

NOVEDADES CIENTÍFICAS EN 2016

EN QUÍMICA

Como se ha indicado en varias ocasiones en esta misma sección, la Química actual se sigue nutriendo de la investigación básica que se realiza principalmente en las áreas de la estructura molecular y de las reacciones que forman nuevos compuestos, al tiempo que se extiende hacia aplicaciones más multidisciplinarias. Las tendencias actuales se suelen orientar a la investigación y desarrollo de nuevos catalizadores y nanomateriales y la aplicación de los principios químicos para la puesta a punto de fuentes de energía renovables, sin olvidar la exploración de las propiedades materiales del espacio exterior a nuestro planeta.

En esta reseña se comentarán brevemente algunas muestras representativas de todas estas líneas de trabajo. Como una primera conclusión de carácter general, no deja de ser curioso que muchos avances se sigan produciendo al estudiar sustancias tan conocidas que parece improbable que puedan inspirar más aportaciones. También es destacable que hay sustancias que coinciden en campos diversos, desempeñando siempre un papel protagonista. Unas y otras se identificarán fácilmente en el texto que sigue.

Según la norma científica, los trabajos que se describen se citarán por sus autores, el título abreviado de la revista en que se han publicado, el volumen correspondiente y las páginas que abarcan, a fin de facilitar su localización a los lectores interesados. El año de publicación es 2016 en todos los casos.

PROPIEDADES EXCEPCIONALES DE LA MATERIA

Siempre ha resultado intrigante que el agua, una de las sustancias más comunes de nuestra vida cotidiana, se comporte en realidad como un líquido excepcional que presenta muchas propiedades anómalas. Entre ellas cabe destacar el valor máximo de su densidad a 4°C y el cambio de volumen negativo que acompaña a la fusión del sólido a líquido. Al intentar explicar las propiedades del

agua a partir de su estructura interna, como se hace habitualmente en Química, es un hecho conocido que las interacciones que ligan unas moléculas con otras se caracterizan por formar una malla de enlaces de hidrógeno fuertemente direccionales. No obstante, investigaciones recientes apuntan a que las anomalías termodinámicas del agua parecen estar condicionadas por otras interacciones mucho más débiles, las fuerzas de van der Waals, que a diferencia de las anteriores no siguen direcciones privilegiadas. Para precisar cuál es la contribución real de estas fuerzas tan poco específicas se ha desarrollado un método de simulación basado en redes neuronales, similares a las utilizadas en el estudio del funcionamiento del cerebro (Morawietz y col., *PNAS*, 113, 8368-8373). Así se reduce el costo computacional en varios órdenes de magnitud frente a los métodos cuánticos al uso, los cuales no son aplicables a este estudio por su excesiva complejidad. Los resultados de los cálculos muestran que las fuerzas de van der Waals son decisivas para modular la geometría y flexibilidad de la tupida red de enlaces de hidrógeno dentro del agua líquida, dando lugar a las propiedades singulares que eran tan difíciles de explicar (Figura 1).

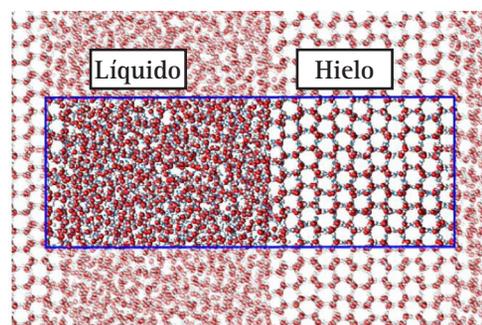


Figura 1. Esquema de un sistema modelo del agua que muestra la coexistencia del líquido y del hielo a escala molecular. Se observa fácilmente que el volumen que ocupan las moléculas en estado sólido (hielo) es superior al que ocupan en estado líquido, lo que constituye una de las anomalías típicas del agua. El rectángulo señalado en la figura es el recinto utilizado en las simulaciones computacionales para determinar la temperatura de fusión del sistema. Según Morawietz y col.

Siguiendo la búsqueda de propiedades excepcionales en los compuestos químicos, esta vez mucho menos conocidos que el agua, hay que reseñar que se ha encontrado un comportamiento termoeléctrico destacado en un nuevo material basado en compuestos de Zintl de

bismuto (Chu y col., *PNAS*, 113, 4125-4132). Este es un tipo de compuestos metal/no metal, que reciben su nombre del químico alemán Eduard Zintl y que presentan cualidades prometedoras para producir electricidad a partir de la conducción térmica desde una región caliente a otra más fría. Con ello se podría disponer de una fuente de energía limpia que hasta ahora no se ha podido aprovechar suficientemente, debido a la baja eficiencia de los materiales disponibles, en los que dicha conducción se realiza con excesiva lentitud. El material estudiado en este trabajo se describe mediante la fórmula $(\text{Eu}_{0,5}\text{Yb}_{0,5})_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ (donde los subíndices pueden ser fraccionarios) y alcanza un rendimiento del 10%, superior al de otros compuestos de Zintl de antimonio explorados previamente y más próximo al límite teórico del 12%.

NUEVOS MÉTODOS DE SÍNTESIS QUÍMICA

Las moléculas que se denominan quirales se presentan en parejas con la misma composición pero diferente simetría espacial, de tal modo que sus imágenes especulares no son superponibles, tal como sucede con la mano derecha y la mano izquierda. Como consecuencia, ambos isómeros pueden presentar diferente actividad en áreas de la Química, Farmacología y Biología, motivo por el cual su síntesis estereoespecífica, orientada a obtener una de las formas con preferencia sobre la otra, ha sido siempre un reto de primera magnitud para los químicos. Un método que se ha revelado efectivo es una variedad asimétrica de la síntesis de Mannich, que es una de las reacciones tradicionales de la Química orgánica. Afinando las condiciones tras una prolongada investigación se ha conseguido preparar con elevado rendimiento una familia de imidazolinas quirales, cuyas moléculas se caracterizan por contener anillos pentagonales formados por 2 átomos de nitrógeno y 3 átomos de carbono, y que tienen aplicaciones potenciales como catalizadores y agentes farmacéuticos (Nakamura y col., *Chem. Commun.*, 52, 7462-7465). Aunque a primera vista pueda parecer un logro meramente técnico, se puede valorar como una nueva ruta que posibilita obtener de modo selectivo valiosos compuestos estereoespecíficos, partiendo de unos reactivos relativamente anodinos (Figura 2).

Otro nuevo método de síntesis que merece destacarse se centra en la obtención de triterpenos. Estos compuestos son un extenso grupo de productos naturales procedentes de las plantas, que se forman por el plegamiento

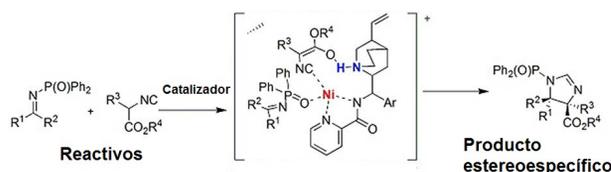


Figura 2. Esquema de la reacción de Mannich para ciclar cetaminas con isocianoacetatos, produciendo centros estereoespecíficos vecinos y tetrasustituídos, con gran selectividad y alto rendimiento. Según Nakamura y col.

de unas largas moléculas lineales precursoras bajo la acción de enzimas denominadas triterpeno – sintasas, y que tienen el interés de que presentan numerosas aplicaciones medicinales. La formación de los triterpenos es una de las reacciones enzimáticas más complejas y poco comprendidas del mundo vegetal, pero recientemente se ha conseguido adquirir un control satisfactorio, tanto de la naturaleza del precursor como de la especificidad del producto. Este hallazgo es muy prometedor para obtener nuevos y variados triterpenos prácticamente a la medida, en grandes cantidades y con un bajo costo de producción (Osborn y col., *PNAS*, 113, E4407-E4414).

AVANCES EN CATÁLISIS

La catálisis está siendo cada vez más la materialización del concepto que una parte del gran público tiene de la Química como el arte de convertir unas sustancias en otras con recursos misteriosos, a fin de lograr objetivos muy difíciles o imposibles. En una dimensión más razonable, uno de estos objetivos es encontrar nuevas rutas para la obtención de compuestos orgánicos tales como alcoholes y ésteres, ya que son productos de gran interés industrial, tanto por sus propias aplicaciones como por servir de iniciadores de muchos procesos. Muchos métodos de obtención de estas sustancias transcurren a elevadas temperaturas y requieren el uso de reactivos nocivos que dejan residuos muy contaminantes. Estos inconvenientes se soslayan con un procedimiento mucho más limpio y económico, además de relativamente sencillo, que se basa en la ruptura de moléculas de este tipo de compuestos y la transposición de sus fragmentos para construir otras estructuras diferentes a las iniciales, pero que siguen perteneciendo a la familia con el mismo grupo funcional. Es fácil deducir que una molécula bien elegida puede dar otras tres diferentes, además de repetirse a sí misma. Prácticamente, todo lo que se necesita es seleccionar un compuesto de partida que pueda dar los fragmentos deseados, añadir un catalizador de rutenio, y calentar durante unas horas a la temperatura adecuada (Dubey y Khaskin, *ACS Catalysis*, 6, 3998-4002).

Otro de los objetivos difíciles de la Química es transformar el dióxido de carbono, conocido gas de efecto invernadero, en productos de utilidad práctica. Así se ha encontrado un catalizador que convierte de modo altamente selectivo el CO₂ en etileno, un hidrocarburo que constituye uno de los pilares de la industria química actual por sus aplicaciones en combustibles y polímeros (Roldán y col., *Nature Commun.*, 7, 12123, 8 págs.). Hasta ahora, los catalizadores utilizados para esta transformación por vía electroquímica daban un rendimiento muy bajo, al que perjudicaba una gran cantidad de productos indeseados. El hallazgo ha consistido en tratar películas de cobre con plasmas de oxígeno o hidrógeno, que tienen la capacidad de alterar la rugosidad de la superficie de cobre, hasta conseguir unas condiciones óptimas que llevan a un buen rendimiento en etileno (60%), minimizando los subproductos. La clave para esta elevada selectividad parece ser de naturaleza más química que física: en concreto, la formación de iones Cu⁺ sobre la superficie del catalizador, más bien que la mayor o menor rugosidad provocada por la acción del plasma (Figura 3).

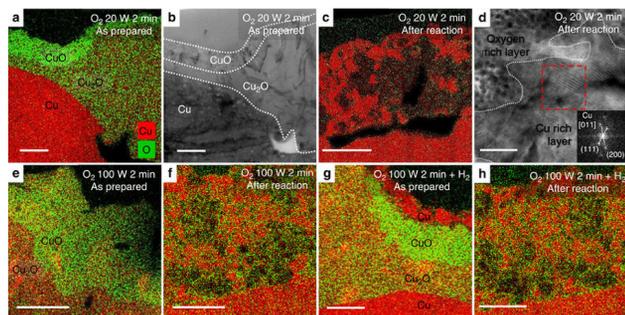


Figura 3. Resultados del análisis morfológico y químico mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS), efectuado en muestras de cobre activadas mediante tratamiento con plasma de O₂ bajo diferentes condiciones, incluyendo la aplicación adicional de plasma de H₂ en algún caso, que demuestran la formación de iones Cu⁺. Según Roldán y col.

Sin salir de los gases que nos rodean, incluso el propio oxígeno del aire puede ser utilizado para obtener de forma selectiva productos orgánicos oxigenados. La síntesis tradicional de estos productos ha presentado siempre muchas complicaciones, entre las que destacan los riesgos de usar reactivos peligrosos o elevadas temperaturas, así como el costo de los metales preciosos que han de aplicarse como catalizadores. Por otra parte, no se pueden eliminar del todo diversas reacciones colaterales que dan numerosos subproductos y por ello reducen el rendimiento. Recientemente se ha preparado un catalizador de carbono dopado con nitrógeno que puede do-

nar electrones a las moléculas de O₂ presentes en el aire, con lo que se rebaja su orden de enlace y se alarga el enlace O-O, dando una forma activada especialmente oxidante, que en cierto modo recuerda a los peróxidos (Eisenberg, Rothenberg y col., *Chemistry*, 22, 12307-12311). Además, la superficie activa se ha sembrado con óxidos metálicos, especialmente de Co o Cu, en forma de nanopartículas que cooperan a la capacidad de oxidación del conjunto. De este modo se ha conseguido convertir alcoholes de modo selectivo en compuestos carbonílicos tales como aldehídos y cetonas, en condiciones muy suaves de trabajo y con un buen rendimiento.

Y ya que se trata de nanopartículas, es un hecho conocido que los procesos de catálisis heterogénea que utilizan nanopartículas de metales preciosos adsorbidos en óxidos metálicos a fin de mejorar la reactividad y selectividad, encuentran en las altas temperaturas su principal enemigo. El motivo es que los átomos de los metales preciosos se movilizan, formando agregados entre sí, y las nanopartículas aumentan de tamaño en lugar de estar finamente divididas, lo cual disminuye su superficie eficaz y por tanto su actividad. Este es uno de los principales motivos de que los convertidores catalíticos,

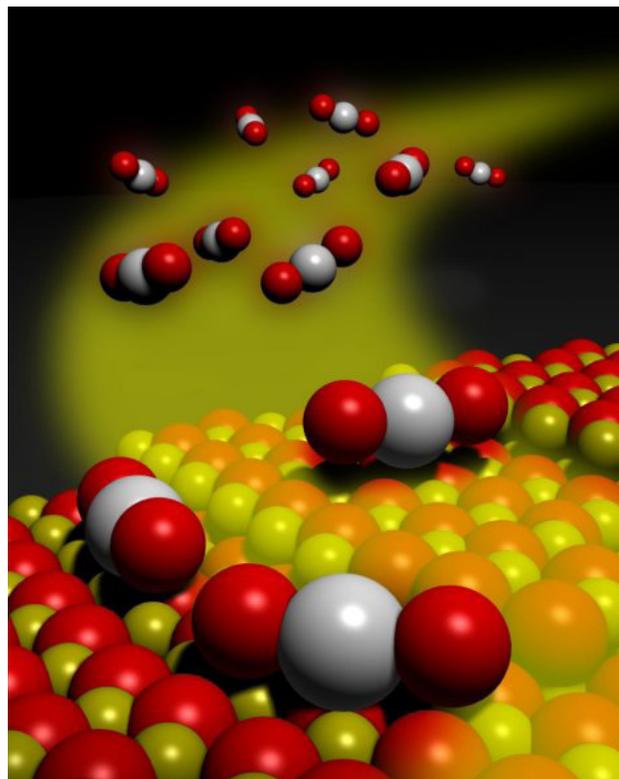


Figura 4. Representación artística de la transferencia de partículas de platino a una superficie de óxido de cerio, donde quedan atrapadas de modo estable conservando su actividad catalítica, como ilustración del trabajo de Datye y col. comentado en el texto.

tales como los que se utilizan en los automóviles, vayan perdiendo su eficacia con el tiempo. Este proceso se ha conseguido controlar adecuadamente recurriendo a la transferencia de los átomos móviles de platino, inicialmente adsorbidos en alúmina, sobre óxido de cerio pulverizado. El platino se enlaza al nuevo medio, quedando atrapado en un estado de dispersión conveniente (Figura 4). Este método tiene la ventaja de que permite disponer del catalizador sin que el aumento de temperatura perturbe su actividad de forma apreciable, lo que favorece su utilización prolongada (Datye y col., *Science*, 353, 150-154). Se abre así una posible vía para que la industria pueda economizar elementos tan valiosos como el platino, que reciben una gran demanda para aplicaciones muy diversas.

ASPECTOS QUÍMICOS DE LA NANOTECNOLOGÍA

Las nanopartículas de geometría y tamaño adecuado que son necesarias para muchas aplicaciones tecnológicas se pueden cultivar a partir de formaciones cristalinas sometidas a la acción de la luz, en un proceso fotoquímico designado como síntesis dirigida por plasmones, cuyo mecanismo molecular permanece en gran parte desconocido. Por otra parte, el oro es un elemento muy apreciado en nanotecnología por ser maleable, buen conductor del calor, resistente a la oxidación y tolerable por el cuerpo humano, lo que le capacita para las aplicaciones biomédicas. Se ha encontrado un método para la síntesis con plasmones de nanoprismas de oro, cuyo crecimiento es inducido eficazmente por la polivinilpirrolidona adsorbida sobre ellos, que muestra un buen rendimiento con luz de energía relativamente baja, incluso perteneciente al intervalo visible (Wei y col., *Nature Materials*, 15, 889-895). Se cree que este hallazgo puede contribuir a mejorar las aplicaciones de la nanotecnología en campos tan diversos como la dosificación local de diversos fármacos, la terapéutica fototérmica utilizada en el tratamiento del cáncer y el funcionamiento fotovoltaico de paneles solares en general.

Otro tipo de nanopartículas que presentan cualidades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas muy prometedoras son los nanotubos de carbono, pero por ahora no se dispone de métodos de preparación adecuados para su aplicación industrial. Para ellos se ha descrito también un método de crecimiento en localizaciones específicas, combinado con recursos informáticos de identificación de imágenes, que permite detectarlos con precisión, pre-

servar sus valiosas propiedades e incluso caracterizar su comportamiento dinámico (Zeevi y col., *Nature Commun.*, 7, 12153, 10 págs.). Con métodos de este tipo se puede favorecer la producción de los nanotubos bajo condiciones adecuadas para su uso en electrónica molecular, tan esperado, con el objetivo futuro de que acaso sustituyan a la tecnología basada en el silicio.

LA QUÍMICA EN RELACIÓN CON LA ENERGÍA SOLAR

Es evidente que el Sol es una fuente de energía con capacidad potencial de atender de modo sostenible todas las demandas de energía que se puedan presentar en el futuro. La dificultad está en que no siempre brilla lo suficiente, y además su energía es difícil de almacenar. Se ha encontrado un método químico que hace uso de la energía térmica solar para convertir CO_2 y H_2O directamente en combustibles sintéticos de elevado contenido energético, mediante la acción del óxido de cerio y con la inestimable ayuda del rodio como catalizador (Figura 5). El procedimiento puesto a punto permite superar ciertas limitaciones del proceso Fischer – Tropsch, que es el método tradicional para fabricar gasolinas y gasóleos sintéticos. Sin duda, este hallazgo aporta una contribución de interés para cumplir el objetivo largamente perseguido del almacenamiento químico de la energía solar (Alxneit y col., *Energy Environ. Sci.*, 9, 2400-2409).

Otro medio de aprovechamiento de la energía solar se basa en utilizar perovskitas como base para las células fotovoltaicas, tal como se ha comentado en esta misma sección en otras ocasiones. Muchas investigaciones se centran en estos compuestos con la intención de hacer más práctico su uso. Un reciente estudio (Mohite y col.,



Figura 5. Esquema del proceso de producción directa de hidrocarburos (tales como el CH_4 aquí representado) a partir de CO_2 y H_2O , en óxido de cerio activado con Rh como catalizador, mediante ciclos termoquímicos alimentados por energía solar. Según Alxneit y col.

Nature, 536, 312-316) propone modificaciones en la producción de cristales de perovskitas a fin de adoptar una novedosa disposición bidimensional, en la que los electrones fluyen en dirección vertical sin impedimentos, lo que mejora la estabilidad del material y triplica su rendimiento en la conversión de energía solar a energía eléctrica con respecto a dispositivos anteriores.

En todo caso, una utilización óptima de la energía solar sigue teniendo la asignatura pendiente del complejo mecanismo de la fotosíntesis. Numerosas líneas de investigación pretenden diseñar mejores maneras de captar la luz del Sol estudiando las plantas que son especialmente eficaces en esta tarea, o bien imitando su funcionamiento con medios artificiales. Es bien conocido que existen diferentes tipos de clorofila y que cada uno de ellos absorbe luz en diferentes regiones del espectro. Así, la clorofila "a" es la más abundante y funciona en el intervalo visible del espectro, a longitudes de onda de 400 a 700 nanómetros. La clorofila "f" funciona en el infrarrojo próximo, a longitudes de onda más altas, de 700 a 800 nanómetros, y es la que permite a algunas cianobacterias captar luz en ambientes más oscuros que otros organismos que requieren luz solar directa. La identificación del gen que codifica la enzima clorofila "f" sintasa, la cual convierte la clorofila "a" en clorofila "f" posibilitando que se capte luz en el infrarrojo próximo, puede ser clave para expandir el intervalo espectral en que las plantas realizan normalmente la fotosíntesis (Bryant y col., *Science*, 353 [6302], DOI: 10.1126/science.aaf9178). Además, se sospecha que esta enzima soporta un mecanismo fotoquímico más primitivo que la enzima Fotosistema II, que es la que cataliza la oxidación del

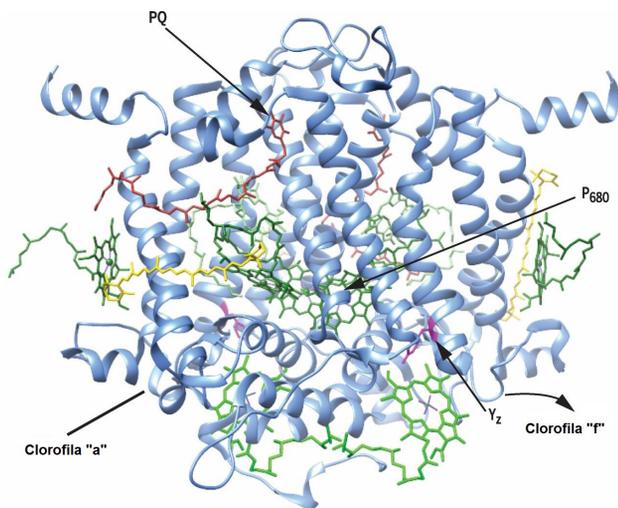


Figura 6. Modelo molecular de la enzima clorofila "f" sintasa, basada en la estructura del centro activo del Fotosistema II resuelta por difracción de rayos X. Según Bryant y col.

agua para producir oxígeno en las algas y plantas verdes. De hecho, ambas enzimas, la primitiva y la actual, comparten un cierto parentesco estructural (Figura 6). Tal vez su estudio comparado pueda aportar una pista de cómo el relevo de una por otra inició la fotosíntesis capaz de producir oxígeno, un avance evolutivo que cambió el curso de la vida en el planeta Tierra.

QUÍMICA DEL ESPACIO EXTERIOR

Una de las tareas pendientes de la Química consiste en la búsqueda de moléculas que puedan haber sido la semilla del origen de la vida en el Sistema solar. Su detección era hasta hace poco una tarea impensable, pero se está facilitando por los avances en radioastronomía. Así se ha conseguido comprobar la presencia de óxido de propileno en la nube Sagittarius B2 (Sgr B2), situada en el corazón de la Vía Láctea (McGuire y col., *Science*, 352, 1449-1452). Se trata de la primera molécula orgánica quiral descubierta en el espacio interestelar, que como tal se presenta en forma de una pareja de enantiómeros que son imágenes especulares uno de otro, pero no superponibles, y que se designan como *R* y *S*, según la norma en este campo (Figura 7). No es difícil valorar la importancia de este hallazgo, pues hasta ahora sólo se habían detectado moléculas quirales en meteoritos o en cometas, pero nunca dentro de las nubes de polvo cósmico.

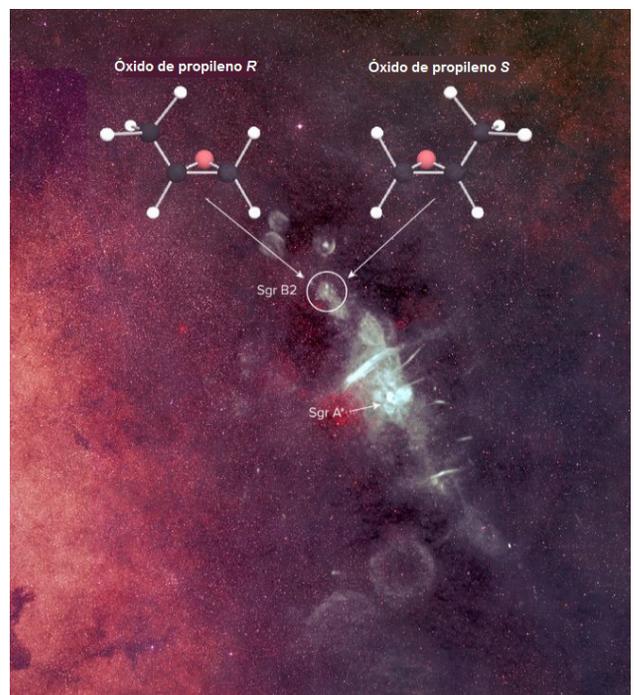


Figura 7. Representación artística de la presencia de óxido de propileno quiral en el espacio interestelar, como ilustración del trabajo de McGuire y col. comentado en el texto.

mico del que se forman las estrellas. Es un hecho intrigante que las biomoléculas terrestres son quirales, pero no se sabe cómo este signo de identidad estructural ha podido surgir de las moléculas prebióticas existentes en el Universo. Por eso el descubrimiento de moléculas quirales en regiones tan primitivas del Sistema solar puede proporcionar una información clave para desentrañar el origen de la asimetría que caracteriza a la vida tal como la conocemos.

En otra investigación realizada por radioastronomía se han obtenido evidencias de metanol en estado gaseoso en un joven disco de formación de planetas que rodea a la estrella TW Hydrae (Walsh y col., *Astrophysical Journal Lett.*, 823, L10). Este es el sistema de este tipo

más próximo a la Tierra, lo que favorece que atraiga muchos estudios con la intención de descubrir en él unos procesos similares a los que llevaron a la formación del Sistema solar. El metanol es el primer compuesto orgánico relativamente complejo y con unas condiciones de formación exigentes que se ha encontrado hasta ahora en este tipo de discos protoplanetarios, por lo que esta investigación representa un gran avance para comprender los procesos de formación de moléculas orgánicas en planetas nacientes.

Fernando Peral Fernández
Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas