentran presentes en las tres bibliotecas, en una cantidad probablemente muy superior a la de cualquier otro aspecto de la química aplicada. Los textos de Dorn (1530–1584), Fabre (+ 1650), Mylius (1585–1628), Zwelfer, van Helmont (1577–1644) o el *Teatro Farmacéutico* de Donzelli (1596–1670), por nombrar sólo unos pocos, están presentes, a menudo en varias ediciones.

La técnica principal para la preparación de medicamentos químicos fue la destilación, desarrollada por los alquimistas greco-egipcios alrededor del siglo II d. C. con propósitos exclusivamente alquímicos.<sup>[14]</sup> A comienzos del siglo XVI y a lo largo de todo el siglo salen de las prensas europeas una serie de tratados que describen la aplicación de procedimientos destilatorios para la preparación de medicamentos. El primero de ellos es el del alemán Brunschwig, *Liber de Arte Distillandi* (1500), del que no hemos localizado ningún ejemplar, encontrándose sin embargo varios de las primeras edi-

ciones de 1525 y 1526 del muy conocido *Coelum Philosophorum* (El Cielo de los Filósofos) del alemán Ulstadius. Una de las obras más importantes e influyentes de ese tipo es el *Libro de los remedios secretos* del médico suizo Conrad Gesner (1516–1565), del que existe una colección muy completa de sus diferentes ediciones.<sup>[15]</sup> Señalamos para finalizar dos obras extremadamente raras, la *Naturalis Historiae* de Adam Lonitzer (1528–1586), ilustrada con cientos de grabados coloreados a mano, y que contiene una veintena de páginas dedicadas a la descripción de aparatos y equipos de destilación utilizados para la preparación de medicamentos (Figura 8),<sup>[16]</sup> y la *Officina Chymica* (1611) de Puteo, un librito de pequeño formato ilustrado con más de un centenar de grabados que representan hornos, material de laboratorio diverso y equipos de destilación.

### Los manuales de química

Junto a la edición de numerosos textos de química práctica y alquimia, el siglo XVII ve la aparición de un nuevo tipo de obra, lo que podríamos denominar manuales de química, elaborados por personalidades ligadas generalmente a las primeras instituciones dedicadas de enseñanza de la química con el objetivo básico de describir la preparación de medicamentos, fuera del ámbito universitario y cuyos autores son prácticamente sin excepción médicos o farmacéuticos.

La primera obra de ese tipo es *Alchemia* de Andreas Libavius (1560–1616), que, a pesar de lo que pueda sugerir su título, no es un libro de alquimia, sino que por el contrario, ofrece por primera vez una recopilación razonada en lenguaje claro y detallado de un gran número de procedimientos prácticos para preparar diversas sustancias químicas, generalmente de uso terapéutico.

Los tratados de química de Lefebre (1615–1669), Glaser (1615–1672), encargados sucesivamente de impartir el curso de química en el Jardín Real de Plantas Medicinales de París,



Figura 8. Lonitzer, Adam. *Naturalis Historiae opus nouum*. Francofurti, apud Chr. Egenolphum, 1569.

y finalmente de Nicolas Lemery (1645–1715), que publica su *Curso Chymico* en 1675, uno de los manuales más populares, establecen el modelo de libro de texto de química de la época, y señalan al mismo tiempo la evolución de la propia profesión de químico, más interesados éstos por las demostraciones prácticas y la experimentación que por las discusiones de carácter excesivamente especulativo carentes de una sólida base experimental que a menudo caracterizaba las instituciones más tradicionales. Destaca dentro de este tipo de tratados una obra singular, *Le vray et methodique cours de physique resolutive vulgairement dite Chymie* (1653), (Figura 9), de Anibal Barlet, ilustrada con grabados que describen diversas operaciones químicas ambientadas en los laboratorios de la época.<sup>[17]</sup>

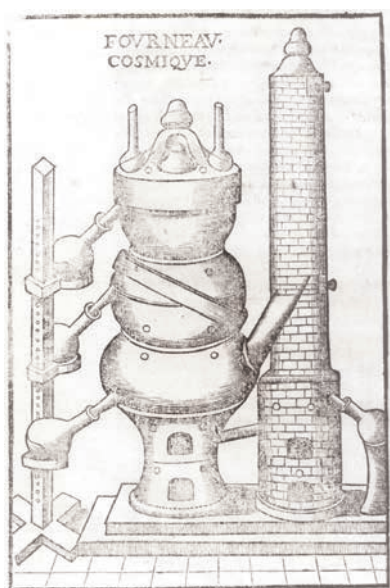


Figura 9. Barlet, Anibal. *Le vray et methodique cours de physique resolutive vulgairement dite Chymie* (1653).

### En busca de leyes universales: de la alquimia a la química

Numerosos libros de las tres bibliotecas ilustran el lento y complejo proceso de construcción de la ciencia química a partir de un conglomerado de materiales diversos, de teorías y creencias, experiencias y aproximaciones experimentales que van a conformar sus rasgos característicos.

El universo conceptual de aquéllos que aún en el siglo XVII sostenían la interrelación de los diferentes elementos del cosmos a través de lazos inmateriales pero operativos, una versión del axioma alquímico recogido en la Tabla de Esmeralda, "lo que está arriba es como lo que está abajo", está representado por las obras del jesuita Atanasius Kircher (1601–1680), de las que existen decenas de ejemplares de prácticamente todas ellas, siendo la más característica *Mundus Subterraneus* (1678), que contiene varias secciones dedicadas a la química, alquimia, metalurgia y mineralogía,<sup>[18]</sup> y por las del médico y rosacruz británico Robert Fludd (1574–1637), que polemizó con el astrónomo Kepler. Kircher es el prototipo del sabio del barroco, que realizó una labor enciclopédica abarcando en sus estudios los más diversos campos del conocimiento, desde las matemáticas a la música, pasando por la química, la astronomía, la geología, y las lenguas orientales, dejándonos

obras monumentales de gran belleza, profusamente ilustradas con magníficos grabados (Figura 10). El grabado de la Figura 11 ilustra esos lazos invisibles pero sin embargo operativos que encadenarían nuestro mundo sublunar con las esferas supralunares, nuestro planeta como un reflejo del Cosmos,<sup>[19]</sup> tan bien ilustrado por el grabado de la portada del libro titulado *Basilica Chymica*, del médico paracelsista Oswald Croll (1560–1609), Figura 12.<sup>[20]</sup>



Figura 10. Kircher, Athanasius. *Mundus subterraneus*. Amstelodami, apud Joannem Janssonium à Waesberge & filios, 1678.

Sobre ese trasfondo conceptual, que dominó una buena parte del siglo XVII, el desarrollo de las diferentes teorías acerca de la constitución de la materia está bien representado en los manuales de química, así como en las obras de Robert Boyle (1627–1691), de las que se cuentan un gran número en las tres instituciones, y en las de autores como el alemán Daniel Sennert (1572–1637), defensor del atomismo.



Figura 11. Fludd, Robert. *Utriusque cosmi maioris scilicet et minoris metaphysica, physica atque technica historia*. Oppenheimii, aere Iohan-Theidiru de Bry, 1617.

Los fundamentos de la teoría del flogisto, siendo éste el principio ígneo que forma parte de las sustancias combustibles, que relaciona la combustión con la calcinación de los metales o la fermentación, se encuentran en las obras de Johann Joachim Becher (1635–1682), aunque fue formulada de manera sistemática por el alemán Georg Ernst Stahl (1660–1734) en su edición de la obra de Becher publicada en 1703 con el título *Physica Subterranea* (Figura 13), una de las obras de química más influyentes de todo el siglo XVIII.



Figura 12. Croll, Ostwald. *Basilica chymica*. Francoforti, impesis Godefridi Tempachii, 1602.

Las diferentes áreas de actividad y líneas de investigación desarrolladas en el campo de la química a lo largo de todo el siglo XVIII están abundantemente representadas a través de las obras escritas por sus protagonistas más destacados: Rouelle (1703–1770), Macquer (1718–1784), Baumé (1728–1804), y por supuesto Lavoisier (1743–1794). Primeramente Geoffroy (1672–1731) en 1718 y más tarde Bergman (1735–1784) difunden la idea de afinidad química entre diferentes sustancias a través de sus famosas "tablas de afinidades".



Figura 13. Becher, Johann Joachim. *Physica subterranea*. Lipsiae, ex Officina Widmanniana, 1703.

La química de los gases o química neumática tuvo un papel fundamental en el desarrollo de las investigaciones que culminan con la obra de Lavoisier, representadas por los trabajos de Stephen Hales (1677–1761), Joseph Black (1728–1799), Henry Cavendish 1713–1810) o Joseph Priestley (1733–1804). No se ha localizado sin embargo ninguna obra del británico John Dalton (1766–1844), el fundador de la teoría atómica química de la materia, aunque sí de William Higgins (1762/3–1825), el primer científico que utilizó como símbolos de los átomos los nombres de los respectivos elementos, que anticipa algunas de las ideas de Dalton.<sup>[21]</sup>

Los nombres que se acaban de citar son los protagonistas de la *gran historia*,<sup>[22]</sup> pero junto a ellos existen decenas de "filósofos naturales", investigadores de la naturaleza, químicos y hábiles experimentadores que realizaron exploraciones de nuevos territorios, pioneros de campos de investigación complejos que sólo mucho más tarde adquirirían carta de naturaleza como disciplinas específicas o especialidades dentro de la química. Podemos citar de entre ellos a Jean Senebier (1742–1809), el naturalista suizo que en 1782 publica los principios básicos de la fotosíntesis, en un libro en el que también describe sus investigaciones acerca del efecto de la luz solar sobre el cloruro de plata, y que se mantuvo fiel a la teoría del flogisto.<sup>[23]</sup> Francis Hauksbee (1666–1713), un fabricante de instrumentos científicos para la Royal Society y miembro de la misma, publica en 1709 un libro fundamental acerca de la electricidad y las propiedades eléctricas de la materia, entre ellas el paso de electricidad a través de aire a baja presión. Son también numerosas las obras sobre luminiscencia, comenzando con las monografías de Balduin (1675), una de las primeras sobre el tema, la fundamental de Kirchmaier (1685) centrada sobre todo en la fosforescencia, y la extensa recopilación publicada por Cohausen en 1717, a las que hay que añadir la del italiano Jacopo Bartolomeo Beccari (1682–1766), que publica en 1744 la primera monografía sobre fotoluminiscencia.

### Los orígenes de la química en España

Las obras existentes en las tres instituciones pueden servirnos como guía para el estudio del desarrollo histórico de los distintos aspectos de la química en nuestro país. Limitándonos a las obras publicadas con anterioridad a los primeros años del siglo XIX, podemos seguir una aproximación similar a la que se acaba de exponer.<sup>[24]</sup>

En lo que se refiere a la alquimia, destacan las obras atribuidas a Arnau de Vilanova (1240–1311), Juan de Rupescissa (1328–1365) y Ramon Llul (1232–1315). Se conocen numerosos manuscritos medievales de obras atribuidas a estos autores, aunque la mayoría de ellas son apócrifas, y se sabe hoy en día que Ramon Llul no escribió ninguna obra sobre alquimia.<sup>[25]</sup> Esos tratados manuscritos fueron impresos a lo largo del siglo XVI en diversas versiones, y manifiestan en su mayoría una profunda relación entre la alquimia y la preparación de fármacos. Entre las obras pseudolulianas destacan *El Testamento* (1566),<sup>[26]</sup> uno de los textos alquímicos más influyentes de todos los tiempos, el *Codicilio* (1572), y *Secreta Secretorum* (1592). De la obra *Consideraciones sobre la quintaesencia*, de Rupescissa, el tratado fundacional en el que éste describe la preparación de medicinas por métodos químicos mediante el empleo de la destilación, siguiendo una metodología inspirada por la

alquimia y las concepciones cosmológicas medievales de raíz aristotélica, se conservan varias ediciones, al igual que del *Tesoro de Pobres* de Vilanova. En la Biblioteca Nacional existe copia de una traducción de 1727 de la conocida obra del alquimista norteamericano George Starkey *La entrada abierta al palacio cerrado del rey*, con el título *El mayor thesoro. Tratado del arte de la alchimia o chrysopoeya*. Starkey fue el autor de numerosos tratados alquímicos, la mayoría publicados bajo el pseudónimo de Ireneo Philaletheo.<sup>[27]</sup>

### Química aplicada

Se han identificado un elevado número de libros de autores españoles y de traducciones al castellano dentro del área que hemos denominado química aplicada, que en algunos casos constituyeron en su época y ámbito obras de lectura obligada.

De la obra *De proprietatibus rerum* se conservan ejemplares de las ediciones de 1494 y 1497 de la traducción española realizada por Vicente de Burgos. En el campo de la metalurgia se puede mencionar la obra de Pérez de Vargas *De Re metallica*, que toma el título del muy conocido tratado del alemán Agricola mencionado anteriormente, que se inspira tanto en esta obra como en la del italiano Biringuccio, aunque también contiene elementos originales (Figura 14).

El tratado español de metalurgia más original e influyente de todos los publicados en nuestro país es sin duda *El Arte de los Metales* (1640), ilustrada con grabados, obra del clérigo Álvaro Alonso Barba, que describe el método de obtención de plata a partir de sus minerales mediante el empleo de mercurio. Este libro se reeditó en diversas ocasiones y se tradujo al inglés, alemán y francés, conservándose copias de la mayoría de esas ediciones.<sup>[28]</sup>



Figura 14. Pérez de Vargas, Bernardo, *De Re metallica*. Madrid, en casa de Pierres Cosin, 1569.

Los libros de secretos también están bien representados, entre ellos la versión castellana de *Secretos del reverendo Don Alexo Piamontés*, del italiano Girolamo Ruscelli. Este tipo de literatura técnica práctica, accesible a un público amplio no especializado, se mantuvo aún viva hasta bien entrado el siglo XIX ampliando al mismo tiempo el tipo de temas tratados,

como lo ilustra la obra de Bernardo Montón, *Secretos de Artes Liberales y Mecánicas*, cuya primera edición es de 1734, reeditándose en numerosas ocasiones hasta al menos 1814.

### La interacción de la química con la medicina

El trasvase de técnicas de laboratorio desde la alquimia a la química estuvo con frecuencia acompañado también por la de elementos conceptuales a menudo corrompidos, que, cuando se utilizaron en el campo de la medicina, dieron lugar al florecimiento de diferentes corrientes de pensamiento y prácticas terapéuticas no exentas de polémicas. Bajo la influencia del paracelsismo, La Universidad de Valencia crea una cátedra dedicada a los medicamentos químicos, la primera de España, de la que fue titular el médico valenciano Lorenzo Cózar, aunque sólo funcionó el curso académico 1591–1592, debido probablemente a su fallecimiento. En el siglo siguiente las obras de Juan de Vidós y Miró, *Medicina y cirugía racional y espagírica* (1674), las de Luis Aldrete y Soto, que afirmó haber descubierto un "agua de vida" que remedaba las virtudes de la medicina universal de los alquimistas, y que como no podía ser menos, provocó controversias tan intensas como su supuesto poder curatorio, y en cuya defensa Andrés de Villacastín publicó en 1687 *La Chymica despreciada*, ilustran los conflictos entre los *chymicos* y los iatroquímicos, y la medicina galénica más tradicional. Es notable la influencia de la alquimia en las obras de los autores españoles de ese periodo, y la encontramos a veces en lugares inesperados. El libro del médico de Vitoria Juan Martínez de Zaldueño titulado *Libro de los baños de Arnedillo y remedio universal*, publicado en Pamplona en 1699, oculta bajo ese inocente nombre un verdadero y sorprendente tratado de alquimia escrito a la manera clásica, que acompaña la descripción más convencional de los beneficios terapéuticos de las aguas de aquel lugar.

La palabra "espagíria" profusamente utilizada en los textos de la época hace referencia a la obtención de sustancias puras a partir de otras más complejas mediante la destilación de éstas. Es por ello denominada en ocasiones "arte separatoria", y con este nombre se publica en Sevilla en 1598 la que se tiene como la obra de química más importante publicada en España en el siglo XVI, cuyo autor es Diego de Santiago "destilador de su Majestad", en referencia a Felipe II.<sup>[29,30]</sup>

Las tierras americanas constituyeron una rica fuente de "materia médica" que se incorporó a la terapéutica europea. Destacan las obras del médico sevillano Nicolás Monardes, sobre todo su *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales*, publicada en varias partes desde 1565,<sup>[31]</sup> aunque su autor nunca viajó a América, y la del también médico Francisco Hernández (1517–1587), que dirigió en 1571 por encargo de Felipe II una expedición científica a Nueva España, el actual México, la primera de este tipo que se realizó en el mundo.<sup>[32]</sup> El resultado de las minuciosas observaciones realizadas durante los tres años que duró la expedición sobre plantas, animales y minerales y sus usos medicinales los consignó en 38 volúmenes manuscritos que contenían dibujos y textos, incluyendo tres de ellos en náhuatl, el idioma predominante entre la población autóctona de la colonia. Esa monumental historia natural jamás se imprimió, desapareciendo para siempre entre las llamas del incendio de la biblioteca del Escorial de 1671. La obra de Hernández fue conocida a través de la edición del resumen que el italiano Recchi realizó de la parte dedicada a las plantas medicinales,

publicada en latín cuarenta años más tarde de la muerte de Hernández, ocurrida en Madrid en 1587.

Sobre este trasfondo conceptual aún fuertemente impregnado por nociones extraídas de la alquimia, se inician movimientos que pretenden renovar las ciencias en nuestro país, incorporando los progresos que se estaban realizando en Europa. En el campo de la medicina química, la *Carta Philosophica* de Juan de Cabriada publicada en 1687 marca las líneas esenciales de los "novatores" (o renovadores), que acabarán finalmente, no sin resistencia, por lograr la incorporación de medicamentos químicos a las farmacopeas.<sup>[33]</sup> Destaca en esa línea el boticario Félix Palacios (1677–1737), traductor al español del famoso *Curso Químico* de Lemery (1721), y autor de la *Palestra pharmaceutica chymico-galénica* (1706), uno de los textos de química médica más importantes publicados en España en el siglo XVIII.

### La química en la España ilustrada

La Monarquía borbónica pone en marcha a lo largo del siglo XVIII una serie de iniciativas con el propósito de que el país se beneficiase de las nuevas corrientes científico-técnicas que se estaban desarrollando en Europa. Los dos instrumentos básicos de esta política van a ser, por un lado, el fomento del intercambio científico y técnico con el extranjero, en particular con Francia, que se va a concretar en el reclutamiento de científicos y técnicos para que enseñen en España o dirijan establecimientos fabriles o mineros; en el envío de personal fuera de España en régimen de pensionado para su formación especializada, y la traducción de obras técnicas al castellano. En segundo lugar, se procede a la institucionalización de los saberes científico-técnicos impulsando la creación de nuevos laboratorios, escuelas, e instituciones como las Sociedades de Amigos del País, para facilitar la aplicación de los nuevos conocimientos en la agricultura, industria, minería y comercio; se fundan las Reales Fábricas, al tiempo que se revitalizan instituciones ya existentes, como la Real Junta de Comercio.<sup>[34]</sup>

Ese programa de revitalización del desarrollo científico del país se hizo más intenso en el último tercio del siglo XVIII, sobre todo en el reinado de Carlos III, adquiriendo un impulso que se va a prolongar, aunque debilitado, hasta los primeros años del XIX, antes de hundirse en el catastrófico período comprendido entre 1808 y la muerte de Fernando VI, una generación completa.

En la etapa de máxima actividad se estima que editaron en nuestro país entre 10 y 15 obras de química anualmente.<sup>[35]</sup> De esa relativamente abundante producción editorial, las tres bibliotecas consideradas conservan en su conjunto numerosos ejemplares, que permiten reconstruir con detalle el desarrollo de la química de la época.

Fueron numerosos los químicos pensionados en el extranjero, destacando entre ellos Francisco Carbonell y Bravo (1768–1837), profesor de química en Barcelona y autor de una abundante producción científica, que muestran su interés por aspectos docentes y por la química aplicada, destacando entre las del primer tipo *Elementos de Farmacia*, editados en castellano en 1802, y entre las del segundo *Química aplicada a las artes*, traducción al castellano de la obra francesa del mismo título de Chaptal, de quién fue discípulo en Montpellier. Juan Manuel de Aréjula (1755–1830), José Garriga y Buach y José María San Cristóbal fueron enviados

a París, el primero con Fourcroy y los dos últimos con Vauquelin, autores de un *Curso de química general aplicado a las artes* (1804). Los hermanos Fausto (1755–1833) y Juan José (1754–1796) Delhuyar, también pensionados, adquirieron por su parte fama por su descubrimiento del wolframio, efectuado en el "Laboratorium Chemicum" de la villa de Vergara, a cargo entonces de la Real Sociedad Bascongada de Amigos del País, publicado en las actas de la sociedad el mes de septiembre de 1783.<sup>[36]</sup>

Se considera al químico y farmacéutico Pedro Gutiérrez Bueno (1745–1822) como el introductor de las teorías de Lavoisier en España,<sup>[37]</sup> gracias a su traducción y publicación en 1788 de la *Nueva Nomenclatura Química* de Lavoisier, Fourcroy, Morveau y Berthollet, sólo un año después de su aparición en Francia y antes de que se tradujese a cualquier otro idioma salvo el inglés. Gutiérrez Bueno fue una de las figuras más destacadas de la química en España entre finales del siglo XVIII y comienzos del XIX. Profesor de química en Madrid, también desarrolló un gran interés por la tecnología química, siendo el autor de diversos tratados sobre tintes, destilación de ácidos, blanqueo de tejidos, y fabricación de vidrio, entre otros, encontrándose la mayoría de sus obras en la Biblioteca Nacional.

La traducción de obras científicas al castellano constituyó uno de los pilares sobre los que se asentó la estrategia para situar a nuestro país a un nivel científico-técnico lo más acorde posible con el que habían alcanzado otros países europeos. Esta labor traductora se centró tanto sobre obras de lo que podríamos denominar química fundamental, como, y sobre todo, de química aplicada. Domingo García Fernández (1759–1829), químico y farmacéutico, tradujo varias obras, pero sobre todas ellas destaca los *Elementos del Arte de Teñir* (1795), del francés Berthollet, la mejor monografía sobre el tema publicada entonces en Europa,<sup>[38]</sup> completada con adiciones y observaciones del traductor.

Uno de los traductores más prolíficos y que encarna como ninguno el deseo de modernizar las industrias del país y la difusión del progreso científico, es Miguel Jerónimo Suárez Núñez (- † 1792), archivero y traductor de la Real Junta de Comercio de Madrid, y miembro de diversas sociedades científicas, entre ellas la Bascongada.<sup>[39]</sup> Tradujo numerosos textos sobre teñido de tejidos, fabricación de papel, y metalurgia, pero su obra cumbre es la monumental *Memorias instructivas y curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Chymica, Botánica, Historia Natural, etc.*, publicada en 12 volúmenes en Madrid, en la imprenta de Pedro Marín, desde 1778 hasta 1791, en buena parte a costa del autor, y que éste ofrecía a la venta en fascículos en su casa todos los martes (Figura 15).

Esta obra de carácter enciclopédico reúne en varios millares de páginas una selección las mejores obras publicadas entonces en Europa por las Reales Academias y sociedades científicas de Francia, Inglaterra, Alemania, Prusia y Suecia. Dentro de la diversidad temática reflejada en el título, la química domina ampliamente, y entre los tratados pertenecientes a la química aplicada figura una traducción abundantemente anotada por el propio Suárez de la edición francesa del *Arte de la Vidriería de Neri, Merrett y Kunckel*, publicada en París en 1752, el mejor tratado de la época sobre la fabricación de vidrio.<sup>[40]</sup> También incluyó en las *Memorias* obras de pensadores y economistas ilustrados, que en algunas copias muestran signos de haber sido censuradas por la

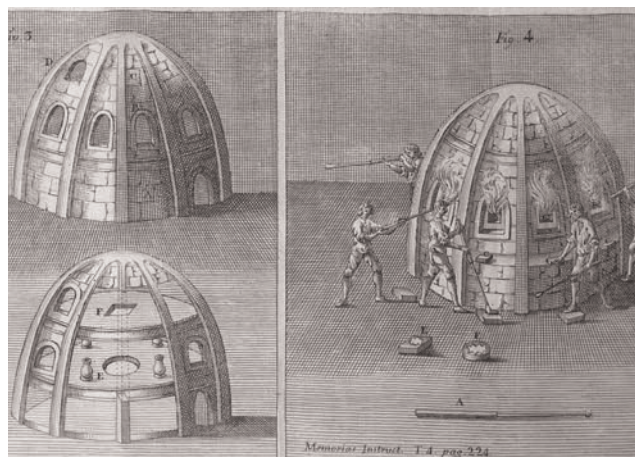


Figura 15. Suárez Núñez, Miguel Gerónimo. *Memorias instructivas y curiosas*. Tomo IV. En Madrid : por D. Pedro Marin ..., 1780

Inquisición, con tachaduras que hacen ilegible partes del texto, habiendo sido arrancadas algunas páginas. La obra de Suárez Núñez es, efectivamente, un fiel reflejo del ambiente cultural de la España de finales del XVIII.

## Conclusión

Los libros mencionados en este trabajo constituyen un breve muestrario de las riquezas bibliográficas que atesoran las tres instituciones estudiadas. Varios miles de ejemplares más aguardan la visita de los investigadores de historia de la química, de químicos interesados en la historia de esta disciplina, de profesores y estudiantes, así como de todos aquellos *curiosos* que deseen conocer la compleja trama elaborada por generaciones de *chymicos* en sus intentos por desvelar la verdadera naturaleza de la materia. La peculiar disposición y cercanía geográfica de las bibliotecas facilitan la tarea: la biblioteca del Museo de Ciencias Naturales, que alberga más del 70% de las obras conservadas en el CSIC, la Biblioteca Nacional y la Biblioteca Histórica de la UCM se encuentran en los vértices de un triángulo equilátero cuyos lados miden aproximadamente un kilómetro y medio. Es difícil encontrar en otro lugar tal densidad bibliográfica en lo que respecta a obras históricas de química.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia y el actual Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación obtenida a través de los proyectos CTQ 2004-21483-E; HUM 2006-26467-E, HUM2007-30036-E. Agradecemos también a Agnes Ponsatí, directora de la Unidad de Coordinación de Bibliotecas del CSIC y a la Biblioteca Nacional el apoyo y facilidades prestadas así como a la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla" su permiso para reproducir las imágenes aquí presentadas.

## Bibliografía

- [1] a) J. Pérez-Pariente; M. López-Pérez. *Un proyecto para la puesta en valor del fondo antiguo de química de bibliotecas del CSIC y de la Comunidad de Madrid*. 7ª reunión de la Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural. CSIC. Madrid, **2005**; b) J. Pérez-Pariente, M. López-Pérez, *Cataloging Alchemical and Chymical Documents*

*in Spanish Libraries*, International conference on the history of alchemy and chemistry. Chemical Heritage Foundation, **2006**; c) A. B. Martín-Rojo; J. Pérez-Pariente. *Revalorización del patrimonio bibliográfico Histórico-Químico presente en las bibliotecas españolas*. 9ª reunión de la Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural. CSIC. Sevilla, **2008**.

- [2] a) D. I. Duveen, *Bibliotheca Alchemica et Chemica*, E. Weil, London, **1949**; b) J. Ferguson, *Bibliotheca Chemica*, J. Maclehouse & Sons, Glasgow, **1906**; c) R. G. Neville, *Neville Historical Chemical Library*, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia, **2006**.; d) J.R Partington, *History of Chemistry*, St Martin's Press. Mansfield Centre, USA. Facsímil de la edición neoyorquina **1961–1970**; e) H. C. Bolton, *A Select Bibliography of Chemistry*, Martino Publishing, Mansfield Centre, USA **2006**; f) W. Cole, *Chemical Literature 1700–1860: A Bibliography*, Mansell, London and New York, **1988**.
- [3] *Alquimia : ciencia y pensamiento a través de los libros*, (Eds.: J. Pérez-Pariente, M. López-Pérez), Universidad Complutense, Madrid, **2005**. Este es el catálogo de la exposición de libros de alquimia procedentes de los fondos de la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla" de la UCM que tuvo lugar en la sede de la biblioteca entre los meses de noviembre de 2005 y febrero de 2006.
- [4] W. R. Newman, *The Summa perfectionnis of pseudo-Geber*, Brill, Leiden, **1991**.
- [5] J. Guerrero, *Las collectáneas Herméticas, en Alquimia : ciencia y pensamiento a través de los libros*, (Eds.: J. Pérez-Pariente, M. López-Pérez), Universidad Complutense, Madrid, **2005**, 82–91.
- [6] *The Hermetic Museum*, Weiser, **1990**. Reimpresión de la traducción inglesa publicada en 1893, de traductor desconocido, editada y revisada por A. E. Waite.
- [7] La obra más famosa de este autor es la *Fuga de Atalanta*. Existen varias ediciones modernas que incluyen traducciones parciales o totales de esta obra. El estudio mas completo es: H. M. E. De Jong, *Michael's Maier Atalanta Fugiens. Sources of an Alchemical Book of Emblems*, Nicolas-Hays, Cork Beach, **2002**. (1º ed: E. J. Brill, Leiden, 1969). Ediciones en castellano: S. Sebastián, *Alquimia y Emblemática. La Fuga de Atalanta de Michael Maier*, Tuero, Madrid, **1989**. Traducción de los epigramas por P. Pedraza, y estudio musical de J. M. Sáenz. *La Fuga de Atalanta*, con una introducción de J. Godwin, Atalanta, **2007**. Esta edición incluye un CD con una versión musical de las partituras del libro, e incluye también la traducción de los discursos que acompañan a los emblemas.
- [8] a) *Mutus Liber*, L. Cárcamo, Madrid, **1981**. Introducción y comentarios por E. Canseliet. Edición íntegra de la edición original de la Rochelle de **1677**; b) N. Rosende, *Hibris: Revista de bibliofilia*, **2006**, 31, 24–34.
- [9] Francisco Guerra (1916-) es doctor en medicina y ha enseñado en varias universidades, siendo profesor Emérito de la Universidad de Alcalá de Henares. Exiliado en México en 1939 regresó a España en 1973, donando en el año 2006 a la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla" su extraordinaria colección bibliográfica, compuesta por más de 4.200 ejemplares. *Una biblioteca ejemplar. Tesoros de la colección Francisco Guerra en la Biblioteca Complutense*, Ollero y Ramos y Universidad Complutense de Madrid, Madrid, **2007**.

- [10] Una edición facsímil del libro junto con su traducción al castellano ha sido coeditada por Patrimonio Nacional y la editorial Circulo Científico en 2006.
- [11] W. E. S. Turner, *Adv. In Glass Tech.*, **1963**, 2, 181–201.
- [12] W. Eamon, *The Science and the Secrets of Nature*, Princeton University Press, Princeton, **1996**.
- [13] A. G. Debus, *The English Paracelsians*, Watson Academic, New York, **1965**.
- [14] a) M. Berthelot, *Les origines de l'alchimie*, Paris, **1889**. Traducción española: *Los orígenes de la alquimia*, mra, Barcelona, **2001**. b) R. J. Forbes, *A short history of the art of distillation : from the beginnings up to the death of Cellier Blumenthal*, E. J. Brill, Leiden, **1948**. c) Ver sobre el uso de la destilación en alquimia y química aplicada: J. Pérez-Pariente, *Alchemical versus chemical use of distillation techniques and materials: mutual influence and divergent developments*, Proceedings 6<sup>th</sup> International Conference on the History of Chemistry, Leuven, **2008**.
- [15] *Tesoro de los Remedios Secretos de Evónimo Filiatro*, Traducción del original latino, con introducción y notas de A. Manrique y A. Fernández. Estudios Superiores del Escorial. San Lorenzo del Escorial, Madrid, **1996**.
- [16] Sólo se ha localizado otro ejemplar coloreado, conservado en la biblioteca de la Universidad de Mannheim: A. Espí, J. Pérez-Pariente, manuscrito en preparación.
- [17] Un librito del mismo autor que lleva por título *Abregé des choses plus neccessaires du vray et methodique cours de la physique resolutive vulgairment dicte chymie* existe en la Biblioteca Histórica de la UCM, con una ilustrativa lámina desplegable reproducida en: *Alquimia : ciencia y pensamiento a través de los libros*, (Eds.: J. Pérez-Pariente, M. López-Pérez), Universidad Complutense, Madrid, **2005**, 109.
- [18] a) I. Gómez de Liaño, *Athanasius Kircher*, Siruela, Madrid, **1990**. b) *Athanasius Kircher y la ciencia del siglo XVII*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid **2001**. Este es el catálogo de la exposición celebrada en la Biblioteca Histórica "Marqués de Valdecilla" de la UCM con motivo del nacimiento de Kircher. c) J. Godwin, *Athanasius Kircher. La búsqueda del saber de la antigüedad*, Swan, Madrid, **1986**. A. M. Partini, *Athanasius Kircher e L'alchimia*, Edizioni Mediterranee, Roma, **2004**.
- [19] Un espléndido artículo de F. A. Yates, en la desaparecida revista *El Paseante*, **1986**, 4, 120–134, traducción de uno de los capítulos de su *The Theater of the World (1969)*, trata sobre Fludd y su obra. J. Godwin, *Robert Fludd. Claves para una teología del Universo*, Swan, Madrid, **1987**.
- [20] R. Arola, *La Cábala y la alquimia*, Olañeta, Palma de Mallorca, **2002**, 309–314.
- [21] Una excelente narración de la biografía de Dalton y de sus aportaciones científicas se encuentra en: I. Pellón, *El hombre que pesó los átomos. Dalton*, Nivola, Madrid, **2003**.
- [22] Sobre la llamada "Revolución Química", ver: a) J. R. Bertomeu y A. García, *La revolución química. Entre la historia y la memoria*, Universidad de Valencia, Valencia, **2006**. b) Aspectos históricos de la terminología química están expuestos por ambos autores en: *Nombrar la materia*, Serbal, Barcelona, **1999**.
- [23] El descubrimiento de la fotosíntesis y de la respiración en las plantas se debe a J. Ingen-Housz, que las reportó en un libro publicado en inglés en 1779. Un ejemplar en dos tomos de la edición francesa ampliada de 1789 con el título *Expériences sur les Végétaux, spécialement sur la Propriété qu'ils possèdent à un haut degré, soit d'améliorer l'Air quand ils sont au soleil, soit de le corrompre la nuit...*, se encuentra en la biblioteca de la Academia de Artillería de Segovia. Una reproducción de la portada de este ejemplar se encuentra en: VV. AA., *La Casa de la Química. Ciencia, Artillería e Ilustración*, Ministerio de Defensa, Madrid, **1992**, 160.
- [24] a) J. M. López Piñero, *Ciencia y Técnica en la sociedad española de los siglos XVI y XVII*, Labor, Barcelona, **1979**. b) J. M. López Piñero, T. F. Glick, V. Navarro, E. Portela, *Diccionario histórico de la ciencia moderna en España*, Península, Barcelona, **1983**. c) E. Portela, A. Soler, *Bibliografía química hispanica 1482–1950*, Instituto de Estudios Documentales e Históricos sobre la Ciencia. Universidad de Valencia, CSIC, Valencia, **1987**. (Nota: sólo se publicó el volumen correspondiente al siglo XIX).
- [25] M. Pereira, *The Alchemical Corpus Attributed to Raimond Lull, The Warburg Institute Surveys and Texts*, 18, London, **1989**, 61–96;
- [26] S. Jubany i Closas, N. García i Amat. *Ramón Llull, Testamento*, Indigo, Barcelona, **2001**.
- [27] a) W. R. Newman, *Geheinal Fire. The Lives of George Starkey, and American Alchemist in the Scientific Revolution*, Harvard University Press, Massachusetts, **1994**. b) J. Pérez-Pariente, *An. Quim.*, **2005**, 101, 63–69.
- [28] a) A. Alonso Barba, *Arte de los Metales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **1992**. Reproducción facsímil de su obra. b) M. Bargalló, *La amalgamación de los minerales de plata*, Compañía Fundidora de hierro y acero de Monterrey, México D. F., **1969**. c) M. Calvo, *Bibliografía fundamental de la antigua mineralogía y minería españolas*, Libris, Madrid, **1999**.
- [29] Diego de Santiago, *Arte Separatoria*, Sevilla, **1598**. Reimpresión con un estudio introductorio por J. M. López Piñero y E. Portela, Instituto de Cultura Juan Gil-Albert, Alicante, **1994**.
- [30] Distintos aspectos de la terapéutica española de los siglos XVI y XVII se discuten en: J. Puerto y col., *Los hijos de Hermes. Alquimia y espagiria en la terapéutica española moderna*, Corona Borealis, Madrid, **2001**.
- [31] En la obra de Monardes aparece la primera descripción del fenómeno de fluorescencia, que aparece en las infusiones de la madera de un árbol conocido como Lignum Nephriticum, utilizado entonces para tratar enfermedades de los riñones. J. R. Partington, *An. Sci.*, **1955**, 11, 1–26.
- [32] Sobre Monardes y Hernández: a) J. M. López Piñero, *Ciencia y Técnica en la sociedad española de los siglos XVI y XVII*, Labor, Barcelona, **1979**, 284–290. b) J. L. Checa Cremades, *Bibliografía fundamental sobre botánica e historia natural*, Libris, Madrid, **2004**. c) J. M. López Piñero, J. Pardo, *La influencia de Francisco Hernández (1515–1587) en la constitución de la botánica y la materia médica modernas*, Universitat de València; CSIC, Valencia, **1996**.
- [33] J. M. López Piñero, *Asclepio*, **1965**, 17, 207–214.
- [34] a) R. Gago, *Osiris*, **1988**, 4, 169–192; b) E. Portela, *La química ilustrada*, Akal, Madrid, **1999**.
- [35] E. Portela y A. Soler, *La química española del siglo XIX, en: La Ciencia en la España del Siglo XIX*, (Ed.: J. M. López Piñero), Madrid, **1992**, 85–107.
- [36] a) R. Gago, I. Pellón, *Historia de las cátedras de Quí-*



*mica y Mineralogía de Bergara a finales del siglo XVIII*, Ayuntamiento de Bergara, Bergara, **1994**. b) P. Román, *Los hermanos Delhuyar, la Bascongada y el wolframio*, Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, San Sebastián, **2000**.

[37] Para matizar esta afirmación ver: J. R. Bertomeu, A. García, *Sci. Ed.* **2006**, *15*, (7–8), 657–880.

[38] L. Riera, *Boletín de la R. S. B. A. P.*, **2000–2**, *56*, 597–616.

[39] J. Gómez, Actas del V Seminario de Historia de la real

Sociedad Bascongada de Amigos del país, **1999**, 415–440; L. Riera, Actas del VIII Congreso de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y de las Técnicas, Logroño, **2004**, 729–733.

[40] J. Pérez-Pariente y A. B. Martín-Rojo, *Glass Technology in Spain in XVIIIth century according to printed sources: the Spanish annotated translation of L'Arte Vetria*. *Glassac* **2008**; *J. Cultural Heritage*, **2008**, *9*, e81–e84. Las tres instituciones conservan ejemplares de esta obra.

**XXXII**  
**REUNIÓN BIENAL**  
**de la Real Sociedad**  
**Española de Química**  
Oviedo, del 13 al 18 de septiembre de 2009

**Conferenciantes Plenarios**

Pablo Espinet, *Universidad de Valladolid*  
Benjamin List, *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*  
Tobin J. Marks, *Northwestern University*  
Luis Oro, *Universidad de Zaragoza*  
Kenneth Poepelmeier, *Northwestern University*  
Kurt Wüthrich, *ETH Zürich & Scripps Research Institute*

[www.bienal-rseq.com](http://www.bienal-rseq.com)

Universidad de Oviedo  
Real Sociedad Española de Química  
Fundación Universidad de Oviedo

## Música Alquimística<sup>1</sup>

Santiago Álvarez

**Resumen:** Un análisis de la música relacionada de una u otra manera con la alquimia nos demuestra que ambas forman una extraña pareja que perdura hasta nuestros días. Ese idilio empieza con la utilización que los primeros alquimistas hacían de la música, al hilo de los aspectos más espirituales de su arte, y que podemos apreciar en diversos textos alquímicos. Por su parte, no son pocos los compositores que demuestran aprecio por el arte hermético, ya sea como practicantes o incorporando temas alquímicos a sus obras musicales. Todavía hoy, la alquimia y los alquimistas inspiran temas musicales de todos los estilos, desde el pop-rock hasta la música clásica, pasando por el folk, el flamenco o el jazz.

**Palabras clave:** Música, alquimia, historia de la química.

**Abstract:** A careful analysis of the music related in one or another way with alchemy shows that both form a strange couple that have stood for centuries and is still engaged. Such an idyll starts with the use made by the early alchemists of music in their quest for spiritual perfection, as can be appreciated in several alchemical texts. On the other hand, there have been quite a few composers who showed a deep interest in the hermetic art, be it as practitioners or by incorporating alchemical topics into their works. Still today, alchemy and alchemists provide a source of inspiration for music of the most diverse styles, from pop-rock to classical music, through folk, flamenco or jazz.

**Keywords:** Music, alchemy, history of chemistry.

*Son discretos y silenciosos  
habitan lejos de los hombres  
escogen con cariño la hora  
y el tiempo de su precioso trabajo  
son pacientes, asiduos y perseverantes.  
Ejecutan, según las reglas herméticas,  
la trituración, la fijación,  
la destilación y la coagulación.*

Jorge Ben, Os alquimistas estão chegando

Cuando hablamos de alquimia nos referimos a un ámbito geográfico y temporal tan amplio que se hace difícil cualquier generalización. Recordemos que las prácticas alquímicas se remontan al menos al siglo II aC y se extienden hasta bien entrado el siglo XIX, con presencia en China, Egipto, India o Mesopotamia.<sup>[1]</sup> No obstante, la imagen arquetípica del alquimista<sup>2</sup> que se ha difundido a lo largo de los cinco últimos siglos, proviene fundamentalmente de los textos europeos, que reflejan la penetración del arte hermético en nuestro continente en el siglo XII a través de la España islámica.

La búsqueda de la piedra filosofal por parte de los alquimistas era, en buena medida, la manifestación material de una búsqueda paralela de la perfección espiritual. En esta empresa era natural que las operaciones de laboratorio se acompañaran de oraciones o de música. Es a las relaciones entre alquimia y música a lo que se dedica este artículo, ciñéndose fundamentalmente a sus manifestaciones europeas desde el

medievo. Hablaremos de alquimistas de renombre que fueron también músicos, de la convivencia de alquimistas y músicos bajo un mismo mecenas, de compositores que experimentaron con los atadores y el vitriolo, de la presencia de la música en los tratados alquímicos y viceversa, de la figura del alquimista como protagonista de composiciones musicales, o de la influencia que el arte hermético ejerce sobre la música contemporánea. El lector puede complementar estas líneas con la discografía que se presenta al final del artículo y con algunos de los grabados o pinturas aquí mencionados, reproducidos en un libro de Klossowski de Rola.<sup>[3]</sup>

### La conexión mística entre alquimia y música

La alquimia perseguía la obtención de la piedra filosofal y la transmutación de los metales en oro, como símbolo de la búsqueda de la perfección espiritual. Esa vertiente convertía la música en un instrumento más a disposición del alquimista, que le acompañaba en su experiencia mística. Para algunos, la Gran Obra alquímica debía verse favorecida tanto por los astros como por influencias musicales, por lo que no es extraño encontrar referencias musicales en textos herméticos, ni personajes que ejercían a la vez de alquimistas y de músicos. Según Van Lennep,<sup>[4]</sup> la música podría también servir para acompañar las noches en vela y las largas esperas delante de los hornos.<sup>3</sup> El propio Paracelso, en *De Natura Rerum*, distingue los honestos alquimistas de los falsarios en los siguientes términos:

<sup>1</sup>El adjetivo alquimístico, apócope de alquimista y místico, ha sido tomado prestado de F. Barrett, quien lo introdujo en el título de su libro *Lives of Alchemystical Philosophers* en 1888.

<sup>2</sup>Con la excepción de María la Judía, probable inventora del baño María, y de Cleopatra (no confundir con la reina del mismo nombre), a quien se atribuye la invención del alambique, el papel de alquimista ha sido asumido históricamente de forma abrumadora por hombres, encontrándose poco más de una docena de nombres en un estudio sobre el papel de las mujeres en la química.<sup>[2]</sup>

<sup>3</sup>También en la novela *Kenilworth*, de Walter Scott, escrita a principios del siglo XIX, aparece esta idea: "El alquimista dijo que pensaba continuar, durante la mayor parte de la noche, con un experimento de la mayor importancia".



S. Álvarez

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona  
Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona  
C-e: [santiago.alvarez@qi.ub.es](mailto:santiago.alvarez@qi.ub.es)  
Recibido: 26/11/2008. Aceptado: 09/03/2009.

*No salen de paseo, sino que disfrutan en su laboratorio. Usan vestimentas de cuero con un zurrón, y un delantal con el que limpiarse las manos. Ponen sus dedos entre los carbones, el laúd y el estiércol, no en anillos de oro...<sup>[5]</sup>*

Precisamente uno de los primeros músicos alquimistas fue, en el siglo X, Abou-Nasr-Mohammed-Ibn-Tarkan, conocido como **Farabi** o al-Farabi, buen intérprete de laúd y autor de obras de alquimia y de música. Poco después, **Hildegard von Bingen** (1098–1179), abadesa, autora de emotiva música religiosa, así como de libros de historia natural y medicina, hablaba en una de sus canciones (*Veri floris sub figura*) de la analogía entre la acción del fuego sobre el oro y la purificación del alma:

*El artesano con su pericia  
en el ardor del fuego  
malea el oro y le da forma.  
Así la gracia enciende  
el fuego de la piedad  
que ablanda la justicia  
y la hace menos rigurosa.<sup>4</sup>*

También **Fray Elías de Cortona**, vicario sucesor de San Francisco y autor de la catedral de Asís, escribió unos *sonetos alquímicos* (ca. 1180–1253), uno de los cuales ha sido grabado recientemente por el grupo italiano de música antigua La Rossignol en el CD *Ars Magica* (Figura 1), dedicado a las relaciones entre música y magia. En ellos se puede encontrar alguna clara referencia a operaciones químicas:<sup>5</sup>

*Con azufre y mercurio haré,  
a mi voluntad, todo el arte;  
y con arsénico, el tercero,  
embebido en sal amoníaco  
haré de todo uno,  
descomponiendo y calcinando luego:  
Crearé un cuerpo, el Elixir perfecto;  
te digo la verdad, ¡por Dios bendito!<sup>6</sup>*

Músicos y alquimistas compartieron el mecenazgo<sup>[4]</sup> de personajes como el duque Vincenzo Gonzaga (1562–1612) en Mantua, o el emperador Rodolfo II (1576–1612) en Praga.<sup>[6]</sup> El primero, alquimista y músico él mismo, fue protector de Claudio Monteverdi, al cual financió su *Orfeo*. El segundo mandó llamar a su corte a alquimistas de renombre como Michael Sendivogius o **Michael Maier**. Tanto Maier como Monteverdi merecen una atención especial. Michael Maier (1568–1622), nacido en Kiel, estudió en Rostock y en Frankfurt an Oder, y se estableció como médico en Königsberg en 1599, de donde regresó a Kiel al cabo de dos años para trasladarse posteriormente a Praga. A pesar de haber escrito diversas obras herméticas y de haber sido uno de los

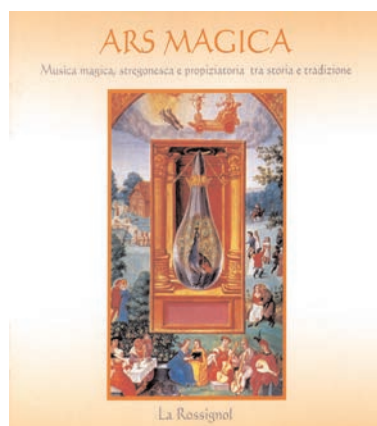


Figura 1. Portada del disco *Ars Magica*, del grupo La Rossignol, que reproduce una de las láminas del *Splendor Solis* de Trismosin.

autores que más empeño puso en establecer conexiones entre las operaciones alquímicas y la mitología clásica, Maier se expresaba de esta manera: "Hablo de Chymia, no de Alchymia, que es la madre de los engaños, que adultera los metales pero no los transmuta realmente". Su objetivo, antes que la obtención de oro, era la preparación de la "medicina universal".

De su obra nos interesa aquí *Atalanta Fugiens*,<sup>[7]</sup> título que hace referencia al personaje mitológico que accedió a casarse con quien le ganase una carrera, cosa que consiguió Hipómenes con la ayuda de Venus (habitualmente la representación hermética del cobre). Para Maier, Atalanta simboliza el mercurio fugitivo e Hipómenes el azufre que logra su fijación. Esta obra consta de cincuenta epigramas basados en historias de la mitología, que representan los principios básicos de la alquimia. Cada epigrama va acompañado de un emblema (lámina), así como de un comentario más extenso y de una *fuga* que pone música al epigrama. No se deben confundir las fugas de Maier con la forma musical que usarían más tarde Johann Sebastian Bach y sus sucesores. Son más bien cánones a dos voces sobre un *cantus firmus*, una combi-



Figura 2. Emblema del epigrama XV de *Atalanta Fugiens* de Michael Maier.

<sup>4</sup>Aurum faber suo more / Ignis domans in ardore / Flexu ducit levioere. / Sic conflagrat media / Ignem pium gratia, / Quo flecti iustitia / Posset a rigore.

<sup>5</sup>Se pueden encontrar otros sonetos alquímicos atribuidos a Elías de Cortona en <http://www.alchemywebsite.com/sonetti.html> y <http://digilander.libero.it/ilrimino/att/2003/dossier.826.html>.

<sup>6</sup>Di solfo e di mercurio farò, quando / io vorrò, tutto l'arte a punto; / e co' l'arsenico, ch'è il terzo congiunto, / col sale armoniaco imbeverando / farò di tutti quanti un congiunto, / putrefaciendo e poi lor calcinando: / E fassi un corpo, et è Elixir perfetto; / dicoti el vero, per Dio benedetto!

nación inusual de dos estructuras musicales antiguas. Atalanta es la voz que huye, mientras que la voz perseguidora representa a Hipómenes.

La relación que tienen los diversos epigramas y emblemas con operaciones químicas es en la mayoría de los casos enigmática y aún hoy poco comprendida. Apenas un par de ejemplos apuntan a esta relación: "Al fuego le gusta arder, no hacer oro, como al oro", o "Tras haberte procurado el plomo blanco, realiza la obra de las mujeres". En general, los epigramas son más alegóricos: "Dos águilas se encuentran; una viene de Oriente, la otra, de Occidente", o "El Sol necesita de la Luna como el gallo de la gallina". En el epigrama XV insta a imitar a un alfarero (Figura 2), ya que éste mezcla la tierra y el agua para hacer las vasijas, que expone luego al aire para que se sequen y las somete finalmente a la acción violenta del fuego, de manera que combina los cuatro elementos –tierra, agua, aire y fuego– para completar su obra. Una excelente edición en español de este libro<sup>[7]</sup> viene acompañada de una cuidadosa grabación de las cincuenta fugas, interpretadas por el Ensemble Plus Ultra. También en el disco *Ars Magica*, comentado más arriba, se pueden encontrar tres de las fugas de Maier.

### Compositores filoalquimistas

Tres personajes conocidos, en diferente medida, como compositores, fueron adictos a las prácticas alquímicas. El primero y más notorio es **Claudio Monteverdi** (1567–1643), cuyo interés por la alquimia<sup>[8]</sup> se refleja en su correspondencia de los años 1625 y 1626, en la que manifiesta haber encargado una vasija a Murano, haber enviado a Mantua oro purísimo, o saber convertir el mercurio del vulgo en agua clara.<sup>[9]</sup> Su hijo Massimiliano, que estudió medicina en Bolonia, heredó la afición por el arte hermético y llegó a ser encarcelado en Mantua bajo acusación de herejía y de leer libros prohibidos.

Es también destacable el caso de **Francesco Maria Veracini** (1690–1768), excelente violinista y compositor barroco, así como gran aficionado a la alquimia (Figura 3). De él se cuenta que en 1722 saltó por una ventana en Dresden, resultando gravemente herido, aunque otras fuentes dicen que resultó ileso. Hay varias versiones sobre las razones que le llevaron a arrojarse por una ventana, dos de las cuales tienen que ver con sus aficiones alquímicas. Se dice que tomó esa decisión enloquecido, ya sea por los humos de sus operaciones alquímicas o por la lectura de textos alquímicos.



Figura 3. Francesco Maria Veracini, compositor, excelente violinista y gran aficionado a la alquimia

El tercer compositor filoalquimista es el inglés **Michael Arne** (1740–1786), contemporáneo de Mozart. Hijo del compositor Thomas Arne, fue pianista y organista, además de componer nueve óperas, siete colecciones de canciones y música para la escena. Como director, estuvo al frente del estreno del *Mesías* de Händel en Hamburgo. Su obra de mayor éxito fue la obertura "Cymon" (1767). Arne fue uno de los pocos autores del siglo XVIII que compuso una sinfonía que empieza en una tonalidad y acaba en otra. Su obra más conocida actualmente en el mundo anglosajón es la canción "The Lass with a Delicate Air", compuesta en 1762. Sus biógrafos concuerdan en que era un músico de talento y hubiera dejado una magnífica producción musical de no haber desperdiciado tiempo y dinero en sus aficiones alquímicas, que le llevaron a morir en la pobreza. Coincide esta apreciación con la que se ha otorgado a Maier, cuyas actividades han sido calificadas de "ruinosas excentricidades, a las que sacrificó su tiempo, fortuna, reputación y salud".<sup>[1]</sup>



Figura 4. Laboratorio de un alquimista representado en *Amphi-theatrum sapientiae eternae* de Heinrich Khunrath (fragmento).

### Música en los textos alquímicos

En una lámina de su libro de destilaciones, Hyeronimus Brunswyck presenta un alquimista melancólico en su laboratorio, escuchando embelesado a un músico que tañe su arpa.<sup>[10]</sup> Otra lámina reveladora se puede encontrar en el *Amphi-theatrum sapientiae eternae* de Heinrich Khunrath (Figura 4).<sup>[11]</sup> En ella el componente espiritual de la alquimia se manifiesta por la presencia en el mismo laboratorio de un oratorio en el que el alquimista está postrado en oración, y de una mesa sobre la que descansan tres instrumentos musicales, todo ello en armónica convivencia con un alambique y diversos recipientes, así como un cesto con carbón y herramientas para alimentar los fogones. Los tres instrumentos musicales representan los tres Principios de la Gran Obra: Sal, Azufre y Mercurio, cuya armoniosa combinación es la razón por la que a menudo a la Alquimia se le llama el Arte de la Música. En el lateral de la mesa se puede leer la inscripción "la música sacra dispersa la tristeza y los espíritus malignos".

Algunas más de las láminas más reproducidas de los libros de alquimia son las de *Splendor Solis*,<sup>[12]</sup> de gran riqueza simbólica. Una de ellas, dedicada a Venus, contiene un pavo real dentro de un matraz hermético y al pie un grupo de cámara que interpreta música.<sup>[13]</sup> Esta imagen es la que ilustra la portada del CD *Ars Magica* comentado más arriba (Figura 1). En

otra lámina del mismo libro, que muestra el advenimiento de la Reina, aparece un grupo de cantantes agrupados alrededor de un órgano.

Otros grabados inciden sobre esa comunión, como el concierto de musas que decoran el frontispicio del *Museum hermeticum*, el coro de los siete metales en el mismo libro, el análogo "coro químico" reproducido en los libros de Mylius y Stolcius (en ambos coros el Sol aparece tañendo el arpa), o uno de los grabados de *Elementa Chymiae* de Barchusen. Este último ilustra al final del libro la alegría del alquimista que ha completado la Gran Obra mediante un ángel que sostiene un rollo sobre el que hay una inscripción musical y el principio de un himno: "gloria laus et honor Dei in excelsis". En el frontispicio del *Museum hermeticum* se ve una figura central tocando la lira, otras dos con trompetas, un arpa y una viola, mientras en el suelo reposa un laúd. Minerva, reconocida como inventora de los instrumentos musicales (en particular de los de viento), aparece a la izquierda del medallón y Hermes, fundador del arte hermético y considerado también como un protector de la música, se muestra a la derecha. También **Thomas Norton** (1433–1513), en su *Ordinall of Chymistry* (1477), pone de manifiesto los vínculos entre la música y la alquimia:<sup>[14]</sup>

*Reúne tus elementos musicalmente,  
por dos razones, una es la melodía...  
Con otras notas musicales,  
con sus proporciones armoniosas,  
igual que las de la Alquimia.*<sup>7</sup>

### Alquimia en los tratados musicales

El esplendor musical del barroco fue acompañado por la publicación de tratados en los que afloraba la vena alquímica de sus autores. Nombres señeros en esta empresa son los de Robert Fludd, Johann Daniel Mylius y Athanasius Kircher. **Robert Fludd** (1574–1637) estudió medicina, química y ocultismo, pero también publicó sus teorías sobre la música en *De Musica Mundana* (1618).<sup>[15]</sup> Su "filosofía" aparece reflejada en su libro *Utrisque Cosmi*,<sup>[16]</sup> cuyo título completo (*Utrisque Cosmi, Maioris scilicet et Minoris, metaphysica, physica, atque technica Historia*)<sup>8</sup> es indicativo del grado de imbricación existente entre la filosofía y la ciencia en aquella época. Ese tratado se ocupa de los elementos, la matemática, la música, el dibujo, las máquinas, el tiempo y los relojes, la astronomía y la astrología. En él vemos una lámina (Figura 5) en la que aparece la mano del Gran Músico saliendo de una nube para afinar un instrumento en el que están inscritos los elementos aristotélicos (*terra, aqua, aer, ignis*) y los siete cuerpos celestes con sus correspondientes metales, representados mediante símbolos alquímicos. Son notables también las ilustraciones de diversas maneras de hacer sonar instrumentos de viento aprovechando la gravedad, la fuerza del agua o la generación de vapor mediante fuego (Figura 6).

**Johann Daniel Mylius** (ca. 1583–1642) fue autor de diversos libros de alquimia (*Tractatus secundi seu basilicae chymicae, Philosophia reformata*) y farmacopeas (*Pharmacopoeae*

*spagyrica, Opus medico-chymicum*), al tiempo que compositor de obras para laúd. Algunas de sus piezas se pueden encontrar en el disco *Lute Music for Witches and Alchemists*, interpretadas por Lutz Kirchhof (Figura 7), y también piezas sueltas en algún disco de Paul O'Dette dedicado a John Dowland.

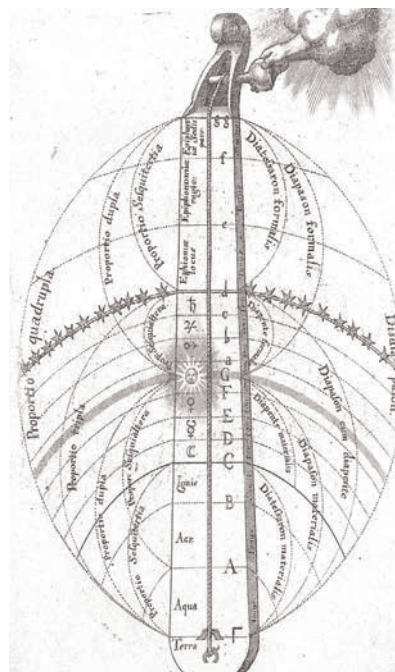


Figura 5. El Gran Músico afina el monocorde que condensa la armonía musical con los elementos aristotélicos ("terra", "aqua", "aer", "ignis") y los siete metales, de abajo hacia arriba, empezando por la luna: plata, mercurio, cobre, oro, hierro, estaño y plomo. Del libro *Utrisque Cosmi* de Robert Fludd, reproducido con autorización de la Biblioteca de la Universidad de Barcelona.

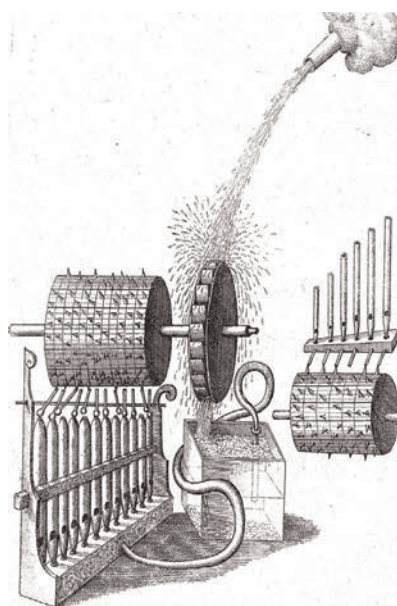


Figura 6. Ejemplo de un instrumento musical accionado por la fuerza del agua, del libro *Utrisque Cosmi* de Robert Fludd. Reproducido con autorización de la Biblioteca de la Universidad de Barcelona.

<sup>7</sup>Joyne your Elements Musically, / For two causes, one is for Melody...

With other accords which in Musick be, / With their proportions causen Harmony, / Much like proportions be in Alkimy.

<sup>8</sup>"Historia metafísica, física y técnica de los dos mundos, es decir, el mayor y el menor".



Figura 7. Portada del disco de obras para laúd interpretado por Lutz Kirchhof que contiene piezas de Mylius y de Kircher. Es una reproducción del cuadro *El laboratorio del alquimista*, de Jan van der Straet (Palazzo Vecchio, Florencia), fechado en 1571, y en el cual aparece Cosimo II de Medici, amante de la ciencia y protector de Galileo.



Figura 8. Athanasius Kircher. Reproducido con autorización de la Biblioteca de la Universidad de Barcelona.



Figura 9. Ilustraciones de tarantelas en la sección dedicada al magnetismo de la música en el libro *De sive magnetica* de Athanasius Kircher. Reproducido con autorización de la Biblioteca de la Universidad de Barcelona.

En el disco *Ars Magica* mencionado más arriba se pueden encontrar también tres tarantelas, una de las cuales proviene de un libro del polígrafo jesuita **Athanasius Kircher** (1602–1680), *Musurgia universalis*.<sup>[17]</sup> Es ésta una de las obras seminales en musicología, que tuvo una gran influencia sobre compositores como Bach y Beethoven. Aunque crítico con los alquimistas, Kircher (Figura 8) es representativo de la corriente que intentaba abarcar todo el conocimiento, de manera que también nos proporciona valiosa información sobre las operaciones de laboratorio en su libro *Mundus subterraneus*.<sup>[18]</sup> En otro de sus múltiples libros magníficamente ilustrados, *De sive Magnetica*, Kircher dedica toda una sección al magnetismo de la música, en la que se explora sobre las virtudes de las tarantelas y reproduce algunas partituras.<sup>[19]</sup> Las tarantelas tienen una componente mágica que las emparenta con la alquimia, ya que estaban destinadas a ser bailadas como antídoto a las picaduras de tarántulas, que se creía que podían producir enajenación mental e incluso la muerte (Figura 9). En los discos de La Rossignol y de Lutz Kirchhof ya mencionados, se recogen sendas tarantelas de Kircher.

### La figura del alquimista en la música barroca

La figura del alquimista es susceptible de ser caricaturizada desde diferentes puntos de vista. Por un lado, se le presenta a menudo como un chiflado que realiza extrañas operaciones en medio de humos y vapores. Otra versión es la de alguien que persigue la perfección espiritual al mismo tiempo que la transmutación de los metales. También es percibido a menudo como un tramposo que se aprovecha de las promesas de enriquecimiento fácil de la piedra filosofal para obtener dinero de comerciantes, nobles y reyes. Por último, puede verse como el científico *avant la lettre*, que intenta comprender las reacciones de diversas sustancias y desarrolla los instrumentos y procedimientos para una serie de operaciones básicas de laboratorio. En la realidad, las diferentes vertientes aparecían combinadas en diversas proporciones, según el personaje de que se tratara, si bien la menos atractiva desde el punto de vista literario y musical es la del paracientífico.

Todo parece indicar que la figura del alquimista representaba un icono de gran popularidad, que fue explotado por diversos artistas a lo largo de varios siglos. Un ejemplo lo ofrecen las numerosas pinturas que produjo David Teniers el Joven (1610–1690) sobre el tema del alquimista en su laboratorio. En cuanto a las obras literarias, encontramos alquimistas en los *Cuentos de Canterbury*, de Chaucer (S. XIV) o en *Nuestra Señora de París*, de Víctor Hugo (1831). Por su parte, Ben Jonson, cuya talla como escritor ha sido eclipsada por el brillo de su contemporáneo William Shakespeare, escribió una obra de teatro en la que explotaba todos los tópicos del alquimista, *The Alchemyst*. Esa obra dió pie a **Georg Friedrich Händel** (1685–1759) para crear una pieza musical en cuatro movimientos con el mismo título, que se interpretó en los entreactos de la representación teatral en enero de 1710.

Otros autores barrocos habían compuesto anteriormente obras dedicadas a este tema. Por ejemplo, **Marc-Antoine Charpentier** (1643–1704) compuso en 1681 la música para la comedia musical *La Pierre Philosophale*, de Thomas Corneille y Jean Donneau de Visé, una *pièce à machines*<sup>9</sup> avec agréments musicaux en cinco actos y un preludio. El

<sup>9</sup>Esta expresión se usa para designar una pieza de teatro que despliega una puesta en escena espectacular, con abundancia de lo que hoy llamamos "efectos especiales".

título hace referencia a la piedra filosofal que intentan descubrir dos de los personajes.<sup>[20]</sup>

### Alquimia en la música clásica

El clasicismo musical coincide en el tiempo con los últimos coletazos de la alquimia, cuya defunción oficial podríamos datar alrededor de 1789, con la publicación del tratado de química de Lavoisier.<sup>10</sup> Parece, pues, lógico que durante el siglo XVIII existiera un influjo mutuo entre música y alquimia, sobre todo teniendo en cuenta que algunos de los protagonistas más destacados de ambos mundos coincidían en su pertenencia a logias masónicas. Sin embargo, la presencia de la alquimia en la música de épocas posteriores, hasta pleno siglo XXI, desborda el carácter de barómetro social de las obras musicales. Se diría más bien que el arte hermético pasa a formar parte de la mitología que pervive en la cultura humanística, reapareciendo una y otra vez como fuente de inspiración para los artistas.

Uno de los portaestandartes de la creación musical en el siglo XVIII, **Wolfgang Amadeus Mozart** (1756–1791), es un buen ejemplo de compositor que convivió con el mundo de los alquimistas. Éste recibió el encargo de una obra durante su visita a Viena en 1768, a la edad de 12 años, por parte de Franz Mesmer. Este médico vienés, masón y amigo del enigmático alquimista Cagliostro sería vetado más tarde para la práctica médica en París tras ser calificado de falsario por una comisión entre cuyos miembros estaban Benjamin Franklin y Lavoisier. El resultado del encargo fue *Bastian und Bastienne* (KV 50), un *singspiel* cuyo libreto se basa en la obra de Rousseau, *Le devin du village*, y en el que aparece el adivino Colas, trasunto de un alquimista, que representa al magnetizador Mesmer.<sup>11</sup>

Es precisamente el alquimista siciliano de agitada vida Giuseppe Balsamo (1743–1795), más conocido como "Conde" de **Cagliostro**,<sup>[21]</sup> quien parece haber inspirado a Mozart el personaje de Sarastro en *La Flauta Mágica*. El compositor francés **Emmanuel Dupaty** (1775–1851) también le dedicó en 1810 una ópera cómica en tres actos, *Cagliostro ou la Séduction*, y lo propio hizo **Johann Strauss** (1825–1899) con una opereta, *Cagliostro in Wien*, estrenada en 1875, amén de un vals basado en la misma, *Cagliostro-Walzer*, op. 370.

La figura del alquimista alcanzó incluso el papel protagonista de una ópera de la mano de **Ludwig Spohr** (1784–1859). *Der Alchymist*, compuesta en 1830 y basada en el cuento *El Estudiante de Salamanca*, de Washington Irving, fue estrenada el mismo año en Kassel. En ella se narra la historia del alquimista Tarnow, que supedita la autorización del matrimonio de su hija a la consecución de la piedra filosofal. Según el *New Grove Dictionary of Opera*, a pesar de que esta obra no obtuvo el éxito deseado, contiene música excelente. En la discografía actual se puede encontrar una grabación de su obertura.

Kunrad, el protagonista de *Feuersnot*, de **Richard Strauss**

(1864–1949), es un alquimista que hace desaparecer el fuego de todos los hogares de Munich. El argumento de esta obra es un ejemplo más de que alquimia y magia aparecen a menudo como sinónimos. Una presencia indirecta de alquimistas o iatroquímicos en diversas óperas se da a través del uso de elixires, pócimas o venenos. Este sería el caso de Romeo y Julieta de **Charles Gounod** (1818–1893), en que una pócima proporcionada por fray Laurent hace aparecer como muerta a Julieta, lo que induce a Romeo a ingerir un veneno mortal. También un fingido envenenamiento con arsénico juega un papel preponderante en la trama de *Così fan tutte*, de **Mozart**. La confusión sobre las propiedades erógenas o venenosas de una poción juega un papel importante en el argumento *Tristán e Isolda* de **Richard Wagner** (1813–1883). Por último, podemos señalar el protagonismo que tiene un supuesto elixir de amor, el que da título a una de las óperas de **Gaetano Donizetti** (1797–1848): *L'elisir d'amore*.

### Los músicos contemporáneos rememoran a los alquimistas

Como Monteverdi siglos antes, algunos compositores tuvieron a principios del siglo XX contactos con la alquimia. Es el caso de **Claude Debussy**, que se interesó por temas esotéricos, incluida la ciencia hermética,<sup>[22]</sup> o **Frederick Delius**, quien mantuvo amistad con el autor teatral y alquimista sueco August Strindberg, aunque no parece que llegara a participar en los experimentos del escritor.<sup>[23]</sup> No obstante, la mayoría de compositores de música culta del siglo XX que han dedicado alguna obra al arte de Hermes han tenido una relación puramente simbólica con él.

En medio de la importante evolución experimentada por el mundo de la composición musical durante el siglo XX, los temas relacionados con la alquimia no han caído en el olvido. Pareciera que es en el ámbito anglosajón donde más predicamento tiene ese tema. Así, el inglés **Cyril Scott** (1879–1970), que estudió con Humperdinck en Frankfurt, alcanzó la cima de su carrera en 1928 con el estreno de la ópera en un acto *The Alchemist* que celebra la superioridad de los deseos espirituales sobre los materiales.<sup>[24]</sup> Pese a ser la única ópera de este autor que se ha estrenado, no existe ninguna grabación de ella<sup>12</sup> entre su abundante discografía.<sup>[25]</sup> En los Estados Unidos de América, **George Rochberg** (1918–2005) compuso en 1965 *Music for the Alchemist*, para soprano y 11 músicos, basada en la obra de Ben Jonson por encargo del Vivian Beaumont Theatre del Lincoln Center de Nueva York. En la otra punta de ese país, el californiano **Harry Partch** (1901–1974), que inventó docenas de instrumentos musicales para interpretar sus obras, compuso *The Bewitched* (Los Embruajados), obra para soprano, coro de músicos, aproximadamente diez bailarines y una serie de instrumentos que incluyen dos "cañones armónicos", kithara, un "cromolodeón", un boo (marimba de mambú), o "cuencos de cámara de niebla". La cuarta escena de esta obra se titula irónicamente, "A Soul Tormented by Contemporary Music Finds a Humanizing

<sup>10</sup>No obstante, no han faltado alquimistas en épocas muy posteriores, como el escritor de teatro sueco August Strindberg (1849–1912).

<sup>11</sup>Franz Mesmer (1734–1815), médico vienés instalado más tarde en París, se hizo famoso por sus terapias mediante imanes, de los que acabó prescindiendo para utilizar sólo el *magnetismo animal* de sus manos. Fué calificado de farsante y debió abandonar París, pero aún hoy la palabra "mesmerismo" es sinónimo de hipnotismo.

<sup>12</sup>Este extremo ha sido confirmado en comunicación privada por el administrador del legado de Cyril Scott e hijo del músico, Desmond Scott, el 17/10/2008.

Alchemy", aunque parece inspirado en sus primeros compases por las danzas rituales de los indios.<sup>[26]</sup>

La obra norteamericana más directamente relacionada con la alquimia es el tercer concierto para clarinete de **William Thomas McKinley** (Pennsylvania, 1938), *The Alchemical*, fechado en 1994. Compositor prolífico, con abundante obra para orquesta y conjuntos instrumentales de todo tipo y color, McKinley ha desarrollado también una carrera como pianista de jazz y ha grabado con figuras como Dexter Gordon, Stan Getz, Miroslav Vitous o Gary Burton. Ese concierto se puede escuchar en una grabación de la Orquesta Nacional Sinfónica de Varsovia, dirigida por George Manahan y con Richard Stoltzman como clarinete solista. Sus cuatro movimientos están inspirados en las "cuatro" etapas de la transmutación de metales en oro, a las que el autor asocia un color y varios adjetivos: 1) *Endecha* –negro– vacío, expectación, potencialidad; 2) *Allegro* –blanco– tentativa, fugaz, creativo, mercurial; 3) *Molto brillante e luminoso* –verde amarillento– fluído, apasionante, brillante aunque impuro, intermitente; 4) *Scherzo diabolico* –dorado rojizo– corpóreo, profundo, recién acuñado y completo.

Algunos músicos contemporáneos no se limitan a buscar sus fuentes de inspiración en la época de los alquimistas, sino que también componen piezas anacrónicas, que poco se diferencian de la música de aquellos tiempos. Es el caso de **Donald Skirvin** (1946) y su obra *Alchemy*, compuesta en 2002 y formada por cuatro piezas basadas en poemas de Sara Teasdale: "Living Gold", "Cups of Fire", "Jewelled Blaze" y "O Beauty".<sup>[27]</sup> Esta obra ha sido grabada por el grupo The Esoterics, un coro de 36 voces con base en Seattle, en un disco dedicado al "madrigal contemporáneo". Estos madrigales no superan a los del filolquimista Monteverdi, y los hermosos poemas de Teasdale se relacionan con la alquimia sólo en el sentido metafórico de la superación personal:

*Aprenderé de hojas y flor  
que colorean cada poro,  
a trocar el vino inerme del dolor  
en viviente oro.*<sup>13</sup>

Algo más próxima a las retortas se encuentra la también anacrónica pieza instrumental "The Alchemist", compuesta por **Marcia Diehl**, flautista del Ensemble Galilei. Con ella evoca la llamada de la negra noche al alquimista para que vuelva al laboratorio a continuar con sus intentos de transformar el plomo en oro.

Volviendo a Europa y a música realmente contemporánea, el compositor y director de orquesta belga **Michel Lysight** (1958) escribió *Alchemy* para cuarteto de clarinetes en 2001, del que también ha hecho versiones para cuarteto de saxos, cuarteto de cuerdas o para un quinteto de flauta, oboe, violín, clarinete y fagot.<sup>[28]</sup> Si bien esta interesante pieza ha sido interpretada en conciertos, no existen grabaciones comerciales de la misma. Según el propio autor,<sup>[29]</sup> el título de la obra

*proviene de la idea de mezcla, ya que los temas se superponen, se entrecruzan, se oponen o se complementan, creando una alquimia de sonidos. Cada motivo es interesante por sí mismo, pero son sus combinaciones melódicas y rítmicas las*

*que producen un resultado "superior". Además, me gusta mucho la idea del Alquimista que busca, a través de la transmutación de los metales, su propia transformación para el Progreso de la Humanidad.*

**Walter Taieb** (París, 1969), que estudió composición con Philip Lasser en la Juilliard School, se ha inspirado para *The Alchemist's Symphony* en el reciente best seller de Paulo Coelho, más que en las vidas de los alquimistas.<sup>[30]</sup> Esa misma fuente de inspiración ha dado lugar a una obra sinfónica titulada *In Search of Hidden Treasure*, cuyo compositor, **Steve Margoshes**, es más conocido como autor del musical *Fame*.<sup>[31]</sup>

En un registro más intimista, *Seven*, de **Seth Osburn**, interpretado al piano por el propio autor, es un disco íntegramente basado en la combinación de misticismo y alquimia (Figura 10). En la estela de músicos New Age como Windam Hill, a quien acompañó, Osburn crea en este disco su propio sonido combinando elementos clásicos, minimalistas y de jazz con una contundente técnica pianística.<sup>[32]</sup> El título del disco hace referencia a las siete operaciones alquímicas, al tiempo que al número de notas de la escala diatónica. Así, los siete movimientos de esta pieza se titulan como las siete etapas de la transformación revelada en la Tableta Esmeralda: calcinación, disolución, separación, conjunción, fermentación, destilación y coagulación. A pesar de la naturaleza mágica del número siete, el número de operaciones alquímicas era muy diverso según los autores. Así, John Read<sup>[1]</sup> da cuenta de las listas de Mylius y Norton, que constan de doce o hasta catorce operaciones básicas e incluyen también la putrefacción, cibación, sublimación, multiplicación y proyección.

También los niños tienen su ración de alquimia en la cantata para coral infantil *El gran alquimista* (Figura 10), compuesta por el actual director de la Escolanía de Montserrat, **Bernat Vivancos** (Barcelona, 1973). El texto de Miquel Desclot explica las cocciones que realiza el alquimista para preparar la Tarta de la Felicidad, desde el primer movimiento, titulado "Canción de laboratorio". Al final, el alquimista llega a la conclusión de que el tesoro de la música es tres veces más valioso que el viejo oro de la alquimia. Esta pieza, encargada por el Auditori de Barcelona para el encuentro de corales que se realiza en esta ciudad anualmente, se estrenó en 2007 y en la treintena de audiciones que se realizaron en diversas ciudades de Cataluña participaron más de 16.000 niños de corales escolares.<sup>[33]</sup>



Figura 10. Contraportada del disco *Seven: The Seven Stages of Alchemical Transformation*, de Seth Osburn, y portada de *El gran alquimista*, de Bernat Vivancos.

<sup>13</sup>For I shall learn from flower and leaf / That color every drop they hold, / To change the lifeless wine of grief / To living gold.



## Alquimia en la música ligera

En el mundo de la música pop es también recurrente la figura del alquimista. En una búsqueda rápida se pueden encontrar fácilmente medio millar de canciones que incluyen "alquimia" o "alquimista" en el título. Aunque los títulos más populares son precisamente estas dos palabras, aparecen matizados con muy diversos adjetivos.<sup>14</sup> Muchas piezas de título alquímico provienen de diversos campos de la música ligera (perdón por la generalización): pop-rock (Dire Straits), música celta (Berrogiuetto, Celtas Cortos), flamenco (Tomatito) o jazz (Stefon Harris), por mencionar sólo algunos de los intérpretes más conocidos. No debemos sorprendernos a estas alturas de que una empresa de equipos musicales de alta fidelidad se llame Audio Alchemy, ni de la existencia de grupos musicales bautizados con un aura hermética, ya sean de música clásica (Trio Alquimia), pop (Les Alchimistes), electrónica (Alchemical Storm), hip-hop (The Alchemist), jazz (Trio Alchemy), *new age* (Acoustic Alchemy, Alchemy Prophet, Alquimia), folk (Alquimia & Gleisberg), electrónica (Alchemy Groove), rock (Alchemist, Alchemysts, Alchemy VII, Digital Alchemy) o reggae (The Alchemystics).

Menos común es que la letra de una canción se refiera explícitamente a un tema alquímico, aunque podemos citar un par de excepciones. Por un lado, las estrofas que encabezan este artículo, de la canción *Os alquimistas estão chegando*, de Jorge Ben, ofrecen una interesante descripción del carácter y el trabajo de los alquimistas. **Jorge Ben Jor** (Río de Janeiro, 1942), uno de los puntales de la música popular brasileña y autor de canciones como *Mais que nada* o *Pais tropical*, dedicó en los años 70 un disco a la Tableta Esmeralda, atribuida a Hermes Trismegisto y considerada como el texto básico del legado hermético. En ese disco apareció por primera vez la citada canción, junto con otra dedicada a "Hermes Tri". El interés de este artista por la alquimia se refleja a lo largo de su amplia discografía en canciones como *Luz polarizada* (1975), *Alcohol* (1993) o *Turba Philosophorum* (2004).<sup>[34]</sup> La simbiosis entre la transmutación de los metales y la sublimación del espíritu se manifiesta también en la canción *Change the Copper into Gold*, de **Seals & Crofts**, con letra y música de James Seals:

*Convierte el cobre en oro. Permanece por siempre en mi interior*

*Enséñame todo lo que debo saber. Libera los poderes de la alquimia.*<sup>15</sup>

## Epílogo

Un somero repaso de la música relacionada con la alquimia, tanto a lo largo del tiempo como a través de los diversos géneros musicales, nos ofrece una descripción fidedigna de las múltiples acepciones que dicho término posee, más allá —mucho más allá— de designar a una química incipiente de la que hemos heredado un arsenal de reactivos, instrumentos de laboratorio, operaciones químicas y recetas de remedios. Para

que se acabara convirtiendo en una ciencia, la química, la alquimia debió ser desbrozada de sus aspectos místicos, mágicos, falsarios y utopistas, precisamente los que más atraen a los compositores todavía en los siglos XX y XXI.

## Agradecimientos

El autor agradece a Michel Lysight el haberle facilitado una grabación de su obra *Alchemy*, así como las declaraciones sobre sus fuentes de inspiración para componer la misma. Asimismo agradece a Oriol Rossell y Daniel Álvarez la lectura crítica del manuscrito, a Carlo Mealli su ayuda en la traducción y localización de los sonetos de Fray Elías de Cortona, y a Pablo Espinet por sus correcciones y sugerencias.

## Discografía

Año de composición: *Título de la pieza*, autor; *título del disco*, intérpretes, discográfica (año de grabación).

- ca. 1200: *Sonetto Alchemico*, Frate Elia da Cortona; *Ars Magica*, La Rossignol, III Millenio (2006).
- 1617: *Atalanta Fugiens*, Michael Maier; *Atalanta Fugiens*, Ensemble Plus Ultra, Glossa (2005).
- 1622: *Courante 1, Courante 2 y Volte*, Johann Daniel Mylius; *Lute Music for Witches and Alchemists*, Lutz Kirchhof, Sony Classical (2000).
- 1650: *Antidotum Tarantulae*, Athanasius Kircher; *Ars Magica*, La Rossignol, III Millenio (2006).
- 1681: *La Pierre Philosophale*, Marc-Antoine Charpentier; Les Arts Florissants - William Christie, Erato (1999).
- 1710: *The Alchymist*, Georg Friedric Händel; The Academy of Ancient Music - Christopher Hogwood, L'Oiseau-Lyre (1982).
- 1768: *Bastien und Bastienne*, Wolfgang A. Mozart; Kammerorchester Berlin - Helmut Koch, Berlin Classics (1966).
- 1830: *Der Alchymist*, Ludwig Spohr; *Overtures*, Orquesta de la Radio Sinfónica de Berlín dirigida por Christian Frohlich, CPO (1995).
- 1956: *A Soul Tormented by Contemporary Music Finds a Humanizing Alchemy*, Harry Partch; *The Bewitched* (Scene 4), University of Illinois Musical Ensemble, New World Records (1957).
- 1972: *Os alquimistas estão chegando y Hermes Tri*, Jorge Ben Jor, A Tábua de Esmeralda, Philips (1974).
- 1994: *The Alchemical - Concierto para clarinete n. 3*, William T. McKinley, Richard Stolzman, MMC (1997).
- 1995: *The Alchemist*, Marcia Diehl; *The Mystic and the Muse*, Ensemble Galilei, Dorian Recordings (1996).
- 1999: *The Alchemist's Symphony*, Walter Taieb; BMG (1997).
- 2002: *Alchemy*, Donald Skirvin; *Immaginosa*, The Esoterics, Terpsicore Records (2004).
- 2002: *Seven: The Seven Stages of Alchemical Transformation*, Seth Osburn, (2002).
- 2004: *Change the Copper into Gold*, James Seals; *Traces*, Seals & Crofts, SCHR (2004).
- 2007: *El gran alquimista*, Bernat Vivancos, L'Auditori (2007).

<sup>14</sup>*Alchemist of Sorrows, The Alchemist's Dream, Alchemy of the Heart, Bad Alchemy, Diary of an Alchemist, Flower of Alchemy, Golden Alchemy, Human Alchemy, Alchimie électrique, Sacred Alchemy, An Erotic Alchemy, Sexual Alchemy, The Seven Metals of Alchemy, The Alchemy of Angels, Cyber Alchemist, Living Room Alchemy, Alchemical Strings, Alchemist of the Mind, Digital Alchemy, Organic Alchemy, Silicon Alchemists, Entropy and Alchemy...*

<sup>15</sup>Change the copper into gold. Abide forever here inside of me. Teach me all that I should know. Release the powers of alchemy.

## Bibliografía

- [1] J. Read, *Prelude to Chemistry. An Outline of Alchemy*, 2<sup>nd</sup> ed., The M.I.T. Press, Cambridge, MA, **1939**.
- [2] M. Rayner-Canham, G. Rayner-Canham, *Women in Chemistry: Their Changing Roles from Alchemical Times to the Mid-twentieth Century*, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia, PA, **2001**.
- [3] S. Klossowski de Rola, *The Golden Game. Alchemical Engravings of the Seventeenth Century*, Thames and Hudson, Londres, **1997**; S. Klossowski de Rola, *El juego áureo: 533 grabados alquímicos del siglo XVII*, Siruela, Madrid, **2004**.
- [4] J. van Lennep, *Art et Alchimie*, Éditions Meddens, Bruselas, **1971**; J. van Lennep, *Arte y Alquimia*, Editora Nacional, Madrid, **1978**.
- [5] J. Read, *The Alchemist in Life, Literature and Art*, Thomas Nelson & Sons, Londres, **1947**.
- [6] H. C. Bolton, *The Follies of Science at the Court of Rudolph II, 1576–1612*, Pharmaceutical Review Publishing Co., Milwaukee WI, **1904**.
- [7] M. Maier, *La Fuga de Atalanta*, Ediciones Atalanta, Girona, **2007**.
- [8] J. Whenham, R. Wistreich, eds. *The Cambridge Companion to Monteverdi*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**; D. Yearsley, *J. Am. Musicol. Soc.* **1998**, *51*, 201–243.
- [9] P. Fabbri, *Monteverdi*, Turner, Madrid, **1985**.
- [10] H. Brunswyck, *Distillierbuch*, Frankfurt, **1508**.
- [11] H. Khunrath, *Amphitheatrum sapientiae aeternae*, **1602**.
- [12] S. Trismosin, *Splendor Solis*, Augsburg, **1532**.
- [13] A. Roob, *Alquimia y mística*, Taschen, Köln, **2001** p. 151.
- [14] T. Norton, *The Ordinall of Alchimy*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore MD, **1929**.
- [15] R. Fludd, *Escritos sobre la música*, Editora Nacional, Madrid, **1979**.
- [16] R. Fludd, *Utrisque Cosmi*, Johann-Theodore de Bry, Frankfurt, **1624**.
- [17] A. Kircher, *Musurgia universalis sive Ars magna consoni et dissoni*, F. Corbelletti, Roma, **1650**.
- [18] A. Kircher, *Mundus subterraneus*, Johannem Janssonium & Elizeum Weyerstraten, Amsterdam, **1665**.
- [19] A. Kircher, *Magnes sive de arte magnetica*, L. Grignani, Roma, **1691**.
- [20] S. Alvarez, *An. Quím.* **2007**, *103(2)*, 54–63; S. Alvarez, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 571–580.
- [21] I. McCalman, *Cagliostro, el último alquimista*, Ed. Crítica, Barcelona, **2004**.
- [22] R. Howart, *Debussy in Proportion*, Cambridge University Press, Cambridge, **1983**.
- [23] A. Strindberg, *Inferno*, El Acatilado, Barcelona, **2002**.
- [24] S. Sadie, ed. *The New Grove Dictionary of Music and Musicians*, Macmillan, Londres, **2001**.
- [25] Más información sobre Cyril Scott y su música en: [www.cyrilscott.net/index.html](http://www.cyrilscott.net/index.html), consultado el 6/3/2009.
- [26] Más información sobre Harry Partch y su música en: [www.harrypartch.com](http://www.harrypartch.com), consultado el 6/3/2009.
- [27] Más información sobre Donald Skirvin y su música en: [www.yrmusic.com/v2/artists/bios/](http://www.yrmusic.com/v2/artists/bios/), consultado el 6/3/2009.
- [28] Más información sobre Michel Lysight y su música en: [www.avk.org/lysight/](http://www.avk.org/lysight/), consultado el 6/3/2009.
- [29] M. Lysight, Comunicación privada, 2 de septiembre de 2008.
- [30] Más información sobre Walter Taieb y su música en: [www.waltertaieb.com](http://www.waltertaieb.com), consultado el 6/3/2009.
- [31] Más información sobre Steve Margoshes y su música en: [www.stevemargoshes.com](http://www.stevemargoshes.com), consultado el 6/3/2009.
- [32] Más información sobre Seth Osburn y su música en: [www.sethosburn.com](http://www.sethosburn.com), consultado el 6/3/2009.
- [33] Más información sobre Bernat Vivancos y su música en: <http://bernatvivancos.com>, consultado el 6/3/2009.
- [34] Más información sobre Jorge Ben Jor y su música en: [www.jorgeben.com.br](http://www.jorgeben.com.br), consultado el 6/3/2009.



**PUBLICACIÓN DE TRABAJOS**

Como viene siendo habitual, y después de un proceso de evaluación, existe la posibilidad de publicar los trabajos presentados en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Las normas de publicación se encuentran disponibles en la página web de la Sociedad ([www.secv.es](http://www.secv.es)). Los trabajos a publicar pueden presentarse en castellano o en inglés.

**FECHAS LÍMITE**

30 de Marzo de 2009:  
Recepción de resúmenes

30 de Abril de 2009:  
Aceptación de trabajos y programa preliminar

30 de Mayo de 2009:  
Inscripción a precio reducido.

Las inscripciones realizadas posteriormente a esta fecha llevarán un recargo de 30 €.

28 de Junio de 2009:  
Recepción de los trabajos para su publicación en el Bol. Soc. Esp. Ceram. V.

## Noticias de la RSEQ

### María Vallet Regí Premio Nacional de Investigación Tecnológica Leonardo Torres Quevedo 2009



El jurado de los Premios Nacionales de Investigación dio a conocer el día 12 de marzo de 2009 su fallo sobre los cinco galardonados en esta edición, otorgando el Premio Nacional de Investigación "Leonardo Torres Quevedo" en el área de Ingenierías a la Dra. María Vallet Regí "por sus contribuciones singulares en el campo de los biomateriales cerámicos y otros biomateriales para su aplicación en traumatología, odontología e ingeniería tisular. Se han valorado sus contribuciones en el campo de materiales para su uso en la liberación controlada de fármacos; así como su capacidad de aglutinar equipos. Estas contribuciones han tenido una gran repercusión internacional como se pone de manifiesto en el amplio número de citas que han recibido sus trabajos".

Desde 2001, el Gobierno de España entrega diez Premios Nacionales de Investigación, cuyo objetivo es reconocer el mérito a la labor de los investigadores españoles en campos científicos de relevancia internacional y que contribuyen al avance de la ciencia, al mejor conocimiento del hombre y su convivencia, a la transferencia de tecnología y al progreso de la Humanidad. De los 10 premios indicados, cada año se convocan y entregan cinco.

María Vallet Regí se doctoró en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Ha ocupado puestos de *Chercheur Associé*, *Maitre de Conférences*, *Chercheur Associé de C.R. 1<sup>a</sup> classe* y *Professeur Associé de l' Université J. Fourier de l' Institut National Polytechnique de Grenoble* (Francia) y ha sido Profesora Invitada en el *National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba* (Japón) y en el *Structural Chemistry Department*, Universidad de Estocolmo, Suecia. Desde 1990 desempeña la Cátedra de Química Inorgánica en la Facultad de Farmacia de la UCM desde donde ha introducido, por vez primera, en las licenciaturas de Farmacia e Ingeniería de Materiales la asig-

natura Biomateriales, y el curso de doctorado interuniversitario Biomateriales con la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) que se imparte desde 1998.

Su extensa labor investigadora, marcada por un claro enfoque multidisciplinar, se ha plasmado en más de 500 publicaciones científicas, la mayoría en el área de Ciencia de Materiales con particular interés en el estudio de la reactividad de los sólidos, de sus transiciones orden-desorden y de la caracterización por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución de óxidos mixtos con potenciales propiedades superconductoras, magnéticas, eléctricas y catalíticas y a la obtención de biomateriales cerámicos para su aplicación en traumatología, cirugía maxilofacial y estomatología. Además, es autora de 4 monografías y numerosos capítulos de libros.

Es pionera en dos importantes líneas de investigación en biocerámicas: la liberación controlada de moléculas biológicamente activas en matrices mesoporosas ordenadas de sílice y la aplicación de estas matrices en regeneración de tejidos óseos.

María Vallet Regí es el científico español más citado en el ISI *Web of Knowledge* en la última década en el área de Ciencia de Materiales. Es Académica de número de la Real Academia de Ingeniería, Medalla LII y Premio Franco-Español 2000 de la *Société Française de Chimie*, y Premio de Química Inorgánica 2008 de la Real Sociedad Española de Química.

Fue Vicepresidenta de la RSEQ desde julio de 1999 hasta abril del 2007. Ha sido organizadora de congresos tanto internacionales como nacionales y miembro de numerosos comités. Ha impartido 35 conferencias plenarios y/o invitadas en congresos internacionales y 110 conferencias invitadas en distintas Universidades y Centros de Investigación.

Remitido por: **José María Calbet**  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad Complutense de Madrid

### Premios de la RSEQ 2009

La RSEQ quiere felicitar a todos los premiados y destacar la alta calidad científica de todos los candidatos presentados. La comisión ha seleccionado a los siguientes investigadores:

#### • Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ 2009



**Patrocinado por el Foro  
Permanente Química y Sociedad**

**Prof. Eugenio Coronado**, de la Universidad de Valencia, por su capacidad de liderazgo y sus aportaciones en Química de Materiales, Materiales Moleculares Magnéticos, Electrónica Molecular y Catálisis.

**Datos biográficos:** Nacido en Valencia en 1959, es Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia desde el año 1993 y Director del Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia desde su creación en el año 2000. Es además, Doctor en Ciencias Químicas (1985) por la Universidad de Valencia y en Ciencias Físicas (1990) por la Universidad L. Pasteur de Estrasburgo. Entre sus líneas de investigación actuales cabe destacar la nanociencia molecular y el diseño, síntesis y estudio de materiales de interés en magnetismo molecular, electrónica molecular y espintrónica molecular.



Caricatura cortesía de  
Jesús Padilla

Ha publicado más de 350 artículos en las revistas más prestigiosas de su especialidad, incluyendo la revista *Nature*. Sus trabajos han sido referenciados en más de 4.500 ocasiones por otros autores y grupos de investigación, siendo uno de los científicos españoles más citados y con mayor impacto tanto en el área de Química como en la de la Ciencia de Materiales.

Esta carrera investigadora, centrada especialmente en el campo del Magnetismo Molecular, ha sido merecedora de diferentes galardones y distinciones, como el Premio Nacional de Investigación Científico-Técnica Rey Juan Carlos I (1997) o el Premio Rey Jaime I de Nuevas Tecnologías (2003), entre otros. A nivel internacional ha estado distinguido con la Cátedra Van Arkel por la Universidad de Leiden (2003) y ha sido nombrado *Fellow of the Royal Society of Chemistry* de Inglaterra (2004) y miembro de la Academia Europea (2009).

Actualmente coordina el proyecto CONSOLIDER-INGENIO 2010 en Nanociencia Molecular y un Master Interuniversitario con el mismo nombre. Por otra parte, es el Director Científico del Instituto Europeo de Magnetismo Molecular creado en 2008.

Además de Valencia, ha realizado actividades docentes e investigadoras en las Universidades de Leiden (Holanda), Versailles (Francia) y Utah (USA), así como en el Tokio Institute of Technology.

## • Premios de Áreas



**Ingeniería Química**  
*Patrocinado por Fundación 3M*

**Prof. José Aguado**, Universidad Rey Juan Carlos, por sus estudios en Ingeniería Ambiental, en particular, en el tratamiento y depuración de aguas.

**Datos biográficos:** José Aguado Alonso se licenció en Ciencias Químicas (Especialidad en Química Industrial) en la Universidad Complutense de Madrid en 1975. En 1978 se doctoró en Ciencias Químicas en dicha Universidad habiendo realizado su Tesis Doctoral bajo la dirección del Profesor D. Enrique Costa Novella. Tras una estancia postdoctoral en el *Institute du Génie Chimique de Toulouse*, en 1981 obtuvo la plaza de Profesor Adjunto de Ingeniería Química en la Universidad Complutense de Madrid. En ella desarrolló su labor investigadora y docente hasta su incorporación en 1998 a la Universidad Rey Juan Carlos, en la que es Catedrático de Ingeniería Química desde 1999 y en la que ha sido Director de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología desde 1998 hasta 2008.

Su labor investigadora se ha centrado especialmente en la síntesis de catalizadores y adsorbentes, así como en su aplicación a sistemas químicos muy diversos. Durante los últimos años sus trabajos se han orientado hacia la Ingeniería Ambiental, concretamente a la aplicación de materiales mesoestructurados y zeolitas para el tratamiento de aguas residuales mediante procesos fotocatalíticos y de adsorción, así como para la valorización de residuos plásticos. En la actualidad es el coordinador de la Red Madrileña de Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales con Contaminantes no Biodegradables (REMTAVARES), colabora activamente con el Instituto Madrileño de Estudios Avanzados IMDEA-AGUA y es miembro del Consejo de Gobierno de la Sociedad Española de Catálisis.

Ha liderado más de 60 proyectos de investigación financiados tanto por las administraciones públicas como por empresas privadas. Ha dirigido 19 tesis doctorales y ha publicado más de 120 artículos científicos. Ha colaborado continuamente con el sistema español de Ciencia y Tecnología, participando activamente con la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva, la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación, la Agencia de Calidad Acreditación y Prospectiva de la Comunidad de Madrid y el Plan Nacional de I+D.

Apasionado por la docencia, es coautor de 8 libros de carácter docente en los campos de la Ingeniería Química y de la Ingeniería de la Industria Alimentaria, y ha sido colaborador del Vocabulario Científico-Técnico publicado por la Real Academia de Ciencias Físicas y Naturales de Madrid.



**Química Analítica**  
*Patrocinado por Thermo*

**Prof. José Javier Laserna**, Universidad de Málaga, por sus contribuciones al análisis y procesado de materiales con láser y su investigación en microelectrónica, tecnologías de monitorización de procesos industriales, medio ambiente y patrimonio cultural.

**Datos biográficos:** José Javier Laserna se licenció en Química por la Universidad de Granada y es doctor en Química por la Universidad de Málaga, donde defendió su tesis doctoral en 1980. En los años 1986-1989 trabajó como Científico Visitante durante 2 años en el Departamento de Química de la Universidad de Florida. En la actualidad es Catedrático de Química Analítica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Su interés investigador se centra en las aplicaciones del láser en la caracterización química de materiales. Desarrolla también líneas de investigación en espectrometría de masas de iones secundarios para la descripción de superficies e interfaces en el rango micro y nanométrico. Asimismo, son de su interés las tecnologías analíticas de procesos industriales y los sistemas instrumentales de teledetección y análisis de campo basados en la interacción láser-materia. Sus áreas de aplicación incluyen la investigación del patrimonio histórico y el desarrollo de tecnologías avanzadas para la detección de explosivos.

Ha dirigido 22 tesis doctorales y ha publicado más de 200 artículos en revistas científicas, ha editado 5 libros y tiene registradas 6 patentes. Ha sido investigador principal de proyectos de investigación del Plan Nacional español de I+D+I, del Pro-

grama Marco de I+DT de la Unión Europea, del Programa CECA (RFCS) de la Unión Europea, del Plan Andaluz de Investigación y de contratos de investigación con empresas del ámbito público y privado.

Ha sido miembro titular de la Comisión V.4 de la IUPAC sobre Análisis Espectroquímico y editor para Espectroscopia Raman de la *Encyclopedia of Analytical Chemistry* publicada por Wiley-VCH. Ha sido Director de la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación de la Universidad de Málaga entre 1994 y 1997. En la actualidad, es miembro del Comité Editorial de la revista *Spectrochimica Acta, Part B Atomic Spectroscopy* y del *Journal of Open Analytical Chemistry*.



**Química Física**  
**Patrocinado por Bruker Española**

**Prof. Luis M. Liz-Marzán**, Universidad de Vigo, por sus aportaciones en nanomateriales, en particular en el estudio de nanopartículas de distinta naturaleza, con aplicaciones en nanofotónica y en el desarrollo de biosensores.

**Datos biográficos:** Luis M. Liz-Marzán nació en Lugo en 1965. Estudió Química en la Universidad de Santiago de Compostela, donde también obtuvo el título de doctor in 1992, bajo la dirección del Prof. Arturo López Quintela. A continuación realizó una estancia postdoctoral en el Laboratorio Van't Hoff de la Universidad de Utrecht, con el Prof. Albert Philipse, donde llevó a cabo estudios pioneros acerca de la formación y propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. En 1995 se incorporó a la Universidad de Vigo, donde es Catedrático desde Enero de 2006. Ha sido también Profesor Visitante en Tohoku University (Japón) y en University of Michigan (EE.UU.), muestra de su tendencia a la colaboración con otros grupos de todo el mundo. El trabajo desarrollado por Liz-Marzán y su grupo de investigación ha sido publicado en más de 170 artículos y varios capítulos en libros (en dos de los cuales ha actuado de editor) y enciclopedias, dando lugar a 3 patentes (una de ellas licenciada). Se puede destacar el alto impacto de sus publicaciones, que han recibido más de 6000 citas hasta el momento, que se traducen en un índice  $h = 45$ . Entre los reconocimientos a la calidad de su investigación destaca su nombramiento como *Fellow of the Royal Society of Chemistry*, las numerosas conferencias invitadas que ha impartido por todo el mundo y su participación en varios comités editoriales de revistas de química (*Langmuir*; *J. Phys. Chem. A,B,C*), ciencia de materiales (*J. Mater. Chem., Sci. Adv. Mater.*) y nanotecnología (*Nano Today*). Desde Enero de 2009 actúa como Editor Senior de la revista de coloides e interfases de la *American Chemical Society*, *Langmuir*. Asimismo, ha sido secretario del Grupo Especializado de Coloides e Interfases de la RSEQ y es coordinador de la Red Gallega de Nanomedicina. Las actividades del grupo que dirige Liz-Marzán se centran en el campo de los nanomateriales desde la perspectiva de la Química Coloidal y abarcan estudios de síntesis, caracterización y organización controlada de nanopartículas de distinta naturaleza, la nanofotónica, y su aplicación en el desarrollo de biosensores basados en nanopartículas.



**Química Inorgánica**  
**Patrocinado por Bruker Española**

**Prof. Margarita Paneque**, del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla, por sus aportaciones en Química Organometálica, en concreto, en el estudio de activaciones C-H y/o acoplamiento C-C, mediante reacciones de inserción o de acoplamiento oxidativo.

**Datos biográficos:** Margarita Paneque, madre de dos hijos, nació en Sevilla en el año 1960, en el seno de una familia numerosa que le transmitió la pasión por la lectura y el estudio, así como el sentido de la responsabilidad y el aprecio por las cosas bien hechas. En esta misma ciudad se licenció (1982) y doctoró en Química (1986), y en ella ha desarrollado la mayor parte de su carrera profesional. Después de una estancia posdoctoral en la Universidad de Sheffield (Inglaterra) se incorporó al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla) como Científica Titular, para más tarde pasar a formar parte, en el momento de su creación, del Instituto de Investigaciones Químicas, también centro mixto de las mismas Instituciones, en el que en la actualidad es Profesora de Investigación del CSIC; entre los años 2004 y 2009, ha sido Directora del mismo.

Su actividad científica se ha centrado en la Química Organometálica, y dentro de ella, en el estudio de procesos elementales de aplicación potencial, que involucran activaciones C-H y/o acoplamiento C-C, bien mediante reacciones de inserción o de acoplamiento oxidativo (por ejemplo con compuestos de Rh e Ir). Sus investigaciones tienen en general una clara componente fundamental, centrándose en gran medida en los aspectos mecanísticos de estas reacciones organometálicas. Muchos de sus resultados se han visto recogidos en numerosos libros básicos de Química Inorgánica y Organometálica, lo que demuestra su interés fundamental y su incidencia en el desarrollo de esta disciplina.

Ha dirigido ocho tesis doctorales, publicado 70 artículos de investigación (con un índice de impacto medio de aproximadamente 4.5), e impartido conferencias en Congresos y centros de investigación nacionales e internacionales (FIGIPS, ICOMC...). Mantiene una colaboración desde hace 9 años con el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (México), co-tutelando a estudiantes de doctorado de la misma.

En paralelo al trabajo científico, entre sus aficiones se encuentran la lectura, la colaboración con organizaciones no gubernamentales de apoyo al desarrollo de las personas que viven en situación de exclusión y pobreza, y las relaciones humanas con sus familiares y amigos.



**Química Orgánica**  
*Patrocinado por Janssen Cilag España*

**Prof. José Luis Mascareñas**, de la Universidad de Santiago de Compostela, por sus aportaciones en Síntesis Orgánica, Química Biológica, y Catálisis Organometálica.

Datos biográficos: José Luis Mascareñas Cid nació en Allariz (Ourense) en octubre de 1961. Completó su bachillerato y los tres primeros años de la Licenciatura en Química en Ourense. Luego se trasladó a Santiago de Compostela, donde obtuvo el grado de Licenciatura en 1984 y el de Doctor en 1988. El trabajo experimental de su Tesis Doctoral lo realizó en el campo de la vitamina D, bajo la dirección de los profesores Luis Castedo y Antonio Mouriño.

Desde enero de 1989 hasta octubre de 1990 realizó una estancia postdoctoral en la Universidad de Stanford (USA) en el grupo del Profesor Paul A. Wender, trabajando en síntesis de diterpenos. Obtuvo una plaza de ayudante en la Universidad de Santiago en 1991, y de Profesor Titular en 1993. En 1992 y 1995 realizó dos estancias en la Universidad de Harvard durante un periodo total de casi un año. Allí estuvo trabajando en el grupo del Prof. Greg Verdine, estudiando procesos de interacción entre factores de transcripción y ADN.

En el año 2003 obtuvo la habilitación a Catedrático, plaza que es efectiva desde mayo de 2005.

Una vez que a finales de los 90 pudo montar un grupo de investigación propio, su actividad investigadora se fue configurando en dos campos de trabajo diferentes, aunque ambos fundamentados en química sintética. Una de las líneas de investigación está dirigida al desarrollo de nuevas herramientas metodológicas basadas en catálisis organometálica con el fin de ensamblar esqueletos moleculares relevantes, de forma rápida y eficiente. La otra se sitúa en lo que se ha venido llamando "Química Biológica", en tanto en cuanto tiene por objeto el diseño y preparación de derivados de tipo peptídico capaces de modular procesos de reconocimiento biomolecular en agua, fundamentalmente la interacción entre proteínas y ácidos nucleicos.

Ha dirigido 11 tesis doctorales y publicado cerca de un centenar de artículos científicos, la gran mayoría, en revistas de alto impacto dentro de la química, y ha escrito varias patentes. Ha impartido más de 40 conferencias invitadas, muchas de ellas en foros de ámbito internacional, y ha sido responsable de la organización de tres congresos. Destaca su labor formadora de investigadores, ya que varios de sus discípulos están desarrollando carreras científicas relevantes, y en concreto tres de ellos, han conseguido un contrato Ramón y Cajal.

• **Premios de Investigadores Noveles – Patrocinados por Sigma Aldrich**



**Dr. Israel Fernández**, de la Universidad Complutense de Madrid, por sus aportaciones en Química Orgánica y Organometálica.

Datos biográficos: Israel Fernández López nació en Madrid en 1977. Realizó su tesis doctoral en la Universidad Complutense de

Madrid (UCM) bajo la supervisión del Profesor Miguel Ángel Sierra, obteniendo el título de Doctor en Ciencias Químicas con Premio Extraordinario en el año 2005, año en el que también recibió el Premio a la Mejor Tesis Doctoral en Química que otorga la Sección Territorial de la RSEQ de Madrid y el Premio de Investigación Básica Lilly para alumnos de doctorado, por su trabajo basado en el estudio de nuevos procesos térmicos y fotoquímicos de complejos metal-carbeno de tipo Fischer, tanto desde un punto de vista experimental como computacional.

En abril de 2005 se incorporó al grupo del Profesor Gernot Frenking en la Philipps-Universität Marburg en Alemania, donde desarrolló nuevos métodos computacionales para el estudio de la conjugación y aromaticidad en sistemas orgánicos y organometálicos. En enero de 2008 se reincorporó como investigador Ramón y Cajal a la UCM. Sus líneas de investigación actuales se centran en el estudio computacional de la situación de enlace y mecanismos de reacción de compuestos orgánicos y organometálicos.



**Dr. Fernando López**, del Instituto de Química Orgánica General del CSIC, por sus aportaciones en Catálisis y Síntesis Orgánica.

Datos biográficos: Fernando López García nació en A Estrada (Pontevedra) en 1975.

Se licenció en Ciencias Químicas en la Universidad de Santiago de Compostela en 1998 y realizó su tesis doctoral en la misma Universidad bajo la dirección del Prof. José Luis Mascareñas, obteniendo el título de Doctor con Premio Extraordinario en 2003. Durante su tesis doctoral realizó dos estancias en el ETH de Zurich y en la Universidad de Yale, con los Profs. John F. Hartwig y Erick M. Carreira, respectivamente. En diciembre de 2003 se incorporó al grupo del Prof. Ben L Feringa en la Universidad de Groningen, donde trabajó en el desarrollo de procesos enantioselectivos con reactivos de Grignard. En enero de 2006, se incorporó como contratado Ramón y Cajal al grupo del Prof. José L. Mascareñas en la Universidad de Santiago de Compostela y desde agosto de 2008 es Científico Titular en el Instituto de Química Orgánica General del CSIC, donde continúa su labor investigadora en el desarrollo de nuevos procesos sintéticos catalíticos y enantioselectivos, así como en sus posibles aplicaciones.



**Dr. Emilio M. Pérez Álvarez**, de la Universidad Complutense de Madrid, por sus aportaciones en Química Supramolecular y Maquinaria Molecular.

**Datos biográficos:** Emilio M. Pérez Álvarez se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Salamanca en el 2000, obteniendo el Grado de Licenciatura bajo la supervisión del Prof. Joaquín R. Morán en 2001. Llevó a cabo su tesis doctoral en la Universidad de Edimburgo, dentro del grupo del Prof. David A. Leigh. Por su trabajo de Tesis, con el que obtuvo el Grado de Doctor en 2005, recibió el 1<sup>er</sup> premio de la *Society of Chemical Industry* y el 2006 IUPAC *Prize for Young Chemists*. En mayo del 2005 se incorporó al grupo de Materiales Moleculares Orgánicos del Prof. Nazario Martín, en la Universidad Complutense de Madrid. Desde diciembre de 2008 forma parte del Instituto IMDEA Nanociencia, como investigador Ramón y Cajal. Su interés investigador se centra fundamentalmente en el diseño y síntesis de maquinaria molecular y el autoensamblaje de materiales funcionales mediante fuerzas no covalentes.



• **Premio Elhuyar-Goldschmidt**



**Dr. Bartolomé Simonet**, de la Universidad de Córdoba, por sus aportaciones en Química Analítica y Electroquímica.

**Datos biográficos:** Bartolomé M. Simonet Suau nació en Palma de Mallorca en 1975. Realizó su tesis doctoral en el ámbito de la litiasis renal en la Universidad de las Islas Baleares obteniendo el título de Doctor en Ciencias Químicas con Premio Extraordinario en el año 2001. En 2002 empezó sus trabajos en el desarrollo de procedimientos electroforéticos y simplificación de los sistemas de tratamiento de muestra en la Universidad de Córdoba con los Profesores Miguel Valcárcel y Ángel Ríos. En 2003 obtuvo una plaza de profesor titular en la Universidad de Girona. En 2005 inició sus investigaciones en el ámbito de la nanociencia y nanotecnología analíticas incorporándose en 2007 como investigador contratado en la Universidad de Córdoba en el grupo del Prof. Valcárcel. Fruto de sus investigaciones en el ámbito de los nanotubos de carbono en 2007 creó la empresa de base tecnológica Sinatec S.L. de la que es director científico.

**Prof. Dirk M. Guldi**, del Institute of Physical Chemistry at the Friedrich-Alexander University in Erlangen, por sus aportaciones en el estudio de nanoestructuras de carbono y procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

**Datos biográficos:** Dirk M. Guldi graduated from the University of Cologne (Germany) in 1988, from where he also received his PhD in 1990. Following postdoctoral appointments at the National Institute of Standards and Technology (USA), the Hahn-Meitner Institute Berlin (Germany), and Syracuse University (USA), he joined the faculty of the Notre Dame Radiation Laboratory in 1995. He was promoted a year later from assistant to associate professional specialist, and remained affiliated to Notre Dame until 2004. During this time, he completed his habilitation at the University of Leipzig (Germany) in 1999. Since 2004, he is Full Professor at the Institute of Physical Chemistry at the Friedrich-Alexander University in Erlangen (Germany). He was awarded with the Heisenberg-Prize (1999; Deutsche Forschungsgemeinschaft), Grammaticakis-Neumann-Prize (2000; Swiss Society for Photochemistry and Photophysics), JSPS Fellowship (2003; The Japan Society for the Promotion of Science) and JPP-Award (2004; Society of Porphyrins and Phthalocyanines).

Dirk M. Guldi is Editor-in-Chief of *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* (since 2001) and a member of the International Advisory Editorial Board of *Journal of Materials Chemistry*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (since 2004), *Chemical Society Reviews* (since 2005), *Chemical Physics Letters* (since 2007), *Energy and Environmental Science* (since 2008) and *ChemSusChem* (since 2008).

Dirk M. Guldi has a track record of more than 300 publications in peer-reviewed scientific journals (i.e., *Nature Chemistry*, *Nature Materials*, *Angewandte Chemie*, *Accounts of Chemical Research*, *Journal of the American Chemical Society*, etc.). He is an invited keynote speaker on international conferences and has given more than 200 invited talks. Currently he is chairman of the *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* division of the Electrochemical Society. He has co-organised numerous conferences (i.e., Inter-American Photochemical Society Winter Conference) and symposia (i.e., at The Electrochemical Society (ECS), The International Society for Optical Engineering (SPIE), The American Chemical Society (ACS), International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP)).

His research interests are widespread in the field of carbon nanostructures. In particular, primary research activities are in the areas of charge separation in donor-acceptor ensembles and construction of nanostructured thin films for photoenergy conversion. He is particularly interested in molecular recognition as a means to design, manipulate, characterize, examine, and understand the potential of carbon materials as a novel platform for stable electron donor-acceptor nanohybrids and nanoconjugates.



• **Premio Catalán-Sabatier**

**Prof. Max Malacria**, de la Universidad Pierre et Marie Curie-Paris VI, por sus aportaciones en Síntesis Química, Química Organometálica y Nanotecnología.

**Datos biográficos:** Max Malacria was born in 1949 in Marseille (France). He obtained his PhD degree in Chemistry at the University of Aix-Marseille III with Professor M. Bertrand in 1974. He then started his academic career as Assistant at the University of Lyon I and was appointed Maître Assistant in 1978. After a postdoctoral work with Professor K. Peter C. Vollhardt at the University of California Berkeley, he moved back to the University of Lyon I as Maître de Conférences in 1983. In 1988, he was promoted to Professor of Organic Chemistry at Pierre and Marie Curie University-Paris VI where he is also now a senior member of the Institut Universitaire de France. Currently, he is Editor and Chairman of the Editorial Board of the European Journal of Organic Chemistry, Member of the French Evaluation Agency for Research and Higher Education (AERES), Member of the Scientific Board of the European Research Agency (ERA) and Member of the Scientific Board of the European Symposium of Organic Chemistry (ESOC). He was visiting professor at various places in Europe: Italy, Belgium, Spain, Switzerland, and all over the world: Israel, Japan (2003), Taiwan (2006), China (2007) and Australia (2008). He developed links with the world of industry thanks to collaborations with various pharmaceutical or chemical companies (Sanofi-Aventis, Rhodia, Pierre Fabre, Glaxo, Servier etc.). Professor Malacria has supervised the work of 67 PhD students and published their work in over 250 scientific papers.

He developed new directions for research, centered both on organometallic chemistry (Pd, Co) and on radical chemistry. These two subjects were aiming at the same goal, which was a quick and controlled access to complex polycyclic molecules starting from acyclic polyunsaturated derivatives. These two axes have evolved towards several directions, leading to organometallic chemistry of platinum and gold compounds, to the introduction of heteroelements as a means of controlling selectivity in radical chemistry and beyond in a very precise way, to total synthesis of natural molecules or analogs. Recently, Professor Malacria has resolutely extended his fields of interest in developing physical chemistry interfaces – modelisation of organometallic reactivity – and of nanotechnologies – study of autoassemblies – or of inorganic and biological molecular chemistry, synthesis of hybrid polyoxometallates able to interact with biopolymers, the whole being carried out in symbiosis with our homologues on the other side of the interface. His work was rewarded with the French Academy of Science Prize *Grammaticakis-Neuman* in 2000 and the *Médaille D'Argent* du CNRS in 2001.



• **Premio González-Ciamician**  
(*Jurado Español*)

**Prof. Luca Prodi**, de la Universidad de Bolonia, por sus aportaciones en el diseño y fabricación de sensores supramoleculares fluorescentes.

**Datos biográficos:** Luca Prodi was born in Bologna, Italy, in 1965. He studied chemistry at the University of Bologna (the oldest one in the western world) where he also received his Ph.D. in 1992. He was visiting scientist (1991) at Argonne National Laboratory (IL, USA). Appointed Researcher in 1992 and Associate Professor in 2004, in 2006 he was promoted to Full Professor of General and Inorganic Chemistry at the Faculty of Pharmacy of the University of Bologna. He has been member of the Editorial Board of the *Journal of Fluorescence* (1999 – 2002) and of the Editorial Board of the *New Journal of Chemistry* (2001 – 2006). Now he is member of the International Advisory Board of the *New Journal of Chemistry*, and of the IUPAC Subcommittee on Photochemistry (since 2007).

His research interests are mainly focussed on the synthesis and characterization of luminescent labels and sensors, following a supramolecular approach for the analyte recognition and the signal transduction steps. In this context, he is also actively working on the synthesis and characterization of metal and dye doped silica nanoparticles, with the goal to obtain more efficient sensors and labels by exploiting signal amplification effects. His research activity is documented by more than 130 papers published on international journals of high impact factor ( $h = 37$ ), by many plenary lectures in international meetings and schools, and it has yielded 6 patents. He is also one of the co-founders of a spin-off company active in the synthesis of new fluorescent dyes.



• **Premio González-Ciamician**  
(*Jurado Italiano*)

**Prof. Concepción Rovira**, del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), for her brilliant achievements in the field of molecular and supramolecular organic materials: molecular design, chemical synthesis, structural and electronic characterization, material preparation, and study of new materials –either molecular solids or films– showing useful electrical, magnetic, and optical properties.



**Datos biográficos:** Concepció Rovira Angulo, natural de Vic (Barcelona), se licenció en la Universidad de Barcelona en el año 1974 y realizó su Tesis Doctoral en el CSIC bajo la dirección de los Profesores Manuel Ballester y Juan Riera, doctorándose por la Universidad de Barcelona en el año 1977. Tras varios años en el CSIC como becaria postdoctoral, realizó una estancia postdoctoral en la Johns Hopkins University de Baltimore (1982–1983) bajo la dirección del Profesor Dwaine O. Cowan donde se inició en la investigación de los conductores moleculares orgánicos. A su vuelta se reincorporó con una beca postdoctoral al grupo del Prof. Ballester en el CSIC y posteriormente, ya como científico titular del CSIC, desde 1987, formó junto con el Prof. Jaume Veciana un grupo de investigación dedicado al estudio de los materiales orgánicos moleculares con propiedades eléctricas y magnéticas siendo pionera en España en este campo. En el año 1990 se trasladó al recién creado Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) del CSIC donde el grupo se ha convertido en el Departamento de Nanociencia Molecular y Materiales Orgánicos. En el año 2004 fue promovida a Profesor de Investigación del CSIC. Actualmente continúa desarrollando su labor científica dentro de la electrónica molecular (conductores orgánicos, transistores de efecto campo, interruptores moleculares), la química supramolecular y la nanociencia, focalizando los estudios en el entendimiento de las transferencias electrónicas y los sistemas biestables tanto en moléculas en disolución como sobre superficies. Además de desarrollar monocapas autoensambladas multifuncionales y que son biestables, la nanoestructuración de conductores moleculares sobre superficies plásticas ha permitido la realización de sensores de presión, tensión y temperatura que son flexibles y transparentes y presentan una sensibilidad muy elevada por lo que tienen aplicación en diversos campos.

La investigación que realiza la Profesora Rovira es claramente interdisciplinar y se desarrolla en colaboración con científicos de diversas áreas, dentro de varios proyectos europeos y nacionales. Asimismo en su trabajo actual hay una clara vocación de transferencia de tecnología que le ha llevado a realizar varias patentes y diferentes proyectos con industrias y centros tecnológicos.

Además de dirigir y participar en proyectos nacionales y europeos es coautora de más de 250 publicaciones en revistas internacionales, y ha impartido numerosas conferencias en congresos internacionales. También forma parte de diferentes comités asesores de congresos en el área de la electrónica molecular y es miembro del panel editorial de la revista *CrystEngComm* de la *Royal Society of Chemistry*.

## Premio Castilla León de Investigación Científica 2008 a José Luis Alonso

José Luis Alonso Hernández nació en Baracaldo (Vizcaya). En el curso 1969–70 inicia sus estudios de ciencias en la Universidad del País Vasco para, posteriormente, trasladarse a Valladolid donde finalizó su licenciatura en 1974 y su doctorado en 1978, en el Departamento de Química Física que entonces dirigía el Prof. Salvador Senent. En enero de 1979 se incorpora al grupo del Prof. E. B. Wilson en la Universidad de Harvard (Boston, Massachusetts). Tras su estancia postdoctoral en esta Universidad, que marcó de forma definitiva su actividad científica e investigadora, se reincorpora al Departamento de Química-Física de la Universidad de Valladolid donde gana una plaza de Profesor Adjunto de Química Física en 1983 y de Profesor Titular de Física Atómica Molecular y Nuclear en 1985. Ese mismo año, con una beca del Comité Conjunto Hispano Norteamericano, se traslada a la Universidad de Wisconsin-Madison donde realiza sus primeras investigaciones sobre sistemas moleculares de interés astrofísico. En 1988 obtiene una cátedra de Química-Física en la Universidad de Valladolid, que ocupa en la actualidad.

En esos primeros años el Prof. Alonso da inicio a la andadura del Grupo de Espectroscopia Molecular (GEM), con la formación de los primeros doctores del Grupo, a los que hizo partícipes de su entusiasmo, estableciendo las bases de un laboratorio de espectroscopia moderno y desarrollando nueva instrumentación de espectroscopia de microondas con aplicaciones a la dinámica de moléculas flexibles. Tras su estancia en Wisconsin establece fructíferas colaboraciones con Grupos de Investigación Europeos (Universidad de Bolonia, Italia; Universidad de Kiel, Alemania; Universidad de Lille, Francia) que permitieron construir los primeros y únicos espectrómetros de milimétricas en España, con aplicaciones a sistemas de interés atmosférico y astrofísico.

Premiado por la Fundación Alexander von Humboldt, se traslada en 1990 a la Universidad de Kiel, donde trabaja en el grupo del Prof. Helmut Dreizler, pionero en el desarrollo de las técnicas espectroscópicas de microondas en el dominio del tiempo. La subsiguiente implementación de estas técnicas en la Universidad de Valladolid junto con técnicas de chorros supersónicos permitió al grupo dar un salto cualitativo al acceder al estudio de agregados moleculares y fuerzas intermoleculares. Destacan en esta época la observación en



El Prof. José Luis Alonso durante el acto de entrega del Premio Castilla y León de Investigación Científica 2008.

Valladolid de enlaces de hidrógeno axial y ecuatorial y el estudio del enlace de hidrógeno débil. En la presente década ya en el siglo XXI destaca una de las contribuciones más relevantes del grupo del Prof. Alonso, la incorporación pionera de la técnica de ablación láser, en conjunción con las técnicas de expansión supersónica y espectroscopia de microondas en el dominio del tiempo (LA-MB-FTMW), que ha permitido acceder a una información impensable hace unos años, como es la observación y caracterización, en condiciones de aislamiento en fase gaseosa, de biomoléculas tan importantes como aminoácidos, bases nitrogenadas o neurotransmisores, realizando los primeros estudios estructurales de estas moléculas y de sus aductos microsolvatados.

El profesor Alonso ha producido hasta ahora más de 170 publicaciones en revistas internacionales con contribuciones muy significativas en las mejores revistas de Química. En 2003 la labor investigadora del profesor Alonso se vio reconocida con el premio de investigación en el área de Química Física otorgado por la Real Sociedad Española de Química. Este año ha sido galardonado con el premio Castilla y León de Investigación Científica y Técnica correspondiente a la convocatoria de 2008.

Remitido por: **Juan Carlos López**  
Departamento de Química Física  
Universidad de Salamanca

## Premios CIDETEC 2008

El pasado 13 de marzo se celebró en las instalaciones de CIDETEC la reunión de deliberación de los Premios CIDETEC 2008. En esta reunión se decidió conceder los siguientes galardones:



### Premio CIDETEC 2008 en la modalidad de Trayectoria Científica en Electroquímica

**Prof. Lucas Hernández**, del Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma de Madrid.

El Profesor Lucas Hernández, natural de Tamames, provincia de Salamanca, obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Sevilla (Facultad de Ciencias de Badajoz) en 1972. Tras obtener la categoría de Profesor Adjunto Numerario en 1975 por la Universidad Autónoma de Madrid, pasó a Profesor Agregado Numerario en la misma Universidad en 1981 y a obtener la categoría de Catedrático en la Universidad del País Vasco en el mismo año. En este puesto sentó las bases de muchos de los avances posteriores producidos en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Bilbao. Desde 1982, el Prof. Hernández es Catedrático en la Universidad Autónoma de Madrid.

El Profesor Hernández es reconocido a nivel internacional como uno de los investigadores españoles de mayor relevancia en el área de la Electroquímica Analítica. Su trabajo ha sido y es especialmente importante en el campo de los electrodos modificados empleando tanto modificadores químicos como biológicos, y en las aplicaciones de dichos electrodos para la resolución de problemas analíticos de interés. Su trabajo ha sido pionero en esta área de la Química Electroanalítica en España y ha servido de semilla fructífera de muchos de los grupos que hoy en día nos dedicamos a esta rama de la Ciencia. Merece la pena destacar el impulso que, tras su estancia en Cork (Irlanda), tuvo en España la utilización de técnicas electroanalíticas para la determinación de compuestos orgánicos empleando redisolución adsorptiva. Sus trabajos sobre electrodos modificados con zeolitas y con resinas cambiadoras de iones, así como los estudios de oxidación electrocatalítica de especies de interés bioquímico empleando electrodos modificados con películas electrodepositadas, y los dedicados al desarrollo de biosensores electroquímicos, tanto enzimáticos como inmunológicos, han merecido un amplio reconocimiento internacional en forma de numerosas citas en la literatura especializada. La larga y fructífera trayectoria investigadora del Profesor Hernández se ha plasmado en más de 240 publicaciones en revistas internacionales, varios libros y capítulos de libro, 20 Tesis Doctorales dirigidas y numerosas conferencias invitadas, así como también en la organización de simposios y conferencias internacionales en el ámbito de la Electroquímica Analítica. Esta amplia actividad investigadora hizo que el Profesor Hernández fuera galardonado con el premio de investigación 2003 de la Real Sociedad Española de Química en la especialidad de Química Analítica.

Otra faceta no menos relevante de la actividad del profesor Lucas Hernández tiene que ver con su trayectoria de gestión en el ámbito de la Química. Entre otros puestos, el Profesor Hernández fue Presidente de la Sociedad Española de Química Analítica desde 1993 hasta 1997, ha sido gestor del Programa Nacional de Promoción General del Conocimiento (Química) en el Ministerio de Ciencia y Tecnología de 2001 a 2003, gestor del Programa Nacional de I+D+I Ciencias y Tecnologías Químicas, subprograma de Investigación Básica en 2004, colaborador del Ministerio de Educación y Ciencia y del Ministerio de Ciencia e Innovación en el Programa Nacional I+D+I 2005–2008, miembro de la comisión de seguimiento del Plan Nacional I+D+I (SISE) durante los años 2005 y 2006, y es, actualmente, representante español en el CERC3.

El Profesor Hernández ha sido y es un verdadero maestro para todos aquellos que tratamos de continuar su obra, y que su buen hacer científico y humano es una impecable hoja de ruta que ha de servir de ejemplo para las nuevas generaciones de científicos.



### Premio CIDETEC 2008 en la modalidad de Investigación Científica en Electroquímica

**Dr. Rafael Madueño**, del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba, por el trabajo "*Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembled monolayers*", *Nature* **2008**, 454, 618–621

Rafael Madueño Jiménez, natural de Córdoba, es actualmente Profesor Ayudante en el Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba. Tras disfrutar de una Beca de Colaboración del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC-1995), se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Córdoba (1996) y comienza su actividad investigadora dentro del grupo de investigación liderado por el Prof. Manuel Blázquez del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de esta Universidad. En este periodo defiende la tesis de licenciatura (1997) y disfruta de una Beca Predoctoral (MEC, 1999–2002), durante la cual realiza una estancia de 3 meses en la Universidad de Cornell (EEUU-1999) en el laboratorio del Profesor Héctor D. Abruña. Alcanza el Grado de Doctor en Química (2003) bajo la dirección de los Profesores Manuel Blázquez, Teresa Pineda y José Manuel Sevilla. En esta etapa pre-doctoral adquiere una sólida formación en el campo de la Química Física y la Electroquímica superficial orientada al estudio del auto-ensamblaje de monocapas moleculares (SAMs) sobre superficies metálicas y monocristales de oro. En su etapa post-doctoral en la Universidad de Córdoba (2003–05), junto a la labor de colaboración docente, se inicia en el campo de la nanotecnología, a través de la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y su funcionalización superficial con SAMs. Posteriormente obtiene la plaza de Profesor Ayudante en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla (2005), continuando en la Universidad de St. Andrews del Reino Unido (2006–07) como Investigador Contratado dentro de un proyecto coordinado con las Universidades de Oxford, Nottingham y King's College, bajo

la supervisión del Prof. Manfred Buck. En este periodo lleva a cabo el diseño de plataformas supramoleculares 2D usando la estrategia de ensamblaje "bottom-up" de unidades moleculares por formación de enlaces de hidrógeno. Tras su regreso a la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla (2007), se incorpora nuevamente a la Universidad de Córdoba (2008–). Como resultados más relevantes en su investigación científica se encuentra el desarrollo de las citadas estructuras híbridas supramoleculares 2D desde disolución y la observación del comportamiento molecular, "molecular-like", y el efecto cuántico de la doble capa (QDL) de nanoclusters de oro protegidos por SAMs. Ha sido investigador en varios proyectos I+D Nacionales (MEC) y en ayudas del Plan Andaluz de Investigación, con publicaciones en revistas internacionales de prestigio en el campo de la Electroquímica y de Química Física. Entre sus contribuciones cabe destacar la publicación en la revista *Nature* (2008, 454, 618–621) y la ponencia invitada en el *Young Chemist Workshop-CERC3* (2005–Alemania). El lunes 20 de abril de 2009, en el Ateneo de Madrid, el Prof. Dr. Julio Álvarez-Builla, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Alcalá, impartió la conferencia titulada: "Descubrimiento de la Penicilina: Comienzo de una Nueva Era", con motivo del 80 aniversario del descubrimiento de la penicilina.

Remitido por: **José Manuel Pingarrón y Paloma Yáñez-Sedeño**  
Departamento de Química Analítica  
Universidad Complutense de Madrid

## I Curso de Divulgación: Los Avances de la Química y su Impacto en la Sociedad



Fotografías tomadas durante el transcurso del curso. A la izquierda el Dr. Herradón durante de la presentación del mismo, y a la derecha el Prof. Lucena durante su presentación: "La Química y la producción de alimentos".

Todo lo que nos rodea, todo lo que usamos cada día, incluso nosotros mismos, es Química. Sin embargo, la Química no goza de buena imagen, pues la sociedad nos hace responsable de muchos de los males de nuestra vida moderna. Esta mala imagen, junto con otros factores (poca dedicación académica en estudios de secundaria o la creencia de que estudiar Química es difícil) está haciendo que el número de estudiantes matriculados en nuestras facultades esté disminuyendo y que en algunas universidades sea alarmantemente bajo. Sin embargo, la Química es una parte fundamental de nuestro progreso proporcionando la mayoría de nuestras comodidades en el mundo moderno.

Intentando contribuir a mejorar la imagen de la Química, en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas se ha celebrado el "I Curso de Divulgación: Los Avances de la Química y su Impacto en la Sociedad", dirigido por los doctores Bernardo Herradón y Carlos Miranda del Instituto de Química Orgánica General. El curso se ha desarrollado durante 10 sesiones con 19 charlas, impartidas por destacados profesores e investigadores. El temario ha sido el siguiente:

- 1) Introducción: La Química, como ciencia de las moléculas, es la base de la materia que nos rodea (Dr. Herradón, IQOG-CSIC).
- 2) Impacto de la Química en la sociedad a lo largo de la historia (Dra. Alonso, IQOG-CSIC).
- 3) Aplicaciones de la Química en biomedicina (Prof. Vaquero, Universidad de Alcalá).
- 4) La Química de lo natural (Dra. de la Torre, IQOG-CSIC).
- 5) Hay futuro para lo pequeño. Aportaciones de la Química a la nanociencia (Prof. Martín, UCM).
- 6) La Química y la alta tecnología. Materiales inteligentes (Prof. Martín, UCM).
- 7) Una interesante lección de Historia de la Ciencia sobre "la doble hélice": Un químico (Pauling) frente a un biólogo (Watson) y un físico (Crick). Consecuencias sobre la trilogía física-química-biológica (Prof. Elguero, IQM-CSIC).

- 8) Aplicaciones de la Química del estado sólido (Dra. Infantes, IQFR-CSIC).
  - 9) La Química de lo cotidiano (Dr. Herradón, IQOG-CSIC).
  - 10) La Química en el deporte (Dr. Miranda, IQOG-CSIC).
  - 11) La Química y la producción de alimentos (Prof. Lucena, UAM).
  - 12) La Química y los sentidos (Dr. Herradón, IQOG-CSIC).
  - 13) La Química y la producción de energía (Dra. Gálvez, UCM y UNED).
  - 14) Materiales energéticos (Prof. Sierra, UCM).
  - 15) La Química por un medio ambiente más limpio (Dr. Herradón).
  - 16) Papel de la Química en el tratamiento y potabilización de agua. Aspectos sociales de la Química (Dr. Herradón, IQOG-CSIC).
  - 17) Del neolítico a la era de los "nuevos materiales": los sólidos inorgánicos (Prof. Morán, UCM).
  - 18) Un químico lee el periódico: la ciencia detrás de la noticia (Dr. Herradón, IQOG-CSIC).
  - 19) La relación de la Química con otras disciplinas científicas y tecnológicas (Dr. Miranda, IQOG-CSIC).
- Aunque en un curso de aproximadamente 20 horas no es posible abordar las innumerables aportaciones de la Química al avance de nuestra Sociedad, hemos intentado dar una visión amplia del tema. Hemos creado una página web (<http://www.losavancesdelaquimica.com>) dónde se proporciona información del curso, incluyendo copias de cada una de las charlas.

La sección territorial de la RSEQ y la empresa *Net-Interlab* han colaborado en la organización. El Foro Química y Sociedad y las empresas Ungría Patentes y Marcas y *Agilent-Technologies* han patrocinado generosamente este curso. A todos ellos nuestro más sincero agradecimiento.

Remitido por: **Bernardo Herradón y Carlos Miranda**  
Instituto de Química Orgánica General, CSIC

## 80 aniversario del descubrimiento de la penicilina: El comienzo de una Nueva Era

Abrió el acto la Dra. Angustias Sánchez-Moscoso, Catedrática Emérita de Historia de la Farmacia de la Universidad de Alcalá y Presidenta de la Sección de Ciencias de la Salud del Ateneo de Madrid. Presentó la Prof. Dra. Carmen Avendaño, Catedrática de Química Orgánica y Farmacéutica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid.

El Profesor Álvarez-Builla mostró los hitos históricos relevantes relacionados con el descubrimiento, aislamiento y caracterización de la penicilina, desde las primeras reseñas científicas que describieron su presencia, hasta los antibióticos  $\beta$ -lactámicos de última generación y otros fármacos relacionados, frutos ya del diseño y del avance en los métodos de síntesis y elucidación estructural, que empleamos en la terapéutica actual.

Actores principales de esta apasionante historia, a veces descrita como ejemplo de "*serendipia*", fueron Fleming, Florey, Chain y Heatley. Aunque ya se habían observado y utilizado las propiedades antisépticas de vendas enmohecidas, por ejemplo, Fleming fue el primero que, en su laboratorio del Hospital Saint Mary de Londres, hoy perteneciente al Imperial College, y ante la observación de un halo de inhibición en el crecimiento de un cultivo bacteriano en una placa Petri, describió la presencia de una sustancia con esas propiedades, que denominó penicilina. Posteriormente, fue Florey, quien se interesó por el descubrimiento de Fleming, y formó

un grupo de investigación con Chain y Heatley para llevar a cabo la producción, extracción, aislamiento y caracterización química de la penicilina. Como si de un testigo directo se tratara, el Prof. Álvarez-Builla aportó datos históricos y científicos, junto con anécdotas y fotografías, mostrando así otros aspectos en paralelo al científico: el esfuerzo y tesón de los científicos implicados en este descubrimiento que, sin lugar a duda, ha constituido una de las aportaciones científicas más benéficas para la Humanidad.



El Prof. Álvarez Builla, quien impartió la conferencia "Descubrimiento de la Penicilina: Comienzo de una Nueva Era" el pasado 20 de abril en el Ateneo de Madrid.

Remitido por: **Sonsoles Martín-Santamaría**  
Departamento de Química  
Universidad San Pablo CEU

## 75 aniversario de la celebración, en España, del Noveno Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada

Este año se cumple el 75 aniversario del *Noveno Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada*. Si bien se había programado para 1932, se postergó por la crisis económica de la época y se celebró, finalmente, entre el 5 y el 11 de abril de 1934, en Madrid. Contó con la participación de más de 1200 congresistas de diversos países (muchos de ellos españoles), que presentaron 283 conferencias y comunicaciones. Entre sus organizadores destacan el Prof. Enrique Moles (Secretario del Congreso) y el Prof. Obdulio Fernández (Presidente del Congreso).

Fue el primer Congreso de estas características que se celebró tras la Primera Guerra Mundial, como recordaba recientemente en esta revista el Prof. Elguero<sup>[1]</sup> y el primero en el que ya se había formado la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), dado que este organismo se fundó en 1919 (previamente existía la *International Association of Chemical Societies*). Un año antes, en 1933, se había celebrado una memorable reunión internacional de Ciencias Químicas, en la Universidad de Verano de Santander, como preparación del evento.<sup>[2]</sup>

El Congreso, inaugurado por el presidente de la República española, D. Niceto Alcalá Zamora, se celebró en cuatro sedes: el Instituto Nacional de Física y Química, la Residencia de Estudiantes, la Escuela Central de Ingenieros Industriales y la Escuela de Ingenieros de Minas. Aparte del éxito científico que supuso el evento, destacó la hospitalidad y camaradería entre científicos de diferentes entornos, así como la concesión del título de doctor *Honoris Causa* al Prof. Gilbert N. Lewis. Una apasionada de la Química, de la Educación (especialmente de las mujeres) y de España, la profesora norteamericana Mary Louise Foster, resumió en el artículo titulado

"*Chemistry in Spain*",<sup>[3]</sup> que se reproduce a continuación, el citado Congreso. La Profesora Foster (1865–1960), que ya había publicado trabajos (como el titulado *The education of Spanish women in chemistry*<sup>[4]</sup>) sobre su experiencia como educadora de Química en nuestro país, aprovechó el artículo para destacar la importancia de España, como punto de contacto internacional de primer orden para la transmisión de la cultura en siglos anteriores, la riqueza de nuestros recursos minerales, y la labor desarrollada por la Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas.

Conmueva pensar lo que la Química española ha sido capaz de hacer en el pasado, y que no siempre es bien conocido. Sirvan estas líneas de recuerdo y reconocimiento a todas las personas que participaron en el citado Congreso, y a la labor de la Profesora Foster, que tanto hizo por enseñar y divulgar la Química en España.

### Bibliografía

1. J. Elguero, *An. Quím.* **2009**, *105*, 67–69.
2. M. A. Monge, P. Goya, J. Elguero, *Chem. Int.* **2008**, *30*, 24–25.
3. M. L. Foster, *J. Chem. Ed.*, **1934**, *11*, 426–427.
4. M. L. Foster, *J. Chem. Ed.*, **1931**, *8*, 30–34.

Remitido por: **Gabriel Pinto**  
Vicepresidente del Grupo de Didáctica e Historia  
de las RR.SS.EE. de Química y de Física

# CHEMISTRY *in* SPAIN

MARY LOUISE FOSTER

Northampton, Massachusetts

THE Ninth International Congress of Pure and Applied Chemistry is already a matter of history.

It is enrolled with those other international scientific meetings held in Spain centuries and centuries ago. In the tenth century, Avicenna, "prince of medical men," drew his colleagues from all parts of the world to Cordova to listen to his lectures on Hippocrates; two centuries later Bishop Raimundo attracted to his school in Toledo learned men, whose Latin translations made Europe familiar with Arabic science, and in that same century Avérroes in Cordova delivered his commentaries on Aristotle. In the thirteenth century, Alfonso el Sabio invited to Toledo scholars from the East to translate into Spanish the works of Syria, Chaldea, and Persia on astronomy and mineralogy. To be sure, chemistry has today a different connotation from that of those remote days, but, nevertheless, through the centuries the constant aim has been to find the composition and constitution of matter. We seem nearer to it now than ever before. The effort of those early chemists to transmute metals seems fairly on the way to realization, but their wildest dreams are as nothing in comparison with the actual accomplishment in pure and applied chemistry of the men who took part in the conferences of this recent great International Congress.

It was a distinguished audience of over twelve hundred *congresistas*, masters in their chosen lines, accredited representatives from thirty countries as remote from Spain as the United States, Japan, China, Colombia, that assembled in the auditorium of the magnificent new *cine* house, "Capitol," on the morning of the fourth of April. They were all more or less closely related, according to the scientific genealogical table, as master and pupil. It was, however, cause of very special pride to the Spaniards to welcome their colleagues to their midst. Their hospitality was unlimited and the Congress was a tremendous success from every point of view.

After a few words by Professor Moles, Secretary of the Congress, Professor Obdulio Fernández, president of the Congress, opened the session. "If our satisfaction as chemists is great, for we share the pleasure of this invitation to our country with our companions from all parts, that, which we as Spaniards feel, is much more intense. Chemistry in Spain is beginning to respond to the impulse of glorious memory and to the necessity of developing the sources of our wealth. The stimulus which your presence here communicates to us will give breath to more difficult enterprises and result in fruitful research." The President of the Republic, Señor Alcalá Zamóra, followed and spoke

in the same strain, saying among other things that he sympathized with that philosophy of chemistry that sought to benefit humanity in every way, and that he wished every success to result from the research of those interested in this aspect, but that on the day that a government demanded the production of catastrophic bombs and asphyxiating gases, he could do no less than hope that their minds would refuse to function on such research. This point of view was conspicuous in the conferences, the program of biochemistry being most inspiring in its record of achievement.

Conferences in the various sections occupied the daytime. Four buildings in different parts of the city were in constant use: the magnificent new *Instituto Nacional de Física y Química*, gift of the Rockefeller Foundation, the *Residencia de Estudiantes*, somewhat analogous to an English college at Oxford or Cambridge, the *Escuela Central de Ingenieros Industriales*, and the *Escuela de Ingenieros de Minas*. The evenings were devoted to banquets, concerts, and theater parties. Sunday was given over to excursions by autobus to Toledo, Segovia, and Avila—a delightful program, thoroughly enjoyed by everyone. One of the auspicious events was the conferring of the degree of doctor of science, *honoris causa*, upon one representative from each country. Professor G. N. Lewis of California received the degree for the United States, while Professor Bartow of Iowa was made member of the *Academia de Ciencias Exactas*.

The conferences represented every aspect of modern chemical research, except those related to the history of chemistry and the teaching of chemistry, two topics of importance from the American point of view. Besides interesting papers on inorganic and physical chemistry, there was an unusual number of papers on biochemistry: Bonino (Bologna) had a paper on the Raman spectrum of aromatic nuclei; Kruyt (Utrecht) on modern colloid chemistry; Gerlach (Munich) described the use of quantitative methods of spectrum analysis in the detection of poisons and abscesses; Kuhn of Heidelberg, Karrer of Zurich, and Seidell of Washington told of their research on vitamins; Koegel of Utrecht not only told of his research on "auxinas," substances of infinitesimal quantity that enormously accelerate the growth of plants, but he showed moving pictures that made vivid the activity of these catalyzers or hormones. These are only a few of the many papers, 35 in all. Four were from the United States: Lewis, Seidell, Bartow, and Dorr. The total number of conferences and communications was 283, five being from the United States.

President Fernández, in his opening address of wel-

come, spoke of the inspiration to Spanish chemists that would undoubtedly result from this Congress. In the plans drawn up by the International Committee last summer, conspicuous place was given on the program to young men. There were a goodly number of these who were esteemed worthy of such honor. This is very encouraging for Spaniards.

Spain is rich in mineral wealth. Its mines of pyrite are the richest in the world, having yielded during the past year 1,831,000 tons for export. Mercury, zinc, galena, manganese, phosphate, and potash deposits of extraordinary abundance are only a few of the mineral deposits. From early Roman times many of the mines have been worked. Spaniards have been in no sense unaware of the existence of these potential riches, but they have lacked initiative in the past, and the mines have generally been in the hands of foreigners. The situation is changing. That there is change is largely due to the constant effort, pressure, and initiative of the *Junta para Ampliación de los Estudios Científicos*. This is a government committee organized more than thirty years ago to improve university education. To

this end young men who had successfully finished their university careers, were sent abroad to study—to Paris, to Germany, to England. The committee's work did not end here, for, when these young men returned, trained in foreign ways, with their eyes opened to their opportunity, the committee provided libraries and laboratories in which they could carry on their research. These young men later became the professors in the University of Madrid and in the institutes and universities all over Spain. Elementary schools, residencias, or dormitories where the social and intellectual life is developed and encouraged, have been established for both men and women of the Central University. It is impossible to tell all that has been done for education here by the *Junta*. That is another and longer story.\* But this Congress, in charge of the men who have been benefited by the ideals of the *Junta para Ampliación de los Estudios Científicos*, is the concrete evidence of the worth of those ideals.

\* See my article "The triumph of education in Spain," *U. of Chicago Magazine*, July, 1931.

Reproducido con permiso de *Journal of Chemical Education*, Vol. 11, nº 7, pp. 426–427  
copyright©1934, Division of Chemical Education, Inc.



## Noticias científicas relevantes

## Dispositivos emisores de luz basados en complejos iónicos de metales de transición

Los LECs o células electroquímicas emisoras de luz son un nuevo tipo de dispositivos electroluminiscentes consistentes en una delgada capa (0.2  $\mu\text{m}$ ) de un complejo iónico fosforescente depositado entre dos electrodos (Figura 1). Al aplicar una pequeña diferencia de potencial (3 V) se inyectan cargas desde los electrodos, las cuales se recombinan en el interior de la capa activa formando especies en estado excitado que relajan su energía emitiendo luz (electroluminiscencia). Los LECs ofrecen importantes ventajas tecnológicas respecto a los OLEDs o diodos emisores de luz orgánicos, ya que son dispositivos monocapa y utilizan cátodos estables al aire (Al en lugar de Ca o Mg), lo cual hace innecesaria una protección estricta del oxígeno y agua ambientales y abarata su producción. La desventaja de los LECs respecto a los OLEDs es su corto tiempo de vida, inferior a 100 horas, lo cual limita su aplicación industrial.

En un estudio reciente, investigadores del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia dirigidos por los Drs. Hendrik J. Bolink y Enrique Ortí, en colaboración con el equipo del Prof. Edwin C. Constable de la Universidad de Basel (Suiza), han conseguido desarrollar LECs con tiempos de vida que superan las 3000 horas (*Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3910–3913). La estrategia utilizada incorpora como material activo un complejo de iridio con interacciones intramoleculares  $\pi$ - $\pi$  entre sus ligandos, las cuales cierran la estructura del complejo frente a posibles reacciones de degradación aumentando su estabilidad y, por tanto, la del dispositivo. El aumento del número de interacciones  $\pi$ - $\pi$  no mejora, sin embargo, las prestaciones del dispositivo, ya que si bien se obtienen tiempos de vida similares, la cantidad de luz emitida es menor debido a la mayor accesibilidad energética de los estados triplete centrados en el metal (*Chem. Commun.* **2009**, 2029–2031). Los tiempos de vida obtenidos son suficientes para aplicaciones en iluminación y convierten a los LECs en una alternativa competitiva frente a la tecnología OLED.

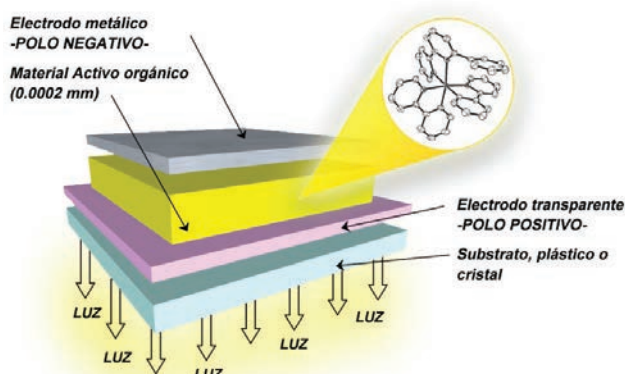


Figura 1. Estructura básica de un LEC incorporando como material electroluminiscente el complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pbpy})][\text{PF}_6]$  (Hppy = 2-fenilpiridina, pbpy = 6-fenil-2,2'-bipiridina).

## Hidrogenación enantioselectiva con catalizadores de Paladio

Investigadores israelíes y holandeses han sintetizado el primer material metalo-orgánico híbrido de paladio catalíticamente activo, de enantioselectividad moderada, en reacciones de hidrogenación (*Nature* **2009**, *1*, 160–164).

El procedimiento seguido para la preparación del catalizador quiral consiste en la reducción de una sal de Pd(II) en presencia de uno de los siguientes cuatro pseudoenantiómeros: (-)-Quinina, (+)-Quinidina, (-)-Cinconidina, (+)-Cinconina (Figura 2). En lugar de la absorción de las moléculas dopantes sobre la superficie metálica, este proceso permite la inserción de las moléculas de alcaloide en la matriz del metal, cambiando su morfología e induciendo así la quiralidad del material híbrido. Experimentos de espectroscopía de emisión fotoelectrónica confirman que el catalizador metálico conserva sus propiedades quirales incluso tras la extracción del alcaloide. Sin embargo, el papel del dopante es esencial en el ciclo catalítico ya que a través de él se produce la coordinación al sustrato.

Las reacciones de hidrogenación asimétrica para los compuestos de isoforona y acetofenona, utilizando paladio quiral, proceden con excesos enantioméricos que oscilan entre un 16% y un 6.5%, resultados comparables a los obtenidos con catalizadores de paladio de superficie modificada, con los mismos alcaloides.

Según los autores, esta técnica abre una puerta para la síntesis de nuevos materiales híbridos con múltiples aplicaciones.

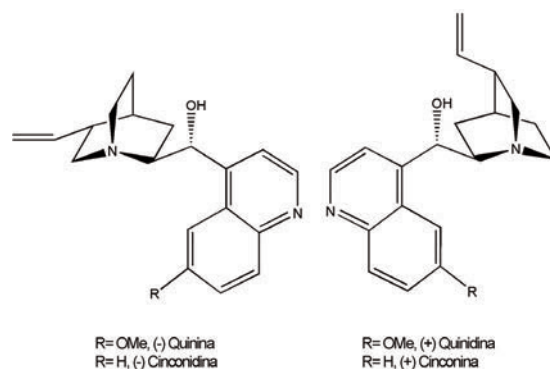


Figura 2. Alcaloides de Cincona utilizados como dopantes en la síntesis de paladio quiral.

## Hielo, ¿pentagonal o hexagonal?

Que el hielo posee estructura cristalina hexagonal o que las moléculas de agua adsorbidas sobre una superficie metálica forman agregados hexagonales eran, hasta el momento, modelos bien aceptados por la comunidad científica. Un equipo de investigadores del instituto Fritz-Haber de Berlín, entre los que se encuentra el español Javier Carrasco, junto a científicos del laboratorio de simulación de materiales del University College London y del Surface Science Research Centre de la Universidad de Liverpool, han descubierto que las cadenas de hielo no se disponen en estructuras hexagonales sobre sustratos de Cu (110) (*Nat. Mat.* **2009**, *8*, 427–431). En su lugar, las moléculas de agua se agregan formando pentámeros que comparten sus caras (Figura 3) tal y como indican experi-

mentos de microscopía de efecto túnel (STM) y de espectroscopía infrarroja de absorción reflexión (RAIRS). Resultados teóricos obtenidos a partir de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) revelan que las estructuras pentagonales están más favorecidas, desde un punto de vista energético, al maximizar la interacción molécula-substrato conservando, en la medida de lo posible, la cadena de enlaces de hidrógeno y minimizando la tensión estructural del sistema. Teniendo en cuenta estos factores se prevé que para sustratos de Ni y Pd (110) la nucleación se produzca asimismo a través de estructuras pentagonales.

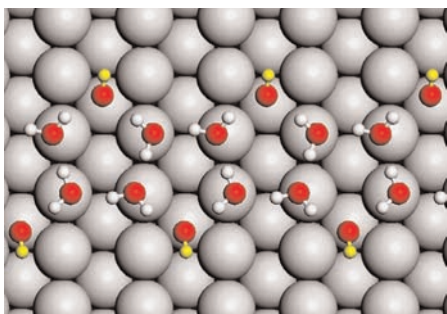


Figura 3. Las moléculas de agua se disponen formando pentámeros sobre una superficie de cobre (110).

### Complejos de hierro (IV) que rompen enlaces C-H y O-H

La oxidación de metano a metanol es una de las reacciones más complicadas de llevar a cabo al ser este hidrocarburo uno de los más inertes, con un valor de la energía del enlace C-H de 104 kcal mol<sup>-1</sup>. En la naturaleza, este proceso lo llevan a cabo bacterias metanotróficas a través de un intermedio de dihierro (IV) oxo-puentado. Hasta la fecha, los dos únicos tipos de complejos  $\mu$ -oxo dihierro que han sido completamente caracterizados han resultado tener propiedades oxidantes muy limitadas o nulas.

Recientemente, un grupo de investigadores estadounidenses ha conseguido preparar, mediante la oxidación electroquímica de su precursor, el complejo  $\mu$ -oxo dihierro (III), el primer complejo de tipo  $\mu$ -oxo dihierro (IV) (Figura 4) capaz de atacar enlaces con energías de 100 kcal mol<sup>-1</sup> (*Nat. Chem.* 2009, 1, 145–150).

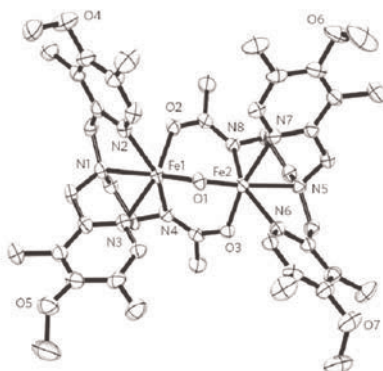


Figura 4. Complejo de dihierro (IV) capaz de romper enlaces C-H con energías del orden de 100 kcal mol<sup>-1</sup>.

Estudios de reactividad concluyen que este complejo se comporta como un agente deshidrogenante en lugar de hidroxilante cuando se enfrenta al ciclohexano, siendo el 1,3-

ciclohexadieno el único producto procedente de la reacción de oxidación. La ausencia de productos hidroxilados sugiere que la formación de un enlace C-O tras la abstracción de hidrógeno se encuentra desfavorecida, ya que implicaría la rotura del par de enlaces Fe-O. Curiosamente, frente a alcoholes alifáticos se obtiene el producto de oxidación procedente de la rotura del enlace O-H en lugar de C-H, a pesar de que el último es más débil.

### Burlando las reglas convencionales: arilación selectiva en posición *meta*

Tradicionalmente, la forma más sencilla de obtener compuestos aromáticos polisustituídos ha consistido en partir de precursores con grupos electroattractores (EA, que orientan a la posición *meta*) o electrodadores (ED, que orientan a las posiciones *orto/para*). Sin embargo, se plantean problemas cuando es necesaria la síntesis de isómeros no contemplados por estas reglas.

Investigadores de la Universidad de Cambridge han desarrollado un catalizador de cobre (II) capaz de incorporar un grupo fenilo en posición *meta* respecto a un sustituyente amido (*Science* 2009, 323, 1593–1597) (Figura 5).

La selectividad de esta reacción fue evaluada, para distintos derivados de la *N*-formil-anilina, sin que se observara ningún producto procedente de la arilación en las posiciones *orto* o *para*, influyendo la naturaleza del grupo acilo únicamente en el rendimiento de la reacción de arilación.

Aunque hasta el momento se desconoce el mecanismo mediante el cual transcurre la reacción, se cree que el grupo carbonilo del sustituyente juega un papel esencial al no observarse ningún producto de arilación para aquellos precursores aromáticos que carecen de grupo amido.

El equipo británico espera, con este descubrimiento, simplificar la síntesis de isómeros aromáticos posicionales difíciles de conseguir a través de reacciones de sustitución electrófila aromática convencionales.

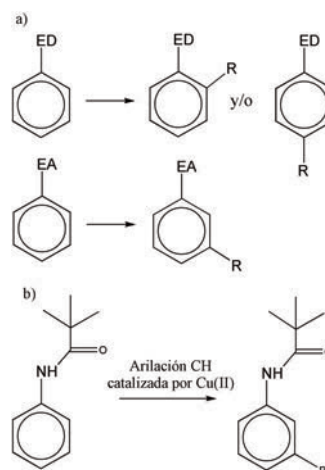


Figura 5. Sustitución electrófila aromática convencional (a) frente a la selectividad en posición *meta* (b) conseguida en la reacción de arilación mediante la utilización del catalizador de cobre (II).

### La nicotina prefiere el cerebro al músculo

El enlace entre la molécula de nicotina y los receptores de acetilcolina del cerebro es el responsable de la adicción de los fumadores a esta sustancia. Concretamente, se trata de una



fuerte interacción catión- $\pi$  con un aminoácido específico de triptófano (TrpB, residuo 149) la que enlaza la nicotina al sitio activo del receptor nicotínico (Figura 6).

A pesar de compartir estructura con los receptores del cerebro, los receptores de acetilcolina musculares presentan una afinidad muy baja frente a la nicotina. Este hecho evita que los fumadores sufran contracciones musculares incontrolables al encender un cigarrillo.

Un equipo de investigadores del Instituto de Tecnología de California ha determinado el origen de las diferencias de afinidad que presentan ambos receptores nicotínicos, examinando la interacción catión- $\pi$  mediante la sustitución de determinados aminoácidos del sitio activo por análogos fluorados (*Nature* **2009**, 458, 534–537).

De acuerdo con los resultados, la mayor afinidad de la nicotina al receptor neuronal responde a la forma concreta de su sitio activo permitiendo el mayor acercamiento del alcaloide al TrpB. El responsable es un enlace de hidrógeno entre el *loop* B y el *loop* C del receptor (Figura 6) en el que participa el grupo carbonilo del enlace peptídico asociado al TrpB.

La elucidación del mecanismo de enlace de la nicotina a este tipo de receptores constituye el punto de partida para el diseño de medicamentos contra enfermedades que involucran receptores de acetilcolina, tales como el parkinson o la esquizofrenia.

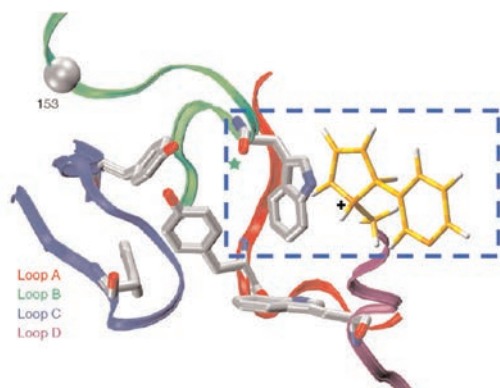


Figura 6. Un enlace de hidrógeno es el responsable de la diferente afinidad de la nicotina frente a los receptores de acetilcolina cerebrales y musculares.

### Tres nuevas alternativas para la fabricación de nanocintas

Investigadores de las universidades de Stanford, Rice, Arizona y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) han presentado tres métodos alternativos para la preparación de nanocintas, o láminas de grafeno, a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) (Figura 7).

Estos tres métodos, que tienen en común la preparación de las nanocintas controlando el espesor de la lámina y la forma de los bordes, se distinguen fundamentalmente en el modo en el que inducen la apertura longitudinal del MWNT.

El método utilizado por el equipo de Stanford se basa en la utilización de un plasma de Ar para el corte longitudinal de los nanotubos, fijados sobre una superficie de polímero (*Nature* **2009**, 458, 877–880). Modificando el tiempo de exposición al plasma este equipo consigue controlar el espesor de las nanocintas.

Kosynkin y colaboradores de la universidad de Rice, consiguen nanocintas oxidadas a partir del tratamiento de MWNTs con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $\text{KMnO}_4$  (*Nature* **2009**, 458, 872–876). El mecanismo de apertura se inicia con la formación de un éster de manganato que, tras oxidarse, da lugar a una diona.

El tercer método propuesto por científicos de la Universidad de Arizona y del IPICYT se basa en el tratamiento de MWNTs con Li y  $\text{NH}_3$  seguido de un proceso de exfoliación (*Nano Lett.* **2009**, 4, 1527–1533). En este caso, la interacción electrostática entre los iones  $\text{Li}^+$  solvatados con  $\text{NH}_3$  y los nanotubos provoca la intercalación de  $\text{Li-NH}_3$  en las paredes de los nanotubos facilitando, así, la apertura de los cilindros. Métodos como éstos, que permiten la fabricación de nanocintas con buenos rendimientos auguran su aplicación en campos como la electrónica donde son necesarias grandes cantidades de láminas de grafeno.



Figura 7. Tres nuevos métodos permiten la obtención de nanocintas de grafeno.

### Reducción con hidrosilanos: una nueva propuesta para el reciclaje de $\text{CO}_2$

La fijación y transformación de  $\text{CO}_2$  procedente del uso de combustibles fósiles constituye una alternativa económica y ecológica para la obtención de otros compuestos orgánicos más elaborados.

En esta línea se enmarca el trabajo de científicos del Instituto de Bioingeniería y Nanotecnología en Singapur que proponen un nuevo método para la transformación de  $\text{CO}_2$  en metanol, utilizando carbenos *N*-heterocíclicos como catalizadores (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3322–3325).

Más concretamente, el procedimiento consiste en combinar carboxilato de imidazolio,  $\text{CO}_2$  y difenilsilano como fuente de hidruros. La adición posterior de agua a la mezcla produce la hidrólisis de los disiloxanos y metoxisilanos generando metanol (Figura 8).

Al contrario de lo que ocurre en reacciones convencionales de reducción con silanos catalizadas por metales de transición, este tipo de catalizadores se caracteriza por su tolerancia al oxígeno, pudiéndose llevar a cabo la reacción bajo condiciones normales.

Actualmente, el esfuerzo de los autores se concentra en la búsqueda de agentes reductores más económicos que reemplacen a los hidrosilanos en el ciclo catalítico.

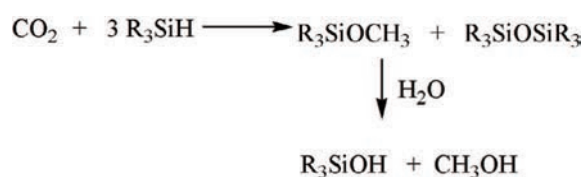


Figura 8. Estequiometría de la reacción para la formación de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ .

## Principios de Química Medioambiental

Autores: Miguel Á. Sierra y Mar Gómez Gallego

Por fin un libro de texto escrito por autores españoles que pueda ser utilizado para la enseñanza de la Química Medioambiental en distintas licenciaturas y los futuros grados universitarios. Este libro presenta con rigor y profundidad, a la vez que con estructura didáctica fácilmente asequible al estudiante, los conceptos relacionados con los procesos químicos en el medioambiente. En sí es una exposición del temario de una asignatura con este nombre. La experiencia docente de los profesores Sierra y Gómez Gallego avalan el resultado.

Tradicionalmente los libros de Química Medioambiental están enfocados desde el punto de vista de la emisión o por el contrario hacen más hincapié en el ambiente receptor. En este texto nos encontramos una simbiosis de ambos aspectos, ya que se tiene en cuenta tanto la reactividad de compuestos susceptibles de ser incorporados en el ambiente como del efecto del entorno sobre los compuestos y los procesos en los que están involucrados. El texto se va mostrando al lector como una serie de etapas en las que se van sentando conocimientos de naturaleza interdisciplinaria, de modo que en definitiva presenta los procesos químicos en el medio ambiente como consecuencia de la sinergia de estos conocimientos. La Química Medioambiental no es diferente a otras ramas de la química sino una aplicación de las químicas básicas. Presenta los procesos en los que se ven involucradas distintas sustancias químicas naturales y xenobióticas, explicando los mecanismos de interacción, así como la evolución que pueden tener en el medio ambiente. Esta evolución queda descrita por los procesos de transporte, difusión y degradación, haciendo especial hincapié en componentes orgánicos y organometallicos. En relación a esta evolución y su incidencia en el medio se muestra el impacto ambiental.

El texto consta de 10 capítulos y un anexo de problemas. El primer capítulo recoge principios básicos de cinética y termodinámica, incluyendo equilibrio químico y catálisis, que sirven de base para comprender las distintas etapas que gobiernan la evolución de un compuesto tras su incorporación al medio ambiente. Está presentado de modo que es asequible para alumnos con conocimientos básicos de química, pero también, a modo de recordatorio, para aquellos con unos conocimientos superiores.

Los capítulos 2 y 3 nos presentan la Química de la Atmósfera, sistemas acuáticos y suelos. Destaca la descripción de los componentes y fuentes de energía necesarias para las transformaciones que sufren dichos componentes y otros materiales de origen antrópico. Así la radiación solar se presenta como principal actor en los procesos de formación de las distintas regiones de la atmósfera y en especial de la capa de ozono y la troposfera. Emisiones naturales y antropogénicas modifican la composición de la atmósfera, alterando su equilibrio natural. Las reacciones en estado acuoso se muestran en relación con las interacciones agua-gas y agua-fases sólidas, para las que se estudian las interacciones entre fases y en especial los procesos de volatilización y de adsorción y su incidencia en los procesos de transporte en el medio ambiente y en la bioacumulación.

El tema 4 se dedica a los ciclos biogeoquímicos, haciendo especial atención al carbono, nitrógeno y fósforo. Para cada uno de ellos, después de mostrar los aspectos generales, se incide en la repercusión que la actividad humana está teniendo, en especial la emisión de CO<sub>2</sub> y efecto invernadero, uso y abuso de fertilizantes nitrogenados y fosfóricos y la consecuente eutrofización de sistemas acuáticos.



Como no podía ser de otra forma, los autores se centran de manera preferencial en las reacciones de los compuestos orgánicos en el medio ambiente, exponiendo en el capítulo 5 los aspectos generales y dedicando los capítulos 6, 7, 8 y 9 a pesticidas orgánicos, tensoactivos, hidrocarburos y materiales poliméricos respectivamente. Así en el capítulo 5 se explica exhaustivamente, pero de forma clara y asequible para el alumno, los procesos de hidrólisis, oxidación-reducción y degradación en función de los mecanismos de reacción y grupos implicados. Estos conceptos se aplican a cada conjunto de productos recogidos en el resto de los temas dedicados a compuestos orgánicos, después de presentarlos, clasificarlos e indicar sus principales características químicas.

El último capítulo, tema 10, trata de compuestos organometallicos, su estabilidad y evolución ambiental, incluyendo procesos biológicos de transformación e incidencia de las especies volátiles en la atmósfera.

No quedaría completo un libro de texto de estas características sin la inclusión de problemas. En el Anexo hay reunidos 68 problemas y cuestiones que ayudarán al estudiante a reflexionar sobre lo estudiado, y al profesor a la hora resaltar los aspectos de mayor relevancia.

La bibliografía, completa y actual, se ofrece al alumno como una colección de libros recomendables para que pueda profundizar más en aspectos concretos del temario, sin ser una relación exhaustiva de trabajos de los que obtendría menor provecho.

En resumen, el libro es un buen texto docente para la enseñanza universitaria de la Química Medioambiental en distintas licenciaturas y nuevos grados. Igualmente es útil para investigadores que quieran obtener una visión general sobre el tema y en posgrados afines.

Quiero, por último, felicitar a los autores por hacer una obra tan recomendable y a la Editorial Síntesis por haber tenido el acierto de contar con ellos para profundizar en este tema tan actual.

Remitido por: **Juan J. Lucena**  
Universidad Autónoma de Madrid

# Catálogos de analítica 2009/2010 ya disponibles



**¿No tiene su copia? Solícitelo ya en  
[www.sigma-aldrich.com/supelco](http://www.sigma-aldrich.com/supelco)**

0€

COMISIONES  
DE SERVICIO\*  
INDEFINIDAMENTE

0€

4 millones de  
clientes no  
pagan  
comisiones  
de servicio\*.  
ÚNETE A ELLOS.

€

0€

0€

Queremos  
ser tu banco

 **Santander**  
EL VALOR DE LAS IDEAS

[www.bancosantander.es](http://www.bancosantander.es)

# Catálogos de analítica 2009/2010 ya disponibles



**¿No tiene su copia? Solícitelo ya en  
[www.sigma-aldrich.com/supelco](http://www.sigma-aldrich.com/supelco)**