

INFORMACIÓN DE LOS DEPARTAMENTOS

La mayoría de los Departamentos nos ha enviado solamente resúmenes de las Tesis Doctorales leídas desde la aparición del número anterior. La justificación que nos han dado para no incluir más información es que ésta se encuentra ya en las Guías del curso 1999/2000, Anuario de investigación, y CD-Rom de cada una de las secciones de nuestra Facultad, así como en las páginas web de algunas asignaturas, Departamentos y Facultad. Como los canales de información de que dispone la UNED son cada vez mayores y más rápidos que el de esta revista, quizá este apartado se reforme en los próximos números, quedando abierto únicamente como vía para dar a conocer, a todos los miembros de la comunidad educativa de nuestra Facultad, la labor investigadora realizada por profesores y becarios para la obtención de su grado de Doctor en cualquiera de las modalidades que esta Facultad ofrece, Física, Matemáticas y Química. A continuación os proporcionamos las informaciones que han llegado al Consejo de Redacción hasta el momento de cierre del presente número.

Departamento de Física Fundamental

TESIS DOCTORAL

Flujos de calor y masa e inestabilidades termohidrodinámicas en cavidades inclinadas.

Rafael Delgado Buscalioni. Autor
Emilia Crespo del Arco. Directora

Esta memoria recoge los resultados de la investigación de la convección natural en cavidades rectangulares y paralelepípedos con gradiente de temperatura impuesto a lo largo de uno de sus lados de mayor longitud. Las investigaciones anteriores publicadas en la literatura han tratado este problema en dos configuraciones (cavidades verticales u horizontales). Los primeros trabajos, entre la década de los sesenta y ochenta, consideraron aspectos aplicados del sistema, principalmente para la importante industria de crecimiento cristalino (por ejemplo, de cristales semiconductores), aunque también para otras industrias como las de sistemas de refrigeración (v.g. de reactores de centrales nucleares), calefacción o aislamiento térmico en edificios, e inclusive para entender

procesos naturales en geofísica o meteorología. Sin embargo, en muchos de estos procesos y aplicaciones la cavidad está en general inclinada. Un ejemplo relevante es el del proceso de crecimiento cristalino por la técnica de Bridgman. En esta técnica, se impone una diferencia de temperatura a lo largo de la cavidad de tal modo que el extremo caliente se encuentre a mayor temperatura que la de sublimación o de fusión del material semiconductor (dependiendo de si el fluido está en fase gaseosa o líquida). En el otro extremo de la cavidad la temperatura debe ser lo suficientemente baja como para permitir que las moléculas del material que se pretende cristalizar se depositen controladamente por capas. Cálculos numéricos recientes han mostrado que inclinaciones tan pequeñas como $0,5^\circ$ res-

pecto de la vertical (imposibles de controlar experimentalmente) dan lugar a cambios sustanciales en la simetría del flujo convectivo y, por tanto, en el crecimiento del cristal. Otra importante particularidad de la geometría inclinada, que es directamente aplicable a la industria de aislantes térmicos o sistemas de refrigeración, es que con la misma diferencia de temperatura se consiguen mayores transferencias de calor por convección a lo largo de la cavidad. Es necesario estudiar el flujo para conocer el ángulo de óptimo transporte de calor y en la memoria de la Tesis Doctoral, la primera parte de los resultados están dirigidos en esta dirección.

A partir de la segunda mitad de los ochenta, algunos científicos comenzaron a mostrar la riqueza del flujo en paralelepípedos en el contexto de la investigación fundamental de sistemas dinámicos. Este interés, que se mantiene en la literatura actual, ha permitido descubrir nuevas rutas hacia el caos en sistemas hidrodinámicos. La complejidad del flujo aumenta con el parámetro de control, que en este problema es el número de Rayleigh, proporcional a la diferencia de temperatura entre los extremos de la cavidad. De nuevo, prácticamente la totalidad de los trabajos consideraron configuraciones horizontales o verticales, y en particular, en la configuración que hemos estudiado existía, hasta el presente trabajo, un vacío total en cuanto al estudio del efecto de la inclinación. En el núcleo de la memoria se aborda este estudio desde la base, es decir, comenzando por la descripción de las formas más simples de generación de inestabilidades y llegando, en el último capítulo, a analizar flujos con movimientos complejos (con varias frecuencias temporales producidas por la interacción no lineal de distintas inestabilidades) mostrando, en algunos casos, sus transiciones hacia el caos. A este respecto, la

conclusión más relevante que presenta la memoria (con análisis teóricos y cálculos numéricos del flujo) puede resumirse con dos ideas: al introducir la inclinación como un nuevo parámetro, la riqueza de comportamientos dinámicos aumenta ostensiblemente, y aparecen nuevas inestabilidades que hasta ahora no habían sido estudiadas. La segunda conclusión es quizás más importante pues es aplicable a futuros estudios experimentales: el estudio de interacciones entre diferentes tipos de inestabilidades se hace mucho más maleable en una configuración inclinada, pues con un mismo tipo de fluido es posible "cambiar" cualitativamente su comportamiento y su tipo de transición al caos, eligiendo inclinaciones en diferentes rangos de valores.

Tras esta somera introducción sobre el ámbito de la memoria, daremos una visión general de los resultados de todo el estudio. En primer lugar, el fluido que hemos considerado puede representarse como incompresible, Newtoniano y las aproximaciones de Boussinesq y de Fourier (respectivamente para el empuje gravitatorio y el transporte de calor) son aplicables. El movimiento del fluido está descrito por la ecuación de conservación de masa, momento y energía. El tipo de fluido, por el número de Prandtl, razón entre la difusividad de momento y temperatura. Por último, los parámetros que determinan el tipo de cavidad son los dos factores de forma, la inclinación y el comportamiento térmico de las paredes (el número de Biot). A medida que aumenta el número de Rayleigh (Ra), lo que sucede en el interior de la cavidad depende esencialmente del número de Prandtl (Pr). A bajos valores de Ra , el flujo es unicelular. Si el valor de Pr es elevado (superior a la unidad), el régimen unicelular se mantiene hasta valores altos de Ra , si bien sufre sucesivas transformaciones: desde un régimen dominado por la conducción de calor (con un perfil de temperatura que se asemeja al de un sólido) hasta un régimen de capa límite,

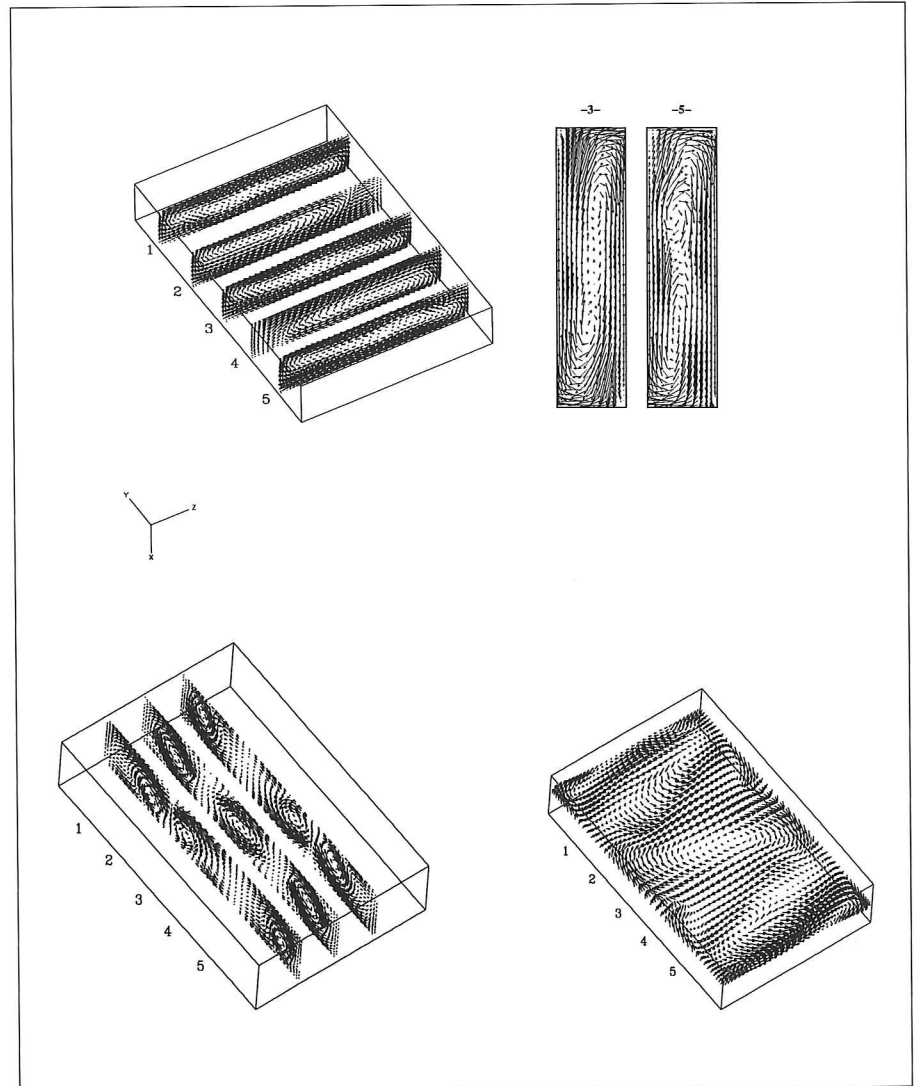


Figura 1. Campo de velocidades en una cavidad tridimensional.

donde, debido a la convección de calor, el salto de temperatura se concentra en capas muy finas pegadas a las paredes isoterma (*capas límite térmicas*) y la convección de calor se establece a través de capas límite pegadas a las paredes laterales (*capas límite de intrusión*). Si se sigue calentado un fluido con alto valor de Prandtl, la unicelda se hace inestable y el flujo dependiente del tiempo, como consecuencia de inestabilidades que, dependiendo del ángulo de inclinación, aparecen en las capas límite térmicas o de intrusión. A valores menores del número de Prandtl, el flujo unicelular se destruye debido a inestabilidades que se desarrollan en el núcleo de la cavidad, en el régimen de transición (si $Pr \ll 1$) o de conducción (si $Pr \sim 1$). Hemos encontrado una

variedad de inestabilidades, caracterizándolas por su estructura espacial (orientación de los rollos) y por su comportamiento temporal (estacionarias u oscilatorias). En esta parte del trabajo hemos utilizado un análisis de estabilidad lineal y análisis de energía para entender el origen de cada inestabilidad. En la última parte de la memoria se usa toda esta información para investigar diversas posibles formas de acoplamiento no lineal entre diversos tipos de inestabilidades, analizando en algunos casos las rutas al caos. En esta parte del estudio se han realizado cálculos numéricos en cavidades bi y tridimensionales y se ha usado análisis de órdenes de magnitud para encontrar relaciones analíticas para las magnitudes del flujo (velocidad máxima, frecuencia fundamental, etc...).

Departamento de Física Matemática y Fluidos

TESIS DOCTORAL

Estudio del comportamiento de impactadores inerciales: espectrómetro de tobera variable e influencia de la geometría y del número de Reynolds.

Francisco J. Gómez Moreno. Autor

Juan L. Fernández de la Mora y José Luis Castillo Gimeno. Directores

El comportamiento dinámico de un aerosol (un gas arrastrando gran número de partículas sólidas) depende de la distribución de tamaños de partículas. Entre los instrumentos disponibles para la caracterización de aerosoles, los impactadores inerciales son de los más utilizados por su sencillez, calidad, amplio rango de tamaños y bajo coste. Esencialmente funcionan como filtros pasabajos que capturan todas las partículas con diámetros superiores al valor de corte. Modificando las condiciones aerodinámicas se varía el diámetro de corte y se consigue una determinación de la distribución de tamaños de partículas en la corriente gaseosa. Son comunes tanto los impactadores de una sola etapa como los impactadores en cascada

formados por una batería de toberas consecutivas. En este trabajo se ha estudiado la resolución como espectrómetro de tamaños de un impactador de tobera variable que opera a presiones constantes. Se ha diseñado un sistema que permite mantener constante la distancia entre la tobera y la placa colectora, mientras que un diafragma de iris permite variar la apertura de la tobera.

Se ha comprobado que el diagrama de iris se comporta de forma similar a un impactador de placa fina. Se ha estudiado experimentalmente, de forma sistemática, la influencia de la geometría y el número de Reynolds (basado en el diámetro de la tobera) en la resolución del impactador. El número de Reynolds determina la posible aparición de indeseables tur-

bulencias en el chorro de impactación. Sin alterar el enfoque y por medio de un metal poroso, se ha introducido un gas adicional de forma axisimétrica antes de la tobera, con el objetivo de ir variando el número de Reynolds. Se ha caracterizado el intervalo de números de Reynolds que dan lugar a flujos laminares y alta resolución, para diferentes relaciones entre las dos longitudes características del impactador (la distancia a la placa y el diámetro de tobera). La mejor resolución de tamaños se obtiene cuando la distancia de la tobera a la placa es igual al diámetro de la tobera, no apareciendo fenómenos turbulentos para números de Reynolds entre 17 y 2.700. Los principales resultados y conclusiones de este trabajo se recogen en la memoria de la Tesis Doctoral.

Este trabajo, que se defendió ante el tribunal correspondiente el 4 de marzo de 1999 y obtuvo la calificación de *Sobresaliente cum laude*, ha dado lugar a dos artículos publicados ambos en la revista "Journal of Aerosol Science" (volumen 27, páginas 1.243 a 1.256 y volumen 29S, páginas 421 y 422) y a dos informes técnicos del CIEMAT. El autor ha presentado los resultados de su trabajo en la reunión "5th International Aerosol Symposium" que tuvo lugar en Edimburgo, en septiembre de 1998.

TESIS DOCTORAL

Formatos en leyes de potencias para sistemas de E.D.O.s: Universalidad, algorítmica, Hamiltonización y perspectivas en el modelado de sistemas.

Benito Hernández Bermejo. Autor

Víctor Fairén Le Lay. Director

Es un hecho notable que en todas las disciplinas científicas en que los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (E.D.O.s en lo sucesivo) son de utilidad en la descripción o modelado de los sistemas de interés, la inmensa mayoría de las E.D.O.s que dan cuenta de tales sis-

temas son *sistemas en leyes de potencias*, es decir, ecuaciones cuyo lado derecho aparece formado por sumas de tales leyes, de la forma:

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^m A_{ij} \prod_{k=1}^n x_k^{B_{jk}}, \quad i = 1, \dots, n \quad [1]$$

donde todos los coeficientes A_{ij} , B_{jk} son reales y n , m son enteros. Por otra parte, se sabe que, cuando éste no es el caso, las E.D.O.s correspondientes son fácilmente reducibles a la forma [1]. Como el lado derecho de las ecuaciones en [1] es un *cuasipolinomio* (sería un polinomio si los B_{jk} fueran todos enteros y no negativos) hablaremos también de *sistemas cuasipolinomiales*.

En ambos casos, el resultado final es que los sistemas en leyes de potencias permiten describir, virtualmente, cualquier tipo de comportamiento asociable a ecuaciones diferenciales ordinarias. Esto es cierto tanto en el caso de sistemas físicos, como en el de modelos quí-

micos (sistemas de acción de masas y sus generalizaciones) y biológicos (dinámica de poblaciones). Resultaría de todo punto imposible intentar tan siquiera hacer una enumeración de los mismos.

En el período comprendido entre 1985 y 1990 se tomó conciencia, casi simultáneamente y de forma independiente por parte de diversos investigadores, de que resultaría sumamente conveniente estudiar las E.D.O.s en leyes de potencias como categoría *per se*. De esta forma se dio el primer paso fundamental para dotar de entidad propia a lo que hasta entonces había sido un conjunto de modelos esencialmente

inconexos. Es notable señalar que, si bien con notaciones, terminologías, perspectivas e intereses diferentes, se dio una coincidencia notable en el tipo de planteamientos propuestos: la idea fundamental de lo que en este trabajo denominaré *formalismo cuasipolinomial* es considerar los sistemas en leyes de potencias como tales, suplementados con una serie de transformaciones de variables (esto incluye también al tiempo) que tienen la propiedad fundamental de *preservar la forma en leyes de potencias de las ecuaciones*. Para ver esto es conveniente reescribir el sistema anterior de forma equivalente:

$$\dot{x}_i = x_i \left(\lambda_i + \sum_{j=1}^m A_{ij} \prod_{k=1}^n x_k^{B_{jk}} \right), \quad i = 1, \dots, n \quad [2]$$

Aquí simplemente factorizamos x_i en cada ecuación para distinguir explícitamente entre términos lineales y no lineales. De esta forma, el sistema [2] queda determinado en términos de tres matrices: A , B y λ , de dimensiones $(n \times m)$, $(m \times n)$ y $(n \times 1)$, respectivamente. Por tanto, al reescribir un sistema diferencial

en términos de matrices, las propiedades de [2] van a ser susceptibles de análisis en términos de las propiedades algebraicas de sus matrices. Ésta es una de las ideas centrales del formalismo. Consideremos, por ejemplo, el efecto de una *transformación cuasimonomial* sobre el sistema [2]:

$$x_i = \prod_{j=1}^n y_j^{C_{ij}}, \quad i = 1, \dots, n, \quad |C| \neq 0 \quad [3]$$

El resultado es otro sistema exactamente de la misma forma [2] que viene dado en términos de unas nuevas matrices $A' = C^{-1} \cdot A$, $B' = B \cdot C$ y $\lambda' = C^{-1} \cdot \lambda$. Esto induce de manera natural una estructura en *clases de equivalencia* formada por todos los sistemas conectados por medio de transformaciones cuasimonomiales. Así, tenemos que las matrices $B \cdot A$ y $B \cdot \lambda$ son invariantes de clase. Esta *equivalencia de sistemas* es, de hecho, también una *equivalencia topológica*, con lo que vemos que las propiedades algebraicas y las dinámicas están íntimamente relacionadas, como se anticipó con anterioridad.

Sin embargo, con ser equivalentes tales sistemas, hay tres propiedades importantes que podemos controlar por medio de tales trans-

formaciones: el grado de no linealidad de las leyes de potencias (expresado por B), el número de éstas que aparecen en el campo vectorial (controlado por A), y el número mismo de ecuaciones (que podemos hacer variar mediante transformaciones adicionales). Tales manipulaciones llevan de forma natural a la aparición de *formas canónicas* de las ecuaciones, para las cuales dichas propiedades asumen formas específicas (por ejemplo, la forma canónica de Lotka-Volterra surge al imponer que todas las no linealidades sean cuadráticas, i.e. que B sea la matriz identidad).

Nótese cómo una de las mayores ventajas de este formalismo es su economía en la descripción de los sistemas, ya que los mismos no se manipulan directamente, sino que al

agruparse sus coeficientes en matrices todas las operaciones se realizan en términos de *álgebra matricial*. Esto hace de este conjunto de métodos una herramienta a la vez potente, clara y fácilmente algoritmizable.

Todos estos elementos nos llevan directamente a la que es la idea central en torno a la cual gira esta tesis. Al manejar las formas canónicas se ha puesto de manifiesto con relativa frecuencia que el análisis de determinados problemas es más simple sobre dichas formas que sobre el sistema de partida. Por supuesto, toda la información así obtenida puede inmediatamente trasladarse de vuelta al sistema original, con lo que el resultado neto es una simplificación del problema. Vamos a ver que ésta no es una propiedad exclusiva de las formas canónicas, sino que en problemas muy diferentes es posible encontrar la transformación apropiada que nos lleva a lo que podríamos llamar *la buena forma de las ecuaciones* de cara a tratar ese problema específico. Dichas formas convenientes para la simplificación o resolución de determinados problemas serán denominadas, en lo que sigue, *formatos*. Evidentemente, el concepto de formato no es algo absoluto, sino que va a depender del problema en cuestión. Sin embargo, se puede ver que, en gran cantidad de situaciones y contextos muy diferentes, el formalismo antes descrito nos hace posible proceder según pautas sistemáticas y muy similares entre sí para caracterizar primero, y construir después, el formato deseado. En otras palabras, vamos a estar en la medida de transformar nuestro sistema de partida en otro que, en cierto modo, seremos capaces de “diseñar” a voluntad para que tenga la forma que nos resulte conveniente. Este diseño puede ir encaminado a obtener una simplificación de algún tipo en el sistema (por ejemplo, reducir su dimensión), puede obedecer a necesidades de tipo estructural (como ocurre en modelado bioquímico, en que se desea tener un número fijo de contribuciones no lineales por ecuación; también se

puede citar el caso de dinámica de poblaciones, en que a menudo resulta interesante tener modelos cuadráticos), etc. En cualquier caso, la contribución de esta tesis ha sido demostrar que es posible establecer toda una metodología, sistemática y relativamente simple de utilizar, encaminada a la construcción de formatos. Además de desarrollar formalmente dicha metodología, la misma se utiliza en toda una serie de problemas y situaciones diferentes que, a la vez de ilustrar todo este esquema conceptual, aportan soluciones o mejoras originales con respecto al estado de cosas anteriormente conocido en la literatura. Todas estas aportaciones se vertebran, pese a su diversidad, en torno al núcleo de ideas recién indicado.

Una primera contribución original ha sido el desarrollo del algoritmo para reducir cualquier sistema cuasipolinomial a lo que denominamos *forma no redundante*. Para llegar a la misma es preciso reducir ciertas variables espúreas a cuadratura y caracterizar y eliminar ciertas integrales primeras que incrementan la dimensión del sistema de manera innecesaria. La forma no redundante no sólo es el punto de partida natural para desarrollos posteriores, sino que su introducción ha permitido crear la primera versión sistemática del formalismo. Esto incluye una revisión y generalización del concepto de forma canónica y los métodos para construirla, lo cual permite desarrollar gran parte de la nueva filosofía de diseño de formatos en un caso concreto, algo imprescindible para abordar problemas posteriores. En este contexto, se presenta un nuevo análisis del problema de construir un formato específico, denominado S-sistema, en el cual aparecen sólo dos términos no lineales por ecuación. Este formato es de gran interés en teoría del control metabólico. Dada la potencia y simplicidad del formalismo en la forma en que se le ha estructurado aquí, el problema se resuelve de forma ventajosa en comparación con los procedimientos anteriores que existían a tal efec-

to, los cuales procedían a partir de recetas heurísticas e intuitivas. Por el contrario, se demuestra que es posible tratar dicho problema de manera eficiente y sistemática. Para completar una visión de las implicaciones y potencialidades del formalismo cuasipolinomial y del concepto de diseño de formatos, también se muestra cómo este se puede aplicar con vistas a la simplificación de sistemas de E.D.O.s. En efecto, se puede ver cómo un método anterior (conocido como *método del cambio de variables*) desarrollado independientemente con el mismo propósito, encuentra su marco natural dentro del formalismo cuasipolinomial. De esta manera, simplificar el sistema pasa por buscar un formato específico tal que los exponentes de los términos no lineales de las ecuaciones cumplan ciertas relaciones. El resultado no sólo es el de una mayor simplicidad de aplicación, sino el de una generalización notable, dado que se incrementa sustancialmente el número de sistemas susceptibles de ser simplificados.

Como se mencionó anteriormente, el gran interés de los sistemas en leyes de potencias surge del hecho de que cualquier problema modelable en términos de sistemas de E.D.O.s, o bien es un sistema en leyes de potencias o bien se puede reescribir en esta forma. Una vez analizados en sí mismos el formalismo cuasipolinomial y la idea de diseño de formatos, los cuales toman como punto de partida un sistema del tipo [2], es natural plantearse la cuestión complementaria de cómo proceder en el caso de que las ecuaciones de partida contengan funciones generales. Esto es sin duda necesario en el propósito que nos guía de tratar de establecer las potencialidades de los sistemas en leyes de potencias y el diseño de formatos, puesto que hace extensivas tales ideas y métodos al caso más general posible. Ya varios autores se ocuparon de este problema en diversos contextos, pero de forma esencialmente heurística y nunca sistemática. Dicha carencia se subsana en gran medida en esta tesis. Para el

estudio de esta cuestión es necesario distinguir dos casos complementarios: en el primero, se pretende una reescritura *exacta* del sistema de partida en formato cuasipolinomial. Tal cosa siempre es posible, si bien requiere incrementar la dimensión del sistema mediante la introducción de variables auxiliares. Sin embargo, se puede demostrar que es factible realizar esta reducción de una forma algorítmica que, en cierto modo, supone una generalización del concepto de clase de equivalencia que se mencionó anteriormente. En otras palabras, la estructura caracterizada por el formalismo cuasipolinomial está parcialmente presente también en sistemas no cuasipolinomiales. Por otra parte, el incremento dimensional que supone este tipo de reducción exacta puede resultar poco conveniente en ocasiones, en función del tipo de análisis que se desee llevar a cabo. Sin embargo, es posible reescribir un sistema cualquiera en forma de sistema en leyes de potencias sin incrementar su dimensión, si recurrimos a la *aproximación de funciones por cuasimonomios*. Este segundo punto de vista, que complementa al tratado anteriormente, se considera también. Existe ya una amplia experiencia en este tipo de aproximaciones dentro de la literatura, en especial en bioquímica teórica. Dichas aproximaciones se basan en un criterio de naturaleza diferencial, derivado de un desarrollo de Taylor a primer orden. Sin embargo, demostramos que es posible plantear opciones alternativas y generalizar dicho método si en su lugar empleamos un criterio integral en el espacio L^2 de funciones de cuadrado integrable. Si procedemos de esta forma es posible adaptar de manera más eficaz la aproximación cuasimonomial de las funciones involucradas, ya que tenemos control sobre aspectos importantes como es el rango de validez del modelo sobre el cual queremos que la aproximación sea óptima. Tal cosa no es posible en un criterio de naturaleza local, como es el de Taylor. Un modo de verificar la precisión de ambos tipos de aproximación es recurrir a comparaciones

dinámicas. Al llevarlas a cabo vemos que, en efecto, si bien el método de Taylor lleva a predicciones muy precisas en el entorno del punto de aproximación, cuando queremos una descripción que se mantenga vigente sobre intervalos operacionales de una cierta entidad, el criterio integral es superior. Todo esto muestra que existen herramientas de análisis inéditas y más precisas para reducir sistemas generales a sistemas cuasipolinomiales de forma aproximada cuando tal cosa sea necesaria, y pone de manifiesto que la opción tradicional, tácitamente considerada como la única posible, no es más que un caso particular de toda una filosofía que se expone aquí por vez primera.

Desde su creación hace una década, el formalismo cuasipolinomial ha dado lugar a numerosos desarrollos en diversos campos. Sin embargo, la estructuración del formalismo, tal y como se lleva a cabo en esta tesis, permite desarrollar una extensión totalmente nueva del mismo en el área de los sistemas conservativos, y más en concreto de los sistemas de Poisson. Es bien sabido que los sistemas Hamiltonianos (de los que las estructuras de Poisson son una generalización) representan un esquema conceptual extraordinariamente útil y rico en herramientas de análisis que no existen en otras áreas. En particular, las formulaciones de Poisson de los sistemas de Lotka-Volterra han sido objeto de atención en los últimos años en diversos campos, que incluyen física de plasmas y dinámica de poblaciones. Sin embargo, se prueba que la perspectiva de tales contribuciones cambia por completo en el nuevo contexto del formalismo cuasipolinomial para el cual, como dijimos, las ecuaciones de Lotka-Volterra son un caso particular y una forma canónica. En esta tesis se demuestra que es posible desarrollar formulaciones de Poisson para sistemas cuasipolinomiales, las cuales generalizan las anteriormente introducidas para sistemas de Lotka-Volterra. Todo el esquema de clases de equivalencia, formas canónicas e integrales prime-

ras inducido por las transformaciones cuasimonomiales adquiere un significado completamente nuevo cuando estamos en el caso de sistemas de Poisson cuasipolinomiales. Así, la estructura cuasipolinomial y la de Poisson pasan a identificarse y a adquirir, al mismo tiempo, significados paralelos, de forma que todas las manipulaciones desarrolladas en capítulos anteriores están ahora a nuestra disposición para extraer propiedades Hamiltonianas del sistema de forma inmediata en términos de álgebra matricial. Así, por ejemplo el cálculo de funciones de Casimir, que habitualmente requiere la resolución de un sistema de ecuaciones en derivadas parciales, es ahora inmediato y se reduce a calcular el núcleo de una matriz. En particular, hay dos formatos de gran interés en el contexto de las estructuras de Poisson, que son la reducción a una estructura simpléctica y la forma canónica de Darboux, los cuales no siempre se pueden encontrar, ya que tal cosa es un problema matemático complejo en general y, en los casos en que es posible hacerlo, a menudo

sólo se puede conseguir de manera local. Sin embargo, se demuestra que, en el marco algebraico cuasipolinomial, construir los formatos anteriores es algo que puede llevarse a cabo siempre, sistemáticamente y de forma global. También se considera la estabilidad no lineal de dichas familias de sistemas, cuestión que reviste suma importancia en su análisis. En concreto, se ha prestado una atención especial a los sistemas conservativos de dinámica de poblaciones. Vemos que, como corolario de los resultados de estabilidad, es posible generalizar los sistemas conservativos predador-presa clásicos e introducir a través del Hamiltoniano (a la manera que suele hacerse habitualmente en Física) nuevos rasgos dinámicos que no están presentes en los sistemas tradicionales. Esto da una perspectiva diferente al modelado en este tipo de problemas, ya que nos proporciona una mayor riqueza de pautas dinámicas que podemos incorporar de manera simple a las ecuaciones de movimiento y constituye una aproximación totalmente nueva en este contexto.

TESIS DOCTORAL

Estudio y desarrollo de un autómata para la simulación de la propagación de frentes de llama de premezcla.

Anselmo López Martín. Autor
José Luis Castillo Gimeno y Pedro L. García Ybarra. Directores

En esta tesis doctoral, defendida el 13 de diciembre de 1999 y con la que el doctorando obtuvo la calificación de *Sobresaliente cum laude*, se presenta un estudio de métodos alternativos para la resolución de la propagación de un frente de llama en una mezcla de gases reactivos. Las dificultades de los métodos tradicionales, tanto numéricos como analíticos aplicados a este problema, llevan a probar fortuna con otras herramientas de computación: los autómatas.

El trabajo se plantea como la búsqueda de procesos discretos que modelicen los principales fenómenos físicos que se desarrollan en la propagación de un frente de llama: un proceso de expansión térmica, un proceso de producción química y un proceso difusivo tanto de las especies que intervienen como del calor desprendido en la reacción.

A lo largo de la investigación, se han desarrollado tres autómatas celulares que constituyen el cuerpo del trabajo, cada uno de los cuales

ha servido para el estudio de diferentes aspectos del proceso de combustión, y que han ido surgiendo sucesivamente como una evolución natural del anterior, motivada por las limitaciones de aplicación del autómata previo.

El primer autómata presenta ya la no-localidad de los procesos físicos en el gas, y estudia la propagación de un frente de llama autodifusivo, extendiéndose el estudio hasta la determinación de la velocidad media de propagación de una llama en un gas premezclado turbulento.

El segundo autómata se centra en la evolución del frente de llama laminar en un medio con coeficientes de difusión constantes, enfocándose el estudio hacia la generación de inestabilidades a tiempos cortos y largos.

Y el tercer autómata está formado por dos autómatas en paralelo; uno describe la evolución del campo de temperatura y el otro del campo de concentración de productos. Con este esquema de dos autómatas se busca la simulación de la propagación de frentes de llama de número de Lewis diferente a la unidad, es decir, el estudio de propagaciones de frentes con diferentes valores de la difusividad térmica y másica, permitiendo un estudio en detalle de las inestabilidades hidrodinámicas y termodifusivas.

El trabajo ha dado ya lugar a varias publicaciones:

- Antoranz, J. C.; López-Martín, A.; Castillo, J. L. y García-Ybarra, P. L.: "Discrete potential flow simulation of a premixed flame front". En *Growth Patterns in Physical Sciences and Biology*, J. M. García-Ruiz, E. Louis, P. Meakin y L. M. Sanders (Editores). NATO ASI Series B: Physics, volumen 304 (1993), páginas 119-126.
- García-Ybarra, P. L.; López-Martín, A.; Antoranz, J. C. y Castillo, J. L.: "Unsteady potential flows computation by cellular automata: the premi-

xed flame instability". *Transport Theory and Statistical Physics*, volumen 23 (1994), páginas 173-193.

- López-Martín, A.; García-Ybarra, P. L.; Castillo, J. L. y Antoranz, J. C.: "Self-turbulent flame simulation by a cellular automaton". En *Variable density low-speed turbulent flows*, L. Fulachier, J. L. Lumley y F. Anselmet (Editores). Kluwer Publishers, Londres (1997), páginas 59-62.

Mientras que otros resultados incluidos en la memoria final serán objeto de próximas publicaciones.

Departamento de Física de los Materiales

Además de las tareas de docencia y de investigación que este Departamento tiene asignadas, sus profesores colaboran en diversas actividades, tanto de la Facultad de Ciencias de la UNED como de otras instituciones relacionadas con la enseñanza y con la investigación en Física. De todas ellas, podemos destacar las siguientes:

ORGANIZACIÓN DE SEMINARIOS Y CONFERENCIAS

En el marco del Taller de Óptica, celebrado entre los días 12 y 16 de julio de 1999 en los laboratorios de la Sede Central de la UNED en Madrid, se impartieron cuatro interesantes conferencias para los estudiantes:

- *Difracción de la luz: determinación del tamaño de objetos microscópicos*, impartida por el Prof. Pedro Valera Arroyo, del IES "Matemático Puig Adam", de Getafe (Madrid), colaborador de este Departamento.
- *Teoría de errores*, dictada por el Prof. Antonio Barbero Gar-



Profesor Marcelo Alonso.

ría, Profesor-tutor del Centro Asociado de la UNED en Albacete y Profesor Titular de la Universidad de Castilla-La Mancha.

- *La polarización de la luz: ley de Malus y birrefringencia de láminas uniáxicas*, que impartió D. Juan Pedro Sánchez Fernández, alumno de Tercer Ciclo del Departamento, Oficial de Laboratorio y colaborador en las prácticas de la asignatura.
- *Interferencias en capas delgadas*, impartida por el Prof. Octavio Calzadilla Amaya, de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana (Cuba).

Por otra parte, en el marco del Taller de Física del Estado Sólido, dirigido por la Profesora Ana Gómez Antón, y que se celebró este año por vez primera, se impartió la siguiente conferencia para los estudiantes:

- *Utilización de los Rayos-X para la determinación de estructuras cristalinas*, impartida por el licenciado en Física D. Néstor Gay Sanz, colaborador del Taller.

Finalmente, otras conferencias que tuvieron lugar organizadas por el Departamento son las que indicamos a continuación:

- *Resonant Raman scattering in self assembled quantum dots*,

pronunciada por el Prof. Carlos Trallero Giner, de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, colaborador en los cursos de Tercer Ciclo de este Departamento.

- *Cambio y organización en sistemas complejos: un paradigma coherente*, impartida por el Profesor Marcelo Alonso, del Instituto Tecnológico de Florida, que en los últimos años nos ha brindado su colaboración en los eventos organizados por nuestro Departamento y por el Grupo Especializado de Enseñanza de la Física de la RSEF.

ORGANIZACIÓN DE CONGRESOS

El Departamento ha participado activamente en la organización de dos importantes congresos de Física para nuestra comunidad universitaria:

- La XXVII Reunión Bial de la Real Sociedad Española de Física, celebrada en Valencia del 20 al 24 de septiembre de 1999, y en el marco de la cual tuvo lugar el 9.º Encuentro Ibérico para la Enseñanza de la Física, y
- El II Taller Iberoamericano de Enseñanza de la Física Universitaria, celebrado en la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, entre los días 24 y 28 de enero del año 2000.

En ambos congresos tuvieron un papel destacado los Profesores Carmen Carreras y Manuel Yuste, que formaron parte de los comités científicos y locales de organización de los eventos. En otra sección de esta revista se da cuenta del desarrollo de ambos.

COLABORACIÓN CON OTRAS INSTITUCIONES

En este último año, además de seguir colaborando con diversas

instituciones (Facultad de Física de la Universidad de La Habana, CIE-MAT, ...), el Departamento ha continuado profundizando su relación con la Real Sociedad Española de Física, en la que se ha inscrito como socio institucional. A la Junta Directiva de la misma, de la que ya formaba parte la Profesora Carmen Carreras como Vocal, se

ha incorporado la Profesora María Shaw Martos como Secretaria General de la Institución, siendo ésta última una de los diseñadores del cartel y tríptico que se han realizado para la campaña de afiliación a la RSEF.

Por otra parte, los Profesores Carreras y Yuste también forman parte del Comité Nacional de Física en Acción, que se ha creado a instancias del Laboratorio Europeo de Física de Partículas (CERN), de la Agencia Espacial Europea (ESA) y del Observatorio Europeo

Austral (ESO), y cuyo objetivo fundamental es fomentar la vocación para los estudios de Física entre los alumnos de enseñanza secundaria. En esta línea, en la Comunidad de Madrid han sido organizadas unas **Jornadas sobre la Física y la Química en la Educación Secundaria: ¿Crisis en la enseñanza de la Ciencia?** (3, 4 y 5 de abril, Salón de Actos del CSIC).

Estos dos últimos profesores también han colaborado activamente en la organización y realización de las pruebas de la XI Olimpiada Nacional de Física, tanto en la fase local de Madrid como en la fase nacional, celebrada en la Universidad de Granada.

TESIS DOCTORAL

Algoritmos para la elaboración de un modelo de difusión en situaciones de viento débil.

Carolina García Barquero. Autora
Manuel Castañs Camargo. Director
Miguel Giménez Murria. Tutor

Los residuos de desecho de la civilización que no pueden ser eliminados han de ser arrojados al medio. Uno de los receptáculos para estos desechos es la atmósfera. La ciencia de la meteorología es importante en el estudio de esta disposición de residuos en la atmósfera.

Los contaminantes emitidos a la atmósfera, partículas o gases, pueden tener tiempos de residencia en la misma desde los minutos hasta los años. Independientemente de estos tiempos de residencia, el movimiento de los gases y partículas en la atmósfera estará, en gran medida, gobernado por el propio movimiento de la atmósfera, en tanto que este movimiento determina tanto el desplazamiento general como la dilución de los contaminantes.

Por tanto, tan pronto como son introducidos en el aire, los contaminantes atmosféricos quedan sometidos al proceso general de dispersión ejercido por la atmósfera; esto es, al transporte por el viento y a la mezcla turbulenta. Convendría aclarar que estos procesos de dispersión a los que nos vamos referir se producen dentro de la llamada "capa límite planetaria", que se podría definir como la parte de la atmósfera en contacto con la superficie terrestre y que se ve afectada por ella. Tiene una extensión aproximada de entre 1.000 y 3.000 metros y es en ella donde se producen los fenómenos meteorológicos más relevantes para nosotros, así como la llamada "difusión turbulenta"; el fenómeno de mayor interés para prever la dispersión de contaminantes atmosféricos.

El término "difusión turbulenta" es en realidad una expresión impropia, ya que esta dispersión no está

realmente producida por un fenómeno de difusión, de colisiones moleculares, sino que es más bien el resultado de un movimiento rápido e irregular de "porciones macroscópicas de fluidos" (que en inglés se denominan *eddies* y que podríamos denominar *remolinos*), que dispersa las partículas en un fluido turbulento a una velocidad mucho más elevada que la debida a la sola dilución molecular.

— Existe una serie de herramientas que simulan matemáticamente tanto el desplazamiento como la dilución de los contaminantes en la atmósfera. Estas herramientas (modelos), que predicen la concentración de un contaminante emitido por una fuente concreta en un punto del espacio y del tiempo, se utilizan en la determinación del impacto en la naturaleza de fuentes emisoras, el control de la calidad del aire, selección de

emplazamientos de nuevas fuentes contaminantes, investigación de procesos físico-químicos de la contaminación, etc.

Para una adecuada simulación del comportamiento del contaminante, los modelos de difusión requieren la información sobre el estado de la atmósfera (información meteorológica) al menos en un estadio inicial. El conocimiento y la definición del campo de vientos en la cercanía del foco emisor son fundamentales por cuanto no sólo determinan el recorrido del penacho emitido sino porque a través de los valores de la velocidad del viento se obtienen los parámetros de difusión turbulentos, indispensables para conocer la dilución del contaminante.

Las situaciones de viento débil (normalmente asociadas a situaciones de gran estabilidad atmosférica) están entre las condiciones más críticas, desde el punto de vista de la difusión de contaminantes atmosféricos tanto a corta como a media distancia del lugar de emisión. En estas situaciones es bien conocido que los modelos de difusión tradicionales y más usados, como los gaussianos, tienden a perder su aplicabilidad sobrestimando, en ocasiones, las concentraciones de contaminante debido, principalmente, a la dificultad en la definición del

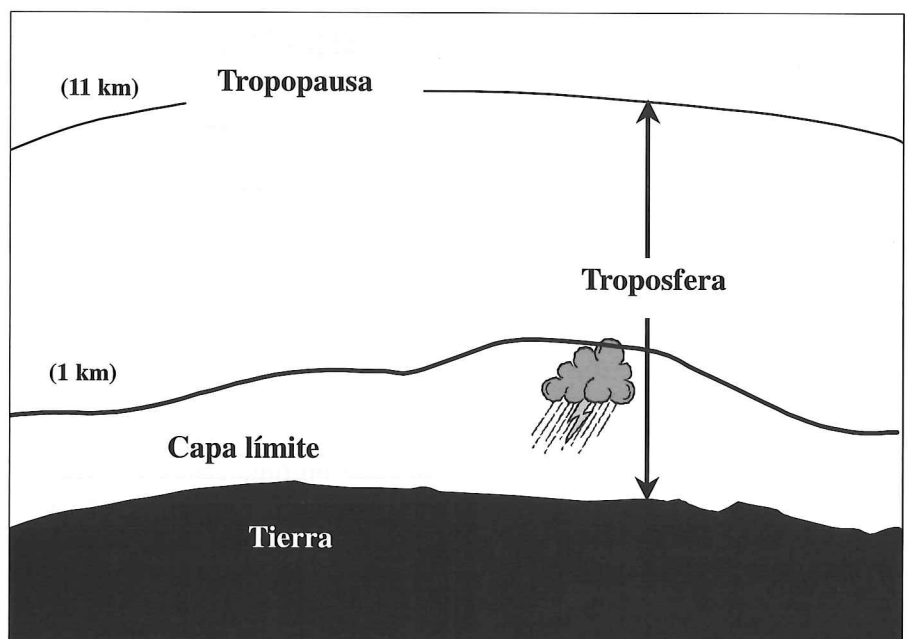


Figura 1. Esquema de la atmósfera.

campo de vientos en estas circunstancias.

En esta tesis se pretende dar respuestas acerca de la estructura del campo de vientos en situaciones de viento débil. Partiendo de la hipótesis de la distribución gaussiana circular de las componentes del viento en estas situaciones, se han obtenido relaciones funcionales entre los parámetros que determinan el campo de vientos. Posteriormente se han comprobado estas relaciones con datos experimentales de dos zonas geográficas y climáticamente diferenciadas, obteniendo unos valores del coeficiente de correlación entre el valor calculado y el observado que refuerzan la validez de estas expresiones.

Por último, se ha aplicado el análisis del campo vectorial de viento horizontal al más crítico de los mecanismos de ventilación de la ciudad, prácticamente el único en las situaciones, especialmente peligrosas, de viento débil: el efecto "isla térmica". Este efecto se ha cuantificado para una situación episódica invernal de alta contaminación en la ciudad de Madrid estableciendo, en concordancia con el análisis cinemático citado, el campo de divergencia y las líneas de flujo. Estos análisis han llevado a la conclusión de que cualquier modelo de

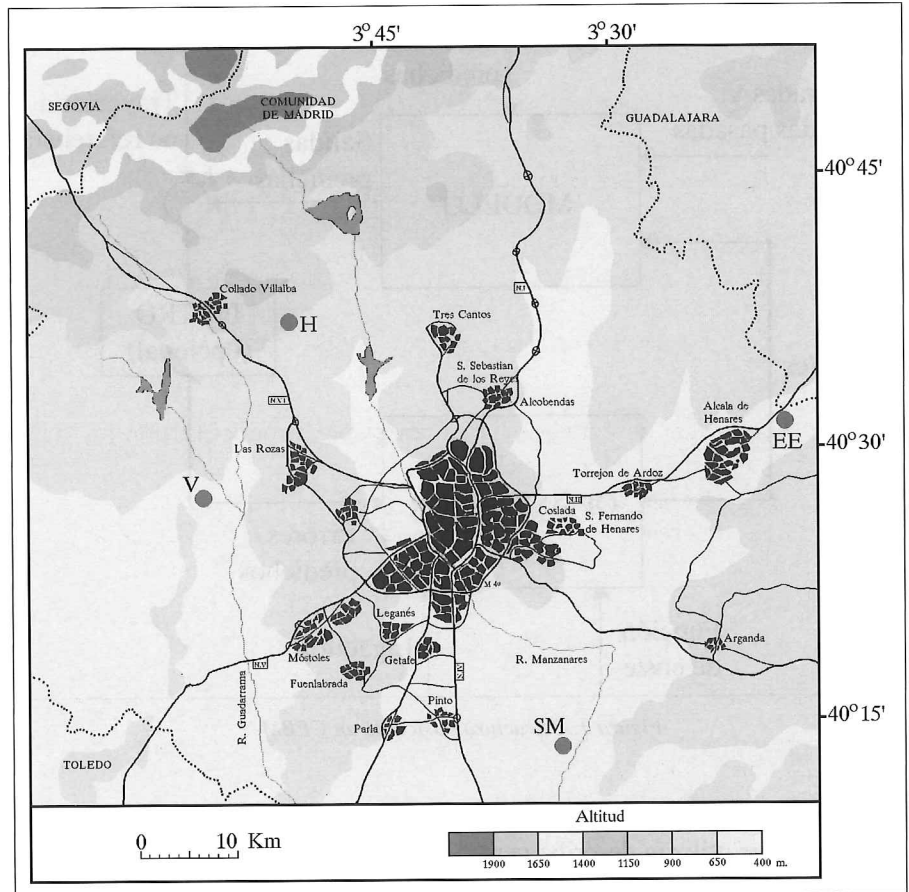


Figura 2. Emplazamientos de la Comunidad de Madrid donde se realizaron medidas para el cálculo de la divergencia horizontal del viento.

difusión que pretenda calcular la concentración de contaminante en las situaciones potencialmente más peligrosas (viento muy débil y atmósfera estable) ha de apoyarse

en esta clase de procedimiento para establecer la convergencia y el campo de deformación del viento que acompañan al efecto "isla térmica".

Departamento de Informática y Automática

Se incluye un resumen de una tesis doctoral leída en 1998 que utiliza en conjunción dos de las áreas de control más relevantes en la actualidad y de estudio en este departamento: el Control Predictivo y el Control Robusto.

TESIS DOCTORAL

Estabilidad robusta de controladores predictivos: análisis utilizando la Teoría de Resultados de Puntos Extremos.

Carolina Mañoso. Autora
Sebastián Dormido Bencomo. Director
A. Pérez de Madrid y R. Hernández. Codirectores

Bajo el término de Control Predictivo Basado en Modelos (CPBM) se recogen toda una serie de estrategias de control que tienen en común *el uso explícito de un modelo del proceso para obtener la señal de control mediante la minimización de una cierta función de coste* (ver Figura 1).

Desde su aparición a finales de los setenta el control predictivo ha suscitado un gran interés tanto en el mundo académico como en el industrial (petroquímica, azucarera, plantas solares, tratamiento residual de aguas, cementera...). Sin embargo, a pesar de su éxito, la mayoría de los resultados de estabilidad en CPBM encontrados hasta la fecha

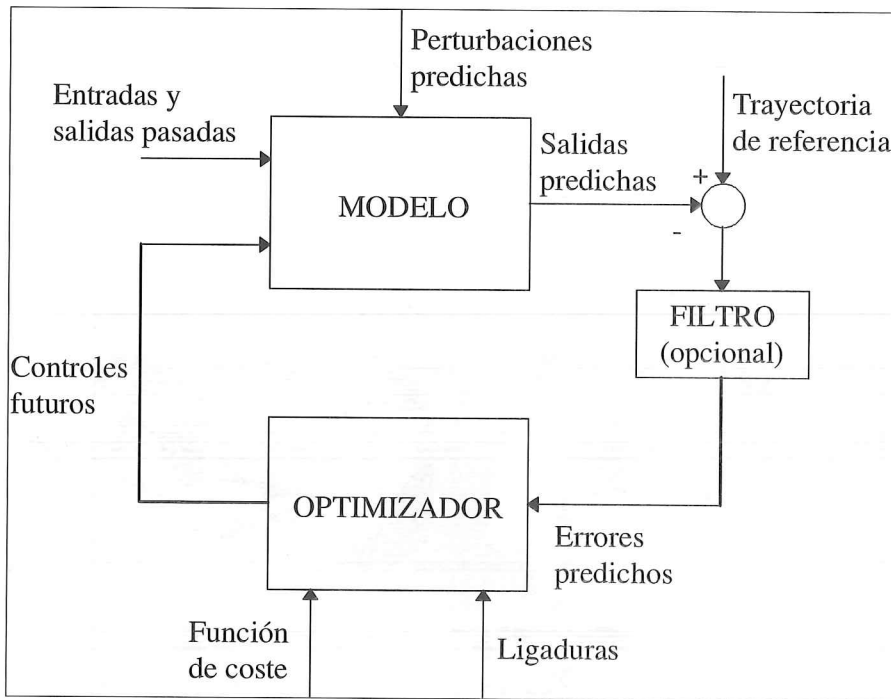


Figura 1. Estructura básica de un CPBM.

será estable en la práctica? (ver Figura 2).

Para ello, se representa la discrepancia entre el modelo y el proceso mediante incertidumbres *estructuradas* (determinados parámetros en los coeficientes de la función de transferencia) y se demuestra *la aplicabilidad de la teoría de Resultados de Puntos Extremos para el análisis de la estabilidad robusta de la familia de polinomios característicos en lazo cerrado de un controlador predictivo GPC*. Esto se consigue con la demostración de que *la familia de ecuaciones características en lazo cerrado de un controlador predictivo con un modelo fijo y un proceso con incertidumbres estructuradas es un politopo de polinomios*.

La teoría de Resultados de Puntos Extremos proporciona una herramienta muy potente para el análisis de la estabilidad robusta dado que cuenta con un gran número de resultados que permiten determinar, de manera no conservadora, la estabilidad de toda la familia tanto en el dominio continuo como en el discreto, así como, el cálculo de las máximas regiones de estabilidad, cajas, hiperesferas, ...

En este trabajo se muestran algunos de los resultados más significativos, con el fin de destacar la facilidad, rapidez y bajo coste computacional de su aplicación.

se presentan bajo la hipótesis de que el modelo que utilizan describe perfectamente el proceso (Estabilidad Nominal). Como es bien conocido, siempre existen errores de modelado, dinámicas que cambian en el tiempo, etc., de forma que el proceso y el modelo presentan discrepancias. El hecho de que el modelo no refleje fielmente la dinámica del proceso, hace que el controlador diseñado en base a este modelo pueda no responder a las prestaciones esperadas cuando se aplique al proceso real. Obviamente, en la práctica es muy importante que los controladores funcionen adecuadamente, incluso cuando el comportamiento dinámico del proceso real no sea exactamente el descrito por el modelo. En definitiva, los resultados de estabilidad nominal deben tomarse con cautela en la práctica.

Por otra parte, los intentos por diseñar controladores predictivos robustos encontrados en la literatura son complicados de aplicar desde el punto de vista computacional y muchos de ellos únicamente ofrecen resultados conservadores. Además, los controladores que funcionan en el ámbito industrial rara vez tienen en cuenta consideraciones robustas.

Es, entonces, de especial interés establecer la fiabilidad que proporciona un controlador predictivo diseñado para un proceso determinado. El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral *es proporcionar una herramienta sencilla y de bajo coste computacional que permita analizar la robustez que un controlador predictivo posee*. El problema a resolver fue: dado un controlador predictivo GPC con un modelo interno fijo, determinar la estabilidad robusta que posee o, lo que es lo mismo, ¿el sistema en lazo cerrado

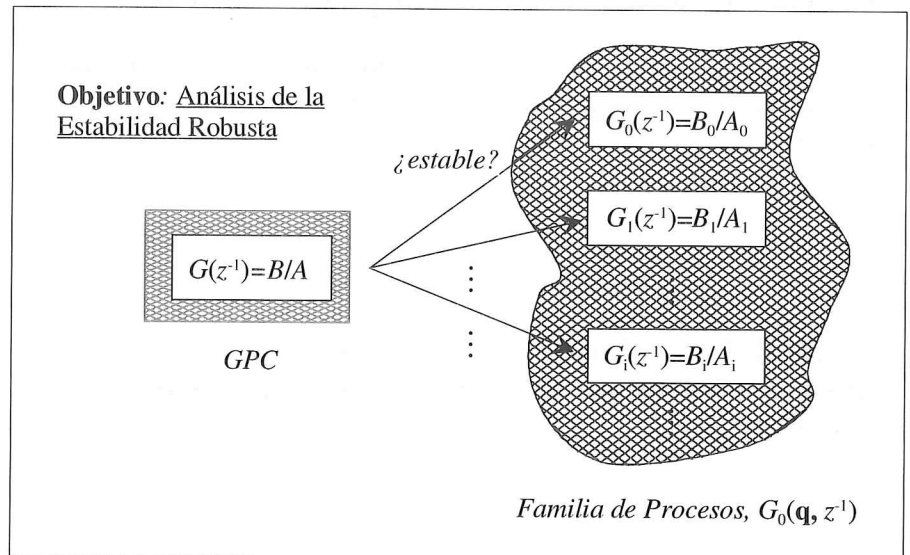


Figura 2. Objetivo de estudio: Análisis de la estabilidad robusta.

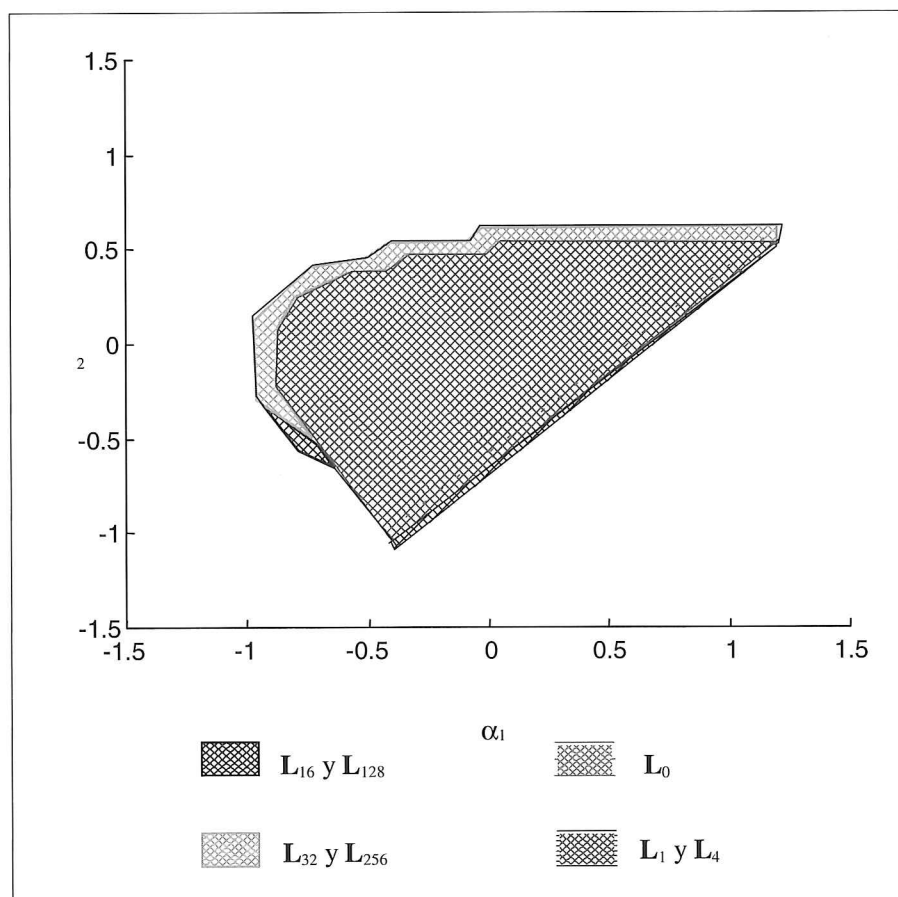


Figura 3. Regiones de estabilidad de los cuatro politopos con ligaduras en la salida y en los incrementos de la señal de control.

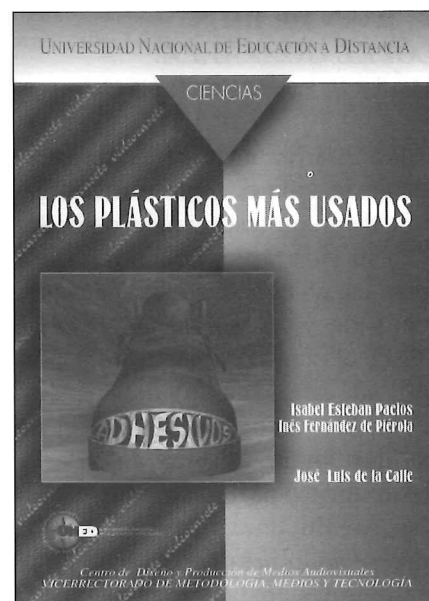
En esta tesis se estudia de manera particular el análisis de estabilidad robusta de controladores predictivos para los cuales están demostrados resultados de estabilidad nominal. Estos controladores son *dead-beat*, *mean-level* (casos particulares de los parámetros del controlador GPC) y CRHPC (*Constrained Receding-Horizon Predictive Control*). La novedad de este último controlador es el uso de **ligaduras de igualdad** que fuerzan a la salida a seguir a la referencia durante una ventana de ligaduras terminales al final del horizonte de coste.

La incorporación de **ligaduras de desigualdad** en el CPBM se lleva a cabo de una forma sencilla y natural, siendo esta característica particular la que hace que este tipo de controladores resulten tan atractivos. Es por ello por lo que, finalmente, se extiende el estudio de la estabilidad robusta del sistema en presencia de ligaduras de desigual-

dad sin conservadurismo. Además, se demuestran determinadas técnicas que reducen el número de politopos a estudiar, obteniéndose una disminución significativa del coste computacional (ver Figura 3).

Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas

El grupo de polímeros del Depto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas acaba de publicar dos vídeos titulados "Modelado y Simulación de Sistemas Moleculares" y "Los Plásticos más usados. Adhesivos". El primero trata de visualizar las moléculas en el espacio tridimensional, mostrando su estructura dinámica, sus movimientos internos y las interacciones que tienen lugar en un sistema de partículas. El objetivo del vídeo sobre adhesivos es



dar a conocer los fundamentos de su empleo, tratando temas como el porqué de la adherencia, el tipo de polímero adecuado para cada uso y los aspectos tecnológicos asociados a sus aplicaciones. Este último vídeo acaba de recibir (diciembre de 1999) el Diploma de Honor en el Área Científico-Técnica de la Universidad de Zaragoza en la IX Bienal de Cine y Vídeo Científico Español.

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

Cuatro de nuestros profesores han sido llamados a ocupar cargos de gestión tanto en nuestra Facultad como en el Rectorado. Sus nombres y sus correspondientes cargos son los que indicamos a continuación:

Coordinadora de Formación del Área de Salud: D.^a Socorro Coral Calvo Bruzos.

Vicedecano de Infraestructura de la Facultad de Ciencias: D. Antonio Guerrero Ruiz.

Coordinador del Área de Química de Selectividad: D. Antonio J. López Peinado.

Secretaria Adjunta de la Facultad de Ciencias: D.^a Daniela Martín Nevskaja.

D. JUAN DE DIOS LÓPEZ GONZÁLEZ: MÁS QUE UN PROFESOR

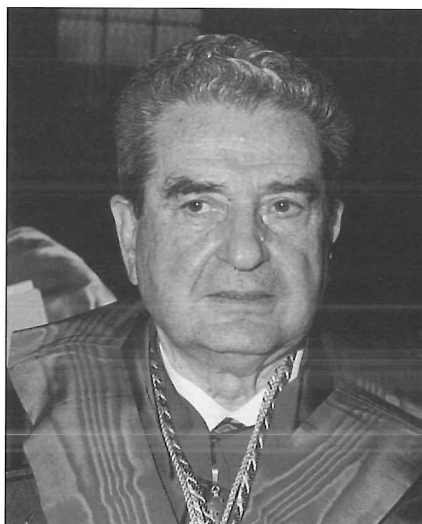
Elaborar un artículo en el que se recoja la vida docente e investigadora de un profesor que ha dedicado toda su vida profesional a estos dos ámbitos, no es nada fácil, ni desde el punto de vista formal ni personal. Desde el punto de vista formal, porque su dilatada actividad es casi imposible recogerla completa sin olvidar algún aspecto de ella, y desde la perspectiva personal, porque es difícil expresar lo que ha representado para nosotros su labor tanto profesional como humana.

El profesor Juan de Dios López González desde 1942 ha tenido y sigue teniendo una vida volcada con la Universidad y en particular con la Universidad de Granada y la Universidad Nacional de Educación a Distancia.

En 1942 inició sus estudios de Licenciatura en Química en la Universidad de Granada, que concluye brillantemente en 1947. Desde este primer momento y hasta 1981 permanece en la Universidad granadina, trasladándose en ese año a la UNED.

En ambas Universidades, la labor docente, investigadora y de gestión ha sido muy fructífera. De una forma un poco sintética, a continuación se enumeran sus logros profesionales más relevantes, a mi juicio.

Como docente, el profesor López González ha ocupado todos los puestos posibles, hasta que en 1960 consiguió la cátedra de Química Inorgánica en la Universidad de Granada. Como catedrático ha realizado una labor intensa y fructífera en la formación de alumnos, muchos de ellos hoy continuamos la labor docente, que aprendimos de nuestro maestro, en diferentes Universidades españolas. Desde 1947, año en que finalizó sus estudios de Química, hasta 1999 en que ha finalizado su período como Profesor Emérito, han sido 52 años dedicados íntegramente a la docencia, la investigación y la gestión en la Universidad.



Profesor Juan de Dios López González.

El profesor López González defendió su Tesis Doctoral, titulada "*Acción de los ácidos fuertes sobre los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita*" bajo la dirección del profesor D. Enrique Gutiérrez Ríos, en 1949, en la entonces denominada Universidad Central de Madrid, única que en aquella época podía conferir el Grado de Doctor.

Don Juan de Dios ha sido pionero en muchas cosas, también en las estancias postdoctorales y visitas de trabajo a universidades y centros de investigación extranjeros; entre ellos cabe citar, como más importantes las que realizó en el National Bureau of Standards (Washington, D.C., U.S.A., 1950-52, 1953 y 1959), en la Universidad de Berkeley (California, U.S.A., 1957-59) y otras diferentes universidades y centros de investigación en Estados Unidos (Fort Collins, Minnesota, Wisconsin, Urbana, Plant Industry y Station de Beltsville), Inglaterra (Cambridge, Oxford y New Castle), Holanda (Wageningen), Alemania (invitado por el instituto "Max Planck"), Suecia (Göttingen), Dinamarca (Aarhus), Italia (Pisa), Francia (Marsella), etc. Probablemente, también fue uno de los primeros profesores que enviaron a sus alumnos a realizar estancias postdoctorales en países extranjeros, especialmente a Estados Unidos, Reino Unido, Francia, Alemania y Holanda.

A su vuelta de Estados Unidos, en 1952, monta el primer equipo de adsorción física de gases que hubo en España, utilizando para ello los medios y materiales propios de la España de la época. El prestigio que ha adquirido el profesor López González en el campo de la adsorción y de la físico-química de superficies ha trascendido fuera de nuestras fronteras, como hemos podido comprobar muchos de nosotros en numerosas ocasiones.

La investigación de D. Juan de Dios, desarrollada en las dos Universidades antes indicadas y en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, se ha centrado fundamentalmente en el campo de la físico-química de superficies, desde la adsorción a la catálisis, estudiando el comportamiento de sólidos de naturaleza tan diversa como silicatos, óxidos metálicos y materiales carbonosos.

De forma muy resumida, y refiriéndonos únicamente a lo firmado por D. Juan de Dios, su trabajo de investigación se ha plasmado en la dirección de numerosas Tesis de Licenciatura, unas ochenta Tesis Doctorales y alrededor de unos trescientos artículos publicados en revistas especializadas, tanto nacionales como internacionales. Como consecuencia y reconocimiento a su labor científica, el profesor López González es miembro, entre otras, de las siguientes Sociedades Científicas: Real Sociedad Española de Química, Royal Society of Chemistry (Reino Unido), American Carbon Society (Estados Unidos), The Society of Sigma Σ (Estados Unidos), Sociedad Española de Arcillas y la Asociación Española de Científicos.

Los reconocimientos al Profesor no sólo han sido por sus méritos como investigador sino también como promotor de la actividad investigadora y cultural, así ha sido Fundador, Presidente (1975-91), y actualmente Presidente de Honor, del Grupo Ibérico de Adsorción, Vicepresidente de la Sociedad Española de Arcillas (1975-79), Fundador y primer Presidente de la Academia de Ciencias Matemáticas,

Físico-Químicas y Naturales de Granada (1977-85) (actualmente es Presidente de Honor), Miembro del Comité Internacional Promotor de la Escuela Mediterránea de Verano sobre Interfases y Enlace Químico, con sede en Marsella (1979), Vocal de la Ponencia de Química de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (1981-83) y Miembro del Comité Internacional de "Interfacial Phenomena" (1988). Asimismo, como premio a su labor profesional, el profesor López González, ha sido galardonado con diversas distinciones y condecoraciones nacionales e internacionales, tales como: Encomienda con Placa de la Orden Civil de Alfonso X el Sabio (1972), Medalla "Andrés Bello" (Chile, 1973), Medalla de Oro de la Real Sociedad Española de Química (1975), Cruz Azul de la Seguridad Social (1976), Gran Cruz de la Orden Civil de Alfonso X el Sabio (1977), Cruz al Mérito Aeronáutico de Primera Clase con Distintivo Blanco (1979), Medalla al Mérito en las Bellas Artes (1981), Medalla de Oro del Patronato de la Alhambra y el Generalife (1981), Medalla de Oro de la Universidad de Granada (1991), Premio de Investigación en Materiales Carbonosos (1994), Medalla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (1994), Medalla de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada (1995), Diploma de Profesor Especial Invitado de la Universidad de La Habana (Cuba, 1996) y Doctorado Honoris Causa por la Universidad de Granada (1999).

Como antes se han indicado, otra de las facetas en las que D. Juan de Dios López González ha participado y colaborado activamente ha sido en la gestión universitaria. En la Universidad de Granada, cronológicamente, fue Director del Colegio Mayor Isabel la Católica, Interventor General, Director del Departamento de Química Inorgánica, Decano de la Facultad de Ciencias, Presidente de la Comisión de Investigación, Vicerrector, Rector Magnífico y Presidente del Patronato de la Alhambra y el Generalife.

En 1981 el profesor López González se trasladó a la Universidad Nacional de Educación a Distancia incorporándose al entonces denominado Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Técnica, del que ha sido Director, hasta su paso a Profesor Emérito en 1990, contribuyendo en estos años a la puesta en marcha de los laboratorios del Departamento. En los casi 20 años en que ha permanecido en nuestra Universidad ha colaborado activamente en la vida universitaria. Así, además de Director de Departamento, ha sido Director del Centro Asociado de Jaén-Úbeda y ha representado a la UNED en el Patronato o Junta Rectora de los Centros Asociados de Jaén-Úbeda y Ceuta.

Don Juan de Dios ha sido siempre un hombre discreto, amable, sumamente preocupado por todo lo que afecta a cuantos le rodean, y que en el ambiente de intenso trabajo de su entorno, siempre se ha preocupado de todos, desde el profesor titular más antiguo hasta el mozo de laboratorio más joven, tanto que siempre estaba pendiente de encontrar el medio de ayudarnos

absolutamente a todos, tanto en temas profesionales como personales. Pero, además, ha sido y continúa siendo, sumamente respetuoso con los demás, con las ideas y las actitudes, tanto que quienes no le conocen bien pueden creer que es una persona tímida o distante, apreciación muy lejana a la realidad.

El profesor López González ha conseguido algo que muy pocos maestros alcanzan, crear una escuela numerosa y cohesionada, cuyos miembros, hoy día trabajando en más de una decena de universidades españolas, somos conscientes de que lo que somos se debe tanto a nuestro esfuerzo personal como a la ayuda de nuestro maestro. Siempre ha sido nuestro maestro, pero también es nuestro amigo con el que hemos compartido no sólo aulas y laboratorio sino también nuestras vivencias del día a día, nuestros buenos y malos momentos, encontrando siempre en él la persona que nos escucha y dispuesto a ayudarnos en todo.

Antonio J. López Peinado
Depto. de Química Inorgánica
y Química Técnica

TESIS DOCTORAL

Selectividad química y diastereoemérica en reacciones de hidrogenación sobre catalizadores metálicos soportados.

M.^a Belén Bachiller Baeza. Autora
Inmaculada Rodríguez Ramos (I.^o de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC). Directora
Antonio Guerrero Ruiz. Codirector

Las reacciones de hidrogenación catalítica en fase heterogénea son una de las aplicaciones principales de la catálisis en el campo de manufactura de compuestos de síntesis o "fine chemicals". Dentro de éstas la hidrogenación de aldehídos con un doble enlace conjugado para obtener el alcohol insaturado es importante tanto desde el punto de vista científico y académico, por ser moléculas polifuncionales con grupos de diferente reactividad, como

desde el punto de vista industrial, ya que los productos obtenidos (especialmente el alcohol insaturado) son intermedios de rutas de síntesis. Este último aspecto hace que estas reacciones puedan ser tomadas como modelo, pudiéndose relacionar en principio la selectividad con la estructura del catalizador. Para la obtención del alcohol insaturado, que es el producto de interés, se han desarrollado diversas estrategias que controlan el modo de adsorción

de los compuestos y las constantes de velocidad de las dos reacciones competitivas.

Las reacciones de hidrogenación asimétricas juegan también un papel esencial en las industrias de química fina, farmacéuticas o de fragancias. En estas reacciones partiendo de un sustrato no quiral se produce un enantiómero de forma preferente, ya que el catalizador actúa como un multiplicador de la quiralidad. Una de las dos maneras de llevar a cabo las hidrogenaciones asimétricas en fase heterogénea es la metodología diastereoselectiva, en la que previamente, el sustrato a hidrogenar y el auxiliar quiral se unen de forma covalente, para separarlos por hidrólisis una vez terminada la reacción. Esta metodología ha sido aplicada con éxito a la reducción de diversas funciones orgánicas como enlaces C = O, C = N y C = C, y más recientemente a la hidrogenación de compuestos derivados de ciclohexano ópticamente activos, los cuales son de gran interés porque se utilizan en síntesis orgánica como auxiliares quirales o intermedios en la preparación de compuestos biológicamente activos.

Teniendo esto en cuenta, el trabajo de esta tesis se centró en el análisis de la reactividad de una serie de catalizadores en diferentes reacciones de hidrogenación. Los metales elegidos como fase activa en la preparación de los catalizadores fueron platino y rutenio. Como soportes se estudiaron un γ -alúmina, una sílice y diversos materiales carbonosos con diferentes propiedades estructurales y superficiales, un carbón activo, grafitos de alta superficie con diferente contenido de grupos oxigenados superficiales y un tamiz molecular de carbón.

En una primera parte del trabajo se estudió la reactividad de estos catalizadores en la hidrogenación de dos aldehídos α,β -insaturados: crotonaldehído y citral. La reacción del crotonaldehído se llevó a cabo en fase gas por la alta volatilidad del reactivo, y la del citral en fase líquida a presión atmosférica. En esta última se han tenido que analizar los efectos del disolvente y los procesos

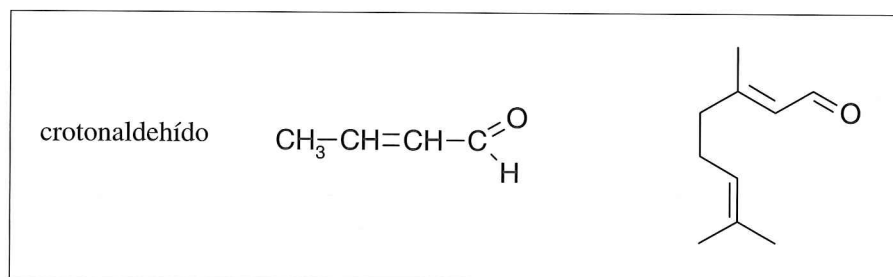


Figura 1.

de difusión en la selectividad hacia el alcohol insaturado.

Aunque el estudio se basó en el análisis de la influencia del tipo de soporte y del posible efecto de la porosidad en el control de la selectividad también se prestó atención a otros aspectos muy importantes. Tal y como algunos autores han señalado, la utilización de soportes grafiticos favorece la existencia de transferencias electrónicas entre éstos y las nanopartículas metálicas depositadas sobre ellos. En este sentido se estudió el empleo de grafitos de alta superficie con diferente contenido en grupos oxigenados superficiales y su influencia en la selectividad de

la reacción, hechos que se correlacionaron con los estudios de caracterización de los catalizadores, tales como los ensayos de microcalorimetría de adsorción de CO.

La adición de promotores o la formación de fases aleadas durante la preparación de los catalizadores parece aumentar la activación del enlace carbonílico facilitando su hidrogenación, y por tanto se obtienen mejores valores de selectividad hacia el alcohol insaturado. En el presente trabajo se estudiaron como promotores Mg y Ce sobre los catalizadores de rutenio soportados sobre alúmina y carbón activo, y Sn sobre los catalizadores de platino

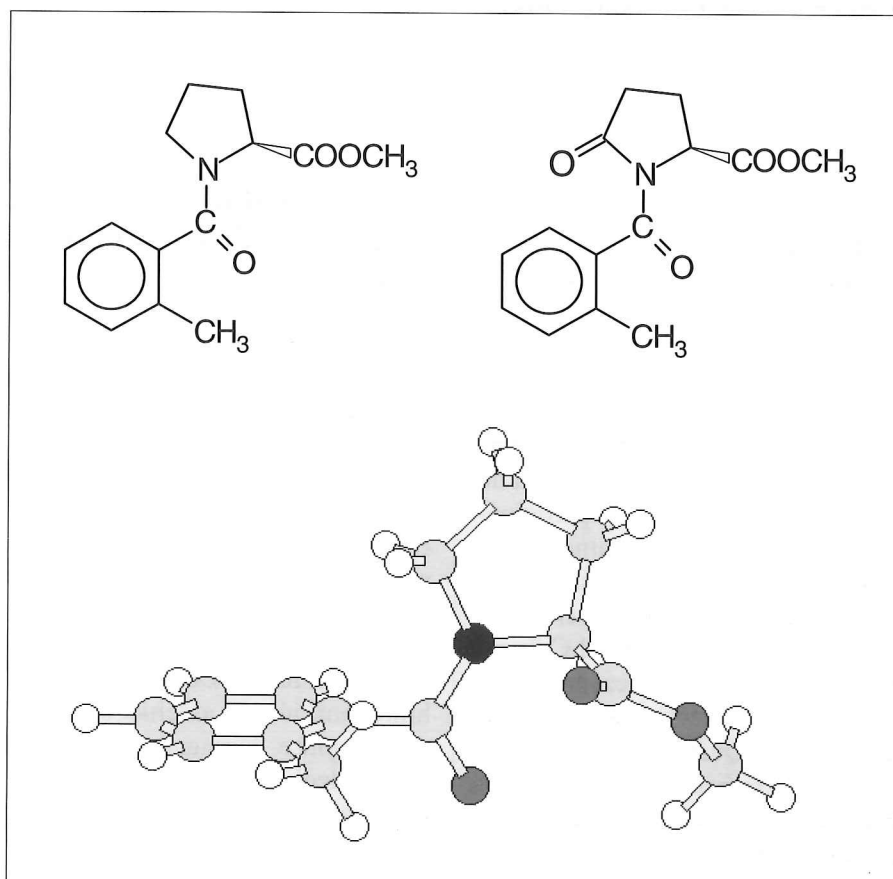


Figura 2.

soportados sobre grafitos de alta superficie. Con los estudios de caracterización estructural y superficial de los catalizadores por quimisorción de moléculas sonda, reducción a temperatura programada y difracción de rayos X, se han establecido las características de los sitios activos que controlan la selectividad, y por tanto se tiene una idea sobre su naturaleza y modo de actuación.

La parte final del trabajo se centró en el estudio de las reacciones de hidrogenación diastereoselectivas. Así, la hidrogenación del ácido o-toluico a ácido 2-metil ciclohexanoico se llevó a cabo a partir del sustrato resultado del acoplamiento del inductor asimétrico y del compuesto orgánico a hidrogenar. Se ha comprobado que la diastereoselectividad depende de la estructura del auxiliar, por lo que se decidió estudiar en este caso dos, S-prolina-to de metilo y S-piroglutamato de metilo, diferenciándose únicamente en un grupo C = O adicional en el último. Los sustratos formados fueron reducidos en un autoclave bajo presión de hidrógeno. Inicialmente, se determinó la posible influencia

del soporte en la actividad y diastereoselectividad catalíticas. Para ello se estudiaron los catalizadores ensayados con anterioridad en las reacciones de hidrogenación de los aldehídos α,β -insaturados, y se compararon así soportes oxídicos (Al_2O_3 , SiO_2) con soportes de tipo carbonoso (carbón activo, grafito de alta superficie y tamiz molecular de carbón). La fase metálica en todos los casos fue rutenio. Otra de las variables que parece influir tanto en la actividad como en la selectividad es la presencia de aminas en el seno de la reacción. La amina que se estudió en algunos de los experimentos fue la etildiciclohexilamina (EDCA), pudiéndose comprobar así el tipo de interacciones que se dan entre la amina y el soporte o la partícula metálica. El análisis de nuestros resultados permitió comprender mejor el mecanismo de la reacción, en el que la adsorción del sustrato en una dada orientación determina finalmente la diastereoselectividad, viéndose esta adsorción modificada por las interacciones entre auxiliar quiral y superficie metálica o por efectos de impedimento estérico.

tos oxigenados. Además, este proceso es endotérmico y presenta una elevada entalpía de reacción, por lo que puede ser aplicado ventajosamente como vía para el almacenamiento de energías renovables, como la solar, a través de sistemas de transmisión de energía química.

El reformado de metano con dióxido de carbono está siendo aplicado industrialmente para la obtención de gas de síntesis y ha sido comercializado como proceso *Calcor*, pero uno de los principales problemas que presenta es el de la deposición de carbono en los catalizadores y, por tanto, el de su pérdida de actividad con el tiempo. Un mejor entendimiento de la relación estructura-actividad en los sistemas heterogéneos utilizados para la catálisis de este proceso puede aportar grandes mejoras, tanto en la actividad como en la estabilidad y resistencia de los catalizadores frente a fenómenos de desactivación.

Se planteó así el desarrollar catalizadores activos, selectivos y estables para esta reacción, partiendo del análisis de distintos aspectos y características de diferentes metales de transición del grupo VIII soportados sobre óxidos de distinta naturaleza y propiedades ácidas, como la sílice y la alúmina y, en ocasiones, sobre un material carbonoso (un grafito de alta superficie). Un estudio detallado de caracterización de los catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión, quimisorción de hidrógeno, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada ha permitido correlacionar la estructura de los distintos sistemas con su actividad catalítica, mostrando que, no sólo la elección de la fase metálica, sino también la del soporte, juegan un papel determinante en la actividad catalítica para la activación y descomposición de metano en especies carbonosas e hidrógeno, y en la actividad y estabilidad para su reformado con CO_2 . El empleo de técnicas transitorias, como el análisis cinético transitorio en condiciones de flujo y el análisis temporal de productos (*TAP*), combinadas con el

TESIS DOCTORAL

Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la reacción de reformado seco de metano.

M.^a Paloma Ferreira Aparicio. Autora
Inmaculada Rodríguez Ramos. Directora
Antonio Guerrero Ruiz. Codirector

La reacción de metano con dióxido de carbono o reformado seco de metano es un proceso que ha recibido una gran atención durante la última década del siglo XX, no sólo en el ámbito académico, sino también en el industrial. Una de las principales razones para despertar este interés en la comunidad científica internacional es el que la reacción entre el metano, principal componente del gas natural, y el dióxido de carbono, uno de los gases que por ser emiti-

dos a la atmósfera en grandes cantidades contribuyen al conocido *efecto invernadero*, plantea una interesante alternativa para la revalorización de los dos compuestos gaseosos de carbono más abundantes y de menor coste. La reacción entre dichos compuestos (CH_4 y CO_2) permite obtener el denominado gas de síntesis (H_2 + CO), a partir del cual es posible sintetizar una gran variedad de productos de mayor valor añadido, como hidrocarburos y compues-

trazado isotópico de los reactantes, ha permitido abordar el estudio de la cinética de los procesos superficiales que tienen lugar durante la reacción. La aplicación de técnicas *in situ*, en condiciones de reacción, como la espectroscopía de infrarrojo en reflectancia difusa (DRIFTS) o la espectroscopía de absorción de rayos X en la región cercana al borde de absorción o región XANES, llevada a cabo con radiación sincrotrón, han revelado, respectivamente, la presencia de intermedios de reacción y el estado del metal en las condiciones de reformado. La información obtenida mediante estas técnicas ha aportado detalles importantes acerca del mecanismo por el cual transcurre la reacción entre CH_4 y CO_2 , que ha sido estudiada en profundidad sobre catalizadores basados en rutenio y en rodio como fases metálicas activas.

El análisis de los resultados obtenidos indica que sobre un soporte como la sílice, catalíticamente inerte en esta reacción por su incapacidad para adsorber el CO_2 , el reformado de metano con dióxido de carbono transcurre mediante la adsorción de ambos reactantes sobre la superficie del metal, siguiendo un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood. Por el contrario, la combinación de un soporte como la alúmina, en el que la adsorción de CO_2 da lugar a la formación de carbonatos y bicarbonatos en su superficie, con un metal activo para la adsorción de CH_4 (como el rutenio o el rodio) habilita un mecanismo bifuncional de reacción. Como consecuencia de ello, se produce, en primer lugar, un aumento de actividad catalítica con respecto a catalizadores dispersados en soportes inertes y basados en metales en los que el proceso de activación del dióxido de carbono es la etapa determinante de la velocidad de la reacción, como el Rh, y, en segundo lugar, una mayor estabilidad debido a una eliminación más eficaz de las especies carbonosas adsorbidas sobre el metal.

Con la finalidad de evaluar la importancia de los sitios de adsor-

ción en la zona interfacial entre metal y soporte, y los procesos de migración de distintas especies entre los centros metálicos y los centros de adsorción en el soporte, se llevó a cabo el estudio de una serie de catalizadores de rodio dispersados sobre alúmina, a los que se le ha añadido, mediante un proceso de coimpregnación con el rodio, distintas proporciones de un metal prácticamente inactivo para la adsorción de metano, como el cobre. Estos catalizadores han sido caracterizados por quimisorción de hidrógeno, microscopía electrónica de transmisión y reducción a temperatura programada seguida mediante el consumo de hidrógeno, mediante espectroscopía XANES *in situ* y por espectroscopía de infrarrojo en transmisión tras la adsor-

ción de monóxido de carbono. Asimismo, han sido ensayados en la reacción modelo de conversión de n-hexano como reacción sensible a la estructura. Los resultados obtenidos indican que la presencia de cobre en la interfase entre el rodio y la alúmina afecta a los procesos de difusión de especies entre ambos y reduce la estabilidad catalítica en condiciones de reacción; sin embargo, el cobre no tiene efecto alguno en la actividad específica, ni en muestras con fases de rodio y de cobre no aleadas ni en muestras con aleación Rh-Cu, de lo que se deduce que el reformado seco de metano no es una reacción sensible a la estructura y que la actividad catalítica depende sólo del número de centros expuestos a la superficie.

Departamento de Química Orgánica y Biología

Entre las diferentes actividades desarrolladas por los miembros del Departamento de Química Orgánica y Biología de la Facultad de Ciencias de la UNED cabe destacar las siguientes:

ORGANIZACIÓN DE SEMINARIOS Y CONFERENCIAS

Las conferencias impartidas durante la realización de las Prácticas de Química Orgánica II de 4.º y Prácticas integradas de 5.º Curso de la Licenciatura en Ciencias Químicas fueron, respectivamente:

- *Preparación de productos de alto valor añadido empleando enzimas en disolventes orgánicos* (15-4-1999), por el Dr. Vicente Gotor Santamaría, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Oviedo.
- *Química combinatoria* (30-4-1999), por el Dr. José Luis Chiara, Científico Titular, del Instituto de Química

Orgánica General del Centro de Química Orgánica Manuel Lora-Tamayo del CSIC en Madrid.

En el marco del curso de Formación de Profesorado titulado *Fármacos y Medicamentos* se organizaron diferentes seminarios:

- *¿Cómo obtener nuevos fármacos?* (24-4-1999), por la Dra. Nadine Jagerovic, Científica Titular del Instituto de Química Médica del Centro de Química Orgánica Manuel Lora-Tamayo del CSIC en Madrid.
- *Los venenos en la literatura policíaca* (24-4-1999), por el Dr. Alfonso Velasco Martín, Catedrático de Farmacología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Valladolid.

Otros Profesores que visitaron nuestro Departamento en 1999 fueron:

- El Dr. Edwin Weber, Profesor del Institut für Organische Chemie, Freiberg/Sachsen (Alemania), que impartió la conferencia titulada *Engi-*



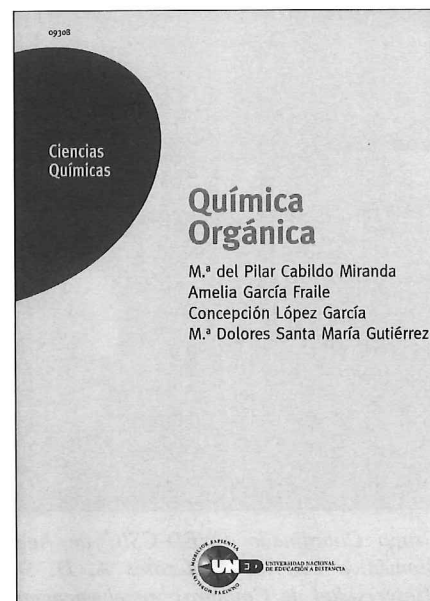
De izquierda a derecha: Dra. María Pilar Cabildo Miranda, Dr. Alfonso Velasco, Dra. Rosa María Claramunt Vallespí y Dr. Conrado Pascual.

neered chiral selectors based on crystalline inclusion (19-5-1999), dentro de un proyecto en colaboración con varios profesores de nuestro departamento sobre "Ingeniería de Cristales", financiado por la Nato (CRG971079).

- El Dr. Carlos Geraldès, Profesor de la Universidad de Coimbra (Portugal), que impartió la conferencia *Macrocyclic chelates of some trivalent metal cations for biomedical imaging* (16-7-1999).
- El Dr. Dean Sherry, Profesor de la University of Texas en Dallas (USA), que disertó sobre *Lanthanide complexes in MR imaging and spectroscopy* (16-7-1999).
- El Dr. Ibon Alkorta, Científico Titular del Instituto de Química Médica del Centro de Química Orgánica Manuel Lora-Tamayo del CSIC en Madrid, que habló sobre *Filosofía de los cálculos para los químicos orgánicos* (18-11-1999).

De nuevo, y como es habitual en el mes de noviembre, se impartieron los Seminarios para Profesores Tutores de las áreas de Biología y de Química Orgánica.

Durante el mismo se presentaron las nuevas Unidades Didácticas de Química Orgánica, elaboradas para la asignatura de Química Orgánica I de Tercer Curso de la Licenciatura en Ciencias Químicas. Destacar el esfuerzo y la extraordinaria habilidad del equipo docente que ha preparado las mismas de acuerdo con la metodología de la educación a distancia y la utilización del color con el fin de hacer más asequibles los diferentes contenidos que constituyen el objeto de estudio de la asignatura.



Se debatió también acerca de los contenidos de la Química Orgánica II de 4.º curso que se impartirán en el curso académico 2000-2001. Esta asignatura pasará a constar de dos partes bien diferenciadas: La primera parte (Unidades Didácticas 1, 2 y 3) con dos Unidades Didácticas que se refieren al estudio de los mecanismos de reacción y una tercera de introducción a los métodos de síntesis orgánica. La segunda parte de la asignatura (Unidades Didácticas 4, 5 y 6) trata de la química de los productos naturales o metabolitos secundarios, atendiendo a su origen biogenético.



En el centro de la foto el Profesor Edwin Weber. A su derecha la becaria Doña Marta Pérez Torralba. A su izquierda la Dra. Concepción López García, investigadora principal de la Nato CRG971079 y la Directora del Departamento.



Grupo Coordinado UNED-CSIC de Agentes de Contraste de Resonancia Magnética Biomédica con los Profesores A. D. Sherry (Universidad de Texas) y C. Geraldés (Universidad de Coimbra), en el encuentro que tuvo lugar en la Facultad de Ciencias, el 16 de julio de 1999.

ORGANIZACIÓN DE CURSOS DE ACTUALIZACIÓN DE CONOCIMIENTOS

Además de los cursos del Programa de Formación de Profesorado y Enseñanza Abierta se desarrollaron los cursos de verano: *La Biotecnología en los Alimentos*, C.A. de Segovia, Directora Dra. Estrella Cortés Rubio, e *Importancia de la Química Orgánica en la Sociedad. Métodos sintéticos y analíticos aplicados a nuevos materiales de interés científico y tecnológico*, C.A. de Denia, Director Dr. Enrique Teso Vilar.

En los meses de febrero y marzo de 1999, la Dra. María Dolores Santa María Gutiérrez, responsable de los equipos RMN del Departamento de Química Orgánica y Biología, impartió un curso de aprendizaje de

manejo 2D para usuarios del espectrómetro RMN BRUKER DRX-400 MHz AVANCE.

CONTRATOS DE COLABORACIÓN CON OTRAS INSTITUCIONES

El grupo de investigación que dirige la Profesora Dra. Paloma Ballesteros García, firmó en julio de 1999 dos contratos de investigación con los Laboratorios Farmacéuticos ROVI, S.A., para el desarrollo de nuevos agentes de diagnóstico. Asimismo, el grupo ha sido contratado por el Instituto Nacional del Cáncer de los Institutos Nacionales de la Salud de USA (NIH), para preparar nuevos indicadores útiles en la obtención de imágenes funcionales de pH por Resonancia Magnética.

TESIS DOCTORAL

Diseño, Síntesis y Propiedades de Nuevos Agentes de Contraste para Resonancia Magnética Biomédica.

Pilar López Larrubia. Autora
Paloma Ballesteros García. Directora

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la Imagen de Resonancia Magnética (IRM), son dos

técnicas que se han desarrollado de manera paralela durante las últimas décadas, con enormes aplica-

ciones en campos muy diversos de la ciencia. En esta Tesis Doctoral se ha abarcado tanto el diseño como el desarrollo de nuevas estructuras susceptibles de emplearse como agentes de contraste en estas técnicas. La IRM posee una serie de ventajas fundamentales como método de diagnóstico clínico, entre las que cabe destacar: no emplea una radiación ionizante, no presenta ningún riesgo y puede proporcionar imágenes de cortes en cualquier orientación arbitraria. Igualmente, una de las características más espectaculares de la RMN, es la posibilidad de visualizar diversos niveles de complejidad en Biología. Empleando los agentes de contraste adecuados, se pueden obtener imágenes con información exclusivamente anatómica, o se puede enriquecer progresivamente el contenido en información de la imagen hasta alcanzar el nivel de la Fisiología o incluso de la Bioquímica.

En esta Tesis por una parte se sintetizó una nueva serie de ligandos de Gd(III) útiles como agentes de contraste paramagnético en IRM, compuesta de cuatro ácidos *N*-2-(azol-1(2)-il)etiliminodiacéticos, constituyendo las primeras complexonas de naturaleza azólica I. Por otro lado, se diseñó y desarrolló un nuevo grupo de agentes de contraste funcionales de pH para IRM compuesto de ésteres y ácidos (imidazol-1-il)acéticos y succínicos II y III.

Con los derivados I susceptibles de emplearse como ligandos de Gd(III) en agentes de contraste paramagnético, se llevaron a cabo diversos estudios para analizar su utilidad, como son: i) cálculo de pK_a por medio de las titulaciones de pH monitorizadas por 1H RMN; ii) determinación de constantes de afinidad con Gd(III) y otros cationes; iii) estudios por 1H RMN del comportamiento de los protones azólicos en presencia de dichos metales; iv) determinación de los valores de relajatividad; v) realización de imágenes de RM; vi) análisis de toxicidad *in vitro* y vii) cálculos de geo-

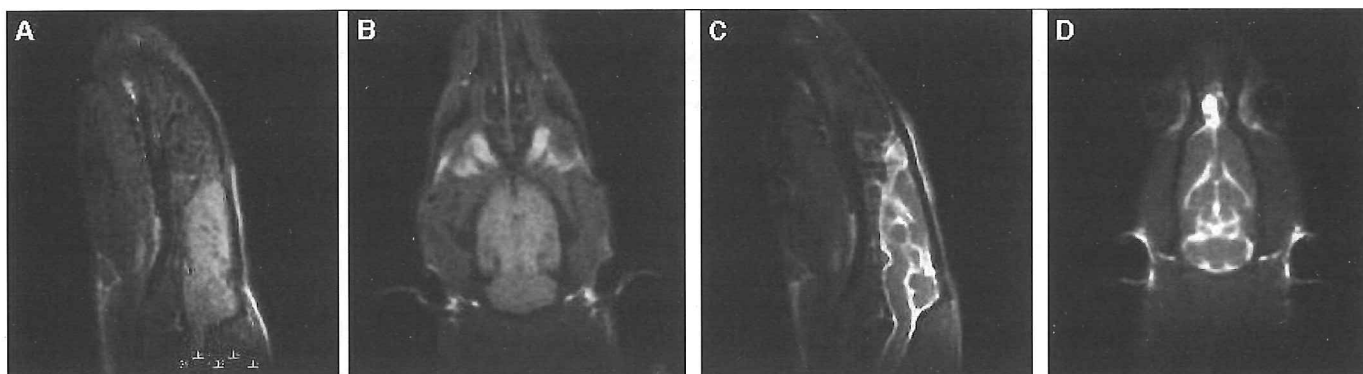


Figura 1. Imagen de RM de una rata wistar. A, B: Sin adición de I. C, D: Tras la inyección de 250 μL de una disolución 50 mM de *N*-2-(indazol-1-il)etiliminodiacetato disódico y Gd(III) 10 mM a $\text{pH} = 6,5$, en la cavidad subaracnoidea de la rata.

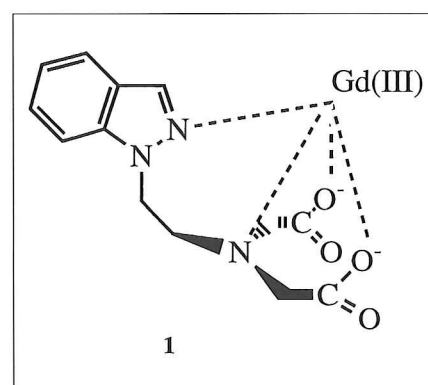
metría molecular mediante métodos semiempíricos AM1 y PM3.

Por otro lado, se intentaron preparar complexonas análogas a las anteriormente mencionadas, en las que se incrementara su capacidad de complejación con el Gd(III) mediante la incorporación de un grupo adicional de ácido iminodiacético. Tras el estudio de múltiples posibilidades sintéticas desde distintos abordajes, se concluyó que en la preparación de estos derivados deben llevarse a cabo estrategias en las que el anillo azólico se forma en la última etapa del proceso.

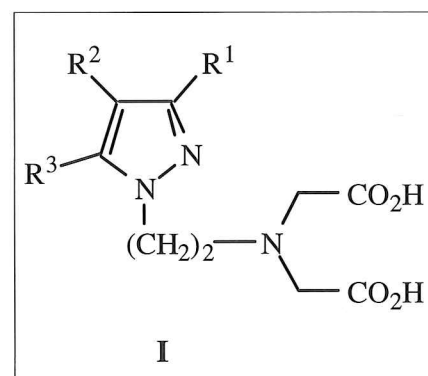
En cuanto a las estructuras derivadas de imidazol, se realizaron las titulaciones de pH para comprobar que las variaciones en δ de los protones del anillo de imidazol, eran las adecuadas para emplearlos como indicadores de pH por RM. Además se analizó en profundidad la hidrólisis neutra regioselectiva de los ésteres 2-(imidazol-1-il)succínicos con el fin de establecer el mecanismo de dicho

proceso. Estos estudios se monitorizaron por ^1H RMN a diferentes temperaturas, concluyéndose que en el proceso global de hidrólisis, intervienen reacciones paralelas retro-Michael que afectan a la velocidad de la reacción en función de la temperatura y de la estructura del imidazol.

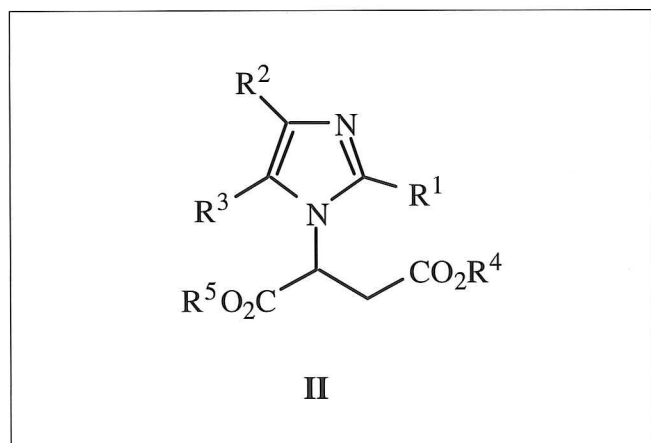
Los resultados obtenidos durante esta Tesis Doctoral, continuaron con la línea de investigación ya iniciada por el mismo grupo con desarrollo de trabajos anteriores orientados a la obtención de imágenes de pH por ^1H RMN. Además se ha abierto un nuevo campo de investigación centrado en la preparación de agentes de contraste paramagnético de naturaleza azólica. En este sentido, ya se ha obtenido contraste en T_1 en imágenes *in vivo* de una rata tras la administración de un quelato de *N*-2-(indazol-1-il)etiliminodiacetato disódico y Gd(III) 1, en las que se aprecia claramente la distribución del contraste por el líquido cefalorraquídeo (Figura 1).



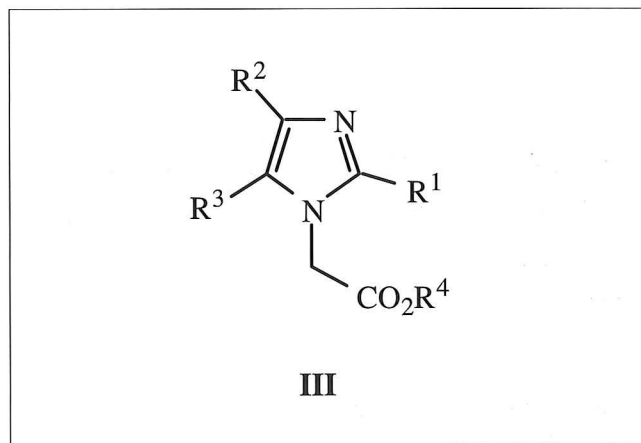
Compuesto 1.



Estructura I.



Estructura II.



Estructura III.