

NOVEDADES CIENTÍFICAS EN 2017

EN QUÍMICA

Aunque por motivos históricos la Química ha venido a constituirse en la heredera de conocimientos y prácticas que tradicionalmente se han considerado como “arte hermético”, no es una ciencia que oculte sus hallazgos para que solamente los disfruten sus adeptos, sino que tiene a gala ponerlos en común para beneficio del progreso general. En prueba de esta actitud, basta constatar el influjo de la Química en campos de tanta actualidad como la nanotecnología, la ciencia de materiales, la biomedicina o la exploración de nuevas fuentes de energía. Como ha sucedido tantas veces en el pasado, para ello resulta tan provechosa la obtención de nuevos productos, como la adquisición de conocimientos más profundos acerca de sustancias ya existentes.

En esta reseña se presenta un breve repertorio de investigaciones que ponen de manifiesto la vigencia de las investigaciones básicas en la Química actual, así como su incesante proyección hacia nuevas aplicaciones en campos muy diversos.

Siguiendo las normas científicas habituales, los trabajos comentados se identifican por sus autores, el título abreviado de la revista donde se han publicado, el volumen correspondiente, las páginas que abarcan y el año de publicación, que puede ser 2016 o 2017 según los casos, a fin de facilitar su localización a los lectores interesados. En algunos trabajos se remite simplemente a su DOI (*Digital Object Identifier*), ya que es la notación utilizada por la revista que los ha publicado.

LA MATERIA EN LA NANOESCALA

Uno de los alicientes del descenso a la nanoescala es encontrar nuevas propiedades de la materia que se manifiestan en esta dimensión, pero no en otras condiciones más usuales. Un buen ejemplo se tiene en los cristales de hielo, que normalmente presentan una estructura cristalina de tipo hexagonal. Esta simetría se revela claramente en las espectaculares imágenes de los copos de nieve que nos son tan familiares. No obstante, cuando

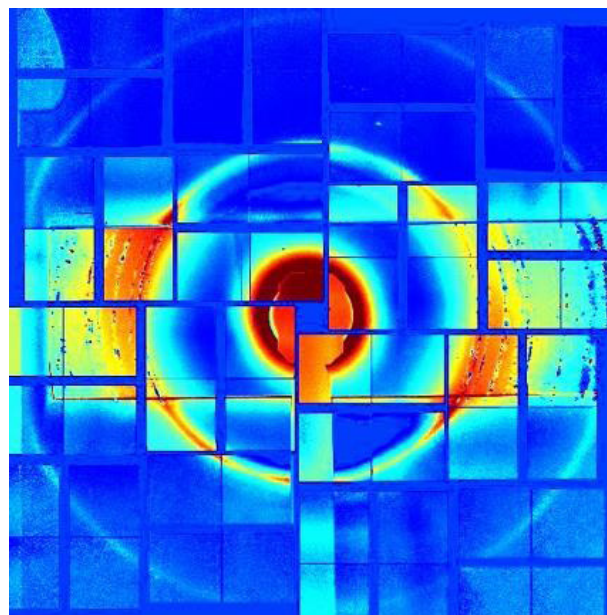


Figura 1. Imagen procesada de la dispersión de rayos X producida por nanopartículas de hielo, que muestra unos anillos concéntricos típicos de una estructura cristalina cúbica. Según Wyslouzil, Stan y col. (2017).

nanogotas de agua, de un radio aproximado de 10 nm, se someten a velocidades supersónicas bajo una temperatura de $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Wyslouzil, Stan y col., *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 3216–3222, 2017), se produce su congelación ultrarrápida dando nanopartículas de hielo, cuyo estudio por dispersión de rayos X revela que tienen una estructura cristalina que ya no es hexagonal, sino cúbica en un 80% (figura 1).

De hecho, en la naturaleza es posible encontrar cristales cúbicos metastables en las nubes altas, de características similares a las nanopartículas obtenidas en el experimento. Por tanto, las investigaciones que permitan comprender cómo se adopta esta simetría fuera de lo común pueden ser de gran ayuda para conocer los procesos que tienen lugar en la atmósfera, y con ello mejorar los modelos de predicción del tiempo y de evolución del clima. En relación con ello conviene señalar que la proporción del polimorfo cúbico obtenida en este experimento está próxima a la que se puede predecir mediante simulación por dinámica molecular. Por tanto, es muy posible que tal proporción de hielo cúbico frente al hielo hexagonal sea la máxima que se pueda dar en la realidad.

Junto a investigaciones básicas como la descrita, la materia en dimensiones propias de la nanoescala es objeto de otras investigaciones de tipo más aplicado. Entre ellas son de gran actualidad las que se realizan en el campo de la biomedicina. Por ejemplo, un problema tradicional de la terapéutica es encontrar el mejor medio de administrar los fármacos para optimizar sus efectos en los pacientes. Con este objetivo se investigan actualmente nuevos sistemas de transporte de fármacos que les permitan alcanzar con precisión su destino dentro del organismo, de modo que puedan ejercer allí mismo su efecto terapéutico con eficacia y seguridad, evitando en lo posible reacciones adversas. En esta línea se ha demostrado la utilidad de las nanopartículas cargadas con fármacos que son capaces de depositar directamente en su centro de actuación. Así, en una reciente aplicación se han utilizado nanopartículas de gelatina que se fijan sobre la superficie de la córnea del ojo, donde dosifican un remedio contra los hongos responsables de las infecciones e inflamaciones propias de la queratitis (Ahsan y Rao, *Nanoscale*, Advance article, 2017; DOI: 10.1039/c7nr00922d). Estas nanopartículas ejercen una doble función, pues actúan como sustratos alternativos de enzimas proteolíticas de los gérmenes patógenos, lo que reduce la inflamación de la córnea; y al mismo tiempo liberan ketoconazol, un fármaco derivado del imidazol que va encapsulado en ellas, para que ataque a dichos gérmenes y resuelva la infección de modo definitivo (figura 2).

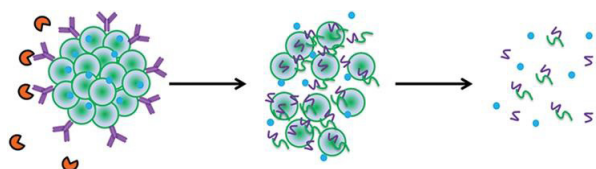


Figura 2. Diagrama esquemático del progreso de la actuación de nanopartículas de gelatina frente a los hongos que producen queratitis en la córnea del ojo. Según Ahsan y Rao (2017).

MOLÉCULAS QUE NO TEMEN A LA SOLEDAD

Sin abandonar los dominios de la nanoescala, es evidente el interés que presentan los experimentos de una sensibilidad tal que permitan investigar directamente las propiedades de las moléculas individuales. En contraste, los experimentos ordinarios se realizan en una colectividad de moléculas, donde tales propiedades se promedian y quedan difuminadas de modo inevitable. Una aplicación llamativa de la opción de las moléculas individuales son los motores moleculares sintéticos. Se trata de unas moléculas diseñadas de tal modo que sean capaces de

realizar movimientos repetidos cuando reciben energía. Al actuar así se comportan como máquinas de muy pequeño tamaño, que acaso puedan encontrar aplicaciones insospechadas en nanotecnología.

Las investigaciones en este nuevo campo de la Química se han ampliado recientemente con el estudio realizado por un equipo dirigido por Ben Feringa, galardonado con el premio Nobel de Química en 2016 (Feringa y col., *Science*, 356, 964-968, 2017). Estos investigadores han diseñado una molécula formada por varias unidades, constituidas por restos aromáticos de naftaleno, indano y fluoreno, las cuales pueden rotar unas respecto de otras cuando el compuesto recibe energía luminosa o energía térmica (figura 3). Es evidente que al efectuar estos movimientos se produce la conversión de la energía recibida a energía mecánica, tal como cabe esperar de un motor. Pero la auténtica novedad es que una parte de la máquina se mueve del modo deseado cuando se comunica energía a otra parte, lo que hasta ahora no se había conseguido aún. Con ello se abre una nueva ruta hacia la construcción en la nanoescala de dispositivos capaces de realizar funciones mecánicas cada vez más complejas.

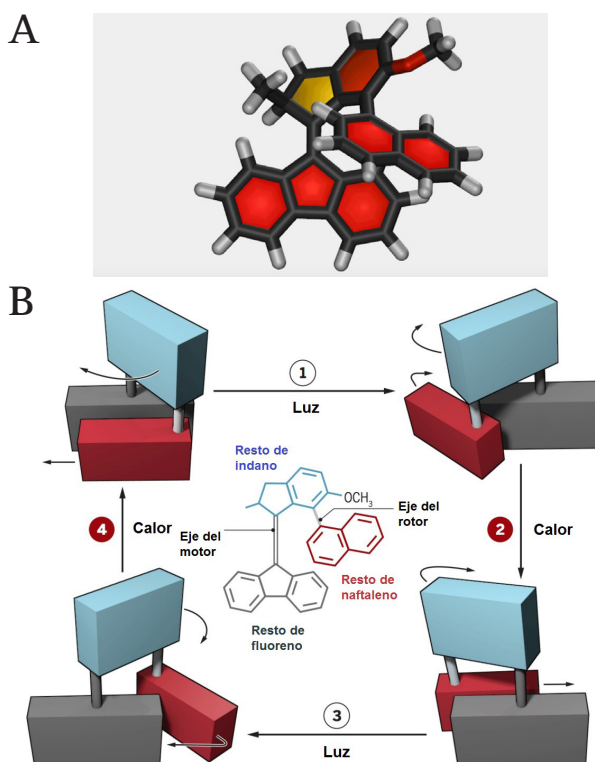


Figura 3. (A) Modelo estructural de un motor molecular construido a partir de varios restos aromáticos policíclicos conectados entre sí. (B) Modelo del funcionamiento del motor, en el que la rotación de una parte de la molécula es transmitida de modo sincronizado a otra parte de la misma molécula por efecto de la energía recibida. Según Feringa y col. (2017).

Dentro del nivel de aproximación que corresponde a las moléculas individuales, no solamente son productivos los estudios de compuestos particulares tales como el descrito, sino que también se hace posible seguir el curso de reacciones químicas con un detalle desconocido hasta ahora. Para ello se puede recurrir a medios técnicos tales como el haz de electrones de un microscopio electrónico de transmisión (cuyas siglas en inglés son TEM). Este haz de electrones cumple un doble papel, pues permite obtener imágenes al nivel de los compuestos individuales, al mismo tiempo que sirve como fuente de energía capaz de estimular reacciones químicas específicas. La evolución de las reacciones se estudia convenientemente por medio de las imágenes “a cámara lenta” que se obtienen de las propias moléculas participantes. Como ejemplo, se ha aplicado para estimular la policondensación de moléculas de perclorocoroneno contenidas en nanotubos de carbono, la cual transcurre con la eliminación de cloro y la formación de arinos muy reactivos, con la producción final de nanocintas de grafeno (Khlobystov y col., *ACS Nano*, 11, 2509-2520, 2017). Tanto los detalles de la reacción como el destino de los reactivos y productos que intervienen en ella, se pueden seguir en tiempo real por medio de las imágenes de las moléculas implicadas (figura 4).

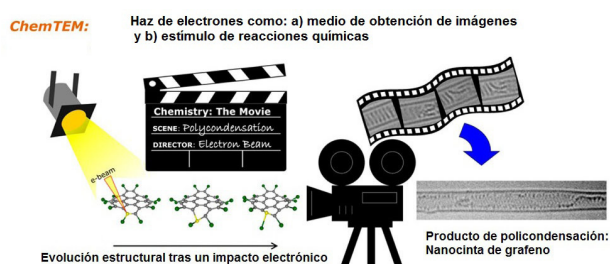


Figura 4. Esquema didáctico del uso de un haz de electrones de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) para el estudio de reacciones químicas al nivel de moléculas individuales, el cual se compara con el rodaje de una película de cine. Según Khlobystov y col. (2017).

Como extensión de este tipo de experimentos, se pretende preparar materiales complejos bidimensionales que vayan más allá del grafeno, con la intención de destinarlos a aplicaciones electrónicas específicas.

ENLACES QUÍMICOS NO USUALES

En general, los enlaces químicos son la fuerza de atracción entre átomos que permite la formación de los compuestos químicos y cuya intensidad justifica la mayor o menor estabilidad de las moléculas y cristales resultan-

tes. Los enlaces no usuales presentan el interés de que dan lugar a moléculas poco habituales, dotadas de características peculiares o controvertidas, de indudable atractivo.

En este sentido, los enlaces C-Si merecen una especial atención por juntar dos elementos que son especialmente prolíficos, cada cual por su parte, en la formación de grandes familias de compuestos. Los compuestos híbridos de C y Si se encuadran en la Química organometálica, donde han encontrado muchas aplicaciones prácticas, pero hasta ahora permanecían ausentes de la Bioquímica, ya que no se conocen ejemplos de estos compuestos en el campo biológico ni de procesos biosintéticos que los produzcan. Por ello merece reseñarse el reciente hallazgo de una ruta enzimática que los sitúa, de modo inédito, en un entorno biológico. Se ha observado que, disponiendo de los precursores adecuados, ciertas hemoproteínas son capaces de catalizar la formación de enlaces C-Si con una alta estereoespecificidad (Arnold y col., *Science*, 354, 1048-1051, 2016). En concreto, las proteínas del citocromo c, cuya especialidad habitual es la transferencia de electrones dentro del mecanismo de la respiración celular, pueden catalizar también la transferencia de carbenoides muy reactivos, que se insertan en enlaces Si-H dando lugar a la formación de enlaces C-Si (figura 5).

En Química son también importantes los enlaces intermoleculares, que si bien son menos fuertes que los enlaces interatómicos que forman las moléculas, son los que explican las uniones de las moléculas entre sí y por tanto gobiernan muchos fenómenos de cohesión de la materia a un nivel de complejidad más elevado. Entre ellos desempeñan un papel destacado los enlaces de hi-

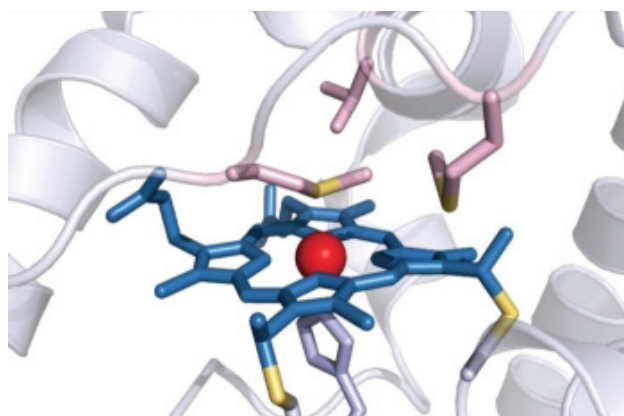


Figura 5. Modelo molecular del grupo hemo del citocromo ‘c’ de la bacteria ‘*Rhodothermus marinus*’, representado en color azul, que es capaz de catalizar la inserción de carbenoides en los enlaces Si-H, con la subsiguiente formación de enlaces C-Si. Según Arnold y col. (2016).

drógeno, que han sido objeto de multitud de investigaciones desde su descubrimiento en 1920. Mucho menos conocidos son los enlaces de halógeno, que resultan de la compartición de un átomo de un elemento halógeno (I sobre todo, Br, Cl, y a veces F) entre dos moléculas o grupos moleculares diferentes. Este nuevo concepto de enlace se ha elaborado desde 1978.

En un reciente trabajo se ha encontrado que uno y otro tipo de enlaces intermoleculares se pueden formar selectivamente en co-cristales de compuestos aromáticos, dependiendo de la polaridad del disolvente que se utilice (Robertson y col., *Chem. Sci.*, Advance article, 2017; DOI: 10.1039/c7sc01801k). Según ello, no es la fortaleza de unos enlaces frente a otros, sino el disolvente, el factor principal que decide el rumbo de la interacción. Si se parte de una mezcla de reactivos adecuados, los enlaces de hidrógeno resultan favorecidos en los disolventes no polares y los enlaces de halógeno en los disolventes polares. En consecuencia, los productos que resultan de tales interacciones son muy diferentes en uno y otro caso (figura 6).

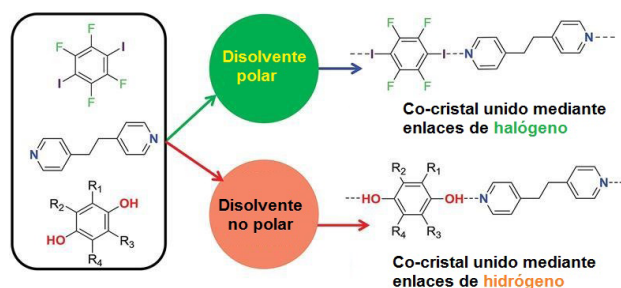


Figura 6. Esquema del papel crítico desempeñado por la polaridad del disolvente en la competición entre enlaces de hidrógeno y enlaces de halógeno para el ensamblaje de sistemas supramoleculares. Según Robertson y col. (2017).

Este hallazgo es destacable porque pone de manifiesto la importancia del disolvente en el control de procesos de reconocimiento molecular y auto-ensamblaje que se producen en la naturaleza, en muchos casos con trascendencia biológica.

INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES

Dentro del extenso campo de los materiales metálicos, donde no se cesa de encontrar nuevas aplicaciones, quedaba un pequeño grupo que apenas si destacaba como curiosidad científica, constituido por los metales líquidos. Uno de los representantes principales de este grupo, aparte del mercurio, es el galio y algunas de sus aleacio-

nes. En contacto con el aire, este metal líquido forma espontáneamente una delgada capa de óxido, que estabiliza mecánicamente cualquier forma diseñada a partir del mismo material. Esta propiedad tan peculiar se ha aplicado a la producción de unos cables tan finos como de 10 micras de diámetro, formados por una mezcla eutéctica de galio e indio, que es líquida a temperatura ambiente (Dickey y col., *Extreme Mech. Lett.*, 7, 55-63, 2016). El nuevo material tiene la ventaja de que se puede moldear a voluntad dando formas muy variadas, sin necesidad de efectuar soldaduras y manteniendo en todo momento una buena conductividad eléctrica.

Se ha encontrado también que una dispersión de gotitas microscópicas de galio líquido dentro de agregados sólidos de AuGa₂ da lugar a un material bifásico que comparte las propiedades de sólido y de líquido. Esta cualidad se puede aplicar a la fabricación de unos dispositivos muy moldeables, constituidos por diodos emisores de luz (LEDs) y sensores, que alojados en unos guantes permiten seguir convenientemente los movimientos de los dedos (Lacour y col., *Adv. Mater.*, 28, 4507-4512, 2016).

Las investigaciones de nuevos materiales están de plena actualidad, pero se supone que la búsqueda, diseño y producción de los productos que resulten de ellas no deberían restringirse a meros procedimientos de ensayo y error, tal como se ha procedido tradicionalmente. Sería muy conveniente disponer de otros métodos más predictivos. Siguiendo esta nueva orientación se ha puesto a punto un método computacional que permite modelizar convenientemente los procesos de ensamblaje y cristalización de las moléculas (Day y col., *Nature*, 543, 657-664, 2017). Esto no es nada fácil de conseguir en el nivel atómico - molecular, donde muchas veces se cumplen reglas que no son intuitivas y no son del todo conocidas por los químicos. Pero siguiendo la pista que ofrecen las superficies de energía potencial de las moléculas, parece que se está en condiciones de predecir las estructuras cristalinas que se puedan formar, a fin de seleccionar las propiedades que sean más adecuadas para conseguir un comportamiento determinado (figura 7).

Es posible que estas aproximaciones computacionales lleguen a constituir en un futuro próximo uno de los métodos recomendables para el descubrimiento de nuevos materiales, dotados de propiedades seleccionadas intencionadamente para satisfacer unas aplicaciones a la medida.

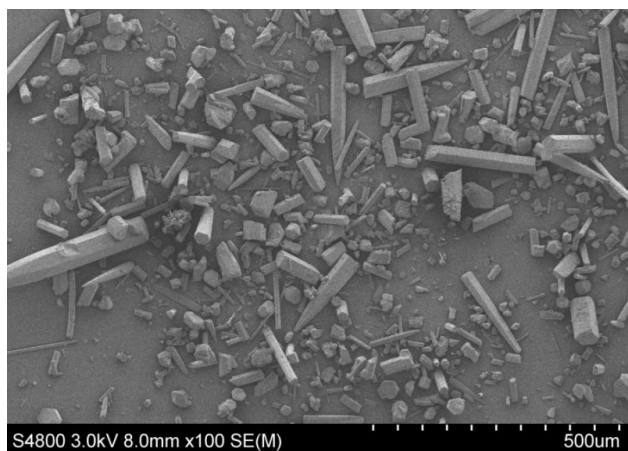


Figura 7. Imagen por microscopía electrónica de los cristales moleculares de un material descubierto por modelización. La elevada capacidad de liberación de metano de esta estructura puede encontrar aplicaciones en vehículos propulsados por gas natural. Según Day y col. (2017).

DISEÑO MOLECULAR DE NUEVOS FÁRMACOS

Es un hecho bien conocido en la actualidad que las bacterias están desarrollando resistencias frente a los antibióticos que reducen considerablemente, o incluso suprimen, los efectos curativos de dichos medicamentos. Como consecuencia, muchas infecciones comunes que se consideraban ya vencidas están recobrando una gravedad inusitada. Este creciente problema constituye una de las mayores amenazas para la salud mundial y demanda que se regule un uso racional de los antibióticos existentes. Ello no impide recurrir también a la síntesis química o a fuentes naturales para obtener nuevos compuestos que contribuyan a enriquecer el arsenal disponible de antibióticos, aportando nuevos productos que sorprendan a los gérmenes y consigan vencer su resistencia en aquellas enfermedades que vuelven a ser difíciles o imposibles de tratar.

Como ejemplo representativo de la aproximación artificial se puede mencionar la síntesis de un nuevo macrólido (Myers y col., *Nature*, 533, 338-345, 2016), perteneciente a una nutrida familia que destaca por su actividad contra gérmenes patógenos del tipo de *Escherichia coli*, que son resistentes a otros antibióticos de uso habitual. Por otra parte, como ejemplo de la aproximación natural merece destacarse el descubrimiento de un antibiótico designado como lugdunina, que se produce por una bacteria existente en la nariz humana (Peschel, Krismer y col., *Nature*, 535, 511-516, 2016). Este compuesto inhibe el crecimiento de estafilococos y es destacable por inaugurar una nueva familia de compuestos antimicrobianos, así como por su origen humano.

Desde el punto de vista estructural, el macrólido de Myers se caracteriza por contener un anillo macrocíclico de lactona de 15 eslabones (figura 8A), en tanto que la lugdunina se puede clasificar como un péptido cíclico que contiene el anillo pentagonal de la tiazolidina (figura 8B).

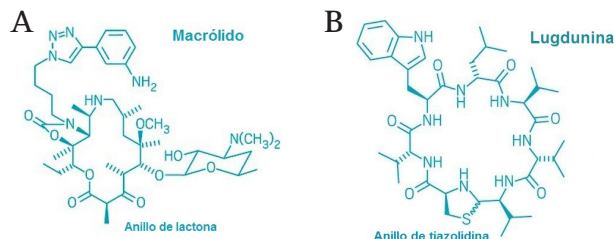


Figura 8. (A) Macrólido. Según Myers y col. (2016). (B) Lugdunina. Según Peschel, Krismer y col. (2016).

Sin duda, el descubrimiento de un antibiótico natural como la lugdunina servirá de estímulo para buscar en nuestro propio organismo nuevas armas para combatir los gérmenes patógenos y también para diseñar nuevos fármacos basados en la estructura molecular de estos compuestos naturales.

FUENTES DE ENERGÍA MÁS EFICIENTES Y SOSTENIBLES

Hace ya casi 30 años que la comunidad científica asistió al sorprendente anuncio de que al efectuar la electrolisis del agua pesada en la superficie de un electrodo de paladio, con un sencillo equipo de laboratorio en condiciones ordinarias, se generaba una gran cantidad de calor, que a falta de una explicación más convencional se atribuía a una fusión nuclear “fría” del deuterio componente del agua pesada para formar helio. Aunque tal afirmación no se pudo confirmar y la experiencia fue descartada como errónea por diversos motivos, es cierto que desde entonces se han seguido realizando discretamente otras pruebas similares. Los experimentos realizados hasta ahora presentan en común unos efectos extraordinarios generadores de calor, así como unas interpretaciones teóricas muy controvertidas. Conviene señalar que estas investigaciones no sólo presentan evidentes intereses científicos, sino también económicos, ya que de confirmarse sus resultados se produciría una auténtica revolución en el campo de la energía (Ritter, *Chem. Eng. News*, 94, 34-39, 2016).

Entre las empresas que pretenden desarrollar una nueva generación de tecnologías energéticas a partir de experimentos insospechados se cuenta la firma Brilliant



Figura 9. Prototipo del dispositivo SunCell, desarrollado por la firma BLP con destino a la producción de “hidrinos” a partir del hidrógeno convencional. El cuerpo esférico es un reactor de carbono en el que se forman los “hidrinos” y que actúa como cuerpo negro en la captación de la energía producida. Esta energía se reemite en forma de luz visible y es aprovechada por células fotovoltaicas, no mostradas en la imagen. Según la firma BLP.

Light Power (BLP), domiciliada en New Jersey (EE.UU.). En sus laboratorios se ha diseñado un dispositivo, denominado SunCell, en el cual se somete al hidrógeno a unos procesos que supuestamente llevarían a sus átomos a un nuevo estado más estable que el fundamental aceptado hasta ahora. Este hipotético estado de menor energía recibe el nombre de “hidrino”. La energía sobrante al descender de un estado a otro se emite en forma de luz visible, la cual es capturada por células fotovoltaicas y convertida en energía eléctrica (figura 9). Se afirma que la energía desprendida en este proceso alcanza dimensiones extraordinarias, del orden de millones de vatios para un volumen de una taza de café. ¿Será el hidrógeno la respuesta a las demandas de energía en el futuro?

Esta pregunta tiene especial relevancia porque en la búsqueda de una economía energética más limpia y sostenible, que no tenga que recurrir a combustibles fósiles, uno de los objetivos que no acaban de materializarse es el de situar por fin al hidrógeno en una posición central. Al fin y al cabo es el elemento más abundante del universo y la fuente de energía que mantiene nuestro Sol.

No cabe duda de que una futura “economía del hidrógeno” encontraría un gran apoyo si se pudiese conseguir con facilidad que la molécula de agua se rompiera directamente para dar hidrógeno y oxígeno, todos ellos compatibles con el medio ambiente, a diferencia del proceso habitual de obtención de hidrógeno, que parte del metano y libera CO_2 . Un avance en esta línea ha sido el desarrollo de un catalizador en cuyo diseño se alternan varias capas de una aleación de disulfuro de molibdeno con wolframio ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$), con otras capas de grafeno. Este dispositivo permite producir hidrógeno puro a partir del H_2O , mediante un proceso de bajo costo, del que se afirma que podría alcanzar sin dificultad la escala industrial (Terrones y col., *ACS Nano*, 11, 5103-5112, 2017). Desde el punto de vista teórico, se destaca como crítico que los orbitales electrónicos del catalizador se recubran eficazmente con el orbital del hidrógeno en la etapa clave de la reacción, de modo similar a como actuaría un catalizador de platino, si bien este objetivo se ha logrado aquí con gran eficacia utilizando unos componentes mucho más económicos que el propio platino (figura 10).

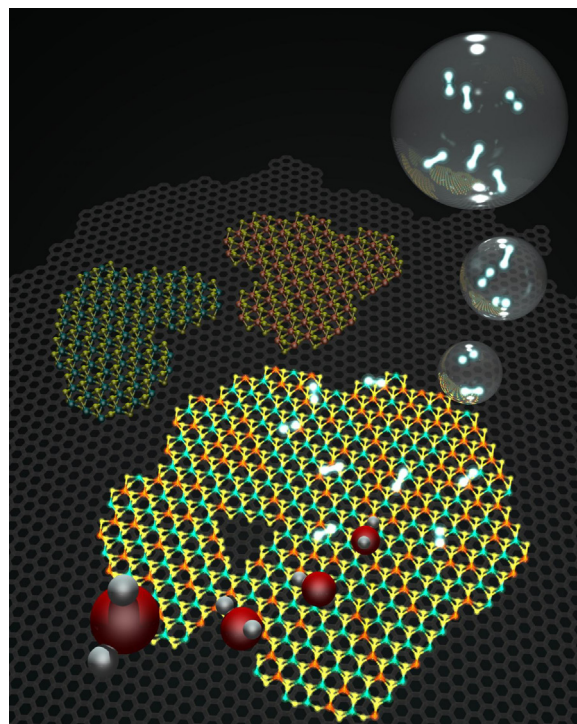


Figura 10. Modelo molecular de una heteroestructura bidimensional formada por redes hexagonales de grafeno (fondo de color gris oscuro), sobre las que se sitúan agregados de la aleación de disulfuro de molibdeno con wolframio (colores claros), componiendo un área muy extensa. Las moléculas de H_2O del ángulo inferior izquierdo (átomos de O en rojo y átomos de H en gris) son transformadas catalíticamente al interactuar con la heteroestructura del catalizador, produciendo las burbujas de H_2 del ángulo superior derecho. Según Terrones y col. (2017).

Otro gran objetivo que no acaba de cumplirse del todo es un óptimo aprovechamiento de la energía fotovoltaica. Si se acude a la teoría en busca de inspiración, se puede recordar que en el tratamiento del estado sólido se utiliza el concepto de excitón como una cuasipartícula, formada por la unión de un electrón y un hueco, que se forma cuando un fotón es absorbido por un semiconductor, y que permite explicar convenientemente el transporte de energía sin que se transporte carga eléctrica. La generación de excitones es un proceso elemental que se considera clave para explicar el funcionamiento de las células solares, por lo que los estudios que aclaren su mecanismo son muy de apreciar en la práctica. Dentro de esta línea, y utilizando espectroscopía en la región de frecuencias de los terahercios, con resolución temporal mejor que la trillonésima de segundo, se ha explora-

do este tipo de procesos en perovskitas organometálicas, que constituyen una nueva clase de materiales fotovoltaicos para baterías solares (Wang y col., *Nature Commun.*, **8**, Article number 15565, 2017; DOI: 10.1038/ncomms15565).

Es de esperar que este tipo de estudios favorezcan la utilización de los compuestos organometálicos, los cuales parecen muy adecuados en principio para aplicaciones fotovoltaicas, porque unen el buen rendimiento en la conversión de energía que presentan los materiales inorgánicos tradicionales, con la economía de producción y gran versatilidad que son típicos de los compuestos orgánicos.

Fernando Peral Fernández

Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas