

# Vida científica

## NOVEDADES CIENTÍFICAS EN 2009

### EN QUÍMICA

Algunos expertos en la historia de las ciencias sostienen que el desarrollo de los conocimientos científicos no es precisamente lineal. Más bien, existe una alternancia de períodos románticos, en los que tienden a acumularse los descubrimientos originales, y períodos académicos, donde estos descubrimientos se confirman y consolidan. En los ciclos más sosegados se despierta la curiosidad por valorar cuál es el estado real de los conocimientos y se examina el posible agotamiento de los temas en estudio.

La ciencia contemporánea presenta casos que parecen confirmar estas tendencias. En un año tan significativo como 1900 pueden localizarse dos ejemplos bien conocidos. El matemático David Hilbert presentó en un Congreso Internacional en París su famosa lista de 23 problemas que aún aguardaban una solución, en tanto que William Thomson (Lord Kelvin) señaló las «pequeñas nubecillas» que oscurecían la Física de su tiempo en una conferencia pronunciada ante la Royal Institution británica. En ambos casos se estaba en vísperas de profundas renovaciones en ambas ciencias, quizá estimuladas por estas inquietudes ante las cuestiones pendientes.

Más próxima a nosotros se encuentra la figura de John Maddox, conocido editor de la revista *Nature* recientemente fallecido, quien en su libro «*Lo que queda por descubrir*» (Debate, Madrid, 1999) elaboró un repertorio de los problemas aún no resueltos por la ciencia a finales del siglo XX, dentro de los campos de la materia, la vida y el pensamiento. De modo similar, la revista *Science* publicó hace tiempo (Vol. 309, núm. 5731, julio de 2005) un catálogo esencial de las 100 preguntas más importantes en las diferentes áreas de la ciencia, cuyas respuestas todavía ignoramos. Todas estas incógnitas componen un sugestivo programa para la investigación científica durante el presente siglo.

Dentro del campo especializado de la Química merece recordarse un número monográfico de la revista *Accounts of Chemical Research* (Vol. 28, núm. 3, marzo de 1995) que se dedicó a los «Griales» de esta ciencia. De

este modo se designaba a ciertos objetivos selectos y muy deseables, que en caso de que se alcanzaran transformarían profundamente las estructuras de la Química actual y su proyección social. Por otra parte, en nuestros días es inevitable referirse a las aportaciones que se pueden encontrar en Internet. Entre otros, la Sociedad Francesa de Química mantiene una página web dedicada a la identificación de los 10 problemas más importantes de esta ciencia para el presente siglo «*10 problems for Chemistry*». Conste que en todos los casos se trata de aspectos cruciales, cuya solución no es previsible que se alcance por meros desarrollos de los procedimientos ya establecidos en la actualidad.

En la presente reseña se informa de novedades recientes en el cumplimiento de algunos de estos objetivos críticos dentro del campo de la nueva Química. Se ha intentado que la selección sea mínimamente representativa, pero sería ilusorio pretender que queden recogidas todas las contribuciones relevantes. Para facilitar su localización, las referencias de los trabajos incluyen autores, título de la revista, volumen y página inicial; el año de publicación es 2008 salvo que se indique otra cosa.

### MANIPULACIÓN DE LOS ÁTOMOS Y MOLÉCULAS INDIVIDUALES

La Química, como ciencia de los sistemas atómico-moleculares, se beneficia de la estadística de los grandes números, ya que los sistemas sometidos a estudio experimental contienen un número enorme de partículas, cuyo comportamiento promedio está garantizado nada menos que por la constante de Avogadro. Este comportamiento colectivo es el que en último término se extrapola a la molécula individual, considerada como el origen de las propiedades de cada sustancia pura. Pero en la actualidad se persigue el objetivo de estudiar el comportamiento de cada una de estas moléculas, bajo condiciones en que se encuentre lo más aislada posible y sin la envolvente globalizadora del conjunto.

Para ello se requiere disponer de técnicas instrumentales sumamente refinadas, que ofrezcan un poder de resolución a la altura (o quizá mejor profundidad) del objetivo perseguido, que puede estimarse del orden de

fracciones de nanómetro, mucho más allá del límite de la difracción óptica. Solamente así es posible medir directamente la fuerza necesaria para mover un átomo, tal como se ha conseguido realizar aplicando la microscopía de fuerza atómica (AFM) para determinar la fricción lateral ejercida sobre átomos adsorbidos sobre una superficie (Ternes y col., *Science*, 319, 1066; Figura 1).

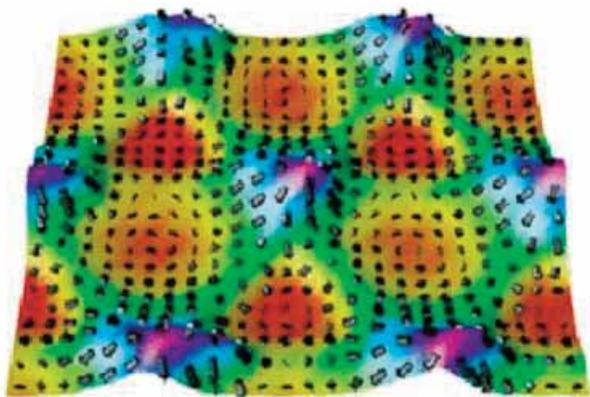


Figura 1. Representación gráfica de las fuerzas que actúan sobre la punta de un microscopio AFM al mover un átomo de cobalto sobre una superficie cristalina de cobre (Ternes y col., 2008).

## CONOCIMIENTO DE PROPIEDADES EXTRAORDINARIAS DE LA MATERIA

Uno de los grandes objetivos, tanto científicos como técnicos, que persiguen los investigadores de los materiales es lograr la superconductividad eléctrica a temperaturas lo más elevadas posible, aunque por ahora sigan muy alejadas de la temperatura ambiente. Para ir superando el listón es necesario experimentar el comportamiento eléctrico de gran cantidad de sustancias, desde los simples elementos hasta materiales cerámicos de complejas estructuras. Se han estudiado las propiedades

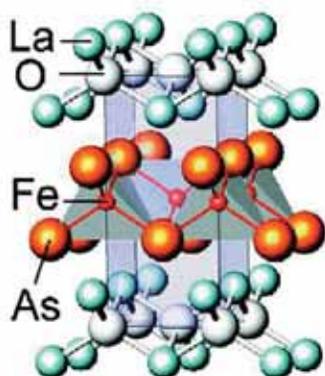


Figura 2. Estructura cristalina del compuesto LaOFeAs, que muestra superconductividad con una temperatura crítica de 26 K (Kamihara y col., 2008).

del compuesto LaOFeAs, que al ser dopado con iones fluoruro en sustitución del oxígeno, muestra superconductividad con una temperatura de transición de 26 K (Kamihara y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3296; Figura 2).

Aunque resulte paradójico, uno de los sistemas materiales más extraordinarios es la estructura del agua líquida que estamos acostumbrados a contemplar a nuestro alcance. Su estudio se ha prolongado durante décadas sin llegar nunca a conclusiones definitivas, tanto así que se ha denominado al agua como «espejo de la ciencia», por su capacidad de reflejar a cada momento con toda fidelidad el estado de nuestros conocimientos experimentales y teóricos. Esta vez se ha registrado un avance en las predicciones teóricas que ha posibilitado la caracterización de los hexámeros de agua, uno de los muchos elementos de construcción que componen el complejo edificio del agua líquida (Truhlar y col., *J. Phys. Chem. A*, 112, 3976).

Otras de las propiedades asombrosas de la materia a las que se dedica una atención creciente son las que se derivan del auto-ensamblaje. Con este término se designa la formación espontánea de estructuras complejas a partir de las interacciones mutuas de componentes más simples. Este concepto abarca gran número de fenómenos, tanto en el campo inorgánico como en el orgánico, o incluso biológico. La teoría es complicada y suele exigir la aplicación de modelos ingeniosos que consigan un compromiso entre el rigor y el sentido práctico. Una idea clave es la cooperatividad con que las entidades elementales, ya sean moléculas, partículas o incluso organismos, interaccionan entre sí para formar estructuras a mayor escala. Su influencia en el auto-ensamblaje se ha analizado recientemente con detalle (Douglas y col., *J. Chem. Phys.*, 128, 224901).

Finalmente, si reunimos algunos de los conceptos que acabamos de indicar nos encontraremos en la tierra prometida de los materiales orgánicos auto-organizados, cuyas aplicaciones como componentes activos en dispositivos opto-electrónicos, tales como transistores, diodos, células solares y otros artilugios de la actual electrónica molecular, son del mayor interés. Un estudio reciente ha puesto de manifiesto que el rendimiento de estos prometedores materiales depende de los mecanismos de transporte de carga implicados y de la relación de estos mecanismos con la composición química concreta de cada material (Grozema y Siebbeles, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 27, 87; Figura 3).

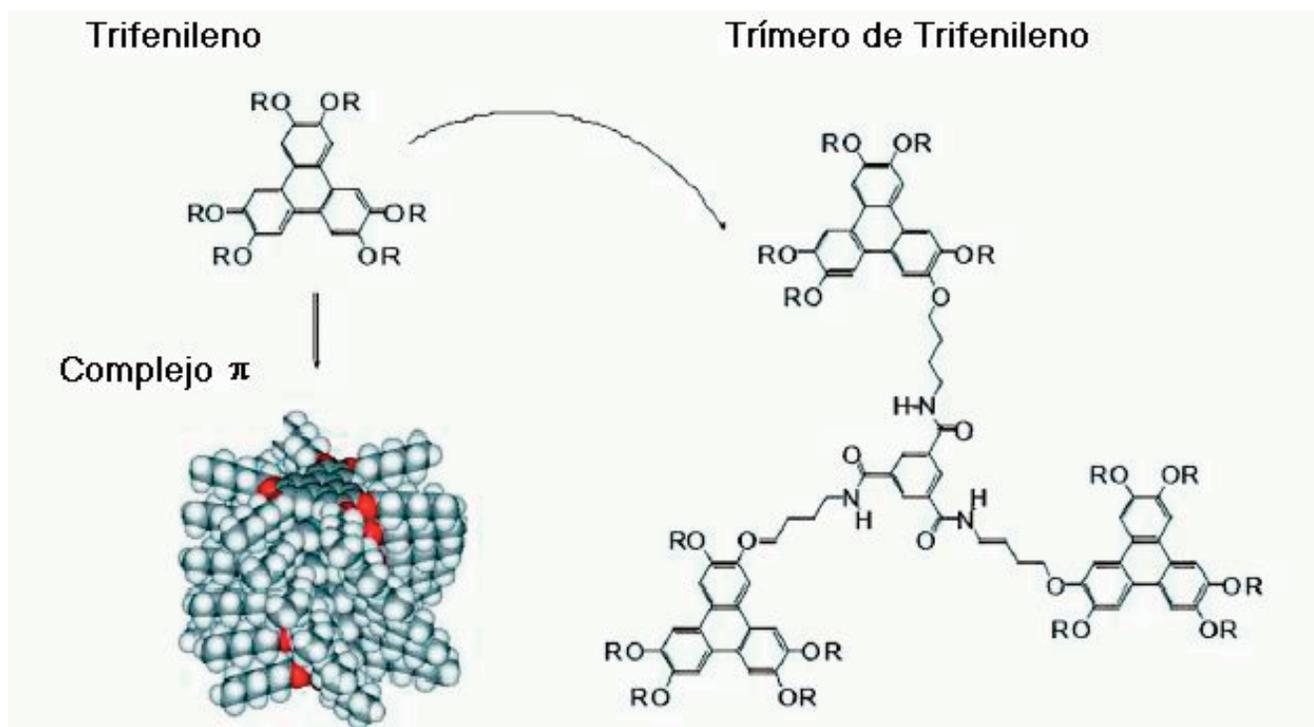


Figura 3. En las especies asociadas del trifenileno, la formación de enlaces de hidrógeno da lugar a una estructura extendida, en la que la movilidad de cargas está mucho más facilitada que en el complejo  $\pi$ , que carece de dichos enlaces (Grozema y Siebbeles, 2008).

## EXTENSIÓN DE LOS LÍMITES DE LA SÍNTESIS QUÍMICA

El reconocimiento específico de las moléculas quirales, que como es bien sabido tienen idéntica composición química pero sus formas espaciales difieren entre sí como imágenes especulares, es crucial para muchos procesos que se desarrollan en la naturaleza. Por tanto, es importante que al efectuar la síntesis química de productos quirales se forme sólo una de las dos estructuras espaciales posibles. Este problema requiere una considerable dosis de pericia experimental y se está consiguiendo resolver en diversos casos, de los que es un ejemplo representativo la producción de alcoholes terciarios quirales a partir de la conversión de alcoholes secundarios, más fácilmente obtenibles, con un alto grado de control estereoquímico (Stymiest y col., *Nature*, 456, 778).

Otro objetivo relacionado con el precedente es la construcción de moléculas con la quiralidad helicoidal deseada. Dentro de esta línea se han investigado las aplicaciones de compuestos aromáticos fluorados, derivados del naftaleno, como elementos de control versátiles para producir alteraciones estructurales selectivas en las etapas finales de la síntesis (Rasmusson y col., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 7009; Figura 4).

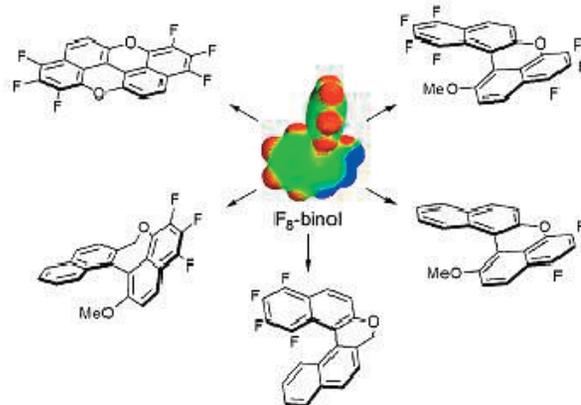


Figura 4. El núcleo de binol (un derivado del naftaleno) al ser sustituido con fluor en diferentes posiciones posibilita la obtención de moléculas helicoidales que presentan diferencias sustanciales en sus empaquetamientos cristalinos (Rasmusson y col., 2008).

## CONTROL DE LA CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

El conocimiento preciso de los pasos elementales de las reacciones químicas a fin de manipular su mecanismo y optimizar su evolución temporal es uno de los objetivos fundamentales de la ciencia química. Una de las muchas facetas de este objetivo tan deseable es la com-

presión de los principios de la reactividad en sistemas homogéneos, heterogéneos e interfaciales. Como ejemplo se puede citar la aceleración de ciertas reacciones orgánicas en medio acuoso, cuya relevancia dentro del campo de la «Química verde» es manifiesta (Li, *Green Chem.*, 10, 151). La aplicación de radicales libres a reacciones en fase acuosa ha permitido la formación de enlaces C-H, pieza fundamental en cualquier síntesis, con un alto rendimiento (Perchyonok y col., *ibid.*, 153).

Otro reto de los estudios cinéticos actuales es la puesta a punto de técnicas espectroscópicas y de cálculo para poder caracterizar los sistemas químicos en las fronteras de la resolución temporal y espacial. Mediante una técnica de formación de imagen basada en el uso de haces moleculares, se ha conseguido observar directamente las etapas del mecanismo de la sustitución nucleófila  $S_N2$ , un proceso básico en la síntesis orgánica que figura en todos los libros de texto, pero del que nunca sabremos bastante ya que su dinámica molecular es rica y compleja (Wester y col., *Science*, 319, 183; Figura 5).

## PERFECCIONAMIENTO DE LA CATÁLISIS

Por mucho que las reacciones químicas sean posibles desde el punto de vista energético, para que puedan aprovecharse en la práctica es necesario que se lleven a cabo de modo eficaz en una escala de tiempo adecuada. De ahí que la catálisis sea vital para la industria química y que la obtención y optimización de catalizadores sea un objetivo que atrae cuantiosos recursos. En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente que los reactivos, y su papel es proporcionar una superficie en la que se facilite la reacción. Los detalles de los mecanismos son complejos y cualquier avance en su conocimiento puede tener consecuencias beneficiosas para la industria química. Para un proceso importante como la hidrogenación catalítica del propeno, se ha conseguido seguir sus pasos elementales en microrreactores, aplicando técnicas de formación de imágenes por resonancia magnética nuclear y de polarización del para-hidrógeno que permiten aumentar sustancialmente la sensibilidad de detección respecto a métodos precedentes (Bouchard y col., *Science*, 319, 442).

Otro logro interesante ha sido la conversión de un catalizador homogéneo en uno heterogéneo, que se ha demostrado en concreto por la implantación de un complejo organometálico de rodio dentro de una muestra

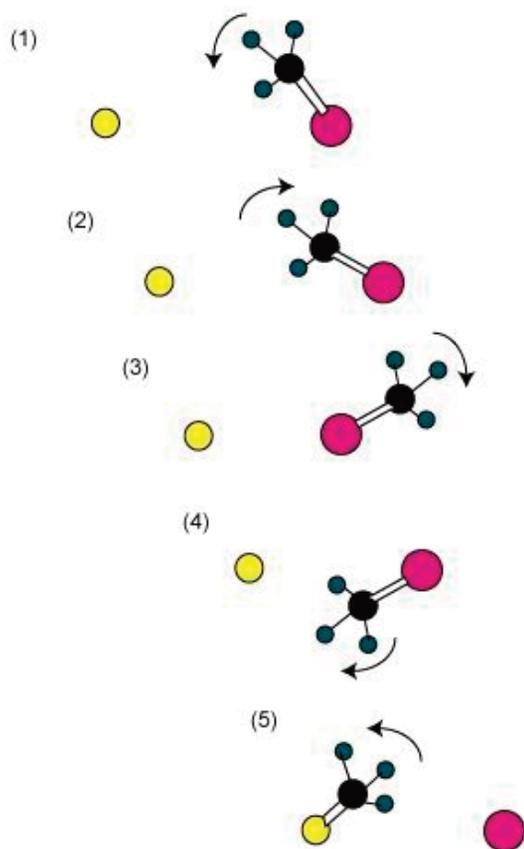


Figura 5. Representación esquemática de la rotación del grupo metilo en el mecanismo  $S_N2$  de la reacción entre  $Cl^-$  y  $CH_3I$  (el  $Cl^-$  es amarillo, el I es malva y el C es negro). Según Wester y col. (2008).

de plata metálica, formando un «composite» que aporta diferentes productos con mejor rendimiento que el catalizador homogéneo original (Avnir y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11880; Figura 6).

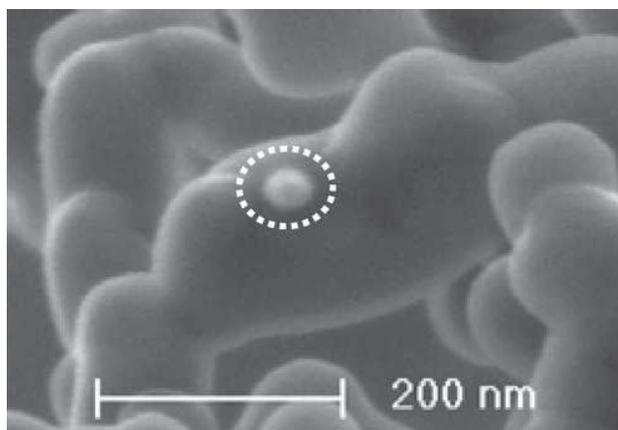


Figura 6. Evidencia microscópica que muestra la implantación de un complejo organometálico de rodio dentro de plata metálica (Avnir y col., 2008).

Al utilizar otros complejos de ligandos orgánicos con un metal, en este caso iridio, se ha obtenido una catálisis homogénea eficiente para la oxidación del agua, a fin de descomponerla en hidrógeno y oxígeno, lo que puede tener aplicación para conseguir unos buenos sistemas fotosintéticos artificiales (Bernhard y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 210; Figura 7).

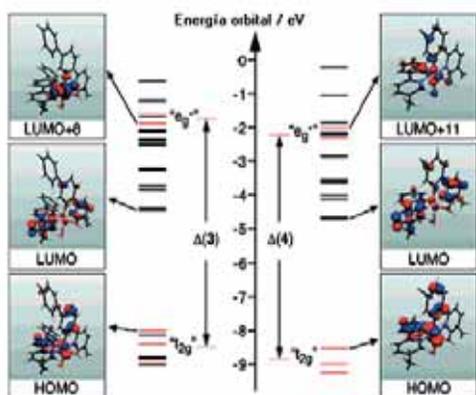


Figura 7. Diagrama de orbitales moleculares frontera (HOMO es el orbital más alto ocupado y LUMO el orbital más bajo sin ocupar) de algunos complejos de iridio, que tienen aplicaciones para la catálisis de la oxidación de la molécula de H<sub>2</sub>O (Bernhard y col., 2008).

En cuanto a otra vertiente muy importante de este capítulo, la catálisis enzimática, merecen destacarse nuevos estudios que aportan detalles estructurales acerca de la organización de los dominios catalíticos en enzimas (Tanovic y col., *Science*, 321, 659; Frueh y col., *Nature*, 454, 903), con previsible aplicaciones para la catálisis biomimética «de diseño», tan esperada pero tan llena de dificultades.

## EXPLOTACIÓN DE NUEVAS FUENTES DE ENERGÍA

Se estima que el 85% de la energía que consumimos procede de combustibles fósiles, un recurso limitado y de distribución muy poco equilibrada en nuestro mundo. En la adquisición de nuevas fuentes de energía más económicas, abundantes, eficientes y respetuosas con el medio ambiente, el gran reto es la captación de la energía solar mediante procedimientos suficientemente rentables. Por ahora, el rendimiento obtenido es solamente de un 6%, pero se viene realizando mucha investigación buscando una mayor eficacia. Uno de los requisitos que se preten-

de cumplir es que los dispositivos utilizados alcancen una larga duración. Las células fotovoltaicas basadas en semiconductores inorgánicos, tales como el silicio, suelen tener una vida media más prolongada que las células solares orgánicas y poliméricas, que se degradan tanto durante la iluminación como en la oscuridad. Por tanto, resulta necesario comprender mejor las causas de la estabilidad y degradación de este tipo de células (Jorgensen y col., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, 686; Figura 8), así como ir perfeccionando los materiales activos utilizados en su construcción (Heeger y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3619).

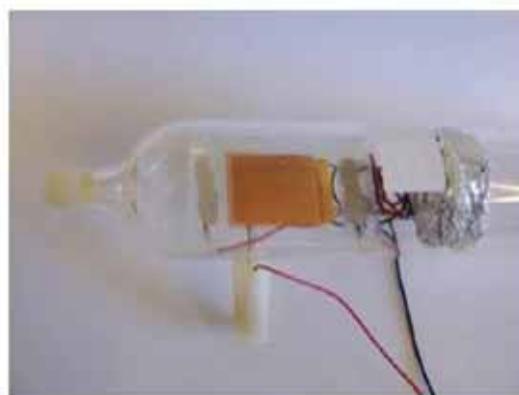


Figura 8. Una célula solar encapsulada dentro de una ampolla de vidrio sellada a alto vacío (Jorgensen y col., 2008).

La fotosíntesis es uno de los procesos esenciales para la vida. Es evidente que conseguir realizarla de modo artificial, logrando la conversión de la energía solar en productos combustibles, sería uno de los grandes logros de la Química, cuyas posibilidades merecen por ello una profunda discusión. En concreto, los dendrímeros son unas macromoléculas de estructura ramificada muy similar a la que tienen las unidades que captan la luz en el proceso natural de la fotosíntesis, y por ello presentan interesantes posibilidades para la realización de la fotosíntesis artificial (Balzani y col., *ChemSusChem*, 1, 26; Figura 9).

Dentro de esta misma línea que persigue imitar los procesos naturales (Barber y Rutherford, *Phil. Trans. R. Soc. B*, 363, 1125), se ha sugerido la conveniencia de investigar especialmente las reacciones acopladas de transferencia de electrones que tienen lugar durante la fotosíntesis artificial (Hammarström y Styring, *Phil. Trans. R. Soc. B*, 363, 1283).

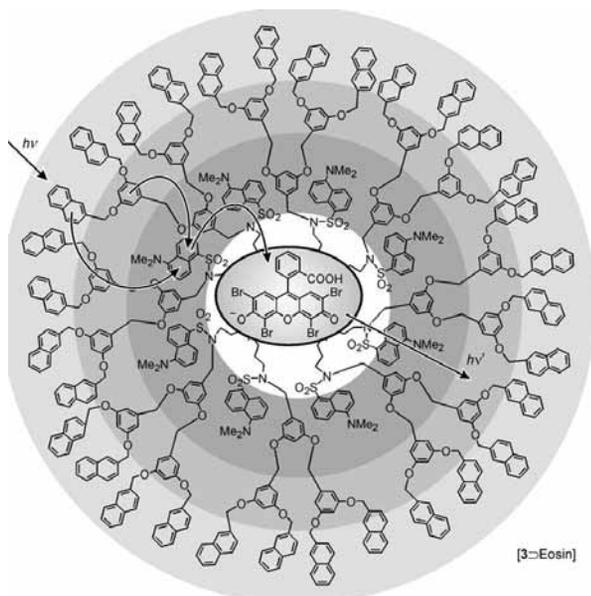


Figura 9. Representación esquemática de los procesos de transferencia de energía que tienen lugar en un dendrímero que contiene tres tipos diferentes de cromóforos recolectores de luz. La energía de excitación se canaliza a una molécula de eosina incluida en el interior del dendrímero (Balzani y col., 2008).

La obtención de energía mediante movimientos a nivel molecular, que activen los denominados motores moleculares, es posible en principio mediante la utilización de medios ópticos, eléctricos y químicos. A escala macroscópica los motores moleculares más eficientes son los animados por medios electrónicos. En la nanoescala, existe la posibilidad teórica de conseguir una corriente eléctrica por efecto túnel, que induzca movimientos periódicos de vibración y de traslación en las moléculas. Resulta de interés explorar si este efecto túnel podría ser suficiente para lograr motores moleculares sintéticos impulsados por movimientos de rotación concertados (Wang y col., *Phys. Rev. Lett.*, 101, 186808).

## REGULACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE LA VIDA POR MEDIOS QUÍMICOS

La comprensión de los procesos químicos que regulan los sistemas biológicos tal como los conocemos es un objetivo de largo alcance, que requiere coordinar los avances de la investigación química básica y de aplicaciones creativas que integren esfuerzos multidisciplinares en las fronteras entre la química, la biología y la medicina. Una metodología muy prometedora es la que se basa en la formación de imágenes, tanto de procesos biológicos normales o patológicos, como de las estruc-

turas anatómicas en las que se realizan. Con estas nuevas estrategias se pueden desarrollar métodos no invasivos, que facilitan la detección de fenómenos *in vivo* a resolución subcelular, por ejemplo algo tan esencial como la producción de hidratos de carbono en animales vivos (Laughlin y col., *Science*, 320, 664).

En cuanto a la gran asignatura pendiente del descifre del código que rige el plegamiento de las proteínas, una propiedad estructural que se considera la clave de su actividad biológica, puede citarse una exploración de la estructura e interacciones intermoleculares de un tipo de conformación característico de las proteínas, las láminas «beta», mediante el uso de sistemas modelo más pequeños y fáciles de manipular que las propias proteínas (Nowick, *Acc. Chem. Res.*, 41, 1319; Figura 10).

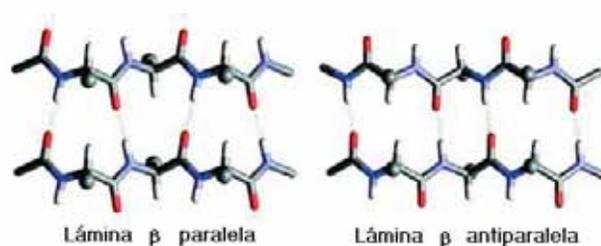


Figura 10. En las láminas  $\beta$  artificiales, se combinan unidades sintéticas con péptidos para obtener unas estructuras estabilizadas por enlaces de hidrógeno, que sirven de modelo para estudiar las auténticas conformaciones paralela y antiparalela de los sistemas naturales (Nowick, 2008).

Uno de los problemas fundamentales en el estudio de la evolución molecular es explicar la transferencia y conservación de la información quiral entre moléculas y sistemas supramoleculares. Se ha conseguido inducir y controlar la memoria quiral en la formación de complejos moleculares de porfirinas, compuestos que intervienen como bloques de construcción de importantes estructuras supramoleculares (Rosaria y col., *Chirality*, 20, 411).

Dentro de este mismo campo de la evolución molecular, es indudable que el gran objetivo por excelencia es desvelar los presuntos orígenes químicos de la vida. Se ha indicado que la complejidad molecular, expresada como la heterogeneidad en la secuencia de las unidades que forman una cadena, es un factor que favorece la resistencia de los ribopolímeros ante la degradación química y que por lo tanto hace posible su posterior evolución como antecesores relativamente sencillos de los ácidos ribonucleicos (Ciciriello y col., *Biochemistry*, 47, 2732).

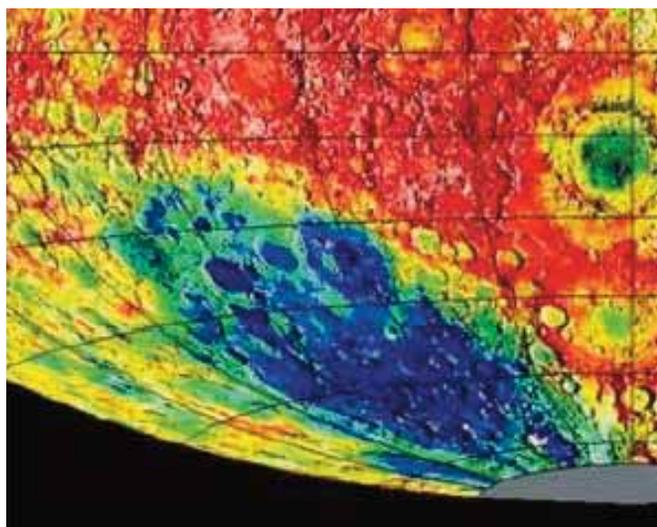
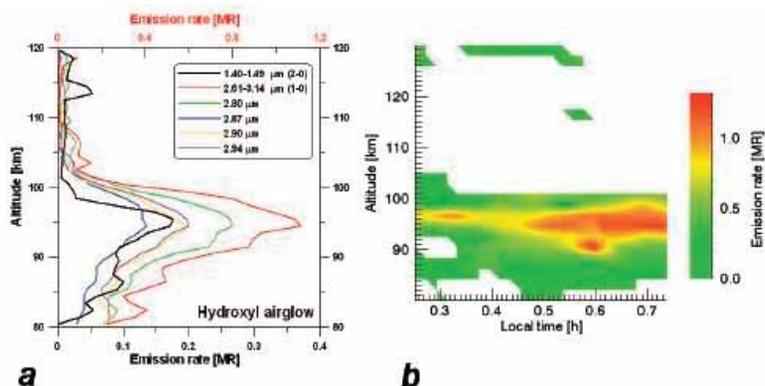


Figura 11. Imagen en falso color de la Cuenca Aitken, situada en el Polo Sur de la Luna, en gran parte en la cara oculta de nuestro satélite. Las diferencias de color revelan distintos materiales de la parte inferior de la corteza o de la parte superior del manto, que aparecen expuestos en la superficie lunar y de los cuales se pretende determinar su composición química (Bandhari, 2008).

Figura 12. Detección de radicales hidroxilo OH en la atmósfera del planeta Venus. (a) Curvas de intensidad de las emisiones de luminiscencia nocturna de los radicales OH a diferente longitud de onda, en función de la altitud. (b) Distribución de la intensidad integrada de las emisiones frente al tiempo local y la altitud, que revela que la emisión de los radicales OH puede variar dentro de una simple órbita del planeta (Piccioni y col., 2008).



## CONOCIMIENTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PLANETAS

El gran objetivo de conocer la composición material de los cuerpos celestes no es precisamente una ocurrencia de ahora, pues tiene una arraigada relación histórica con la invención de la espectroscopía por Bunsen y Kirchhoff a mediados del siglo XIX. La característica de nuestros tiempos es que resulta posible una exploración directa «sobre el terreno» utilizando medios automatizados o incluso humanos. Como es lógico, el estudio comienza por los planetas y satélites más próximos a la Tierra, los cuales presentan la interesante ventaja de poseer una estructura rocosa que facilita la recogida de muestras sólidas (Bandhari, *Current Sci.*, 94, 189; Figura 11). Aunque no seamos plenamente conscientes de ello, los descubrimientos de interés se están sucediendo con cierta frecuencia.

Así, en el planeta Marte, el explorador *Phoenix* de la NASA ha detectado la presencia de iones perclorato

(Wilson, *Chem. Eng. News*, 86, 13). En Venus, la nave *Venus Express*, de la Agencia Espacial Europea (ESA), ha detectado por medios espectroscópicos la existencia en la atmósfera de radicales OH, unas sustancias químicas importantes y reactivas (Piccioni y col., *Astron. Astrophys.*, 483, L29; Figura 12).

En Mercurio, la misión *MESSENGER* de la NASA ha comprobado que en contra de lo esperado, la mayor parte del hierro no está en los silicatos, que presentan un contenido de hierro sorprendentemente bajo, sino más bien en forma de óxido o de metal (McClintock y col., *Science*, 321, 62). Otra misión proyectada de la ESA que permitirá confirmar estos hallazgos es la *BepiColombo*, cuya llegada a Mercurio está prevista en 2020 (Rothery y col., *Planet. Space Sci.*, en prensa). De continuar por este camino, la Química espacial será pronto un nuevo capítulo que tendremos que incorporar a nuestros conocimientos.

Fernando Peral Fernández  
Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas