

NOVEDADES CIENTÍFICAS EN 2015

EN QUÍMICA

Entre los muchos eventos científicos que se producen cada año, en 2015 ha tenido una especial relevancia la celebración del Año Internacional de la Luz. El motivo principal de esta propuesta, impulsada por la ONU, ha sido conmemorar el aniversario de una serie de acontecimientos históricos relacionados con la ciencia y la tecnología de la luz. Uno de sus objetivos ha sido destacar la importancia de la investigación en el ámbito de la luz y sus aplicaciones.

Desde este punto de vista, resulta conveniente dedicar una parte de este espacio a resaltar aquellos avances de la Química que están relacionados especialmente con la luz y con las tecnologías basadas en la radiación electromagnética, en el sentido más amplio del término. Junto a ellos se revisan otras contribuciones, que destacan por su repercusión en un mejor conocimiento de los átomos y moléculas, así como en el desarrollo de nuevos materiales, tecnologías en la nanoescala y nuevas fuentes de energía.

Se comentan a continuación algunas muestras representativas de las investigaciones realizadas en todos estos campos. A fin de facilitar la localización de los trabajos a los posibles interesados se indican sus autores, el título abreviado de la revista en que se han publicado, el volumen, las páginas y el año de publicación, que es 2015 en la mayoría de los casos.

NUEVOS ÁTOMOS Y MOLÉCULAS

Los elementos 113, 115, 117 y 118, cuyo descubrimiento no estuvo exento de polémicas, han sido finalmente confirmados por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, *Informe de prensa*, 30 de diciembre de 2015; Karol y col., *Pure Appl. Chem.*, **88**, 139-153, 2016). Con ello queda oficialmente completa la 7ª fila de la Tabla periódica, uno de los objetivos de la Química en los últimos años (Figura 1). ¿Continuará la Tabla al abrirse un nuevo período con el siguiente ele-

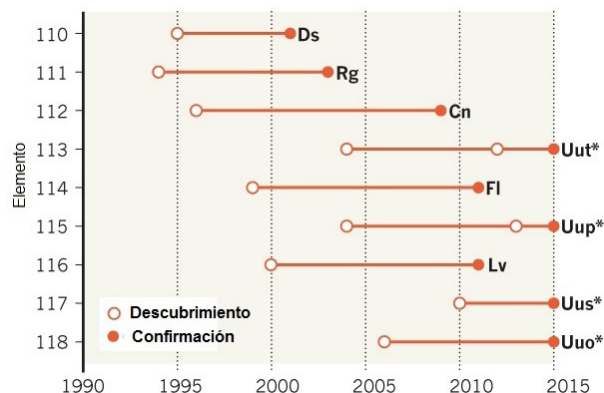


Figura 1. Esquema cronológico del descubrimiento y confirmación oficial de los elementos 110 a 118, pertenecientes a la última fila de la Tabla periódica hasta ahora. El asterisco significa que el elemento está pendiente de recibir un nombre y un símbolo definitivos que sustituyan a su denominación genérica provisional, y cuyas propuestas se reservan generalmente a los descubridores. Según Van Noorden, *Nature Trend Watch*, 4 de enero de 2016.

mento 119? Tal es el nuevo reto que surge ahora y que nos ocupará en los próximos años.

También merece reseñarse que se ha conseguido detectar un compuesto de boro y cobalto en fase gaseosa, de fórmula CoB_{16} , el cual ha establecido una nueva marca para el número de coordinación más alto encontrado hasta ahora en una molécula. En efecto, esta nueva especie química está formada por dos anillos B_8 conectados a un átomo central de Co por nada menos que 16 enlaces, con lo que se cumple el máximo teórico impuesto por el número de orbitales atómicos disponibles (Popov y col., *Nature Communications*, **6**, Article number 8654, 2015). La marca anterior correspondía al compuesto $\text{Th}[(\text{H}_3\text{B})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, que sigue siendo el complejo de coordinación más alta obtenido en estado condensado. El compuesto actual tiene la forma de un pequeño tambor en miniatura (Figura 2).

INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LAS MOLÉCULAS

La interacción de la luz con átomos y moléculas es el campo de estudio tradicional de la Espectroscopía, donde se aplican técnicas instrumentales que permiten analizar el comportamiento de las sustancias materiales frente a la radiación electromagnética en todo el intervalo de frecuencias de interés químico. A este respecto

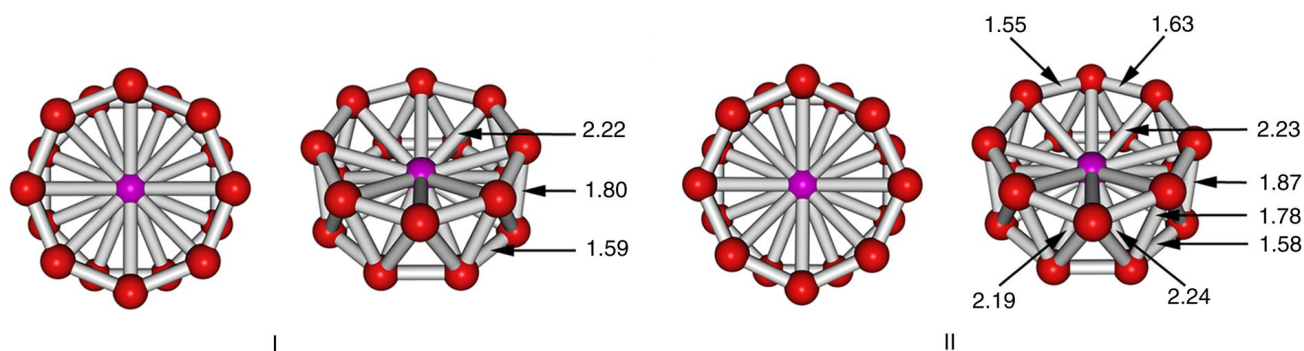


Figura 2. Vistas superior y lateral de dos isómeros del compuesto CoB_{16} . Los bastoncitos entre los átomos ayudan a visualizar la estructura en forma de tambor, pero no necesariamente indican enlaces reales. Las distancias se expresan en Å. Según Popov y col.

no está de más recordar las diferentes regiones en que se extiende la radiación electromagnética y que dan lugar a otras tantas modalidades espectroscópicas (Figura 3).

Los avances en este campo se pueden revisar atendiendo a las regiones del espectro estudiadas, desde las que implican saltos de menos energía hasta las de más energía (Kemsley, *C&EN*, 93 (40), 13-19, 2015). En Química tiene interés el intervalo que se extiende desde la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), que estudia saltos entre niveles de espín nuclear relativamente próximos, de energía comparable a la de las ondas de radio, hasta las técnicas de rayos X, que se basan en saltos de los electrones internos de las sustancias, para los que hay que poner en juego mucha más energía.

Comenzando con la espectroscopía de RMN, se dispone actualmente de una gran familia de técnicas, cuyos acrónimos componen una auténtica sopa de letras que desorienta a los profanos. En conjunto estas técnicas de RMN proporcionan mucha información, desde pequeñas moléculas orgánicas hasta los sistemas más complejos de los biopolímeros o superficies catalíticas. En el horizon-

te se puede anticipar el desarrollo de las técnicas de “hiperpolarización” de los espines nucleares, que se beneficiarían del uso de ciertos agentes para intensificar las señales de las muestras en estudio, superando así una de las limitaciones intrínsecas de este tipo de espectroscopía. Con ello no cabe duda de que se extenderán sus aplicaciones analíticas y también se abrirán nuevas áreas en la formación de imágenes por resonancia magnética (MRI). Los métodos para conseguirlo están abiertos por ahora al ingenio de los investigadores (Hirsch y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 8428-8434, 2015).

Con este mismo objetivo de aumentar la sensibilidad se aplican técnicas “con giro al ángulo mágico” (MAS), que facilitan los estudios estructurales y dinámicos de las proteínas (Lewandowski y col., *Science*, 348, 578-581, 2015; Su, Andreas y Griffin, *Annu. Rev. Biochem.*, 84, 465-497, 2015), así como técnicas de “polarización nuclear dinámica” (DNP) mediante pulsos, que facilitan los estudios de muestras sólidas en general (Mathies y col., *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 111-116, 2016). Otra línea de posible evolución se basa en aprovechar estos aumentos de sensibilidad para explorar escalas de trabajo cada vez más pequeñas. La miniaturización alcanza ya a los nanocristales semiconductores coloidales, designados coloquialmente como “puntos cuánticos” (Piveteau y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 13964-13971, 2015).

Disponiendo de una fuente de energía superior, dentro de la región de las microondas en la que se producen las rotaciones de las moléculas, se facilitan muchas reacciones de síntesis que serían difíciles de lograr con un calentamiento convencional. En muchos casos se consiguen estos objetivos con gran rapidez, minimizando efectos indeseados de calentamiento del ambiente. El método de síntesis por microondas se ha aplicado con éxito a la preparación de diversos compuestos inorgánicos (Leonelli y Komarneni, *Inorganics*, 3, 388-391, 2015),

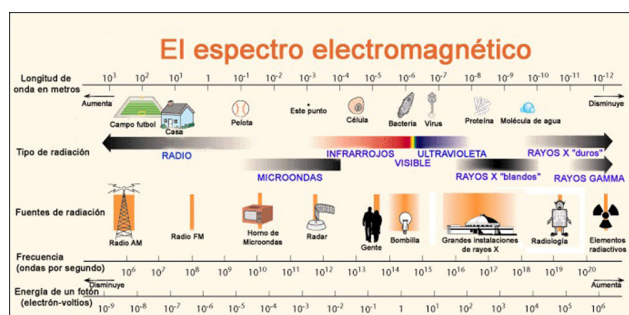


Figura 3. Esquema del intervalo de variación del espectro electromagnético, donde se aplican diferentes técnicas espectroscópicas de interés químico dependiendo del tipo de radiación. Tomado de la web del Dpto. de Cristalografía y Biología Estructural, CSIC, Madrid (<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>, acceso abril de 2016).

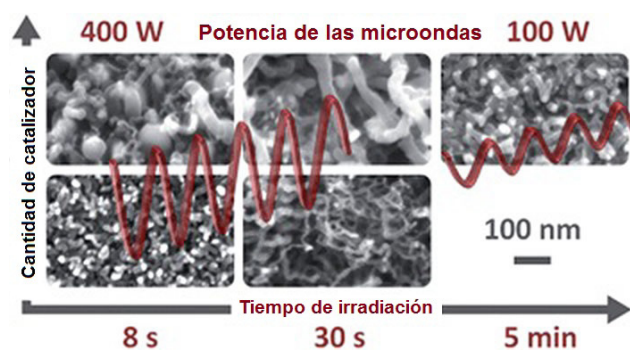


Figura 4. Regulación de la morfología de las nanofibras de carbono obtenidas mediante síntesis con microondas, mediante el ajuste de la potencia y el tiempo de irradiación, así como de la cantidad de catalizador utilizado. Según Schwenke y col.

así como de nanofibras de carbono (Schwenke, Hoepfner y Schubert, *J. Mater. Chem. A*, 3, 23778-23787, 2015), cuya morfología se puede regular a voluntad sin más que ajustar las condiciones de irradiación (Figura 4).

Dentro de otras regiones más energéticas del espectro electromagnético, adentrándose en el intervalo que va del infrarrojo al ultravioleta, se han realizado estudios de espectroscopía multidimensional. Para ello las moléculas se someten a pulsos ópticos muy cortos, hasta de femtosegundos, y se registra su comportamiento durante los periodos de demora. Se obtienen así nuevos datos estructurales y dinámicos, en general no accesibles mediante las técnicas convencionales ya que éstas son sólo monodimensionales (Mukamel y Bakker, *J. Chem. Phys.*, 142, 212101, 2015; todo el ejemplar que sigue está dedicado a este tema). En otro aspecto diferente, se está estudiando la espectroscopía que utiliza dos fotones como aplicación práctica del fenómeno cuántico de entrelazamiento (en inglés *entanglement*), en el que los fotones no se comportan de modo individual, sino que están conectados dentro de un estado único que los describe colectivamente (Doan y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 9198-9201, 2015). Con ello se obtiene también una información que no es accesible mediante la espectroscopía tradicional, que opera con un solo fotón.

Por otra parte, se están intensificando las investigaciones de la captación de luz artificial a fin de mejorar los procedimientos de conversión fotovoltaica de la energía solar (Creatore y col., *Frontiers in Materials*, 2, Article 6, 1-4, 2015). En el amplio dominio de la Fotoquímica hay también espacio para aplicaciones especializadas en Catálisis (Tu y col., *Inorg. Chem.*, 54, 8003-8011, 2015; Cismesia y Yoon, *Chem. Sci.*, 6, 5426-5434, 2015).

La aceleración de electrones en un sincrotrón produce una intensa fuente luminosa en ultravioleta lejano y rayos X, cuya aplicación en Espectroscopía y en Cristalografía ha permitido profundizar en los detalles estructurales de muchas moléculas. Actualmente se intenta aprovechar esta fuente de rayos X “duros”, o sea de alta energía, para dar servicio a un microscopio que permita la formación de imágenes tridimensionales con resolución química en la nanoescala, en concreto por debajo de los 20 nm (Nazaretski y col., *J. Synchrotron*, 22, 336-341, 2015).

En estas regiones se dispone de otra fuente luminosa aún más brillante: los láseres de electrones libres, cuyo origen se debe también a la aceleración de electrones. Funcionando mediante pulsos extremadamente cortos e intensos son capaces de generar los rayos X “duros” requeridos en los estudios estructurales de alta resolución (Aquila y col., *Structural Dynamics*, 2, 041701, 2015; Bostedt y col., *Rev. Mod. Phys.*, 88, 015007, 2016).

Conviene mencionar también una colección de espectroscopías de rayos X no lineales, designadas por los acrónimos XANES, RIXS, SXRS..., que complementan a las espectroscopías convencionales en el infrarrojo y visible – ultravioleta, aportando información de las estructuras electrónicas de especies transitorias tales como las que intervienen en los procesos catalizados por las enzimas del citocromo P450 (Zhang y col., *ChemPhysChem*, 16, 2006-2014, 2015). En conjunto, las aplicaciones químicas de todas las técnicas que operan en este intervalo de altas energías están orientadas actualmente a obtener información del pequeño mundo de las moléculas individuales, de los cristales diminutos y de los pasos elementales que componen la dinámica de las reacciones.

NUEVOS MATERIALES (Y OTROS QUE NO LO SON TANTO)

Desde que el grafeno fue descubierto experimentalmente en la Universidad de Manchester en 2004, se ha convertido en la gran promesa de la tecnología de materiales por sus muchas y buenas cualidades, ya que es ligero, resistente, flexible, transparente, de poco espesor, conductor del calor y de la electricidad... Pero el gran problema sigue siendo su producción a gran escala libre de defectos e impurezas. Mientras tanto, se siguen investigando en el laboratorio versiones del grafeno que tengan posibles aplicaciones prácticas.

Una de estas versiones es un conjunto de delgadas capas de grafeno intercaladas entre capas de cloruro férrico en una disposición alternante (Figura 5), que aparentemente resulta reforzado para resistir condiciones ambientales muy duras. El estudio sistemático de este “supergrafeno” revela que es flexible, transparente y buen conductor de la electricidad, como el grafeno original (Wehenkel y col., *Scientific Reports*, 5, Article 7609, 1-5, 2015). Estas propiedades lo hacen adecuado para futuras aplicaciones en dispositivos electrónicos, tal vez en sustitución del óxido de estaño e indio (abreviadamente ITO), el componente de estas características más utilizado en los dispositivos actuales.

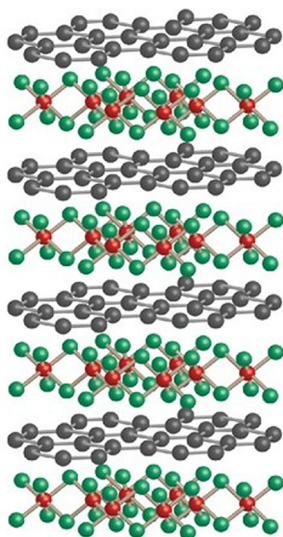


Figura 5. Modelo espacial del grafeno intercalado con FeCl₃, que presenta cualidades prometedoras como conductor transparente y flexible. Según Russo y col., *ACS Nano*, 7, 5052-5057 (2013); estudio sistemático de Wehenkel y col. (2015).

En el área de las manufacturas por adición de capas de material, que incluye procesos tan actuales como la impresión tridimensional (3D), se ha puesto a punto un método que permite reducir el tiempo de procesamiento de algunas piezas desde horas a unos pocos minutos. El procedimiento se designa como producción continua de interfase líquida (abreviadamente CLIP) y con él se pueden generar de modo continuo partes poliméricas de una pieza, con un tamaño de hasta decenas de centímetros, con una resolución del orden de 0,1 mm (Tumbleston y col., *Science*, 347, 1349-1352, 2015).

Otro campo donde probablemente se van a requerir nuevos materiales es el de los plásticos de uso cotidiano. Muchos productos de vinilo bien conocidos (calzado, bolsos, tuberías, material de escritorio, etc.) se hacen más flexibles y duraderos mediante la adición de ftalatos,

unos pequeños compuestos orgánicos derivados del ácido ftálico, los cuales actúan como plastificantes. En los últimos tiempos ha aumentado la alarma hacia la presencia en el cuerpo humano de metabolitos de estos compuestos, que se atribuyen a la exposición continua a los plásticos y, aunque esta evidencia no sea necesariamente perjudicial, ha impulsado que se adopten restricciones en el uso de los ftalatos, comenzando por los productos destinados al uso infantil (Westerwelt, *The Guardian*, 10 de febrero de 2015). En todo caso, parece llegado el momento de hacer un balance de las ventajas y riesgos del uso de estos compuestos dentro de unos productos tan ubicuos como los plásticos, así como valorar si su sustitución es posible actualmente y qué repercusiones tendría en la industria (McCoy, *C&EN*, 93 (25), 10, 2015; Erickson, *ibíd.* 11-15; Tullo, *ibíd.* 16-18; Ritter, *ibíd.* 19-20).

NANOTECNOLOGÍA

Un aspecto en que la nanotecnología tiene una indudable incidencia en la vida cotidiana es el almacenamiento digital de la información. Cada vez se requieren dispositivos de más capacidad y rapidez que puedan funcionar durante un tiempo ilimitado, demanda que se podría satisfacer seleccionando los nanomateriales adecuados. Un avance significativo se ha realizado por un equipo de investigadores de la Universidad de Southampton. Utilizando pulsos láser ultrarrápidos de femtosegundos, han podido grabar y recuperar datos en 5 dimensiones (3 espaciales y 2 ópticas), almacenados en capas nanoestructuradas dentro de una pieza de cuarzo (Kazansky y col., *Proc. SPIE*, 9736, 97360U, 2016; *SPIE Newsroom*, 11 de marzo 2016). Este material es muy estable, pues soporta temperaturas de hasta 1000°C y puede durar indefinidamente a temperatura ambiente, lo que no aseguran los CDs y DVDs actuales. La capacidad de la pieza utilizada es de 360 TB (1 TB = 10¹² bits) y como demostración ha acogido una colección de documentos emblemáticos, tales como la Declaración Universal de los Derechos Humanos, la Óptica de Newton, la Carta Magna y la Biblia del Rey Jacobo (ante lo cual es evidente que la investigación se ha realizado en Inglaterra). Muy posiblemente se trate de la tecnología adecuada para legar grandes archivos a generaciones futuras (Figura 6).

Otra contribución del silicio a la nanotecnología es su uso como material de electrodos nanocompuestos, formados además por carbono y carboximetilcelulosa (CMC) como ligante, que resultan útiles para las conoci-



Figura 6. Vidrio de cuarzo cuya nanoestructura presenta unas propiedades sobresalientes de capacidad de almacenamiento de información y durabilidad. Según *Phys. Org.*, 15 de febrero de 2016.

das baterías de iones de litio o Li-ion. La aplicación de la espectroscopía de RMN de ^{129}Xe hiperpolarizada, a la que se ha aludido más arriba, ha permitido explorar con éxito la estructura porosa y la conectividad interna de este nuevo tipo de electrodos compuestos (Mao y col., *Energy Fuels*, 30, 1470-1476, 2016).

NUEVAS FUENTES DE ENERGÍA

No se insistirá nunca suficientemente en la importancia que tienen las baterías electroquímicas como medios de almacenamiento de carga eléctrica en nuestra vida cotidiana. Es bien conocido que las baterías de litio constituyen la referencia actual para muchos usos prácticos. Entre sus posibles mejoras se estudia el uso de electrolitos en estado sólido, en lugar de líquido como es habitual, ya que mejorarían la seguridad y permitirían almacenar más energía en un espacio dado, además de que presentarían menos problemas de degradación a lo largo

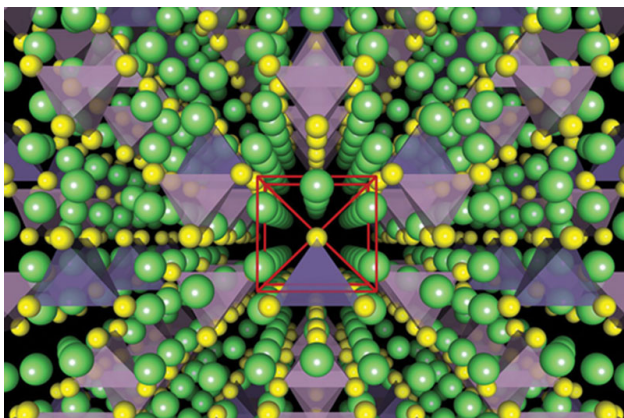


Figura 7. Representación artística de la estructura interna de un nuevo electrolito en estado sólido, constituido por Li (verde), S (amarillo), PS_4 (tetraedros púrpuras) y GeS_4 (tetraedros azules). Según Chandler, MIT Tech. Rev., 20 de octubre de 2015, comentario del trabajo de Wang y col. (2015).

del tiempo. Parece que por fin se ha obtenido un electrolito en estado sólido con una conductividad suficientemente rápida para que su uso resulte práctico (Wang y col., *Nature Materials*, 14, 1026-1031, 2015). En una primera versión, que sus descubridores pretenden refinar, se trata de un conductor superiónico constituido por litio, azufre y sulfuros de fósforo y de germanio (Figura 7).

Otra mejora, que se encuentra todavía en fase de laboratorio, es la batería de Li- O_2 o Li-aire, que presenta una densidad de energía 10 veces superior a la de Li-ion, un rendimiento del 90% y la posibilidad de soportar más de 2000 recargas, todo lo cual le haría un propulsor conveniente para los vehículos eléctricos y competitivo frente a los combustibles derivados del petróleo. Una reciente investigación (Liu y col., *Science*, 350, 530-533, 2015) propone unos cambios en la composición química que mejoran su estabilidad con respecto a intentos previos (Figura 8). No obstante, quedan bastantes problemas por resolver, entre otros que los prototipos han de recargarse en oxígeno puro. Por ello se calcula que todavía quedan unos 10 años antes de que se pueda pasar a usos prácticos inmediatos.



Figura 8. Vista microscópica con colores retocados del electrodo de carbono de una batería de Li-aire. En el centro se ve el electrodo de carbono, hecho con óxido de grafeno reducido altamente poroso (de color negro), al que rodean partículas de hidróxido de litio de unas 20 micras (de color rosa), que se forman en la descarga de la batería pero se pueden eliminar con relativa facilidad por el disolvente utilizado en el electrolito. Según Liu y col.

Los refinamientos de las baterías de litio no impiden que se exploren nuevos tipos que acaso puedan llegar a sustituirlas en el futuro por su mejor rendimiento en cuanto a suministro de energía, duración de las recargas y economía de uso. Entre los prototipos más estudiados destacan las baterías de Al-ion, que utilizan un ánodo de aluminio y un cátodo de grafito. Estas baterías son mucho más económicas y seguras que las de litio, se cargan en menos de 1 minuto y son capaces de soportar más de 7500 recargas sin perder capacidad (Lin y col.,



Figura 9. Nuevas formas de baterías para dispositivos flexibles. Izquierda: Batería desplegable con excelentes propiedades electroquímicas y mecánicas, según Song y col. Derecha: Batería plegada en forma de barquito, de la firma surcoreana Jenax, según Quigley.

Nature, 520, 325-328, 2015). Por otra parte, la batería de Al-aire presenta una capacidad teórica 40 veces superior a la de Li-ion, y con algunas adaptaciones parece ser capaz de superar los problemas de corrosión y de acumulación de residuos que impiden hasta ahora su funcionamiento práctico (Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 162, A288-A294, 2015).

Finalmente conviene señalar que las baterías del futuro pueden sorprendernos por sus formas vanguardistas, muy diferentes de la imagen tradicional de estos dispositivos. Entre las nuevas configuraciones que se ensayan destaca un electrodo formado por una cáscara

de TiO_2 que contiene un núcleo de aluminio en su interior, capaz de cambiar de tamaño muchas veces en los ciclos de recarga, como es habitual, sin afectar negativamente a la forma externa ni al rendimiento de la batería (Li y col., *Nature Communications*, 6, Article number 7872, 2015). Por otra parte, las tendencias hacia el diseño de dispositivos electrónicos flexibles para uso cotidiano, del tipo de relojes, gafas, cintas deportivas, etc., demandan la producción de baterías plegables, de las que surgen continuamente nuevas propuestas (Song y col., *Scientific Reports*, 5, Article 10988, 1-9, 2015; Quigley, *Tech in Asia*, 15 de enero de 2015). Por la forma de estas nuevas baterías resulta difícil adivinar que realmente se trata de baterías comunes de Li-ion (Figura 9).

Con estas investigaciones y otras similares que no cabe reseñar por falta de espacio, pero no de merecimientos, se demuestra la creatividad que afortunadamente sigue inspirando muchos de los avances de la Química.

Fernando Peral Fernández
Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas