

Los Premios Nobel en Química Inorgánica

AUTOR

Enrique J. Baran

**PUBLICADO POR**

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS N° 8 (2015)

Baran, Enrique José

Los Premios Nobel en Química Inorgánica / Enrique José Baran. - 1a ed edición especial.
- Ciudad Autónoma de Buenos Aires : ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas,
Físicas y Naturales, 2015.

146 p.; 26 × 18 cm. - (Publicaciones científicas)

Edición para Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
ISBN 978-987-46104-0-9

1. Química. 2. Biografías. I. Título.
CDD 540

Fecha de catalogación: 16/11/2015

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-46104-0-9

Primera edición, Buenos Aires, noviembre, 200 ejemplares.

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a:

All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Av. Alvear 1711, 4º piso, (1014) Buenos Aires.

E-mail: biblio@ancefn.org.ar

Sitio web: www.ancefn.org.ar

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados.

Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

ÍNDICE

PREFACIO	1
INTRODUCCIÓN	3
1904 - WILLIAM RAMSAY	7
1. Breve bosquejo biográfico	7
2. El descubrimiento de los gases nobles.....	8
3. Química de los gases nobles	10
APENDICE	
Breve bosquejo biográfico de Lord Rayleigh	13
Referencias.....	15
1906 - HENRI MOISSAN	17
1. Breve bosquejo biográfico	19
2. La obra científica	20
3. Algunos aspectos importantes de la química del flúor	23
4. El impacto actual del flúor y sus compuestos	24
Referencias.....	26
1911 - MARÍA S. CURIE	27
1. Breve bosquejo biográfico.....	27
2. La obra científica	29
3. Elementos radiactivos asociados al uranio.....	32
4. Química del polonio, el radio y el actinio	32
APENDICE	35
Referencias	35
1913 - ALFRED WERNER.....	37
1. Breve bosquejo biográfico	37
2. La Teoría de Coordinación	39
3. Obra científica.....	40
4. Impacto de la obra de Werner y de la Química de Coordinación	45

	APENDICE	47
	Referencias	48
1918 -	FRITZ HABER	51
	1. Breve bosquejo biográfico.....	51
	2. La síntesis del amoníaco.....	54
	3. Obtención industrial del amoníaco	55
	4. El impacto del amoníaco en la industria química moderna	57
	5. El ciclo de Born-Haber	60
	APENDICE	61
	Referencias	64
1934 -	HAROLD C. UREY	65
	1. Breve bosquejo biográfico.....	65
	2. Obra científica	66
	Referencias	70
1951 -	GLENN T. SEABORG & EDWIN M. McMILLAN	71
	1. Breve bosquejo biográfico de Glenn T. Seaborg.....	72
	2. Breve bosquejo biográfico de Edwin M. McMillan	73
	3. La síntesis de los elementos transuránidos.....	74
	4. Los elementos transactínidos.....	77
	5. La estructura actual de la Tabla Periódica de los Elementos	77
	Referencias.....	79
1954 -	LINUS C. PAULING	81
	1. Breve bosquejo biográfico.....	81
	2. Obra científica	84
	Referencias	90
1973 -	ERNST O. FISCHER & GEOFFREY WILKINSON	91
	1. Breve bosquejo biográfico de Ernst O. Fischer	91
	2. Breve bosquejo biográfico de Geoffrey Wilkinson	93
	3. Sobre la historia del ferroceno y otros metallocenos	94
	4. Métodos generales de síntesis y nomenclatura de los complejos tipo sándwich	96
	5. Enlaces en los complejos metálicos $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	98

6. Algunas aplicaciones de los metalocenos	99
Referencias.....	99
1976 - WILLIAM N. LIPSCOMB	101
1. Breve bosquejo biográfico	101
2. Química y estructura de los boranos	103
Referencias.....	109
1983 - HENRY TAUBE	111
1. Breve bosquejo biográfico	111
2. Obra científica	112
Referencias	115
1995 - P.J. CRUTZEN, M.J. MOLINA & F.S. ROWLAND	117
1. Aspectos básicos sobre la química y estructura del ozono.....	117
2. Formación y descomposición del ozono	118
3. Breve bosquejo biográfico de Paul J. Crutzen	121
4. Breve bosquejo biográfico de Mario J. Molina	121
5. Breve bosquejo biográfico de F. Sherwood Rowland	123
APÉNDICE	124
1. Síntesis y propiedades de los compuestos clorofluorocarbonados...	124
2. El espesor de la capa de ozono	125
3. Protocolo de Montreal	126
Referencias.....	126
1996 - R. F. CURL, H. W. KROTO & R. E. SMALLEY	129
1. Breve bosquejo biográfico de Harold Kroto	129
2. Breve bosquejo biográfico de Richard Smalley	132
3. Breve bosquejo biográfico de Robert F. Curl	133
4. Aspectos básicos de la química de los fullerenos.....	134
5. Fullerenos, Nanociencias y Nanotecnología	139
Referencias.....	140

PREFACIO

Desde mi incorporación a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (1996) integro su Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas, en el área de la Química, siendo mi especialidad la Química Inorgánica.

Tanto en mi actividad académica como en la docente siempre he puesto mucho énfasis en tratar de establecer relaciones y conexiones entre las Ciencias que se enseñan y analizan y su evolución histórica, intentando conocer también detalles sobre la vida y acción de los hombres y mujeres que influyeron en su desarrollo, que generaron nuevas ideas y perspectivas o que participaron de descubrimientos importantes para el progreso de las mismas.

Cuando durante 2011 se celebró el Año Internacional de la Química y con motivo de algunas de las actividades que la Academia organizó para adherirse a este importante evento internacional, tuve la oportunidad de analizar en detalle y profundidad los descubrimientos y Premios Nobel asociados a nuestra disciplina. Y, como químico inorgánico, comencé a indagar un poco más detenidamente en los nombres asociados a esta rama de la Química y decidí empezar a reunir mayor información sobre ellos.

Esta búsqueda y el análisis del material colectado comenzaron a fascinarme fuertemente y me llevó a la idea de transmitir toda esa información, de manera metódica y ordenada, de forma tal que también otros químicos así como todas las personas interesadas en la Historia de la Ciencia pudieran disponer de ella y apreciar los importantes y valiosos aportes que esos galardonados con el Premio Nobel, realizaron para el desarrollo de la Química Inorgánica.

Este es el origen de esta pequeña monografía que he redactado con mucho esmero y pasión, esperando que sus lectores la disfruten tanto como la he disfrutado yo al redactarla.

Finalmente, deseo agradecer a los colegas y autoridades de la Academia por haberse interesado en este proyecto y por haber apoyado muy entusiastamente su concreción.

Buenos Aires, junio de 2015.

INTRODUCCIÓN

La evolución histórica de la Química Inorgánica, analizada a través de los Premios Nobel ofrece una visión sumamente interesante y enriquecedora de algunos de los momentos cumbres no solo de esta disciplina sino también de las Ciencias Químicas en general.

Cuando se observa el listado de los Premios Nobel otorgados en el área de la Química, a partir de 1903 (año en que comenzaron a entregarse los Premios) y hasta nuestros días, se encuentra mencionados casi todos los nombres fundamentales asociados con el desarrollo, los avances y las nuevas visiones que la misma ha generado a lo largo de este período, que cubre un poco más de un siglo. Y uno comienza a sentirse extasiado y maravillado ante la variedad de hechos y de cuestiones que la Química ha logrado resolver y entender en este lapso, si se quiere, relativamente breve de tiempo.

La idea de este trabajo era la de concentrarse fundamentalmente en el campo de la Química Inorgánica y de mostrar, a luz de los Premios Nobel otorgados a investigadores de esta disciplina, cuales fueron los temas, hallazgos y logros que se consideraron más valiosos e importantes durante el desarrollo y evolución de la misma.

De todas formas, la selección de los premiados en esta área encierra varias dificultades, ya que aparte de los que se han elegido para integrar este volumen quedan algunos otros que también han hecho contribuciones a determinados aspectos o tópicos particulares de la Química Inorgánica, han desarrollado trabajos en temas de frontera que la incluyen, o han generado contribuciones que son trascendentes para todas las áreas de la Química.

Por ese motivo, y aunque la selección puede aparecer un tanto arbitraria o limitada, con la misma ha logrado abarcarse casi un siglo de labor creadora y se han priorizado algunos aspectos en particular, que podemos considerar como componentes típicos y universalmente aceptados de la Química Inorgánica. Así, hemos elegido el descubrimiento de nuevos elementos que fueron completando gradualmente el Sistema Periódico de los Elementos, como los gases nobles (Ramsay), el flúor (Moissan), el radio y el polonio (Mme. Curie), los elementos transuránidos (Seaborg, McMillan); los inicios de la química de coordinación (Werner), la consolidación de la química organometálica (Fischer, Wilkinson) y las reacciones de complejos metálicos (Taube); la síntesis del amoníaco, una de las moléculas fundamentales de la Química y la industria química moderna (Haber); el descubrimiento del deuterio, uno de los dos isótopos del elemento más liviano del Sistema Periódico (Urey) y de los fullerenos, una nueva forma alotrópica del carbono (Curl, Kroto, Smalley); los avances en el conocimiento del enlace químico y el análisis estructural de sistemas inorgánicos complejos (Pauling) así como la determinación de la estructura de compuestos de boro (Lipscomb), para desembocar finalmente en las reacciones del ozono en la alta atmósfera y los inicios de la moderna Química Atmosférica (Crutzen, Molina, Sherwood).

Para ser justos, mencionaré brevemente algunos otros nombres que tal vez deberían estar incluidos en un relevamiento histórico como el que estamos presentando.

En relación al descubrimiento de nuevos elementos y al mejoramiento del mejor conocimiento y caracterización de los ya conocidos, seguramente no pueden dejar de mencionarse los nombres de Richards y Aston. El químico estadounidense Theodore W. Richards (1868-1928) recibió el Premio en 1914 en reconocimiento por la determinación exacta de los pesos atómicos de casi treinta elementos. Entre ellos, debe mencionarse especialmente el de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, plata, cloro, bromo, yodo, sodio y potasio, que constituyeron la base para las determinaciones de pesos atómicos de muchos otros átomos. Asimismo, las metodologías y técnicas experimentales desarrolladas y utilizadas por Richards, permitieron un rápido y definitivo avance en esta importante área de la estequiometría química. Por su parte, el físico y químico británico Francis W. Aston

(1877-1945) quien inventó y desarrolló el espectrógrafo de masas, recibió el Premio en 1922 por el descubrimiento de más de 200 isótopos naturales no radiactivos. A estos nombres, tal vez habría que agregar los del matrimonio Frédéric Joliot (1900-1958) e Irène Curie (1897-1956) quienes fueron premiados en 1935 por sus trabajos relacionados a la síntesis de nuevos elementos radiactivos, a través de reacciones nucleares.

Al hablar de mecanismos de reacciones químicas en general, pero que obviamente involucran también a las inorgánicas, seguramente deberían mencionarse también los nombres de Semenov, Hinsherlwood, Hoffman, Fukui y Marcus.

El químico soviético Nikolay N. Semenov (1896-1986) y el británico Cyril N. Hishelwood (1897-1967) compartieron el Premio del año 1956, por sus trabajos en torno al mecanismo de reacciones químicas, en particular, las llamadas reacciones en cadena. En 1981 el Premio fue compartido por el químico estadounidense, de origen polaco, Roald Hoffmann (1937) y el japonés Kenichi Fukui (1918-1998). Ambos investigadores, trabajando en forma independiente y aplicando modelos y conceptos de la mecánica cuántica, lograron establecer importantes avances en la comprensión de la forma en que se inician y avanzan las reacciones químicas. Estas observaciones son las que ahora reciben, colectivamente, el nombre de conservación de la simetría orbital durante las reacciones químicas. La interacción entre orbitales así como las relaciones de simetría entre moléculas o partes de moléculas, constituyen conceptos fundamentales de este enfoque. Finalmente, el químico estadounidense, de origen canadiense Rudolph A. Marcus (1923) fue premiado en el año 1992 por sus contribuciones a la teoría de transferencia de electrones en sistemas químicos. La teoría desarrollada por Marcus tuvo notable impacto e influencia sobre muy variadas áreas y procesos de la Química ya que es aplicable a fenómenos tales como la captación de energía por parte de las plantas verdes, la quimioluminiscencia, la conductividad de polímeros, los fenómenos de corrosión, las síntesis electroquímicas y muchas otras más.

En la temática referida al enlace químico y a la determinación estructural de sistemas inorgánicos complejos, en la cual el nombre de Pauling aparece como figura referencial, seguramente deberían también aparecer algunos otros nombres importantes, como los de Debye, Mulliken y Herzberg. El físico-químico holandés Peter J.W. Debye (1884-1966) recibió el Premio en 1936 por sus importantes contribuciones al conocimiento de la estructura molecular a través de sus investigaciones de momentos dipolares y estudios de difracción de rayos X y de electrones en moléculas gaseosas. Por su parte el físico y químico estadounidense Robert S. Mulliken (1896-1986) fue galardonado en el año 1966 por sus trabajos concernientes al enlace químico y a la estructura electrónica de moléculas por el método de orbitales moleculares. El Premio correspondiente al año 1971 le fue concedido al físico y químico canadiense, de origen alemán, Gerhard Herzberg (1904-1999), por sus contribuciones al conocimiento de la estructura electrónica y a la geometría molecular, particularmente de los radicales libres. Aparte de ello, Herzberg fue en su época probablemente el más renombrado espectroscopista molecular a nivel mundial, llegando a transformar su instituto de investigaciones, en Ottawa, en el centro de excelencia de esa disciplina.

En los contextos que aquí estamos mencionando es importante reconocer también a otras cuatro personalidades que realizaron aportes fundamentales a los estudios teóricos y al desarrollo experimental de la estructura molecular. Dos de ellos, el químico y matemático británico John Pople (1925-2004) quien compartió el Premio del año 1998 con el físico austriaco, naturalizado estadounidense, Walter Kohn (1923-). El primer de ellos recibió la distinción por el desarrollo de métodos computacionales de química cuántica y el segundo por el desarrollo de la teoría del funcional de densidad, dos de las herramientas fundamentales de la Química Teórica. Por otra parte, el Premio del año 1985 honró a dos

científicos estadounidenses Herbert A. Hauptman (1917-2011) y Jerome Karle (1918-2013), quienes fueron galardonados por el desarrollo de los así llamados “métodos directos” para la resolución de estructuras cristalinas, que son un conjunto de metodologías matemáticas para la estimación de las fases de las transformadas de Fourier de las densidades de dispersión, herramientas que en la actualidad son los más utilizadas, sobre todo para la resolución estructural de moléculas pequeñas.

En el desarrollo de nuevas técnicas experimentales que también tuvieron fuerte impacto para el estudio y caracterización de sistemas inorgánicos, debe mencionarse muy especialmente a la difracción de neutrones. Por sus contribuciones pioneras al desarrollo de esta técnica el Premio Nobel de Física del año 1994 fue concedido conjuntamente al físico canadiense Bertram N. Brockhouse (1918-2003) y al físico estadounidense Clifford G. Shull (1915-2001). En particular, el primero de los premiados lo fue por el desarrollo de la espectroscopia neutrónica y el segundo por el desarrollo de la técnica de difracción. De esta manera, los estudios cristalográficos incorporaron una nueva y novedosa técnica experimental que a lo largo de los años ha demostrado ser sumamente fructífera y valiosa. La misma permite la determinación de la estructura atómica y/o magnética de un material. En las experiencias se utilizan neutrones térmicos para obtener la imagen de difracción y la técnica es similar a la difracción de rayos X, pero debido a las diferentes propiedades de dispersión, los neutrones y los rayos X proveen, usualmente, información complementaria.

Junto al descubrimiento de los fullerenos, como nueva forma alotrópica del carbono, y que valió el Premio Nobel de Química de 1996 a Curl, Kroto y Smalley, debe remarcarse también la aparición del grafeno, otro alótropo cristalino del carbono con propiedades bidimensionales y que puede ser descrito como una lámina de grafito de espesor atómico. Se trata de un material completamente nuevo, no solamente el más fino sino también el más fuerte. Como conductor eléctrico se comporta prácticamente como el cobre y como conductor térmico supera prácticamente a todos los materiales conocidos. Es completamente transparente y tan denso que aún el helio, la molécula gaseosa más pequeña, no puede atravesarlo. En base a sus propiedades, aparecen como posibles una vasta serie de potenciales aplicaciones prácticas, como la generación de nuevos materiales y la manufactura de innovativos sistemas electrónicos. Por sus trabajos fundamentales en torno a este nuevo material, el Premio Nobel de Física del año 2010 fue otorgado conjuntamente a los físicos rusos Andre Geim (1958-) y Konstantin Novoselov (1974-).

Finalmente, en 2011 el Premio Nobel de Química fue concedido al ingeniero israelí Dan Shechtman (1947-) por el descubrimiento de los cuasicristales, un descubrimiento que alteró fundamentalmente la concepción que se tenía hasta el presente sobre la estructura de la materia sólida. Un cuasicristal o cristal cuasiperiódico es una estructura ordenada pero no periódica. Un sistema cuasicristalino puede llenar todo el espacio disponible pero carece de simetría translacional. Como consecuencia de la disposición de sus átomos los cuasicristales tienen propiedades inusuales: son duros y quebradizos y se comportan casi como el vidrio, siendo resistentes a la corrosión y a la adhesión.

Entrando en un campo ligeramente diferente, pero claramente asociado a la Química Inorgánica, como lo es el de la Química Bioinorgánica, también debemos reconocer algunas contribuciones muy importantes de varios galardonados con los Premios Nobel, en este caso no sólo de Química sino también de Medicina. Para comenzar, mencionaremos el nombre del químico alemán Hans Fischer (1881-1945) quien recibió el Premio Nobel de Química en 1930 por sus contribuciones fundamentales a la química y estructura del grupo hemo, las porfirinas y la clorofila. Otra figura importante en esta área fue, indudablemente, la bióloga británica Dorothy C. Hodgkin (1910-1994), considerada como una de las pioneras en el campo de la cristalografía de biomoléculas y que recibió el Premio de Química del año

1964 por la determinación de la estructura de la coenzima B₁₂, una de las biomoléculas más complejas conocidas. También fue la primera en describir la estructura de un esteroide (ioduro de colesterilo) y participó en la determinación de la estructura de la penicilina. Asimismo, y después de más de 35 años de labor, fue capaz de descifrar definitivamente la estructura de la insulina. Otro hito fundamental de la Química Bioinorgánica, fue reconocido con el Premio Nobel de Medicina de 1962, otorgado a Max F. Perutz (1914-2002), un químico formado en la Universidad de Viena, pero que más adelante se transformó en cristalógrafo y biólogo molecular, adoptando la ciudadanía británica, y al biólogo británico John C. Kendrew (1917-1997), por sus estudios estructurales sobre la estructura de proteínas globulares, en particular la mioglobina y la hemoglobina, dos de las biomoléculas fundamentales en el transporte de oxígeno.

Y así, en el mismo contexto podrían hacerse algunas otras menciones más como por ejemplo, la de los tres bioquímicos alemanes, Johann Deisenhofer (1943), Robert Huber (1937) y Hartmut Michel (1948), quienes recibieron el Premio Nobel de Química de 1988 por la determinación de la estructura tridimensional de un centro de reacción fotosintético, que desempeña un papel clave en la iniciación del proceso de fotosíntesis. En 1997 el Premio fue otorgado a tres investigadores que realizaron trabajos pioneros en relación a la conversión del compuesto de “alta energía” adenosina trifosfato (ATP), el bioquímico estadounidense Paul D. Boyer (1918-), el británico John Walker (1941-) y el biofísico danés Jens C. Skou (1918-). Una temática de alguna manera relacionada con la anterior condujo al Premio Nobel de Química del año 2003, en el que fueron premiados los biólogos estadounidenses Peter Agre (1949-) y Roderick MacKinnon (1956-) por sus descubrimientos relacionados a los canales en las membranas celulares. El primero de ellos por el descubrimiento de los canales de agua y el segundo por el de los canales iónicos.

A través de este breve y conciso resumen hemos pretendido rendir homenaje a un gran número de científicos que directa o indirectamente también han quedado involucrados al desarrollo de la Química Inorgánica. Y, como puede verse, el número es bastante grande, abarca una gran variedad de tópicos, y de alguna forma complementa la información que se presenta en forma detallada en los capítulos subsiguientes.

Finalmente, se deja constancia de que los datos biográficos básicos presentados en este trabajo, así como las fotografías de los premiados, fueron extraídos de la página de la Fundación Nobel (www.nobelprize.org). La información fue habitualmente complementada en base a la información aportada por diversos libros de texto, en muchos casos también con artículos originales de los premiados así como con publicaciones de otros autores, en los que se hace referencia a la vida, obra y aportes científicos de esos premiados.

1904 - WILLIAM RAMSAY

Descubrimiento de los Gases Nobles y Determinación de su Ubicación en el Sistema Periódico

Hacia fines del siglo XIX el Sistema Periódico de los Elementos todavía no estaba completamente conformado, pero empezaba ya a tomar su forma actual. Existían todavía algunos claros en diversas familias de elementos, pero lo más notable es que cada período de la Tabla terminaba en uno de los halógenos.

El más liviano de los gases nobles, el helio, constituye un caso único ya que fue detectado inicialmente como elemento extraterrestre antes de haber sido encontrado en la tierra. Durante el eclipse solar del 18 de agosto de 1868 se observó en el espectro de la cromosfera solar una nueva línea espectral amarilla, próxima a las clásicas líneas D del sodio. Esta observación llevó a Lockyer y Frankland a sugerir la existencia de un nuevo elemento al que denominaron, apropiadamente, helio (del término griego *helios*, sol) [1].

Luego del descubrimiento del argón, realizado conjuntamente con Lord Rayleigh, Ramsay concluyó que este elemento junto con el helio, debían ser parte de una familia faltante del sistema periódico y ubicarse entre los halógenos y los metales alcalinos. A partir de allí, y guiado por los argumentos teóricos sobre los cuales Mendelejef había construido el Sistema Periódico de los Elementos, comenzó a buscar en forma sistemática los elementos faltantes en el nuevo grupo, encontrando finalmente en, 1898, esos elementos (neón, kriptón y xenón).

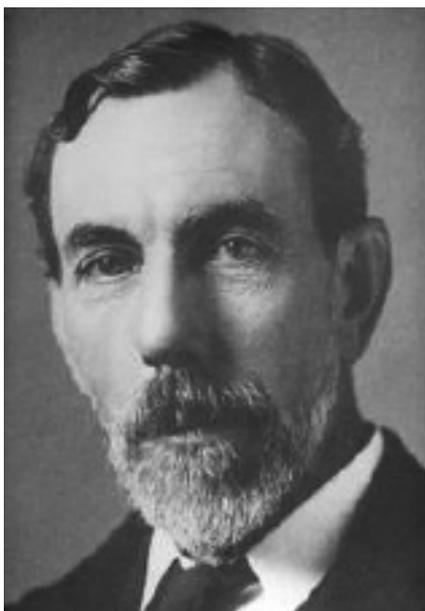
Por estos trabajos, recibió en 1904 el Premio Nobel de Química y lo que es particularmente interesante, ese mismo año el Premio Nobel de Física le fue otorgado a Lord Rayleigh por su descubrimiento del argón, significando que el descubrimiento y caracterización de estos nuevos elementos dio lugar a dos Premios Nobel otorgados en forma simultánea en dos disciplinas diferentes, premiando además una colaboración interdisciplinaria que claramente había roto en forma notable las barreras entre la Química y la Física.

1. Breve bosquejo biográfico [2]

William Ramsay nació en Glasgow el 2 de octubre de 1852. Hasta 1870 realizó estudios en su ciudad natal, trasladándose posteriormente a Alemania para continuar su formación en la Universidad de Tübingen, bajo la supervisión del Prof. Wilhelm Rudolph Fittig, obteniendo en 1872 el doctorado en Química, con una Tesis Doctoral sobre el ácido orto-toluico y sus derivados. Después de ello retornó a Escocia, incorporándose al Anderson College de Glasgow como Asistente de Química y dos años después ocupó una posición similar en la Universidad de la misma ciudad. En 1880 fue designado Profesor de Química en el University College de Bristol pasando en 1887 a ocupar la Cátedra de Química Inorgánica, en el University College de Londres, cargo que mantuvo hasta su retiro en 1913.

Sus primeros trabajos científicos se centraron en la Química Orgánica, realizando diversos trabajos sobre las picolinas y sobre alcaloides derivados de la quinina. Sin embargo, a partir de 1880 comenzó a interesarse activamente en la Fisicoquímica, enfocándose especialmente en algunos problemas de estequiometría química, la termodinámica y la disolución de metales.

Sin embargo fue en el campo de la Química Inorgánica, donde realizó sus descubrimientos más celebrados. Entre 1885 y 1890 publicó varios trabajos notables sobre los óxidos de nitrógeno, desarrollando algunas de las herramientas y metodologías que le



serían útiles para sus trabajos posteriores. A estas contribuciones siguieron prontamente el descubrimiento de los gases nobles argón, helio, neón, kriptón y xenón. En esa época comenzó a trabajar en colaboración con Lord Rayleigh y, si bien generalmente investigaban en laboratorios separados, mantenían un permanente y fluido contacto entre ellos, de forma tal que en 1894, anunciaron conjuntamente el descubrimiento del argón.

En 1895, buscando posibles fuentes de argón en el reino mineral, Ramsay descubrió el helio. A partir de allí, y como se comentó más arriba, comenzó a buscar en forma metódica y sistemática los elementos faltantes en el nuevo grupo (neón, kriptón y xenón), elementos a los que, en colaboración con Morris Travers (1872-1961), finalmente aisló en 1898.

En 1881 Ramsay se había casado con Margaret Buchanan y el matrimonio tuvo dos hijos, un varón y una mujer. El y su esposa fueron viajeros incansables, recorriendo toda Europa, llegando hasta Turquía y Finlandia, pero también a Canadá y los Estados Unidos, en todos los casos tratando de conocer nuevos idiomas, lugares y costumbres.

Aparte del Premio Nobel, Ramsay recibió muchos otros honores y distinciones. Entre otras fue designado miembro honorario del Instituto de Francia, de las Academias de Ciencias de Berlín, Roma, Petrogrado, Ginebra, Mexico, Frankfurt, Turín y Viena así como de las de Noruega, Suecia, Irlanda, Rumania, Bohemia y los Países Bajos. También fue designado miembro de la Sociedad Química de Alemania, de la Real Sociedad de Medicina y Cirugía de Londres y de la Academia de Medicina de Paris así como de diversas asociaciones científicas de Manchester, Róterdam y Filadelfia. Asimismo, recibió medallas y distinciones importantes en Irlanda, Francia, los EEUU de NA, Italia y Prusia.

William Ramsay falleció el 23 de julio de 1916 en High Wycombe, Buckinghamshire.

2. El descubrimiento de los gases nobles

En 1785, durante sus clásicos trabajos sobre la composición del aire, Henry Cavendish (1731-1810) notó que después de producir reiteradamente descargas eléctricas en muestras de aire conteniendo excesos de O_2 , quedaba un pequeño residuo de gas que no podía ser removido por métodos químicos. Si bien no pudo caracterizar ese residuo, su identificación como argón debió esperar más de un siglo [1].

A partir de 1880 Lord Rayleigh venía realizando mediciones muy precisas de las densidades de muchos gases comunes y durante esos trabajos descubrió, con sorpresa, que la densidad del N_2 obtenido a partir del aire, luego de la remoción de O_2 , CO_2 y H_2O , era aproximadamente 0,5% más elevada que la del N_2 obtenido químicamente a partir de amoníaco. Por último, Rayleigh y Ramsay trataron N_2 atmosférico con magnesio caliente ($3 Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$), logrando generar otra vez como residuo un pequeño volumen de un gas más denso al que, finalmente, denominaron argón (del griego *argos* = perezoso, por su nula reactividad). Todos estos experimentos están descriptos muy detalladamente en las conferencias Nobel de Lord Rayleigh, “La densidad de los gases en el aire y el descubrimiento del argón”) y de Ramsay (“Los gases raros de la atmósfera”), expuestas el 12 de diciembre de 1904.

En 1895, Carl von Linde (1842-1934), basándose en el llamado efecto Joule-Thompson, logró realizar la licuefacción del aire, esto facilitó grandemente los estudios posteriores de los componentes minoritarios del aire. Y, así, poco tiempo después, Ramsay y Travers, empleando procedimientos de destilación del aire líquido a bajas temperaturas lograron aislar otros tres gases nobles, neón (del griego *neon* = nuevo), kriptón (del griego *kriptos* = oculto) y xenón (del griego *xenos* = extraño) y caracterizarlos por espectroscopia atómica [1].

Por otra parte, uno de los químicos que trabajaba en el Geological Survey de los EEUU de NA había observado que algunos minerales de uranio desprendían un gas cuando se los trataba con ácido sulfúrico diluido, el análisis espectral de ese gas mostró que se trataba del helio, el mismo elemento que había sido detectado años atrás en la atmósfera solar. En 1903, Ramsay, conjuntamente con F. Soddy, demostraron que también el radio emitía helio y otros autores demostraron la presencia del mismo en varios minerales de uranio y torio. Finalmente, cuando dispuso de volúmenes mayores de aire líquido para fraccionar, Ramsay también detectó la presencia del helio en el aire.

También en algunos depósitos de gas natural suelen encontrarse cantidades variables de helio. En particular, en algunos depósitos gasíferos localizados en el estado norteamericano de Texas se ha detectado la presencia de hasta 1% de este gas [3].

La historia del descubrimiento del radón, el más pesado de los gases nobles, encierra algunos aspectos contradictorios e interesantes, ya que no ha quedado totalmente clarificado a quien debe darse el crédito real de ese descubrimiento, aunque los estudios históricos más recientes sugieren que Ernest Rutherford (1871-1937) y Frederick Soddy (1877-1956) deben ser considerados como los primeros en documentar fehacientemente la existencia del nuevo elemento e, inclusive, supusieron correctamente que debería pertenecer a la familia del helio-argón [4].

Tradicionalmente se adjudicaba su descubrimiento a Friedrich E. Dorn (1848-1916), profesor de química en la Universidad de Halle, aunque el desprendimiento de un gas radiactivo en el radio también había sido observado por los esposos Curie. La emanación gaseosa fue estudiada posteriormente por Ramsay y Gray, quienes pudieron determinar el peso molecular del gas así como analizar su espectro atómico. Ramsay propuso, inicialmente, el nombre de *nitón* (del latín *nitens* = radiante) para el nuevo elemento. Otros autores utilizaron los nombres de *emanation*, *radium emanation* o *radon*, *actinón* y *thoron*. Finalmente, y a partir de 1923, quedó oficialmente aceptado el nombre de radón [4].

Y, en el contexto aquí discutido resulta interesante de recordar que también Rutherford y Soddy fueron galardonados años después con el Premio Nobel de Química, por sus trabajos con sustancias radiactivas; el primero en 1908 y el segundo en 1921.

3. Química de los gases nobles

3.1. Aspectos generales y evolución histórica

Como quedó dicho en el apartado anterior estos elementos están ubicados entre los halógenos y los metales alcalinos, constituyendo el grupo 18 del Sistema Periódico de los Elementos. Históricamente se los llamó gases raros, gases inertes o gases nobles. Pero en realidad no son ni tan raros ni tan inertes, por lo que el nombre correcto es el último de los tres mencionados. Decimos que no son tan raros, porque, por ejemplo el helio es luego del hidrógeno el segundo elemento más abundante en el Universo, pero dado que es muy liviano no puede ser retenido por el campo gravitacional terrestre. Por otra parte, los gases nobles constituyen aproximadamente el 1% de la atmósfera terrestre siendo el Ar el más abundante de esos elementos [1]. Por otra parte, ya en 1933 Pauling expresó sus dudas de que los gases nobles fueran realmente químicamente inertes, sugiriendo que probablemente podrían obtenerse compuestos al menos de los dos gases más pesados, Kr y Xe, proponiendo que estos elementos deberían ser considerados como de baja reactividad pero no químicamente inertes [6]. Estas suposiciones solo pudieron confirmarse, como veremos, unos treinta años después.

Por otra parte, la estructura electrónica de los gases nobles y las peculiaridades derivadas de ella jugaron también un papel importante en la historia de la Química y fundamentalmente en el establecimiento de ideas centrales sobre el enlace químico, la reactividad y la geometría molecular. Todos los gases nobles, excepto el He, tienen ocho electrones en su última capa electrónica, configuración que genera una estabilidad química particularmente grande. Esto lo demuestra el hecho de que el potencial de ionización es mayor para los átomos de los gases nobles que para los restantes elementos y dentro de cada período del Sistema Periódico ese potencial toma su máximo valor para los elementos del grupo 18. Asimismo, la electroafinidad (es decir la energía liberada por un átomo al adquirir un electrón adicional, o sea $X + e^- \rightarrow X^- + Q$) es igual a cero para estos elementos [5,7]. Estos hechos constituyen la base de la llamada “regla del octeto” corrientemente utilizada para predecir enlaces químicos y estructuras moleculares de compuestos formados por los elementos *s* y *p* del Sistema Periódico.

Los seis elementos se presentan como gases monoatómicos, incoloros e inodoros y sus propiedades físicas más importantes se muestran en la **Tabla I** [1,3].

Ya en 1895, Henri Moissan, el descubridor del flúor elemental (ver capítulo siguiente) intentó hacer reaccionar flúor con argón a temperatura ambiente y por acción de una descarga eléctrica, pero con resultados negativos [6]. Y, por otra parte, desde el punto de vista histórico, fue un químico argentino, el Dr. Horacio Damianovich, miembro Titular de nuestra Academia desde 1916, uno de los pioneros en el estudio de la química de los gases nobles, especialmente del helio y el xenón. En efecto, entre 1930 y 1940 publicó más de treinta trabajos sobre este tema, en particular referidos a la interacción del helio sobre superficies metálicas caracterizando una serie de especies a las que denominó “hélionoides”, tales como Pt_3He , WHe_2 , $PdHe$ y $FeHe$ [8]. Por esa misma época, varios investigadores alemanes ensayaron reacciones de Ar y Kr con los halógenos F_2 , Cl_2 y Br_2 , en diversas condiciones experimentales, también con resultados negativos [6].

Sin embargo, el comienzo moderno de la química de los gases nobles se inicia recién en 1962 a partir de un clásico trabajo de Neil Bartlett (1932-2008), realizado en la University of British Columbia, de Vancouver, Canadá. Durante sus estudios con el PtF_6 Bartlett comprobó que la exposición accidental de este compuesto al aire producía un cambio de color, y bien pronto pudo demostrar la generación de una especie de composición O_2PtF_6 , formada por los iones O_2^+ y $[PtF_6]^-$. Habiendo demostrado el fuerte poder oxidante del PtF_6 , y basado en la similitud de los potenciales de ionización de la molécula de O_2 y del Xe ($O_2 \rightarrow$

Tabla I

Propiedades físicas más importantes y características de los gases nobles

Propiedad	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Nr. Atómico	2	10	18	36	54	86
Isótopos estables	2	3	3	6	9	-
Peso atómico	4.0026	20.179	39.0983	83.80	131.29	(222)
Config. electrónica	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ² 4p ⁶	5s ² 5p ⁶	6s ² 6p ⁶
Abundancia ^{a)}	5.24	18.18	93.40	1.14	0.087	trazas
Potencial ionizac. ^{b)}	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Punto Ebullic./°C	-268,93	-246,06	-185,86	-153,35	-108,13	-62
δ(CNPT)/mg.cm ⁻³	0,178	0,899	1,784	3,749	5,897	9,73
T _{crítica} /°C	-267,9	-228,7	-120	-62,5	+16,6	+104,5
P _{crítica} /atm	2,26	26,9	50	54,3	58,2	62,4

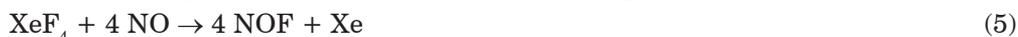
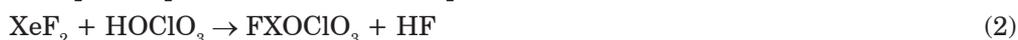
Abundancia en aire seco: en ppm en peso
 Primer potencial de ionización: en kJ/mol

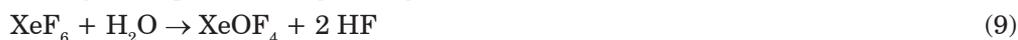
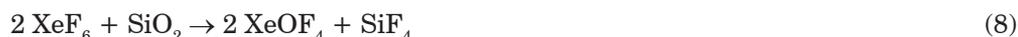
O₂⁺ + e⁻ (281,3 kcal/mol) y Xe → Xe⁺ + e⁻ (279,7 kcal/mol)) Bartlett pensó de inmediato que ese fluoruro de platino también podría oxidar al Xe [1,6,9]. Habiendo producido la reacción, logró aislar un sólido amarillo-anaranjado, al que describió inicialmente como XePtF₆, aunque más adelante quedó demostrado que el producto de reacción era más complejo [6]. Este experimento fue repetido y reproducido rápidamente por diversos investigadores, y poco tiempo después también pudieron obtenerse el XeF₂ y el XeF₄ y de esta manera se dieron los pasos iniciales en torno a la química del xenón.

3.2. Aspectos generales de la química del xenón

El xenón es el único de los gases nobles que ha demostrado poseer una química bastante amplia y variada, generando compuestos que van desde el estado de oxidación +2 hasta el +8 aunque los compuestos mejor conocidos y estudiados son usualmente las especies fluoradas u oxigenadas [1,10].

El elemento forma tres fluoruros, XeF₂, XeF₄ y XeF₆, los que pueden obtenerse por reacción directa de los elementos regulando adecuadamente las condiciones de trabajo (temperatura, presión y relación molar de los reactivos) [1,10]. Estos compuestos tienen una química sumamente atractiva y variada, como puede verse de los siguientes ejemplos seleccionados:

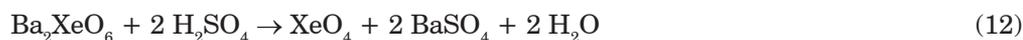




Las ecuaciones (8) y (9) ilustran dos caminos para la obtención de uno de los oxofluoruros de xenón (VI) y las ecuaciones (4) y (10) procedimientos para la obtención de uno de los óxidos, el XeO_3 . Otro óxido conocido del xenón es el XeO_4 que se puede obtener a partir de la desproporción del XeO_3 en medio alcalino:



Si el álcali que se emplea es Ba(OH)_2 , se obtiene un precipitado de fórmula $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, el que tratado con ácido sulfúrico diluido produce la liberación de XeO_4 :



Un tercer óxido de xenón, el XeO_2 , fue obtenido solo muy recientemente por hidrólisis cuidadosa a 0°C de XeF_4 en solución diluida de H_2SO_4 . En realidad, este nuevo óxido presenta una estructura polimérica $(\text{XeO}_2)_n$ extendida [11].

Otro oxofluoruro de xenón (VI), el XeO_2F_2 puede obtenerse de manera muy simple a partir del XeO_3 :



Asimismo, en años recientes se han obtenido y caracterizado una gran variedad de especies iónicas derivadas del xenón, como por ejemplo, XeF_5^- , XeOF_5^- y XeF_7^+ .

Por otra parte, también ha habido una importante cantidad de estudios estructurales en torno a todas estas especies, demostrándose que todas ellas guardan una estrecha relación con las especies isoelectrónicas de yodo, el elemento anterior al xenón en el Sistema Periódico y, concordantemente, ambos grupos de compuestos presentan propiedades vibracionales muy similares [12,13]. Algunas de esas relaciones estructurales se muestran en la Tabla II.

3.3. Química de los otros gases nobles

No se conocen compuestos estables del He, Ne o Ar. En el caso del radón se ha podido caracterizar el RnF_2 [1,10]. Aunque este último gas debe ser más reactivo que el xenón por su mayor tamaño y menor potencial de ionización, el trabajo con él es complicado debido a que es radiactivo y además la mayoría de los isótopos conocidos tienen vidas muy cortas (p. ej. el ^{222}Rn tiene un tiempo de semidesintegración de 3,8 días, el que para el ^{211}Rn es de 14,6 horas y para el ^{210}Rn de 2,4 horas, mientras que para todos los demás isótopos estos tiempos son de sólo algunos minutos, segundos, o aún fracciones de segundo [14]).

En años recientes se han logrado algunos avances interesantes en relación a la química del kriptón, que han quedado muy bien resumidos en un completo artículo de revisión [6]. La especie mejor conocida y estudiada es, indudablemente, el KrF_2 . Este difluoruro puede ser obtenido en cantidades macroscópicas por diferentes vías sintéticas

Tabla II

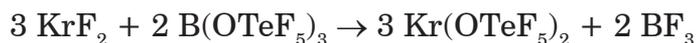
Características estructurales de compuestos del xenón y de las especies isoelectrónicas de iodo

Compuesto de Xe	Compuesto de I	Geometría molecular
XeF ₂	IF ₂ ⁻	Lineal
XeF ₄	IF ₄ ⁻	Cuadrado-planar
XeF ₆	IF ₆ ⁻	Octaédrica distorsionada
XeO ₃	IO ₃ ⁻	Piramidal
XeO ₄	IO ₄ ⁻	Tetraédrica
XeOF ₄	IOF ₄ ⁻	Piramidal-cuadrada
XeO ₂ F ₂	IO ₂ F ₂ ⁻	Tetraédrica-distorsionada
XeO ₆ ⁴⁻	IO ₆ ⁵⁻	Octaédrica
XeF ₅ ⁻	IF ₅ ²⁻	Pentagonal-planar
XeF ₇ ⁺	IF ₇	Bipiramidal-pentagonal

aunque su obtención se ve dificultada por su inestabilidad termodinámica, requiriendo trabajar a bajas temperaturas.

El KrF₂ es estructuralmente análogo al XeF₂ y, debido a su inestabilidad, es un oxidante muy poderosos, capaz de oxidar al Xe a XeF₆ y al oro metálico a AuF₆. Además exhibe propiedades donoras de ion fluoruro y en presencia de de pentafluoruros aceptores de esos iones puede generar especies catiónicas. Por ejemplo por reacción con SbF₅ forma KrF⁺SbF₆⁻ y Kr₂F₃⁺SbF₆⁻ [6].

Hasta el presente se conoce un solo compuesto de kriptón conteniendo enlaces con oxígeno, se trata del Kr(OTeF₅)₂ que se obtiene a partir del KrF₂ trabajando a muy bajas temperaturas y utilizando como solvente SO₂ClF [6], según:



APENDICE

Breve bosquejo biográfico de Lord Rayleigh [15]

Teniendo en cuenta la importancia de las investigaciones de Lord Rayleigh en relación a los trabajos de William Ramsay analizados en este capítulo, y teniendo en cuenta que ambos científicos fueron galardonados con el Premio Nobel por sus descubrimientos en el mismo campo, parece oportuno hacer también una breve mención sobre la vida y obra de este investigador.

John William Strutt, tercer Baron Rayleigh, nació el 12 de noviembre de 1842 en Langford Grove, Essex, llegando a ser uno de los pocos miembros de la alta nobleza británica en ganar merecida fama como científico sobresaliente. Fue un joven enfermizo, con serios problemas de salud desde su niñez. En 1861 ingresó al Trinity College para estudiar Matemática, graduándose en 1865 y obteniendo al año siguiente una beca del mismo Colegio, que mantuvo hasta 1871, el año de su casamiento con Evelyn Balfour, hermana del futuro Primer Ministro, Duque de Balfour. De este matrimonio nacieron tres varones el mayor de los cuales llegó a ser Profesor de Física en el Imperial College.



Al año siguiente tuvo un severo ataque de fiebre reumática lo que lo obligó a pasar ese invierno en Egipto y Grecia. Poco tiempo después de su regreso a Inglaterra falleció su padre (1873) lo que lo obligó a hacerse cargo del manejo de los bienes y propiedades familiares. Pero tres años más tarde dejó esta tarea en manos de su hermano menor para poder dedicarse totalmente a sus intereses científicos. Así, en 1879 sucedió a James Clerk Maxwell como Profesor de Física Experimental y Director del Cavendish Laboratory, en Cambridge. A partir de 1884 dejó Cambridge y continuó con sus estudios experimentales en la residencia familiar de Terling, en Essex, y entre 1885 y 1905 fue Profesor de Filosofía Natural en la Royal Institution of Great Britain, sucediendo en ese cargo a Tyndall.

Asimismo, durante seis años fue presidente del Comité Gubernamental de Explosivos y entre 1896 y 1919 fue asesor Científico del Trinity House. También fue miembro de la Cámara de los Lores, aunque nunca dedicó mucho tiempo a esas tareas, tratando siempre que la política no interfiriera con sus actividades científicas.

Los primeros intereses científicos de Lord Rayleigh fueron básicamente de tipo matemático, y estuvieron relacionados a la óptica y a sistemas vibrantes, pero gradualmente empezaron a abarcar variados campos de la Física, incluyendo acústica, electrodinámica, electromagnetismo, dispersión de la luz, hidrodinámica, densidad de los gases, capilaridad y viscosidad, entre otros varios temas más. Fue, además, un excelente docente y bajo su activa supervisión se desarrolló un innovador programa de física experimental en Cambridge. Publicó una importante cantidad de trabajos científicos que finalmente quedaron reunidos en seis volúmenes de *Scientific Papers*, editados entre 1889 y 1920. Su *Theory of Sound*, en dos volúmenes, fue publicada entre 1877 y 1878. Todos sus trabajos muestran un fino estilo literario y son considerados como modelo de claridad y simplicidad, aun en el tratamiento de los temas más complejos.

A lo largo de su carrera recibió numerosas distinciones y honores, coronados finalmente con el Premio Nobel de Física “por sus investigaciones de las densidades de los gases más importantes y por su descubrimiento del argón, en conexión con esos estudios”.

Lord Rayleigh falleció el 30 de junio de 1919 en Witham, Essex.

Referencias

- [1] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [2] Sir William Ramsay-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1904 (15. Apr. 2013).
- [3] A.F. Holleman & E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. De Gruyter, Berlin, 1958.
- [4] J.L. Marshall & V.R. Marshall, *Bull. Hist. Chem.* **28**, 76 (2003).
- [5] L. Pauling, *Química General*, Ed. Aguilar, Madrid, 1961.
- [6] J.F. Lehmann, H.P.A. Mercier & G.J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **233/234**, 1 (2002).
- [7] D.M.P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [8] L.G. Ionescu, R.A. Yunes & J.A. Schufle, *J. Chem. Ed.* **59**, 304 (1982).
- [9] N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworth, Londres, 1968.
- [10] R.B. Heslop & K. Jones, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [11] D.S. Brock & G.J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6265 (2011).
- [12] E.J. Baran, *Math. Notae* **42**, 9 (2003/2004).
- [13] E.J. Baran, *J. Fluor. Chem.* **129**, 1060 (2008).
- [14] W. Seelman-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [15] Lord Rayleigh-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1904 (15. Apr. 2013).

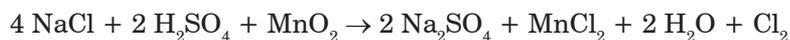
1906 - HENRI MOISSAN

Descubrimiento del Flúor Elemental y Desarrollo del Horno Eléctrico que Lleva su Nombre

Hacia mediados del siglo XIX, los tres halógenos naturales más pesados, cloro, bromo y yodo habían sido aislados y su química era aceptablemente comprendida.

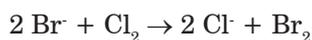
En efecto, diversas sales naturales de los halógenos, en particular el NaCl, se conocían desde la Antigüedad y el ácido clorhídrico, HCl, en forma diluida había sido preparado por alquimistas árabes y fue utilizado ampliamente por los alquimistas europeos durante toda la Edad Media. Incluso su mezcla con el ácido nítrico (*agua regia*) se utilizaba para la disolución del oro [1]. El HCl concentrado fue obtenido por primera vez por J.L. Glauber (1604(?)-1670) en 1648 y el HCl gaseoso por J. Priestley (1733-1804) en 1772 [1].

En 1774 Carl Wilhelm Schele (1742-1786) logró aislar el cloro, oxidando HCl naciente con MnO₂, en caliente, según:



De esta forma el cloro fue el primero de los halógenos obtenido en estado libre, aunque el mismo Scheele pensaba que había aislado un compuesto (al que llamó *ácido muriático deflogistizado*). Recién unos treinta años después, Humphrey Davy (1778-1829) confirmó que se trataba de un elemento puro y propuso nombrarlo cloro (del griego *chloros*, amarillento o verde claro), en referencia a su color característico [1].

El bromo fue descubierto en 1826 por el químico francés Antoine J. Balard (1802-1876), maestro de Berthelot y Pasteur, al hacer pasar cloro sobre una solución concentrada de salmuera que había quedado luego de cristalizar a partir de ella cloruro y sulfato de sodio. Esta salmuera era muy rica en MgBr₂ y al hacer burbujear cloro en la misma, observó la aparición de un color amarillo:



Asimismo, partiendo de KBr y utilizando un procedimiento similar al de Scheele, también se pudo obtener el bromo libre. El nombre para el nuevo elemento fue sugerido por la Academia Francesa (del griego *bromos* = mal olor), teniendo en cuenta su desagradable olor penetrante.

El yodo había sido obtenido unos años antes, en 1811, por el químico y tecnólogo francés Bernard Courtois (1777-1838), quien al tratar cenizas de algas marinas con ácido sulfúrico concentrado observó el desprendimiento de un humo púrpura cuya condensación generaba cristales oscuros de brillo metálico. Sabemos hoy que las algas marinas son ricas en compuestos orgánicos de yodo, cuya calcinación produce yoduros, que son fácilmente oxidables por H₂SO₄ concentrado. Cuatro años después, J.L. Gay-Lussac (1778-1860) demostró que el sólido así obtenido era un nuevo elemento, para el que propuso su nombre actual (del griego *ioeides* = color violeta) y cuyo comportamiento y propiedades químicas más relevantes comenzó a investigar.

En cambio el flúor, el más liviano de los halógenos, recién pudo ser aislado en la segunda mitad del siglo XIX, tarea que constituyó un largo y difícil desafío para varias generaciones de químicos.

El compuesto natural de flúor más y mejor conocido era y es, sin duda, la fluorita, CaF₂, que se conocía desde la Antigüedad y fue aprovechado para los fines más variados.

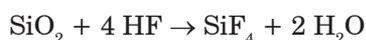
Griegos y romanos así como chinos y pueblos de indios americanos llegaron a utilizar grandes placas de fluorita con fines ornamentales y de adorno. Su nombre deriva del término latino *fluere*, que significa fluir, lo cual sugiere que probablemente ya los romanos conocieron sus propiedades como fundente [2], aunque su uso regular con estos fines parece arrancar recién hacia mediados del siglo XVI, cuando Georg Agrícola (1494-1555) en su famoso tratado de metalurgia *De Re Metallica* describe detalladamente las ventajas de su uso [3]. Unos cien años después se descubrió que cuando la fluorita es tratada con ácido sulfúrico se produce el desprendimiento de un gas sumamente tóxico y capaz de atacar el vidrio y esta propiedad fue utilizada profusamente por diferentes artistas y artesanos europeos para grabar y/o adornar vidrios.

Pero, recién en la segunda mitad del siglo XVIII Carl W. Scheele inició una serie de estudios sistemáticos sobre el comportamiento químico de la fluorita [4]. También él observó el ataque del vidrio por parte del gas obtenido por reacción de CaF_2 y ácido sulfúrico. Asimismo, detectó que si los vapores generados por ataque del vidrio son recogidos en agua se produce un precipitado blanco. Por otra parte, la solución resultante mostraba carácter ácido y su tratamiento con agua de cal producía un fino precipitado blanco que se comportaba de manera idéntica a la fluorita. Otra propiedad de la fluorita que le llamó la atención, fue que el calentamiento suave de CaF_2 , finamente dividido, producía una fuerte iluminación del polvo, fenómeno que ahora llamamos fluorescencia (derivado de *fluores*).

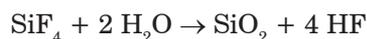
En conclusión, gracias a los trabajos de Scheele pudo tenerse una primera visión clara acerca del comportamiento de los fluoruros, a saber [4]: tratamiento de fluorita con ácido sulfúrico genera fluoruro de hidrógeno:



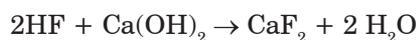
b) el HF ataca el vidrio con formación de SiF_4 :



c) la disolución de este gas en agua genera un precipitado blanco (SiO_2) y libera nuevamente HF:



d) la solución resultante es ácida (HF) y tratada con agua de cal genera nuevamente fluorita:



Finalmente, a partir de 1820, J.J. Berzelius (1779-1848) demostró la existencia de otros minerales que se comportaban de manera análoga a la fluorita y también investigó otros fluoruros metálicos sencillos, trabajos a través de los cuales se consolidó la idea de que se estaba en presencia de un nuevo radical de naturaleza química todavía desconocida pero cuyo aislamiento mostró ser sumamente dificultoso a pesar de los numerosos intentos para lograrlo.

Un análisis de la literatura química de mediados del siglo XIX muestra de inmediato que los estudios sobre los tres halógenos ya conocidos se habían ampliado y diversificado notablemente, incluyendo estudios comparativos muy completos mientras que con respecto al flúor seguía habiendo muy poca información y escaso interés en ampliarla. De todas maneras, en ese período aparecen también numerosos trabajos sobre las propiedades y los efectos de la corriente eléctrica sobre los más variados compuestos químicos. Y precisamente

con la ayuda de esta nueva herramienta Moissan pudo obtener, finalmente, durante el año 1886, el flúor elemental [4], descubrimiento que constituyó uno de los motivos por los cuales recibió, veinte años después, el Premio Nobel de Química.

1. Breve bosquejo biográfico [5]

Ferdinand Frédéric Henri Moissan nació en París el 28 de setiembre de 1852. Realizó sus estudios superiores inicialmente en el Collège de Meaux y luego en el laboratorio de Edmond Fremy (1814-1894) en el Museo de Historia Natural, donde también asistió a las clases de H.E Saint-Claire Deville (1818-1881) y Henri Debray (1827-1888). Posteriormente pasó a la École Practique des Hautes Études, y de allí a los laboratorios de la Sorbona.

En 1879 obtuvo una posición como investigador joven en el Instituto Agronómico, donde al año siguiente alcanzó su grado doctoral con un trabajo de Tesis sobre derivados del cianógeno. Al poco tiempo pasó a desempeñarse en la Escuela de Farmacia donde en 1886 fue designado Profesor de Toxicología. En 1899 se hizo cargo de la Cátedra de Química Inorgánica y a partir del año siguiente pasó a desempeñarse como Asesor del Director de esa Escuela y ese mismo año fue designado Profesor de Química Inorgánica en la Universidad de París.

Sus primeras actividades de investigación se centraron en problemas relacionados a la fisiología vegetal, pero rápidamente cambió el campo de la biología por el de la Química Inorgánica, donde sus trabajos iniciales estuvieron relacionados a la química de los óxidos del grupo del hierro y del cromo.

Ya a partir de 1884 comenzó a prestar atención especial a la química del flúor, preparando algunos derivados orgánicos y fosforados de ese elemento. Al año siguiente descubrió que, en ciertas concentraciones, las soluciones de fluoruro de potasio en ácido fluorhídrico, permanecen líquidas a bajas temperaturas y son buenos conductores electrolíticos: un año después logró electrolizar este tipo de soluciones obteniendo por vez primera flúor elemental. A continuación realizó estudios muy completos sobre las propiedades de este halógeno y sobre sus reacciones con otros elementos.

Además de estos estudios vinculados a la química del flúor, Moissan también trabajó en forma continuada en el desarrollo de hornos de arco eléctrico que le permitieran realizar reacciones químicas a temperaturas elevadas. Finalmente logró diseñar un horno de este tipo que le permitió alcanzar temperaturas de trabajo del orden de los 3.500 °C.



Trabajando con este horno logró la síntesis de numerosos carburos, boruros y siliciuros. Por otra parte, y en relación con esos trabajos con sólidos inorgánicos, en 1905 logró la caracterizar la presencia de SiC natural en un trozo de un meteorito recogido en el estado norteamericano de Arizona, y este mineral sumamente raro fue denominado tiempo después Moissanita en su homenaje [6].

Asimismo, logró obtener una variedad de metales en estado de muy alta pureza y realizó numerosos ensayos con la idea de obtener diamantes a partir de carbono (ver **Secc.2.2.**)

Fue un investigador sumamente activo y productivo, un excelente expositor y un experimentador muy meticuloso y paciente, llegando a publicar más de trescientos trabajos originales así como tres libros muy valiosos: *Le Four Électrique* (El Horno Eléctrico) (1897), *Le Fluor et ses Composés* (El Flúor y sus Compuestos) (1900) y el *Traité de Chimie Minerale* (Tratado de Química Inorgánica) en cinco volúmenes (1904-1906).

En 1906 recibió el Premio Nobel de Química “en reconocimiento a los importantes servicios prestados por él y sus investigaciones y por el aislamiento del flúor elemental, así como por el desarrollo en servicio de la ciencia del horno eléctrico que lleva su nombre”. Aparte de esa distinción, Moissan recibió muchas otras, así como diversos premios de numerosas instituciones científicas y académicas. Así, fue Comandante de la Legión de Honor, Miembro de las Academias Francesas de Medicina (1888) y de Ciencias (1891) y recibió distinciones de la Royal Society y de la Chemical Society de Londres y del Instituto Franklin de Filadelfia y fue miembro honorario de varias sociedades científicas europeas.

Henri Moissan falleció, de manera súbita, en París el 20 de febrero de 1907, poco tiempo después de su regreso de Estocolmo, donde había participado de los actos de recepción del Premio Nobel.

2. La obra científica

2.1. La obtención del flúor elemental

Como se dijo antes, Moissan se había dedicado al estudio de compuestos fluorados ya durante los primeros años de su carrera como químico inorgánico, además conocía muy bien las experiencias anteriores de su maestro Frémy que había logrado obtener, entre otras cosas, el HF anhidro [7]. Sus propios estudios le mostraron rápidamente que el F_2 debía ser enormemente reactivo y muy oxidante. Como se ha comentado en la introducción, los halógenos Cl_2 , Br_2 y I_2 pueden obtenerse fácilmente por oxidación de los respectivos iones haluro, Cl, Br y I, utilizando un oxidante químico adecuado pero, aparentemente, no existía un oxidante químico capaz de oxidar el anión F. Y allí radicaba, esencialmente, la dificultad en obtener el flúor en estado elemental. Por esta razón, Moissan dedujo, acertadamente, que una manera de producir la oxidación podría ser la vía electroquímica. Y, por otra parte, suponiendo que el elemento debe ser fuertemente reactivo parecía adecuado, realizar la reacción electroquímica a bajas temperaturas. Basándose en estas dos ideas centrales, Moissan encontró finalmente la manera de generar F_2 .

El primer experimento exitoso de síntesis fue realizado en junio de 1886 y en el mismo se utilizó un recipiente de reacción en forma de U, confeccionado en una aleación de Pt/Ir. El recipiente se colocó en una mezcla frigorífica a una temperatura de aproximadamente $-50\text{ }^\circ\text{C}$ y se llenó de HF anhidro al que se agregó una pequeña porción de F_2HK a efectos de lograr conductividad. Los electrodos también eran de Pt/Ir y estaban soportados por fluorita. Al hacer circular la corriente, en el cátodo se desprendía H_2 molecular mientras que en el ánodo se generaba el F_2 [7,8]. En experiencias posteriores Moissan reemplazó el costoso recipiente

de reacción por otro de cobre (sobre este metal se forma inicialmente una capa protectora de CuF_2 que hace que el metal no sea atacado ni por el F_2 ni por HF).

En la actualidad se han diseñado celdas electrolíticas diferentes que habitualmente son de acero inoxidable o de Monel (aleación de Cu/Ni) y se opera a temperaturas cercanas a $90\text{ }^\circ\text{C}$. El electrolito es una mezcla fundida de KF y HF en una proporción 1:2. Las paredes metálicas del recipiente de reacción actúan directamente como cátodo y en la parte central de la celda se ubica un ánodo de carbono, como se muestra esquemáticamente en la **Fig. 1**. Durante la electrólisis se hace burbujear en forma continuada HF gaseoso sobre el electrolito a efectos de reponer el fluoruro que se va consumiendo [9].

2.2. El horno eléctrico de Moissan y su utilización

Este valioso e importante aspecto de su actividad científica quedó muy clara y detalladamente compendiada en su ya mencionada obra *Le Four Électrique* [10]. Esta obra está dividida en cuatro secciones. En la primera se describe detalladamente la construcción y el funcionamiento de varios de los hornos diseñados y utilizados por Moissan, y se analizan los materiales empleados en su construcción, así como las características de los electrodos y los recipientes de reacción, describiéndose luego su utilización en diversos procesos de

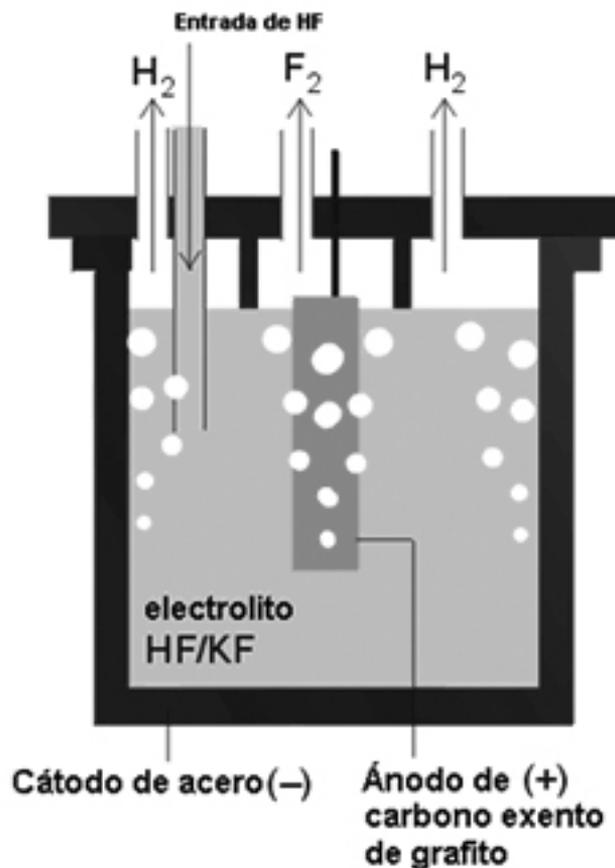


Fig. 1. Esquema de una celda electrolítica utilizada para la obtención de flúor.

fusión y sublimación, así como para la obtención de una gran variedad de óxidos metálicos en forma cristalina. En realidad resulta también claro que no puede hablarse de un único horno de Moissan, sino que hay toda una serie de hornos, diseñados con diversos fines y para aplicaciones concretas. En todos los casos se trata de hornos de arco eléctrico, donde se aprovecha la temperatura producida por la descarga eléctrica entre dos electrodos, como se ilustra con un modelo sencillo de horno en la **Fig. 2**.

En la segunda parte de la obra se describen las experiencias y estudios realizados con las tres variantes del carbono: carbono amorfo, grafito y diamante. Mientras que en la siguiente se describen los procedimientos seguidos para la obtención de varios metales. Por último, la cuarta parte está dedicada a la síntesis de carburos, boruros y siliciuros.

La segunda parte contiene una descripción muy detallada de las propiedades y características de diversos tipos de carbono amorfo, así como de diferentes grafitos naturales y sintéticos, incluyendo una serie de grafitos presentes en varios meteoritos. Asimismo, hay una notable cantidad de información sobre el llamado “óxido de grafito” y sus propiedades así como sobre el comportamiento químico del grafito frente a una enorme variedad de reactivos. Pero sin duda, el aspecto más interesante discutido en esta parte del libro es el relacionado con la obtención de diamantes sintéticos. Después de una larga serie de experiencias previas, que incluyó el análisis del comportamiento químico y la composición de numerosas muestras de diamantes naturales, Moissan concluyó correctamente que para poder obtener diamantes era preciso no solo el trabajo a temperatura muy elevada, sino también la acción de una elevada presión externa. Para ello ideó una experiencia muy original, que consistía en fundir una cierta masa de hierro metálico en la cual disolvía carbono y después de algunos minutos el crisol conteniendo la masa fundida se enfriaba bruscamente por inmersión en agua, con lo cual el carbono disuelto quedaba sometido a la fuerte presión que generaba el metal al pasar del estado líquido al sólido. Después de tratar la masa resultante varias veces con HCl hasta eliminar todo el hierro, solo quedaba un residuo formado por pequeñas cantidades de carbón amorfo, grafito y diamante. Los dos primeros se eliminaban por tratamiento químico y, en algunas de las experiencias realizadas, el residuo final resultó ser un polvo microcristalino, con una densidad entre 3 y 3,5 g/ml y que al microscopio y por sus características químicas generales fue caracterizado como diamante.

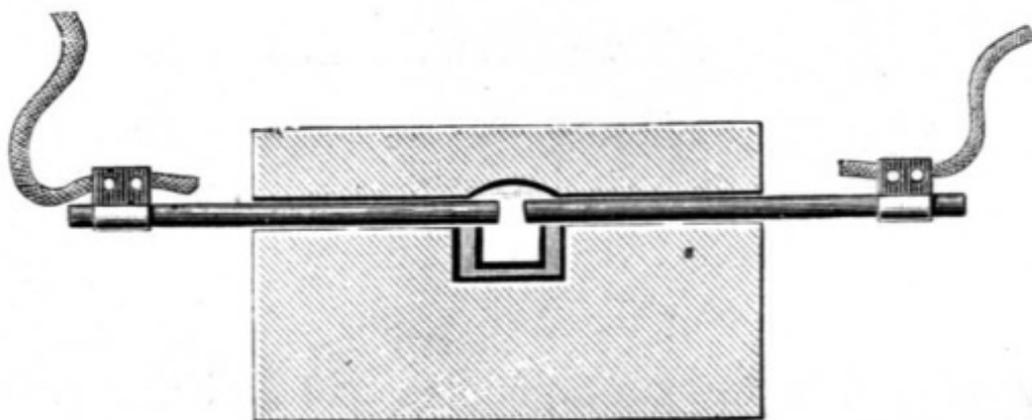


Fig.2. Esquema de uno de los modelos de horno más simples diseñados por Moissan (tomado de [10]).

Hoy sabemos que, efectivamente, la transformación de grafito en diamante requiere de temperaturas superiores a los 1500 °C y de presiones del orden de 5 GPa, así como la presencia de catalizadores metálicos como Cr, Fe o Pt [11,12]. De esta manera pueden obtenerse diamantes pequeños pero de muy buena calidad para su uso industrial. En base a estos resultados y a estudios más recientes, parece poco probable que Moissan haya obtenido realmente carbono cristalino puro en forma diamantina, aunque de todas maneras su enfoque fue el correcto y marcó claramente el camino para esta tecnología.

En la tercera parte hay una descripción muy detallada de la obtención de metales de alta pureza, utilizando el procedimiento de reducción de los respectivos óxidos con carbono y el posterior refinado de los productos obtenidos. Se presentan resultados para los elementos Cr, Mn, Mo, U, V, Zr, W y Ti. Estos dos últimos casos son bastante interesantes, ya que por un lado Moissan muestra que con la utilización del horno de arco resultaba relativamente sencillo y muy rápido reducir el WO_3 a wolframio, proceso éste que fue justamente la mayor dificultad con la que se habían encontrado los investigadores de este elemento unos 100 años atrás, y que sin duda había demorado el descubrimiento y caracterización definitiva del mismo [13]. Y, por otra parte, en el caso del Ti demuestra claramente las dificultades que encierra su obtención a partir de la reducción del óxido, debido a la alta estabilidad del carburo de este metal. Por otro lado, para varios de los metales investigados realiza además un detallado análisis de sus propiedades químicas y fisicoquímicas salientes y de su comportamiento frente a una amplia serie de reactivos usuales. Asimismo, en casi todos los casos analiza también los respectivos carburos metálicos formados durante el proceso de reducción y su comportamiento químico.

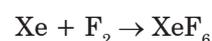
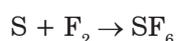
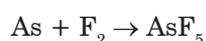
El estudio de algunos de estos carburos metálicos es ampliado en la cuarta y última parte del libro y se agregan a ellos también los carburos de Li, Ca, Sr y Ba, el segundo de ellos es investigado con especial detalle así como su aprovechamiento para la generación de acetileno. Incluso, Moissan especuló acertadamente que este gas podría tener en el futuro numerosas aplicaciones prácticas importantes cosa que, como sabemos ahora, es realmente cierta [14]. Además, se incluye también un pormenorizado estudio de los carburos de La, Ce, Y y Th, así como el del aluminio, como fuente para la generación de metano. Asimismo, en este capítulo se describe también la síntesis y características de algunos siliciuros y boruros metálicos, incluyendo un pormenorizado estudio del carburo de silicio.

3. Algunos aspectos importantes de la química del flúor

El flúor es el más electronegativo de todos los elementos y es, además, no sólo el más reactivo de los halógenos, sino seguramente el elemento más reactivo de la Tabla Periódica, combinándose con todos los otros elementos de ella excepto los tres gases nobles más livianos (He, Ne y Ar). Esta elevada reactividad puede explicarse en base a la combinación de dos efectos concurrentes: a) la debilidad del enlace F-F (38 kcal/mol) y b) el muy fuerte enlace F-X que el flúor es capaz de generar con muchos otros elementos [1,12].

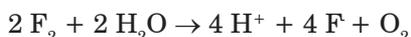
Como miembro del grupo de los halógenos el flúor presenta una configuración electrónica externa de siete electrones $F[1s^2 2s^2 2p^5]$ y su química está fuertemente dominada por la tendencia a ganar un electrón.

Su reactividad se manifiesta, entre otras cosas, en su fuerte poder oxidante y el F_2 es capaz de llevar a todos los elementos representativos del Sistema Periódico a su máximo estado de oxidación, como puede verse de los siguientes ejemplos [1,12,15]:



En cambio, con los elementos metálicos, los estados de oxidación más elevados a veces son más difíciles de estabilizar con flúor que con oxígeno. Por ejemplo, no existe el CrF_6 pero si el CrO_3 o el CrO_4^{2-} , el ReF_7 es difícil de obtener, no así el anión ReO_4^- que puede generarse fácilmente disolviendo polvo de renio en agua oxigenada.

Por otra parte, el flúor reacciona violentamente con el agua:



Y por esta razón la síntesis del flúor elemental debe realizarse en condiciones estrictamente anhidras.

El F_2 también reacciona fácilmente con todos los otros halógenos, generando moléculas interhalogenadas. Regulando adecuadamente las proporciones de los reactivos y las condiciones de síntesis, se obtienen productos de diferentes estequiometrías, por ejemplo ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_3 , IF_7 , etc.

El flúor es capaz de formar dos óxidos, el F_2O y el F_2O_2 . El F_2O , es al igual que el F_2 , un oxidante muy poderoso.

4. El impacto actual del flúor y sus compuestos

Después del comentado descubrimiento del flúor elemental en 1886, su química tuvo inicialmente un desarrollo relativamente lento hasta llegar a tener la significación y trascendencia que lo caracterizan en la actualidad. Así, durante los últimos 80 años la química del flúor ha jugado un papel significativo en el desarrollo tecnológico de una gran variedad de campos, iniciado a partir de 1930 con la aparición de los Freones para la industria de la refrigeración, pasando luego a tener un impacto fundamental durante las actividades del llamado Proyecto Manhattan. Posteriormente, aparecen los fluoropolímeros y los productos agroquímicos y farmacéuticos que lo contienen como componente básico y fundamental. Por otro lado, debido los desafíos que presenta la síntesis de muchos de sus compuestos y debido también a las bastante únicas relaciones estructura/reactividad que presentan muchos de ellos, la química del flúor es, indudablemente, un campo de gran interés científico básico.

La química sintética de los compuestos organofluorados tuvo su inicio con el descubrimiento de la actividad fluorante del SbF_3 (Swarts, 1892), reacción que en 1928, permitió la síntesis del “Freón-12” [16]:



Las excelentes propiedades refrigerantes de este compuesto, junto a sus características no-tóxicas y no inflamables, llevaron a una revolución científico-tecnológica notable que permitió el uso masivo de refrigeradores y acondicionadores de aire. El uso de estos cloro-fluoro-carbonos como refrigerantes constituyó la primera aplicación comercial masiva de compuestos organofluorados. Los desarrollos posteriores llevaron a la síntesis de otros compuestos de este tipo aún más eficientes, como p.ej. el $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ [16].

Otro punto de inflexión en el desarrollo de la química de organofluorados fue el descubrimiento del politetrafluoroetileno, un hallazgo que junto con el del policlorotrifluoroetileno (“teflones”) abrió el campo de los llamados fluoropolímeros que constituyen, en la actualidad, la aplicación comercial más amplia de la química de los compuestos organofluorados. Estos fluoropolímeros tienen amplios y variados campos de aplicación tecnológica como termoplásticos, elastómeros o membranas, como consecuencia directa de una combinación de propiedades bastante peculiares y únicas [16,17]. Asimismo,

el campo de la extinción de incendios fue notablemente favorecido por las propiedades de estos compuestos halocarbonados. Sus propiedades no-inflamables y no-tóxicas, combinadas con sus densidades relativamente elevadas, convirtieron a compuestos tales como CF_3Br y CF_2ClBr en agentes excepcionalmente eficientes y seguros para la extinción de incendios [16].

Por otra parte, durante el Proyecto Manhattan, en el que se buscaba obtener ^{235}U puro como material fisionable para la construcción de la bomba atómica, el flúor jugó un papel fundamental. En efecto, el uranio natural básicamente constituido por los isótopos 238 y 235 se transformaba en UF_6 y a través de esta molécula gaseosa se lograba la separación de los dos isótopos por difusión gaseosa [1,18].

Entre los compuestos simples del flúor, uno de los más utilizados a escala industrial es el HF que es empleado para la obtención de criolita sintética ($6\text{HF} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$) el componente electrolítico fundamental para la obtención electroquímica de aluminio (proceso de Haal-Hérault) [1].

Durante los últimos cuarenta años se ha comenzado a desarrollar un campo totalmente nuevo de la química del flúor, relacionado a la aparición de moléculas fluoradas como fármacos y agroquímicos. En este contexto, es bien conocido el hecho de que la incorporación de flúor a ciertas drogas o biomoléculas suele producir un incremento notable en su actividad o eficacia terapéutica, hecho que puede relacionarse con diversos factores entre los que pueden enfatizarse los siguientes [19]:

Por ser el elemento más electronegativo, el flúor genera importantes efectos electrónicos; su acentuado efecto inductivo puede afectar marcadamente la reactividad y estabilidad de diversos grupos funcionales.

El flúor reemplaza fácilmente al hidrógeno en moléculas orgánicas, debido a la similitud de sus tamaños, respetando los requerimientos estéricos de las moléculas, así como los de los potenciales sitios receptores.

En algunos casos la presencia de F en lugar de H puede llegar a bloquear una reacción bioquímica esencial.

La sustitución de H por F en un sitio reactivo o cercano a él frecuentemente causa inhibiciones metabólicas debido a la elevada energía de enlace de la unión C-F. Esta alta energía de enlace también aumenta la estabilidad térmica y la resistencia a la oxidación, de la molécula que los contiene.

El reemplazo de H por F usualmente aumenta la liposolubilidad, incrementando la velocidad de bioabsorción y de transporte de las drogas. El grupo trifluorometilo (CF_3) se ubica entre los sustituyentes más lipofílicos que se conocen. En muchos casos este factor puede ser clave en el mejoramiento de la actividad farmacológica de una droga.

Es especialmente remarcable que los compuestos orgánicos fluorados han tenido un impacto realmente profundo en el desarrollo del moderno mercado farmacéutico [20], estimándose que casi el 20% de los fármacos actualmente prescritos o administrados clínicamente y el 30% de los treinta fármacos más comercializados contienen al menos un átomo de flúor [21]. Estos fármacos incluyen drogas anticancerígenas, antivirales y antiinflamatorias, así como antibióticos, antiácidos, antidepresivos y estatinas, entre otras [20]. Asimismo, la gran mayoría de los gases usados actualmente en anestesiología son compuestos orgánicos fluorados (halotano, enflurano, isoflurano, sevoflurano, etc.) [19,20].

Algo similar ha ocurrido también en el campo de los agroquímicos, donde crecientemente los compuestos tradicionalmente utilizados se han ido modificando o reemplazando, por nuevas moléculas fluoradas [22].

Desde el punto de vista médico también ha tenido creciente impacto durante años recientes la utilización de hidrocarburos perfluorados, como la perfluorodecalina o el

bromuro de perfluorooctilo, en la preparación de emulsiones conocidas como “sustitutos de sangre” [20] y se ha continuado avanzado también de manera interesante en el desarrollo de aditivos a pastas dentales, conteniendo compuestos fluorados simples [23].

Asimismo, resulta también de interés mencionar la utilización del radioisótopo ^{18}F ($t_{1/2} = 110$ min.) en el campo de la crecientemente importante tomografía de emisión de protones (PET). Utilizando moléculas apropiadas y marcadas con este isótopo se pueden realizar estudios de transformaciones bioquímicas o farmacocinética de drogas así como utilizar esta técnica para estudios diagnósticos no invasivos de tejidos animales y humanos [16,24].

Para finalizar, y como curiosidad, tal vez valga la pena mencionar que recientemente se ha reportado la existencia de una enzima bacteriana con actividad fluorante, la 5'-fluoro-5'-deoxiadenosina sintasa (5'-FDA sintasa) [16,25,26]. Esta enzima cataliza la reacción del ion fluoruro con la S-adenosil-L-metionina (una de las moléculas clave involucradas en los procesos de biometilación [24]) para generar 5'-fluoro-5'-deoxiadenosina. (5'-FDA).

Referencias

- [1] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [2] H. Torrens (Ed.), *Antología de la Fluorita*, Academia Mexicana de Química Inorgánica, México, 1988.
- [3] P.T. Cradock, *Endeavour* **18**, 67 (1994).
- [4] P. Meiers, <http://www.fluoride-history.de>
- [5] Henri Moissan-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1906 (7. May. 2013).
- [6] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, 7ta. Edic., Akademische Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig, 1978.
- [7] P. Hagenmuller, *J. Fluor. Chem.* **107**, 185 (2001).
- [8] H. Moissan, *Recherches sur l'Isolement du Fluor*, Gauthier-Villars, Paris, 1887.
- [9] G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, Pearson, México, 2000.
- [10] H. Moissan, *Der Elektrische Ofen*, versión alemana de “Le Four Électrique” (Th. Zettel, Traductor), Fischers Technologischer Verlag-M.Krayn, Berlin, 1897.
- [11] D.M. Adams, *Inorganic Solids*, J. Wiley, London, 1974.
- [12] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ta. Edic., Wiley, New York, 1999.
- [13] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **63**, 17 (2011).
- [14] H. Hübner, *Sitzungsberichte der Leibnitz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin* **99**, 249 (2008).
- [15] R.B. Heslop & K. Jones, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [16] W.R. Dolbier jr., *J. Fluor. Chem.* **126**, 157 (2005).
- [17] J. Scheirs (Ed.), *Modern Fluoropolymers*, Wiley Chichester, 1997.
- [18] M. Haïnsinsky, *Nuclear Chemistry and its Applications*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1964.
- [19] E.J. Baran, *Acta Farm. Bonaerense* **11**, 103 (1992).
- [20] E.J. Baran, en *El Impacto de la Química Actual* (E.J. Baran y R. Fernández- Prini, Eds.), Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat., Buenos Aires, pp. 39-77 (2011).
- [21] D. O'Hagan, *J. Fluor. Chem.* **131**, 1071 (2010).
- [22] G. Theodoridic, *Adv. Fluor. Sci.* **2**, 121 (2006).
- [23] E.J. Baran, *Acta Farm. Bonaerense* **11**, 93 (1992).
- [24] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [25] D. O'Hagan, C. Schaffrath, S.L. Cobb, J.T.G. Hamilton & C.D. Murphy, *Nature* **416**, 279 (2002).
- [26] C. Dong, F. Huang, H. Deng, C. Schaffrath, J.B. Spencer, D. O'Hagan & J.H. Naismith, *Nature* **427**, 561 (2004).

1911 - MARÍA S. CURIE

Descubrimiento de los Elementos Radio y Polonio. Aislamiento del Radio y Estudio de la Naturaleza y los Compuestos de este Remarcable Elemento

María Curie no fue sólo la primera mujer en obtener un Premio Nobel, sino que además lo obtuvo en dos oportunidades. En 1903 compartió el Premio de Física con su esposo Pierre y con Antoine H. Becquerel (1852-1908), por el descubrimiento de la radioactividad y propiedades asociadas a ese fenómeno. Y ocho años después fue galardonada con el de Química por su descubrimiento de los elementos radio y polonio, el aislamiento del primero de estos elementos, y la caracterización de sus propiedades y compuestos más importantes.

Mucho se ha escrito sobre esta extraordinaria personalidad científica, que de alguna manera ha sido considerada siempre como el ejemplo clásico y más representativo de la mujer creadora, abocada intensa y continuadamente a la labor científica.

1. Breve bosquejo biográfico [1-3]

Maria Sklodowska nació en Varsovia el 7 de noviembre de 1867, en un momento en el que Polonia estaba políticamente fragmentada y bajo dominio de Prusia, Austria y Rusia. Realizó sus primeros estudios en su ciudad natal terminando el bachillerato a los quince años. Al poco tiempo, y ante la difícil situación económica que atravesaba su familia, comenzó a trabajar como institutriz para diversas familias y al mismo tiempo comenzó a involucrarse en actividades estudiantiles revolucionarias. Debido a ello se alejó durante un breve tiempo de Varsovia y se trasladó a Cracovia y, finalmente, en 1891 decidió trasladarse a París, ciudad en la que ya se había radicado tiempo atrás su hermana Bronislawa.

La idea que la obsesionaba era la de continuar sus estudios en la Sorbona, inscribiéndose en la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. En 1893 rindió los exámenes finales de Física, obteniendo el mejor promedio de su promoción y casi inmediatamente también los de Matemática, donde obtuvo el segundo promedio. Casi inmediatamente de concluidos esos estudios comenzó a trabajar en su doctorado bajo la supervisión de Becquerel.

Durante 1894 conoció a Pierre Curie, que era Profesor de Física en la École Municipale de Physique et de Chimie Industrielles, y que junto a su hermano Jacques había realizado ya algunos descubrimientos científicos muy importantes, entre otras cosas habían descrito el efecto piezoeléctrico y luego Pierre se abocó al estudio del comportamiento magnético de metales en función de la temperatura (recuérdese la Ley de Curie y la característica Temperatura de Curie en materiales ferromagnéticos). Pierre había nacido en París en 1859.

Después de un breve tiempo, ya en junio de 1895 Maria y Pierre contrajeron enlace. A partir de 1897 se concentraron fuertemente en el estudio de minerales uranio para avanzar en el conocimiento de la radiactividad, descubierta poco antes por Becquerel. Después de arduos y extenuantes trabajos experimentales (ver Secc. siguiente) lograron identificar, en 1898, dos nuevos elementos en la pechblenda (polonio y radio). En 1897 nació también su primera hija, Irene, quien más adelante, y junto a su esposo Frédéric Joliot obtuvo el Premio Nobel de Química del año 1935 por la obtención de elementos radiactivos sintéticos.

En junio de 1903 fue aprobada la Tesis Doctoral de Maria que llevaba por título "Investigación de materiales radiactivos" y en noviembre de ese mismo año, los esposos Curie obtuvieron, conjuntamente con Becquerel, el Premio Nobel de Física por sus trabajos sobre la radiactividad. Al año siguiente, Pierre obtuvo el cargo de Profesor Titular de Física en la Sorbona y hacia fines de ese mismo año, nació Eva, la segunda hija del matrimonio.



Eva llegó a ser una destacada escritora, periodista, y ejecutante de piano, y alcanzó merecida fama a través de la biografía sobre su madre [2], publicada inicialmente en 1937, traducida rápidamente a varios idiomas e, incluso, adaptada posteriormente al cine (1943). Su esposo, Henry Richardson Labouisse, Jr. (1904-1987) obtuvo en 1965 el Premio Nobel de la Paz, por su importante tarea como Director de UNICEF.

Lamentablemente, en 1906 Pierre Curie falleció a consecuencia de un accidente de tránsito, al ser atropellado por un carro. Después de la muerte de su esposo, Maria se hizo cargo de sus clases, convirtiéndose de esta manera en la primera mujer que enseñó en la Sorbona. Finalmente, en 1908 obtuvo en forma definitiva el cargo de profesor ordinario en esa institución y tres años después fue galardonada con el Premio Nobel de Química.

Entre el 30 de octubre y el 3 de noviembre de 1911, se celebró en Bruselas la famosa primera conferencia Solvay, organizada por iniciativa de Max Planck y Walther Nernst y patrocinada por el industrial Ernest Solvay. En ella se reunió lo más granado de la elite científica europea de ese momento (piénsese, junto a Planck y Nernst, en los nombres de Einstein, Rutherford, Sommerfeld, Warburg, Wien, de Broglie, Poincaré, etc.) y al que también fue invitada Maria Curie, como única mujer.

Por esa época Maria había iniciado una relación sentimental con el físico Paul Langevin (1872-1946) que había sido discípulo de Pierre, la que generó rápidamente un escándalo social y periodístico no exento de tintes xenófobos.

En 1914 se creó el Instituto del Radio en el ámbito de la Sorbona, que fue puesto bajo la dirección de Maria.

Al comienzo de la Primera Gran Guerra, iniciada ese mismo año, Maria se dio cuenta de la carencia de instalaciones radiológicas en los hospitales de campo. Por ese motivo, solicitó ayuda a la Cruz Roja francesa y a la Unión de Mujeres de Francia para comenzar a solucionar este problema. Puso así en funcionamiento un “coche radiológico”, el que manejado por ella misma y en compañía de su hija Irene, comenzó a prestar servicios cerca de diferentes frentes de batalla. Pronto se equiparon otros vehículos similares que incluso llegaron a actuar en varias zonas de Bélgica y del norte de Italia. Asociada a esta actividad, Maria puso también en marcha una serie de cursos para la formación de técnicos en radiología, que en ese momento eran sumamente escasos, pero eran uno de los mayores requerimientos para extender este tipo de actividades. Al fin de la contienda reunió sus

experiencias en el libro *La Radiologie et la Guerre*, publicado en 1921. En el mismo, expuso los problemas de la radiología durante un conflicto bélico, el montaje y empleo de puestos móviles, la formación de personal especializado, la manera de practicar exámenes de fracturas o la localización de proyectiles.

Después de la Guerra, fue invitada continuamente a dictar conferencias en diferentes países y en 1921 viajó, junto a sus dos hijas a los Estados Unidos de NA. Durante su estadía en Washington, el presidente Warren G. Harding, en reconocimiento a sus logros científicos, le entregó un gramo de radio, adquirido a través de donaciones particulares. Asimismo, visitó muchos otros países europeos y sus instituciones científicas más importantes, siendo honrada continuamente y recibiendo toda clase de distinciones.

Con la donación recibida en los EEUU, inició la instalación de un Instituto del Radio en Varsovia, del cual ella misma colocó la piedra fundamental 1925 y que se inauguró oficialmente siete años después. Luego de la II. Guerra Mundial pasó a llamarse “Instituto de Oncología Maria Sklodowska-Curie”, siendo en la actualidad el centro líder para el tratamiento del cáncer en Polonia, teniendo también subsedes regionales en Cracovia y Gliwice.

Durante su larga actividad científica, Maria Curie publicó una innumerable cantidad de trabajos originales y algunos libros importantes sobre su temática de trabajo, siendo los dos más destacados *Recherches sur les Substances Radioactives* (1904), basado en su tesis Doctoral y el *Traité de Radioactivité*, en dos volúmenes, publicado en 1910. También fue miembro permanente del Consejo Solvay, desde sus inicios en 1911 y hasta su muerte y, asimismo, integró La Comisión Internacional de Cooperación Intelectual de la Sociedad de las Naciones, también a partir de su creación en 1922, llegando a ser vicepresidente de esa Comisión a partir de 1924.

Maria Curie falleció el 4 de julio de 1934 en Sancellemoz (Saboya), víctima de un cuadro de leucemia, seguramente una consecuencia de sus largos años de contacto con material altamente radiactivo. Fue sepultada, junto a Pierre, en el cementerio de Sceaux, al sur de Paris. Sesenta años después, en 1995, sus restos, junto a los de su esposo, fueron trasladados al Panteón de Paris.

A su muerte, la dirección del Instituto del Radio de Paris fue puesta en manos de su ex-colaborador Andre Debierne (1874-1949), al que en 1946 sucedió Irene-Joliot-Curie, quien la ocupó hasta su fallecimiento en 1956. Finalmente, a Irene, la sucedió su esposo Frédéric Joliot, hasta su propio fallecimiento acaecido en 1958.

2. La obra científica

Prácticamente toda la actividad científica de Maria Curie estuvo relacionada al estudio de materiales y elementos radiactivos.

A partir de sus primeras observaciones realizadas en 1896, Becquerel pudo demostrar que los compuestos de uranio y el propio uranio elemental son capaces de impresionar las placas fotográficas, admitiendo que estos compuestos son capaces de emitir algún tipo de radiación. Posteriormente probó que esas radiaciones también pueden atravesar pantallas metálicas y descargar los cuerpos electrizados.

Después de su incorporación al grupo de trabajo de Becquerel, Maria con la ayuda de su esposo Pierre, comenzó a investigar un gran número de minerales, metales y óxidos en busca de nuevos elementos y compuestos que emitieran el tipo de radiación descrita por Becquerel. Ya en estos primeros trabajos, comenzó a utilizar una nueva metodología experimental, como lo fue el electrómetro piezoeléctrico de cuarzo desarrollado por su esposo, y que permitía medir pequeñas cantidades de electricidad y corrientes eléctricas de

baja intensidad, siendo por lo tanto una metodología mucho más eficiente que el método radiográfico, usualmente empleado hasta entonces.

Ya en esos primeros trabajos, pudo demostrar que los compuestos de uranio eran particularmente activos y poco tiempo después encontró que también lo eran los de torio.

Entre los minerales estudiados se encontraban la pechblenda y la calcolita. El primero, está constituido básicamente por UO_2 , acompañado por UO_3 y cantidades variables de óxidos de plomo, torio y lantánidos, así como trazas de varios otros elementos. La calcolita, descrita por Marie como un fosfato doble de uranio y cobre, seguramente es el mineral que actualmente se denomina torbernita, o sea $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4]. Los Curie demostraron que esos dos minerales muestran una actividad mucho mayor que la esperada para el uranio contenido en ellas, lo que les indujo a pensar que esos minerales pueden contener otro elemento, mucho más activo que el uranio, suposición que más adelante se mostró como correcta [5]. Asimismo, establecieron claramente que la actividad del uranio y del torio y de sus compuestos es una propiedad intrínseca de esos dos elementos así como que en sus compuestos la actividad es directamente proporcional a la cantidad de U o Th presente en los mismos. Por otra parte, esa actividad no es destruida por ningún cambio de estado físico ni por transformación química alguna.

Entonces, considerando a la radiactividad como una propiedad atómica de la materia, Maria desarrolló una nueva metodología para la búsqueda de nuevos elementos radiactivos. Realizando separaciones químicas, siguiendo procedimientos ordinarios de la química clásica, cada separación química puede ser monitoreada por la medida de actividad del producto obtenido. En cierto sentido esta metodología resultaría similar a la del análisis espectral y debido a la variedad de las radiaciones emitidas, el método haría posible no solo descubrir materiales radiactivos, sino también diferenciar unos de otros, en caso de la presencia de más de un elemento.

De esta forma, y siguiendo esta metodología, Maria y Pierre Curie pudieron demostrar la presencia de dos elementos radiactivos nuevos, asociados al uranio, en la pechblenda, el polonio y el radio.

En sus trabajos los Curie utilizaron como fuente mineral residuos de pechblenda donada por el gobierno austro-húngaro y proveniente de los depósitos de St. Joachimstahl (Bohemia), del cual ya había sido extraída la mayor parte del uranio.

Durante el procesamiento químico del mineral encontraron que había un material fuertemente radiactivo que permanecía asociado con el bismuto y si bien no hallaron la manera de poder separar ambos componentes, pudieron enriquecer esta fracción hasta lograr una muestra cuya actividad era casi 400 veces mayor que la del uranio. De esta forma, llegaron a la conclusión de que habían detectado la presencia de un nuevo elemento al que llamaron polonio, en homenaje a la patria de Maria. Este hallazgo fue inmediatamente publicado y fue un caso único en la historia de la Química, ya que se anuncia el descubrimiento de un nuevo elemento que permanece invisible y sólo pudo ser detectado en base a la radiación que emitía. Por otra parte, en ese trabajo, los Curie utilizan también, por vez primera, el término *radiactividad* para referirse a esas radiaciones, en lugar de la denominación de *radiación de Becquerel* que se venía usando hasta entonces y, asimismo, emplean el término *elemento radiactivo* [3,6].

Por esa época también asocian a sus trabajos al joven químico Gustave Bémont (1857-1937) quien participa activamente en las tareas separativas y de análisis químicos.

Maria y Pierre sospechaban de la presencia de un segundo elemento radiactivo en la pechblenda, que tenía propiedades similares a las del bario. Esta hipótesis fue confirmada a través de tres etapas de estudio. Primero, verificaron que el bario “normal” era inactivo. Luego, encontraron que el nuevo elemento radiactivo aparece asociado al cloruro de bario

y podía ser concentrado por cristalización fraccionada. El cloruro de radio es más insoluble que el de bario y por lo tanto el radio se va concentrando en las sucesivas recristalizaciones. Estas operaciones realizadas en forma continuada permitieron obtener un precipitado que mostraba una actividad 900 veces superior a la del uranio. Y, por último, encontraron un argumento experimental independiente decisivo en apoyo de su hipótesis. Con la colaboración del famoso espectroscopista Eugéne Demarçay (1852-1903), observaron que los precipitados de $BaCl_2$ mostraban nuevas líneas espectrales no asociables a las de ningún elemento conocido y cuya intensidad aumentaba al aumentar la radiactividad de los mismos. De esta forma, concluyeron que efectivamente habían detectado la presencia de un nuevo elemento al que denominaron radio [3,6]. El nombre, aparentemente fue elegido por su radiación, asociada a alta actividad, por lo que se podría considerar como el prototipo de elemento fuertemente radiactivo.

Posteriormente, Maria dedicó una gran cantidad de tiempo y esfuerzos a la determinación del peso atómico del nuevo elemento. El método utilizado consistió en determinar el contenido de cloruro, en forma de $AgCl$, en una cantidad conocida del $RaCl_2$. Obviamente tuvo que trabajar con cantidades muy pequeñas de material (entre 0,1 y 0,5 g). Finalmente, llegó a valores que oscilaban entre 226,3 y 226,6, muy próximos ya al valor actualmente aceptado de 226,025 [7]. Asimismo, comenzó a explorar las propiedades y características de los compuestos más sencillos del radio, encontrando que la mayoría de ellos eran isomorfos con los respectivos compuestos de bario y que el comportamiento general del nuevo elemento se asemejaba al de los metales alcalino-térreos y, por lo tanto, el Ra podía ubicarse debajo del Ba en el Sistema Periódico de los Elementos.

En 1910, y en colaboración con André Debierne, Maria logró obtener radio metálico. El método consistía en electrolizar una solución de $RaCl_2$ utilizando un cátodo de mercurio y luego destilando cuidadosamente la amalgama formada en una atmósfera de hidrógeno de alta pureza.

Estos y otros trabajos posteriores también mostraron claramente que la obtención de cantidades mayores de los dos nuevos elementos era altamente laboriosa, ya que obligaba a procesar toneladas de mineral (por ej., pechblenda) para recuperar, finalmente, unos pocos miligramos de ambos. Asimismo, se vio bien pronto que era mucho más difícil obtener cantidades mayores de Po que de Ra, lo que se atribuyó, correctamente, al menor tiempo de semidesintegración del primero. No obstante, y otra vez, con la ayuda de Debierne, y después de procesar varias toneladas de mineral, lograron también obtener el espectro característico del polonio, lo que confirmó definitivamente la existencia de este nuevo elemento.

Incidentalmente, es interesante de consignar, que durante los mencionados trabajos con la pechblenda, en 1899 Debierne logró detectar y confirmar la presencia de un tercer elemento radiactivo. Efectivamente, al tratar con NH_4OH las fracciones extraídas de la pechblenda, ricas en tierras raras, encontró que junto a los hidróxidos de lantánidos coprecipitaba otro elemento radiactivo, al que llamó *actinio*. El elemento fue descubierto independientemente en 1902 por el químico alemán Friederich O. Giesel (1852-1927), quien lo denominó *emanio* [5]. La comparación posterior de sus resultados demostró que ese elemento era idéntico al descrito por Debierne, por lo cual se retuvo el nombre propuesto inicialmente por el científico francés [8].

Otro hecho histórico interesante, es que también Eugéne Demarçay, el espectroscopista que había colaborado en varias oportunidades con los esposos Curie, fue descubridor de uno de los elementos químicos. En 1901 y sospechando que el recientemente descubierto elemento samario (Sm) estaba contaminado por otro elemento todavía desconocido, logró detectar y confirmar efectivamente la presencia de un elemento nuevo, al que llamó europio (Eu) [9].

3. Elementos radiactivos asociados al uranio

Después de la anterior descripción histórica sobre el descubrimiento de algunos de los elementos radiactivos, parece interesante, dejar más en claro a la luz de nuestros conocimientos actuales, cuáles eran efectivamente los isótopos con los cuales Becquerel, los esposos Curie, Debierne y otros trabajaron.

Es sabido que existen tres series radiactivas naturales la del ^{238}U , la del ^{235}U y la del ^{232}Th , también llamadas a veces familias $4n+2$, $4n+3$ y $4n$, respectivamente [10,11].

El progenitor de la serie del $4n+2$ es el ^{238}U , con un tiempo de semidesintegración del orden de $4,5 \times 10^9$ años. Este progenitor se desintegra por sucesivas emisiones α y β siendo el isótopo final estable de la serie el ^{206}Pb . En esta serie aparece involucrado el ^{226}Ra , con un tiempo de semidesintegración del orden de 1620 años y aparecen tres isótopos del polonio, el ^{218}Po , el ^{214}Po y el ^{210}Po cuyos tiempos de semidesintegración son, respectivamente, 3 minutos, $1,6 \times 10^{-4}$ seg y 138,5 días. Estos números muestran claramente porque se hizo particularmente difícil aislar y luego manipular y trabajar con el polonio, a diferencia del radio.

El uranio natural está constituido en casi un 99.3% de ^{238}U , un 0,7% de ^{235}U y un muy pequeño porcentaje de ^{234}U [7]. De tal manera, uno podría esperar que en los minerales de uranio también hubiera trazas de elementos de la serie $4n+3$. De hecho, en esa serie aparece un isótopo del radio, el ^{223}Ra , con un tiempo de semidesintegración de 11,6 días, y dos isótopos del polonio, ^{215}Po y ^{221}Po con tiempos de semidesintegración del orden de 10^{-3} y 0,5 segundos, respectivamente. Un hecho interesante, es que en la naturaleza el actinio aparece solamente asociado a esta última serie, en forma del isótopo ^{227}Ac , con un tiempo de semidesintegración del orden de los 22 años.

4. Química del polonio, el radio y el actinio

Para terminar con este capítulo parece adecuado presentar algunos comentarios generales sobre la química de los tres elementos descubiertos en la pechblenda, por los esposos Curie y Debierne, a efectos de tener una visión general sobre sus propiedades y características más importantes y sus eventuales analogías con los elementos vecinos en el sistema Periódico de los Elementos.

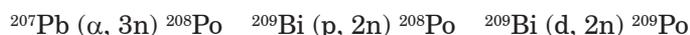
4.1. Química del polonio [12-14]

Como ya hemos visto, la recuperación del polonio a partir de la pechblenda es extremadamente difícil y trabajosa. En los trabajos iniciales de los Curie, el procesamiento de unas 2 toneladas de mineral permitió la obtención de 2 mg de una sustancia que solamente contenía del orden de 5% de ^{210}Po .

En la actualidad este isótopo del Po habitualmente se obtiene a partir de Bi por una reacción nuclear, inicialmente propuesta por Fermi:



A través de otras reacciones nucleares, también es posible obtener otros dos isótopos del polonio de vidas más o menos largas (^{208}Po ($t_{1/2} = 3$ años) y ^{209}Po ($t_{1/2} = 100$ años):



El Po metálico se recupera, separándolo del Bi por destilación, aunque el proceso encierra diversas dificultades prácticas. El metal es de apariencia plateada brillante y en la oscuridad muestra un brillo azulado, debido a su fuerte radiactividad.

El metal se presenta en dos formas alotrópicas. A temperatura ambiente, la fase α -Po cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial O_h^1 con $a = 3,345(2) \text{ \AA}$, mientras que a temperaturas más altas, la fase β -Po cristaliza en el sistema romboédrico, grupo espacial D_{3d}^5 con $a = 3,359(2)$ y $\alpha = 89^\circ 13'$. El cambio de fase ocurre alrededor de los $50 \text{ }^\circ\text{C}$. El punto de fusión del metal está alrededor de los $250\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$. El metal se disuelve fácilmente en ácidos diluïdos. Las soluciones aparecen inicialmente de color rosado debido a la presencia de Po(II), pero ese color rápidamente pasa a amarillo, debido a que la radiación ioniza al solvente y convierte el Po(II) en Po(IV).

Desde el punto de vista de sus propiedades químicas el polonio muestra fuertes analogías con el telurio, su análogo más liviano en el Sistema Periódico. En sus compuestos muestra habitualmente valencia +2 o +4 mientras que la aparición de valencia +6 aún no está claramente establecida.

Entre los compuestos binarios más simples que han sido caracterizados podemos mencionar el hidruro PoH_2 y los halogenuros PoX_2 y PoX_4 (con $X = \text{Cl, Br, I}$), no existiendo evidencias claras de la formación y estabilización de los correspondientes fluoruros. Entre los óxidos, sólo el PoO_2 está bien caracterizado aunque hay evidencias de la posible existencia del PoO. También se ha caracterizado el PoS, que es muy insoluble.

La clase más estable de compuestos de Po son los poloniuros que, al igual que los telururos análogos, pueden ser preparados por reacción directa de los elementos. Entre otros, se conocen el Na_2Po , con estructura de antiferroita, el BePo y el CdPo, con estructura de wurtzita y el MgPo con estructura de NiAs. Los poloniuros de Ca, Ba, Hg y Pb, así como los de los lantánidos adoptan también la estructura del NaCl. La mayoría de estos poloniuros son estables hasta temperaturas del orden de los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, excepto los de los lantánidos que en general son estables hasta temperaturas por encima de los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y aún más (p. ej. el TmPo funde a los $2200 \text{ }^\circ\text{C}$).

También se conocen algunas sales, como el PoSO_3 , el $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ y el $\text{Po}(\text{NO}_3)_2$ y existen evidencias de la generación del bromato, cromato y carbonato. Asimismo, hay evidencias fuertes de la formación de diversos complejos de Po(II) y Po(IV) en solución. En medio de HCl se ha caracterizado claramente la especie aniónica $[\text{PoCl}_6]^{2-}$ y el comportamiento del Po(IV) en soluciones de los ácidos acético, cítrico y oxálico sugiere claramente la formación de complejos, aunque los mismos todavía no han sido bien caracterizados.

4.2. Química del radio [15]

Con su configuración electrónica $[\text{Rn}]7s^2$ el radio se ubica claramente en el grupo de los elementos alcalino-térreos, siendo el más pesado de ellos. Al igual que el bario, es fuertemente reactivo y exhibe en sus compuestos el típico estado de oxidación +2 del grupo.

Como ya se vio más arriba, Maria Curie y Debierne fueron los primeros en aislar el metal puro. Posteriormente, se logró caracterizar mejor el metal, utilizando el procedimiento aluminotérmico a escala microquímica, en el que 300 mg de RaO se hicieron reaccionar con polvo de aluminio a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ en un sistema de alto vacío, generándose un espejo de radio metálico en el interior de un capilar, el que fue recrystalizado por sucesivos ciclos de enfriamiento ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) y calentamiento. Así fue posible caracterizar ese depósito por difracción de rayos X, demostrando que cristalizaba en un retículo cúbico centrado en el cuerpo, grupo espacial O_h^9 , con $a = 5,148 \text{ \AA}$ y que era isoestructural con el Ba [16].

El elemento forma el catión incoloro Ra^{2+} en soluciones acuosas, que es fuertemente básico y no forma complejos con facilidad. Consecuentemente, la mayoría de sus compuestos son especies iónicas simples. Los compuestos sólidos son blancos, pero gradualmente se tornan amarillos u oscuros debido a un proceso de auto-radiólisis debido al decaimiento alfa. Los compuestos insolubles de radio coprecipitan con todos los compuestos insolubles de bario y con muchos de estroncio y plomo.

La mayoría de los compuestos binarios conocidos para los metales alcalino-térreos también se conocen para el caso del radio. El RaO es difícil de obtener puro, aunque al calentar el metal al aire se obtiene una mezcla de RaO y Ra_2N_3 , acompañada por trazas de RaO_2 . En cambio, el hidróxido, $\text{Ra}(\text{OH})_2$, se obtiene fácilmente, siendo además el hidróxido alcalino-térreo más soluble y es una base más fuerte que el compuesto análogo de bario. Es también más soluble que los hidróxidos de actinio y thorio, de manera tal que estos tres hidróxidos adyacentes pueden ser separados por precipitación con NH_4OH .

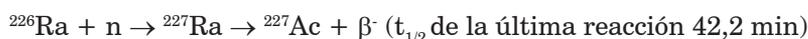
Los dihaluros simples mejor caracterizados son el RaCl_2 y el RaBr_2 . Las soluciones acuosas de ambos permiten cristalizar los respectivos dihidratos, $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que también son isomorfos con las respectivas sales de bario.

Por otro lado, el radio forma también muchas de las sales insolubles, bien conocidas para el bario. Así, forma RaCrO_4 , RaSO_4 , RaCO_3 , RaBeF_4 y $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$. Con la excepción del carbonato, todas estas sales son menos solubles en agua que las correspondientes al bario. El RaSO_4 merece una mención especial ya que es el sulfato más insoluble que se conoce (a 20 °C, sólo se disuelven 2,1 mg del mismo en 1000 mL de agua). También el $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ es una sal bien caracterizada, fácilmente obtenible por reacción del carbonato con ácido nítrico.

Como era de esperarse, el radio es todos los elementos alcalino-térreos el que muestra la menor tendencia a formar complejos. No obstante, al igual que ellos es complejado por algunos agentes quelantes, entre otros por el EDTA, los ácidos nitrilotriacético, cítrico, oxaloacético, fumárico, tartárico y málico. En todos los casos, la estabilidad de los complejos formados es más baja que la de los complejos análogos de bario.

4.3. Química del actinio

Al igual que en el caso del polonio resulta extremadamente complejo aislar actinio de los minerales de uranio que lo contienen en forma de trazas. En la actualidad se lo obtiene usualmente por una reacción nuclear a partir del ^{226}Ra [17]:



El actinio metálico, en escala de miligramos, se obtiene por reducción del AcF_3 con vapores de litio, trabajando en alto vacío a temperaturas de entre 1100 y 1300 °C ($\text{AcF}_3 + \text{Li} \rightarrow \text{Ac} + 3 \text{LiF}$). Este método genera un metal de alta pureza y con un muy buen rendimiento (ca. 95%). El elemento tiene un brillo metálico plateado y recuerda al lantano. Su punto de fusión fue determinado en el orden de los 1050 °C, ubicándose entre los del Ra y el Th y es unos 200 °C más elevado que el del La [18]. El metal cristaliza como cubo centrado en las caras, con $a = 5,311 \text{ \AA}$, en un tipo estructural que parece ser análogo al del $\beta\text{-La}$ [19].

El número de compuestos químicos del actinio conocidos y claramente caracterizados, se reduce a unos pocos ejemplos, incluyendo AcF_3 , AcCl_3 , AcBr_3 , AcOF , AcOCl , AcOBr , Ac_2S_3 , Ac_2O_3 y $\text{AcPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, que pudieron obtenerse en escala de microgramos y pudieron ser identificados por sus diagramas de difracción de rayos X. Todos ellos son similares a los análogos del lantano, conteniendo actinio como Ac^{3+} . Y, de acuerdo a lo esperado, las constantes de celda de compuestos análogos de La y Ac difieren sólo escasamente [20].

También se intentó la obtención del ioduro, el oxioduro, el oxalato y el hidróxido, pero éstos no pudieron ser definitivamente bien caracterizados [20]. Por otra parte, el Ac^{3+} coprecipita fuertemente con el hidróxido, el fluoruro, el fosfato, el oxalato y el carbonato de La^{3+} [20].

APENDICE

Unidades de radiactividad

Como ya se mencionara, los términos *radiactividad* y *elemento radiactivo*, fueron introducidos inicialmente en la nomenclatura científica por los esposos Curie. Es interesante de consignar que tanto el nombre de Curie como el de Becquerel han quedado ligados también a la medición de la radiactividad. Después de varias propuestas al respecto, en 1950 y por decisión conjunta de la IUPAC y la IUPAP, se adoptó la siguiente definición: “El Curie (Ci) es una unidad de radiactividad y se define como la cantidad de un núclido radiactivo en el cual ocurren $3,7 \cdot 10^{10}$ desintegraciones por segundo” [11]. En la práctica también ha sido usual emplear subunidades del Curie, como el milicurie (mCi) o el microcurie (μCi).

Por otra parte, la unidad de radiactividad del Sistema Internacional (SI) es el Becquerel o Becquerelio (Bq). Un Bq significa una actividad igual a una desintegración nuclear por segundo. O sea, $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 1 \text{ Ci}$.

Referencias

- [1] Maria Curie-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1911 (4. Mar. 2015).
- [2] E. Curie, *La Vida Heroica de Maria Curie, Descubridora del Radio*, 16ª edic., Espasa Calpe, Madrid, 1966.
- [3] J.M. Sánchez Ron, *Maria Curie y su Tiempo*, Ediciones Folio S.A., Madrid, 2003.
- [4] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, 7a. Edición, Geest & Portig, Leipzig, 1978.
- [5] M.E. Weeks, *J. Chem. Ed.* 10, 79 (1933).
- [6] J.P. Adloff, *Chem. Internat.* 33, Nr.1 (2011).
- [7] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [8] J.P. Adloff, *Radiochim. Acta* 88, 123 (2000).
- [9] L. Niinistö, en *Rare Earths* (R. Sáez-Puche & P. Caro, Eds.), pp. 25-41, Editorial Complutense, Madrid, 1998.
- [10] H. Semat, *Física Atómica y Nuclear*, Aguilar, Madrid, 1959.
- [11] G. Friedlander & J.W. Kennedy, *Nuclear and Radiochemistry*, J. Wiley, New York, 1960.
- [12] F. Weigel, *Angew. Chem.* 71, 289 (1959).
- [13] K.W. Bagnall, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* 4, 197 (1967).
- [14] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [15] H.W. Kirby & M.L. Salutsky, *The Radiochemistry of Radium*, National Academy of Sciences and National Research Council, NBS, Springfield, VA, 1964.
- [16] F. Weigel & A. Trinkl, *Radiochim. Acta* 10, 78 (1968).
- [17] J.C. Spirlet, J.R. Peterson & L.B. Asprey, *Advances in Inorganic Chemistry* 31, 1 (1987).
- [18] J.G. Stites, Jr., M.L. Salutsky & B.D. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 237 (1955).
- [19] J.D. Farr, A.L. Giorgi, M.G. Bowman & R.K. Money, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 42 (1961).
- [20] S. Fried, F. Hagemann & W.H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 771 (1950).

1913 - ALFRED WERNER

Inicios de la Química de Coordinación

Alfred Werner recibió el Premio Nobel de Química en 1913 “por sus trabajos sobre la unión de átomos en moléculas, a través de los cuales ha echado nueva luz sobre viejos problemas y abierto nuevos campos de investigación, particularmente en la Química Inorgánica”. Los mencionados trabajos significaron el inicio de la Química de Coordinación, una de las ramas de la Química que con el correr de los tiempos se ha transformado en una de las que más fuertes y continuados desarrollos han alcanzado, teniendo además un notable impacto en muchas actividades humanas y en numerosos campos de la Ciencia y la Tecnología modernos.

1. Breve bosquejo biográfico [1,2]

Alfred Werner nació el 12 de diciembre de 1866 en Mülhausen, Alsacia, (ciudad que en ese momento era parte de Francia y que en 1871, luego de la guerra franco-prusiana fue anexada transitoriamente a Alemania), donde realizó sus estudios escolares, mostrando ya de muy joven un fuerte interés por la Química.

Entre 1885 y 1886 hizo su servicio militar en Karlsruhe, periodo durante el cual asistió también al curso de Química Orgánica de Karl O.V. Engler (1842-1925) en la Escuela Superior Técnica de esa ciudad. Al finalizar el servicio se trasladó a Zürich, cursando estudios en la Escuela Superior Técnica Federal (que luego se transformaría en la bien conocida ETH) donde en 1889 obtuvo su Diploma en Tecnología Química.

Inmediatamente se abocó a sus estudios doctorales, en el campo de la Química Orgánica, bajo la supervisión del Profesor Arthur R. Hantzsch (1857-1935), presentando al año siguiente su Tesis Doctoral a la Universidad de Zurich. La misma versaba sobre el ordenamiento espacial de átomos en moléculas conteniendo nitrógeno.

Entre 1890 y 1891 continuó realizando estudios sobre el mismo tema y también viajó a Paris, trabajando por un breve período con Marcellin Berthelot (1827-1907) en el Collège de France. En 1892 retornó a Suiza y al año siguiente fue nombrado Profesor Asociado en la Universidad de Zürich, encargándose del dictado de los cursos de Química Orgánica. Y



en 1895, cuando contaba solo 29 años de edad, fue nombrado Profesor de Química de la misma Universidad, continuando con el dictado de Química Orgánica, hasta 1902, año en que también comenzó a dictar clases de Química Inorgánica, disciplina que siempre lo había atraído más fuertemente.

También durante 1895 adquirió la ciudadanía suiza y si bien en años subsiguientes fue convocado para incorporarse a las Universidades de Viena, Basilea y Würzburg, no aceptó esas invitaciones, prefiriendo continuar sus labores en Zürich. Por otra parte, en 1894 se casó con Emma Giesker, hija de una familia alemana radicada en la misma ciudad, con la que tuvo dos hijos, Alfred y Charlotte.

El nombre de Werner ha quedado siempre firmemente asociado a la teoría de la coordinación, cuyos fundamentos ya bosquejó a los 24 años de edad, en su trabajo de Tesis Doctoral. En este trabajo formuló la idea de que en numerosos compuestos de nitrógeno, los tres enlaces de valencia de ese átomo están dirigidos hacia los tres vértices de un tetraedro, mientras que el cuarto vértice está ocupado por el átomo de nitrógeno. Asimismo, desarrolló la idea de que la afinidad es una fuerza atractiva ejercida desde el centro de un átomo, actuando uniformemente en toda la superficie del mismo. Y, extendiendo este concepto, ya en un trabajo publicado en 1893 planteó la idea de “valencia secundaria” (ver Secc. 2) en la descripción de algunos compuestos inorgánicos.

Durante los siguientes 20 años, Werner y sus colaboradores publicaron una innumerable cantidad de trabajos en los que describieron la síntesis, caracterización y propiedades estructurales de una enorme cantidad de nuevos compuestos de coordinación, trabajos que culminaron con la determinación de actividad óptica en algunos de esos complejos (ver Secc. 3). Estas tareas se vieron reflejadas en más de 200 publicaciones científicas originales, así como en la culminación de un número similar de trabajos de Tesis Doctoral [2,3]. El grupo de colaboradores de Werner en Zürich fue siempre muy grande e internacional, ya que recibió doctorandos de muchas partes del mundo e, incluso, tuvo siempre un núcleo muy importante de investigadoras mujeres, una situación muy poco frecuente en los albores del siglo XX [2]. Entre sus discípulos más conocidos se destacan los nombres de Paul Karrer (1889-1971) y Paul Pfeiffer (1875-1951). El primero, fue su sucesor en el Instituto de Química de Zürich y se transformó en un importante químico orgánico que también fue galardonado con el Premio Nobel de Química (1937) por sus contribuciones al estudio de carotenoides y vitaminas. Por su parte, Pfeiffer es considerado habitualmente como uno de los padres de la Química Supramolecular [2].

Las actividades y trabajos de Werner también dieron origen a dos libros muy importantes y valiosos: “*Neue Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*” (“Nuevas Perspectivas en el Campo de la Química Inorgánica”) [4] y “*Lehrbuch der Stereochemie*” (“Manual de Estereoquímica”) [5], considerados como dos obras fundamentales en el inicio de la moderna Química Inorgánica.

Finalmente, en 1913 fue galardonado con el Premio Nobel de Química. En la conferencia que dictó en esa oportunidad (11 de diciembre de 2013) con el título “On the constitution and configuration of higher-order compounds”, presentó un breve desarrollo histórico de la química de los compuestos de coordinación explicando luego, en forma muy clara y precisa, sus contribuciones a la clarificación definitiva de la estructura de esos complejos. Asimismo, presentó ejemplos detallados de la isomería de coordinación, isomería geométrica e isomería óptica de los mismos, basados en los resultados de sus propias investigaciones y estudios. Por lo tanto, esta conferencia constituye un excelente y pormenorizado resumen de los inicios de la Química de Coordinación y de sus aspectos y derivaciones más importantes.

Werner fue también miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Göttingen y de la Sociedad Físico-Médica de Erlangen, recibió el Doctorado Honorario de la Universidad de Ginebra, fue miembro honorario de la Sociedad Física de Frankfurt/Main, de la Bunsen-Gesellschaft de Alemania, de la Asociación de Ciencias Naturales de Lausana y de la Chemical Society de Londres. Asimismo, fue miembro permanente de la Sociedad Imperial de Amigos de la Historia Natural, Antropología y Etnografía de Moscú y el gobierno francés lo condecoró con la Medalla Leblanc de la Sociedad Química y lo distinguió como Oficial de Instrucción Pública. Asimismo, jugó un papel importante en la creación de la Sociedad Química de Suiza, de la que fue su primer Presidente en 1901.

Ya en el momento de la recepción del Premio Nobel, Werner estaba afectado de arterosclerosis, lo que en 1915 lo obligó a resignar parte de su actividad docente, alejándose definitivamente de ella en 1919. Finalmente, falleció el 15 de noviembre de ese año, a la temprana edad de 53 años.

2. La Teoría de Coordinación

Hacia fines del siglo XIX había llegado a tenerse una idea bastante clara acerca de las características de los enlaces químicos presentes en los compuestos orgánicos, que podían predecirse en base a algunas ideas y reglas muy simples relacionadas a la valencia del átomo de carbono. Sin embargo, los enlaces en los así llamados “compuestos moleculares”, incluyendo especies derivadas de los metales de transición, seguían siendo relativamente incomprensibles.

El aspecto más enigmático en torno a los compuestos derivados de metales de transición era que ellos aparecían poseyendo valencias más elevadas que las reconocidas. Así, mientras el principio de electroneutralidad se satisfacía con los iones negativos presentes, muchas veces aparecían otras especies asociadas al metal, generando estequiometrías más complejas tales como $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, esto es “sales dobles”, como se las llamaba por entonces. Y, precisamente fue Werner quien presentó la solución a este conflictivo problema, a través de la arriba mencionada Teoría de la Coordinación.

Los tres postulados esenciales de esta Teoría son los siguientes [6,7]:

La mayor parte de los elementos posee dos tipos de valencia: a) valencia primaria (*Hauptvalenz*, en los términos de Werner) y b) valencia secundaria (*Nebervalenz*).

Todo elemento tiende a satisfacer tanto sus valencias primarias como secundarias.

Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas del espacio.

En términos modernos, las “sales dobles” se han transformado en lo que ahora denominamos compuestos o complejos de coordinación y en ellos la valencia primaria corresponde al estado de oxidación del metal y la secundaria a su índice o número de coordinación. En los propios términos de Werner “Aunque estén saturados en el sentido de la vieja teoría de valencia, los átomos elementales aún poseen suficiente afinidad química como para ligar a otros átomos aparentemente saturados o grupos de átomos, generando enlaces atómicos claramente definidos” [8]. Por otra parte, el tercer postulado encierra la base de la estereoquímica de los compuestos de coordinación.

En el ejemplo arriba mencionado, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, cloruro de hexammincobalto(III) según las actuales reglas de nomenclatura y formulable como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, la estructura del complejo es la mostrada en la **Fig. 1**. Como puede verse, el átomo de cobalto, en estado de oxidación +3, está ubicado en el centro de un octaedro cuyos vértices están ocupados por las seis moléculas de amoníaco (por lo tanto, el índice de coordinación del Co(III) es 6); los tres aniones cloruro neutralizan la carga eléctrica del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, estando ubicados fuera de la esfera de coordinación del centro metálico.

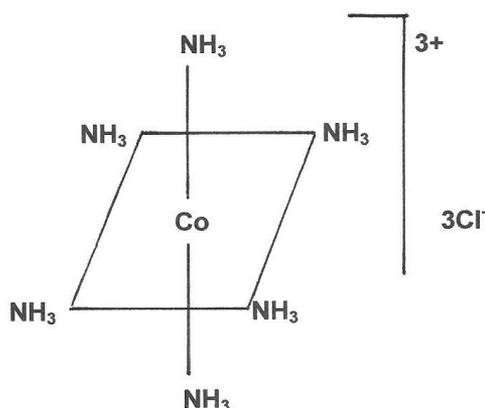


Fig. 1. Estructura del cloruro de hexamincobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

3. Obra científica

La caracterización de amino complejos e hidratos de los metales de transición constituía, a fines del siglo XIX, uno de los problemas no resueltos de la en general considerada poco interesante Química Inorgánica [3]. Después de la síntesis de los primeros complejos de cobalto por parte de Leopold Gmelin (1788-1853), el estudio de compuestos de ese metal así como del platino, constituyeron el centro de las investigaciones de muchos químicos famosos de ese tiempo, siendo el más importante de los mismos el danés Sophus Mads Jørgensen (1837-1914), cuyos trabajos tuvieron además una estrecha relación y un directo impacto sobre los de Werner [9].

Los primeros investigadores que se dedicaron al estudio de este tipo de compuestos quedaron, ante todo, fascinados por la belleza y variedad de colores de los mismos, fascinación que incluso tuvo su correlato en la nomenclatura inicialmente utilizada para caracterizarlos y que se utilizó continuamente hasta fines de ese siglo. Ejemplos de la misma se presentan en la **Tabla I**, es decir se los denominaba complejo-lúteo, complejo-praseo, etc.

El mencionado Jørgensen fue un excelente químico experimental y preparó una enorme cantidad de nuevos complejos, principalmente de cobalto, cromo, platino y rodio. Asimismo, trató, desde los comienzos de sus estudios, de encontrar formulaciones

Tabla I

Ejemplos de la nomenclatura inicial utilizada para complejos de Co(III) [3,10]

Prefijo	Color	Composición	Formulación actual
<i>Luteo</i>	Amarillo	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
<i>Purpureo</i>	Púrpura	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
<i>Praseo</i>	Verde	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
<i>Violeo</i>	Violeta	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
<i>Roseo</i>	Rosa/Rojo	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$
<i>Flavo</i>	Marrón/Amarillo	$\text{CoCl}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$
<i>Croceo</i>	Amarillo/Naranja	$\text{CoCl}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$

estructurales adecuadas para los compuestos obtenidos. Para ello comenzó a utilizar un modelo teórico que había sido introducido por el químico sueco Christian W. Blomstrand (1826-1897) y que habitualmente se denominaba “Teoría de las cadenas”. Esta teoría se inspiró en la formulación de Kekulé de los diazocompuestos, en los cuales las mitades moleculares se unen directamente a través de los átomos de nitrógeno [3]. De esta forma, el catión complejo hexammincobalto(III) mostrado en la **Fig. 1**, quedaba formulado como se ve en la **Fig. 2A**. En la misma figura, se muestran las estructuras de algunos otros complejos sencillos de Co(III), según este modelo. Según el mismo, los aniones cloruro directamente unidos al centro metálico no son precipitables como AgCl, por agregado de alguna sal soluble de Ag(I). Esta cuestión fue una de las razones que llevaron a demostrar que este modelo era erróneo.

Así, volviendo a la **Fig. 2**, los complejos A, B y C tienen tres, dos y tres cloruros, respectivamente, precipitables como AgCl, lo que está también de acuerdo con las estructuras admitidas como correctas, a saber $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (A), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (B) y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (C). En cambio, el complejo D tendría un cloruro precipitable, mientras que en su estructura correcta, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, los tres cloruros están unidos al Co(III) y por lo tanto no

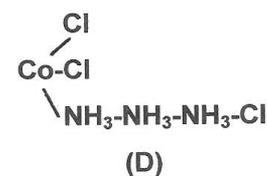
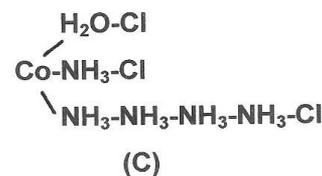
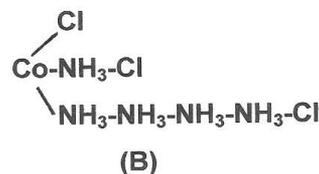
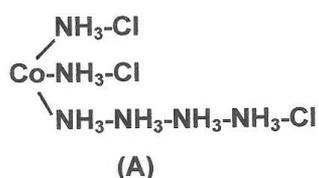


Fig. 2. Estructuras propuestas por Jørgensen para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (A), el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (B), el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (C) y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ (D).

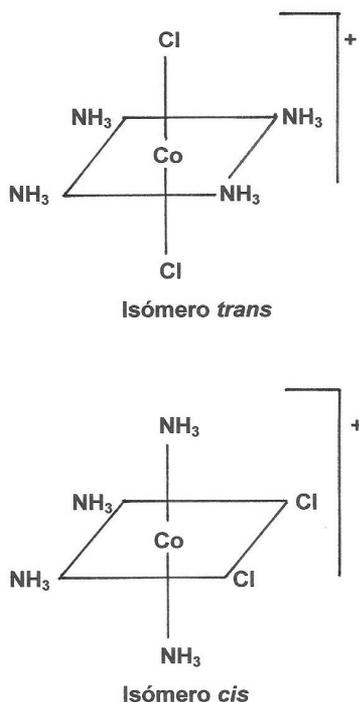


Fig. 3. Isómeros geométricos del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

precipitarían AgCl . Una prueba experimental adicional que llevó a idénticas conclusiones, fueron las medidas conductimétricas, que mostraron que el complejo D es no-conductor. Para resumirlo brevemente, la diferencia fundamental entre ambos modelos estructurales radica en el hecho que el utilizado por Jørgensen está basado en la presunción de que el número de coordinación del $\text{Co}(\text{III})$ no puede ser mayor que tres, como queda definido por el estado de oxidación del metal. En contraste, Werner asume, correctamente, que el número de coordinación puede ser diferente al estado de oxidación.

Werner y sus discípulos exploraron en forma sistemática la química de los complejos de cobalto, describiendo una enorme cantidad de compuestos nuevos. Durante estos estudios descubrieron también la existencia de isómeros geométricos, cuyo número en el caso de complejos con números de coordinación cuatro o seis constituyó, por vez primera, una evidencia indirecta de la topología cuadrado-planar u octaédrica para esos complejos [2,3]. Como ejemplo, en la **Fig. 3** se muestran los dos isómeros geométricos del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, que muestran claramente la geometría pseudo-octaédrica de los mismos. Si la geometría de ese catión complejo fuera hexagonal-planar o prismática trigonal, se esperarían tres isómeros [3,10]. Finalmente, la prueba más concluyente fue lograda a través del uso de ligandos quelantes tales como la etilendiamina (en = $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Si un complejo de estequiometría $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]$ poseyera estructura hexagonal-planar, se esperarían dos isómeros geométricos, en cambio si la geometría fuera prismática-trigonal, se esperarían cuatro isómeros, uno de los cuales existiría como un par de enantiómeros. Por otro lado, si la geometría fuera octaédrica, se esperarían dos isómeros, con un ordenamiento *cis* o *trans*

de los ligandos X, con el primero de ellos existiendo como un par de enantiómeros. Y fue precisamente el aislamiento de ambos enantiómeros en complejos del tipo $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]$ lo que fortaleció definitivamente la Teoría de Coordinación [2,3].

Precisamente, en colaboración con Victor I. King, uno de sus doctorandos estadounidenses, y luego de más de 2000 ensayos negativos, pudieron aislar por vez primera los dos isómeros ópticos de una mezcla racémica. Se trataba de los isómeros del $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (ver **Fig. 4**), un complejo que había sido preparado unos años antes por el ya varias veces mencionado S.M. Jørgensen, constituyéndose así en la primera y decisiva prueba experimental hallada para sustentar definitivamente el modelo estereoquímico de Werner [3,11].

Posteriormente, logró describir también actividad óptica en complejos polinucleares, como p. ej. en el $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO}_2)\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$, en los cuales además del par enantiomérico (+)/(-) existe también una forma *meso*. Pero la culminación de estos estudios está seguramente constituida por la síntesis y resolución del complejo tetranuclear “puramente inorgánico” $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\mu\text{-OH})_2]_3\text{Co}]\text{Br}_6$, usualmente denominado “hexol” [12] (ver **Fig. 5**) y con el que se demostró que la asimetría era una propiedad general de las moléculas e independiente de la presencia de átomos de carbono en los mismos [3,11]. El interés por esta temática queda claramente demostrado en el hecho de que hasta el año de su muerte, Werner y sus discípulos lograron la resolución de más de 40 complejos ópticamente activos [3].

Durante su conferencia Nobel, Werner mencionó que hasta esa fecha había logrado sintetizar y caracterizar unas 20 series diferentes de isómeros geométricos, basadas en Co(III), agregando que uno de sus discípulos, el ya mencionado Paul Pfeiffer, había demostrado que también era posible obtener series similares utilizando Cr(III) como metal central. Por otro lado, mediante la utilización de ligandos bidentados también había resultado posible caracterizar los isómeros ópticos de una serie del tipo $[\text{M}(\text{en})_3]\text{X}_3$ con $\text{M} = \text{Co(III)}, \text{Cr(III)} \text{ y } \text{Rh(III)}$ y en el caso del Fe(III), con el complejo $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{X}_3$ ($\text{dipy} = \alpha, \alpha'$ -dipiridilo).

Aparte de sus trabajos con cobalto y cromo, en sus últimos años de actividad Werner comenzó a incursionar también en el estudio de complejos derivados de metales del grupo del platino. Esos trabajos confirmaron fehacientemente, que los complejos de Pt(II) presentaban geometría cuadrado-planar, mientras que los de Pt(IV) eran octaédricos. En

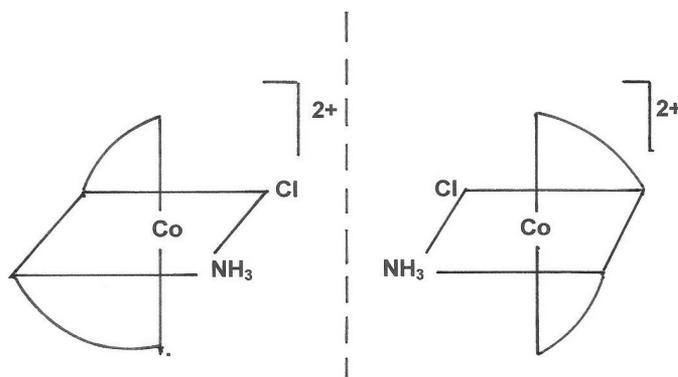


Fig. 4. Isómeros ópticos del $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$, mostrando que uno es la imagen especular del otro (el ligando bidentado etilendiamina, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, se representó por trazos curvos).

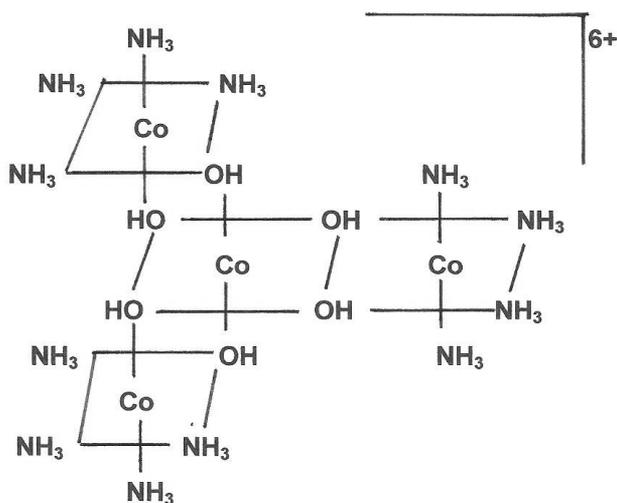


Fig. 5. Estructura esquemática del catión complejo $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\mu\text{-OH})_2]_3\text{Co}^{6+}$.

el caso de este elemento realizó numerosos trabajos con ligandos multidentados, como la etilendiamina, el oxalato, la propilendiamina y la acetilacetona siendo también el primero en describir las especies $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{X}_4$ con $\text{X} =$ cloruro, ioduro, tiocianato y nitrato, resolviendo sus isómeros ópticos, completando de esta manera estudios similares realizados con complejos tris-quelados de $\text{Rh}(\text{III})$ e $\text{Ir}(\text{III})$ [13].

En colaboración con su alumno Karl Dinklage preparó algunos nuevos pentahalonitridosmatos(VI), $[\text{OsX}_5\text{N}]^{2-}$, con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y logró caracterizar también por vez primera el complejo cuadrado piramidal $\text{K}[\text{OsCl}_4\text{N}]$ [13]. Asimismo, demostró la fuerte analogía de muchos complejos de $\text{Co}(\text{III})$ con los de su análogo más pesado, el $\text{Ir}(\text{III})$, demostrando también la mucho mayor estabilidad de estos últimos [13]. Por otra parte, en otra serie de trabajos realizados conjuntamente con su alumno A.P. Smirnoff, encaró la síntesis y caracterización de diversos nitrosil complejos de $\text{Ru}(\text{III})$ [13].

Cuando se contempla en perspectiva esta monumental obra de desarrollo químico, tal vez una de las cosas que más impactan en la actualidad es la percepción de los escasos métodos e instrumentos de trabajo de los que los investigadores disponían hace un siglo. Técnicas “standard” modernas, como la espectroscopía electrónica, la espectroscopia vibracional y fotoelectrónica, las técnicas de NMR y EPR o la cristalografía de rayos X o bien todavía no existían o estaban en su infancia y no se aplicaban rutinariamente. Aparte de las herramientas tradicionales de los químicos de esos tiempos (color, olor, solubilidad, punto de fusión), Werner supo hacer muy buen uso de algunos métodos fisicoquímicos tales como la polarimetría y las medidas de conductividad y sabía aprovechar al máximo las posibilidades de las técnicas preparativas, analíticas y separativas. Pero, seguramente, Werner y sus discípulos pueden explicar sus éxitos ante todo por sus técnicas experimentales muy cuidadosas e impecables. Cristalizaciones y recristalizaciones, diferencias sutiles de color o solubilidad, cuidadosas reacciones de metástasis y reacciones a escala de “tubo de ensayo” deben ser consideradas como la base de su metodología experimental [2,3].

4. Impacto de la obra de Werner y de la Química de Coordinación

4.1. Valencia primaria y secundaria.

Estos dos conceptos centrales en la Teoría de Coordinación han sobrevivido claramente el transcurso del tiempo, y no han perdido vigencia en sus nuevas formas de estado de oxidación e índice de coordinación. Naturalmente, en la evolución científica de los últimos 100 años han aparecido otras complejidades que generan algunos desafíos interesantes a la simplicidad de estos conceptos originales.

Aunque el estado de oxidación queda usualmente definido con absoluta claridad cuando se utilizan ligandos clásicos como los utilizados por Werner, los así llamados “*ligandos no-inocentes*” hacen que el estado de oxidación del metal central pueda resultar ambiguo [2,14]. Esta situación, incluso, ha generado un importante grado de complejidad en el análisis de los estados de oxidación de centros metálicos presentes en sistemas biológicos (p. ej. el estado de oxidación del hierro en la oxihemoglobina) [15].

De hecho, hoy conocemos sistemas en los que el estado de oxidación varía entre -3 (p. ej. $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}]$) y +8 (p. ej. RuO_4) y complejos en los que los números de coordinación varían entre 2 y 12 [16].

4.2. Ligandos, geometría de coordinación y estereoquímica

Una de las claves de la moderna Química de Coordinación está centrada en la habilidad de poder desarrollar nuevos ligandos con propiedades especiales capaces de forzar un modo particular de coordinación sobre el centro metálico. El origen de esta idea arranca nuevamente de los trabajos de Werner, quien reconoció claramente las consecuencias estereoquímicas de los ligandos quelantes tales como la ya antes citada etilendiamina. El trabajo posterior con ligandos de este tipo llevó primeramente a la preparación de poliaminas de cadena abierta, luego a los macrociclos y finalmente a los criptandos.

Aunque Werner trabajó fundamentalmente con complejos que poseían los índices de coordinación 4 (geometría cuadrado-planar) o 6 (geometría octaédrica), el diseño de ligandos que permitan forzar al metal a adoptar índices de coordinación diferentes a estos y a adoptar geometrías inusuales viene ocupando a los químicos inorgánicos desde entonces, generando un notable desarrollo de sistemas de creciente complejidad.

4.3. El efecto quelato

El efecto quelato y su hijo fenomenológico, el efecto macrocíclico, ocupan un lugar importante en el moderno diseño de ligandos. Estos ligandos poseen dos o más átomos donores a través de los cuales pueden ligarse simultáneamente al centro metálico. El énfasis en este tipo de ligandos se deriva del hecho de que los complejos que ellos forman son termodinámicamente más estables que complejos similares conteniendo un número análogo de donores monodentados [6,17]. Aunque Werner seguramente reconoció la especial estabilidad de estos complejos, no se involucró con la cuantificación de la misma. De hecho, los estudios sistemáticos sobre este tema se iniciaron recién un tiempo después, culminando con los extensos y bien conocidos trabajos de Schwarzenbach [2]. La importancia y el interés de estos sistemas complejos quedaron magníficamente resumidos en un clásico texto del año 1952 [18].

4.4. Impacto en la Química actual

Dado que la Química de los elementos de transición y de transición interna, y aún la de algunos elementos representativos del Sistema Periódico, está fuertemente dominada por la química y las propiedades de sus compuestos de coordinación, está totalmente claro que la Química de Coordinación juega un papel fundamental en la Química actual y en muchas de sus aplicaciones. Así, p.ej. en uno de los textos clásicos y más utilizados de la Química Inorgánica [16], esta temática ocupa aproximadamente la mitad del volumen. Y, existen por supuesto, tratados enteros dedicados a la misma (p. ej. [19]). Por otra parte, también en las publicaciones científicas especializadas en Química Inorgánica (p. ej. *Inorganic Chemistry*, *Inorganica Chimica Acta*, *Polyhedron*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, *Dalton Transactions*) el tema ocupa un lugar preponderante, el que es aun mayor en las revistas más específicas (tales como p.ej. *Coordination Chemistry Reviews* o *Journal of Coordination Chemistry*).

Asimismo, una química muy directa y estrechamente ligada con la de los compuestos de coordinación es la Química Organometálica [10,16,20], que también ha tenido un desarrollo muy espectacular a partir de la segunda mitad del siglo XX.

La Química de Coordinación también ha jugado un papel central en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos, muchos de los cuales han generado cambios profundos e impactantes en la industria química moderna [16,21].

Y, finalmente, la llamada *Química Inorgánica Medicinal* está también fuertemente interrelacionada con la Química de Coordinación, ya que muchos de los nuevos metalofármacos en proceso de investigación y/o aplicación son complejos de coordinación [22-25]. Incluso, recientemente ha llegado a decirse que la Química de Coordinación de Werner aplicada a procesos neurodegenerativos ha abierto nuevos caminos para la mejor comprensión de esas patologías y para el desarrollo de nuevas herramientas terapéuticas [26]. Asimismo, en el estudio de los sistemas inorgánicos presentes en los organismos vivientes (*Química Bioinorgánica*), los compuestos de coordinación han jugado muchas veces un papel fundamental, al ser utilizados como “modelos” para muchos de esos sistemas, modelos a través de los cuales se ha podido avanzar en el conocimiento acabado de sus propiedades y funciones [15, 27].

Finalmente, resulta interesante de mencionar, y como veremos en capítulos posteriores, que ha habido otros dos Premios Nobel, otorgados en los años 1973 y 1983, directamente ligados a la Química de Coordinación. El primero de ellos fue otorgado, conjuntamente al alemán Ernst O. Fischer y al británico Geoffrey Wilkinson por sus trabajos pioneros en la química de los complejos organometálicos de tipo “sándwich” y el segundo al estadounidense Henry Taube por sus contribuciones al estudio de la transferencia de electrones en complejos metálicos.

4.5. El último trabajo de Werner

Un dato curioso y llamativo, y si se quiere hasta insólito, es que en el año 2001 apareció una publicación en la prestigiosa revista *Inorganic Chemistry* en la que junto a los nombres de Bernhard Spingler y Stephen J. Lippard (M.I.T. Cambridge, MA, USA) aparecen también los de Marie Scanavy-Grigorieff, Alfred Werner y Heinz Berke, del Instituto de Química Inorgánica de Zürich [28]. Se trata de la determinación de la estructura cristalina de un complejo dinuclear de Co(III), el trinitrato hidratado de (μ -amido) (μ -hidroxo) (μ -superóxido)dicobalto(III) (**Fig. 6**). Marie fue una de las tesis de Werner, que se doctoró en Zürich en 1911, y la síntesis y caracterización del complejo mencionado formaba parte de su trabajo de Tesis. Heinz Berke era en 2001 el Director del Instituto de Química Inorgánica

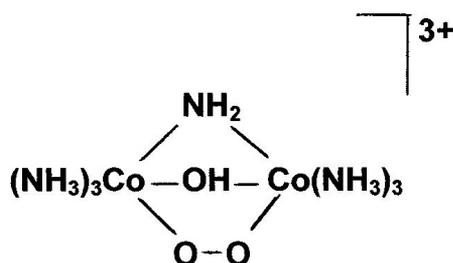


Fig. 6. Estructura esquemática del catión complejo (μ -amido) (μ -hidroxo)(μ -superoxo)dicobalto(III).

de Zürich, en el que se conservan todavía una gran cantidad de los compuestos preparados y estudiados por Werner. Es decir, la muestra investigada en el trabajo mencionado, fue una de las preparaciones originales de Scanavy-Grigorieff y Werner [29]. Un aspecto muy interesante vinculado a la estructura del complejo estudiado es que originalmente se había ya propuesto un modelo estructural básicamente correcto, derivado solamente del análisis de sus propiedades químicas. La diferencia más importante, radica en el hecho de que se había asumido que uno de los ligandos puente era un grupo peroxo (O_2^{2-}), en lugar del superoxo (O_2^-) confirmado por el análisis estructural actual (ambos aniones del dióxígeno, tienen distancias de enlace O-O marcadamente diferentes, cosa imposible de establecer a comienzos del s. XX). Y por otra parte, esa diferencia de una unidad de carga sobre el dióxígeno hizo que originalmente tuviera que asumirse la presencia de dos iones cobalto con diferente carga (un Co(II) y un Co(III)). Este hecho fue también descartado por el análisis estructural que mostró la equivalencia de ambos centros metálicos. Pero, por otra parte, si los dos centros tuvieran cargas diferentes, estaríamos en presencia de un complejo que debería presentar transferencias de carga de intervalencia y por lo tanto ser fuertemente coloreado. Obviamente, este tipo de procesos no era aún conocido cien años atrás por los químicos inorgánicos [29].

APÉNDICE

Sophus Mads Jørgensen y la Química de Coordinación

Una parte importante de las investigaciones de Werner se basaron en datos experimentales provistos por los cuidadosos y prolijos estudios que Jørgensen, profesor de Química en la Universidad de Copenhague, había venido realizando durante muchos años. Y no resulta exagerado afirmar que la Teoría de la Coordinación de Werner nunca hubiera sido propuesta sin la base de los trabajos de Jørgensen, muchas de cuyas observaciones estaban pendientes de explicación [9].

Jørgensen había nacido en la ciudad danesa de Slagelse, el 4 de julio de 1837. Realizó sus estudios de Química en la Universidad de Copenhague, donde en 1869 recibió su doctorado con un trabajo dedicado a los poliyoduros de alcaloides. Dos años después se convirtió en *Lektor* de la misma Universidad y a partir de 1887 fue designado Profesor de Química en la misma, posición que mantuvo hasta 1908, año de su retiro, falleciendo el 1 de abril de 1914. Durante sus casi cuarenta años de actividad, ejerció una profunda influencia sobre la química y los químicos daneses, formando una destacada generación de brillantes discípulos, el más conocido de los cuales es probablemente Niels Bjerrum (1879-1958). Fue,

además, un expositor muy brillante que lograba entusiasmar a sus audiencias y elaboró una serie valiosa de libros de texto, que ayudó a diseminar la fama de su nombre y sus ideas. El más famoso de estos textos fue, sin duda, su “*Kemiens Grundbegreben*” (Fundamentos de Química), publicada en 1902, y que no solo encierra los conceptos básicos y fundamentales de la Química, sino que ofrece también una interesante perspectiva de su evolución histórica. Esta obra fue traducida en los años subsiguientes a varios otros idiomas [9].

La obra y las ideas de Jørgensen fueron muy apreciadas por sus contemporáneos. Así, en 1906 recibió la Medalla Lavoisier de la Academia Francesa de Ciencias y al año siguiente Henri Moissan había elaborado una petición para el Comité Nobel, proponiendo el nombre de Jørgensen para el próximo Premio de Química. Lamentablemente, la muerte de Moissan, ocurrida ese mismo año, frustró finalmente esa presentación [9].

Jørgensen dedicó casi toda su actividad científica al estudio de los complejos de coordinación de cobalto, cromo, rodio y platino. Como ya se dijo, sus ideas estructurales estuvieron basadas en ligeras modificaciones y extensiones de la “Teoría de cadenas” de Blomstrand, modelo que, obviamente, entró en rápida contradicción con las nuevas propuestas de Werner. A partir de allí se generó un continuado y muy fructífero debate de ideas entre ambos y, paradójicamente, muchos de los compuestos utilizados por Werner para fundamentar, extender y consolidar su teoría habían sido preparados y caracterizados por Jørgensen.

Solo muy lentamente Jørgensen comenzó a aceptar las ideas de Werner, pero a medida que éste lograba más y convincentes pruebas experimentales que sustentaban su modelo (por ejemplo, a través de la caracterización de los isómeros geométricos y ópticos), logró también la final aceptación del mismo por parte de su rival científico. Y aunque las ideas de Werner finalmente fueron las triunfadoras, eso de ningún modo invalida los aportes de Jørgensen al avance de la Química de Coordinación. Por el contrario, sus experimentos realizados con extremo cuidado y esmero probaron ser completamente válidos y el propio Werner, desde el inicio mismo de las controversias, agradeció continuamente la importante deuda que mantenía con él, agradecimiento que siguió manifestando en forma permanente aun después de la recepción del Premio Nobel [9].

Referencias

- [1] Alfred Werner-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913 (18. Feb. 2013).
- [2] E.C. Constable & C.E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1429 (2013).
- [3] L.H. Gade, *Chem. unserer Zeit* **36**, 168 (2002).
- [4] A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie*, Friederich Vieweg, Braunschweig, 1905.
- [5] A. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie*, Gustav Fischer, Jena, 1904.
- [6] F. Basolo & R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Reverté, Buenos Aires, 1967.
- [7] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Salle & Sauerländer, Frankfurt/M, 1979.
- [8] K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.* **38**, 671 (2005).
- [9] G.B. Kauffman, *J. Chem. Ed.* **36**, 521 (1959).
- [10] J.E. Huheey, E.A. Keiter & R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ta. Edic., Harper-Collins, New York, 1993.
- [11] G.B. Kauffman, *Bull. Hist. Chem.* **20**, 50 (1997).
- [12] W.G. Jackson, J.A. McKeon & S. Cortez, *Inorg. Chem.* **43**, 6249 (2004).
- [13] G.B. Kauffman, *Platinum Met. Rev.* **41**, 34 (1997).
- [14] C.K. Jørgensen, *Struct. Bonding* **1**, 234 (1966).
- [15] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.

- [16] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ta. Edic., Wiley, New York, 1999.
- [17] E.J. Baran, "Quelatorapias: Avances Recientes y Perspectivas", en *Aplicaciones de los Compuestos Metálicos en Medicina* (D. Gambino, V. Moreno & M. Navarro, Eds.), EAE-LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co KG, Saarbrücken, pp. 383-445 (2012).
- [18] A.E. Martell & M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, New York, 1952.
- [19] G. Wilkinson, R.D. Gillard & J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987, 7 volúmenes.
- [20] Ch. Elschenbroich & A. Salzer, *Organometallics*, 2a. Edic., VCH, Weinheim, 1992.
- [21] D. Thompson (Ed.), *Insights into Speciality Inorganic Chemicals*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [22] N. Farrell, *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, Kluwer, Dordrecht, 1989.
- [23] Z. Guo & P.J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1512 (1999).
- [24] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fis. Nat.* **63**, 77 (2011).
- [25] D. Gambino, V. Moreno & M. Navarro (Eds.), *Aplicaciones de los Compuestos Metálicos en Medicina*, EAE-LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co KG, Saarbrücken, 2012.
- [26] M.A. Telpoukhovskaia & C. Orvig, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1836 (2013).
- [27] E.J. Baran, "Química Biomimética", en *El Impacto de la Química Actual* (E.J. Baran & R. Fernández-Prini, Eds.), Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, pp.39-77 (2011).
- [28] B. Spingler, M. Scanavy-Grigorieff, A. Werner, H. Berke & S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **40**, 1065 (2001).
- [29] E. Diemann & A. Müller, *Chem. unserer Zeit* **36**, 80 (2002).

1918 - FRITZ HABER

Síntesis del Amoníaco a Partir de sus Elementos

Aunque el 78% de nuestra atmósfera está compuesta por nitrógeno, el mismo existe en forma de una molécula gaseosa diatómica, N_2 , que no resulta útil ni desde el punto de vista químico ni del biológico para ningún fin utilitario. Fritz Haber descubrió como obtener amoníaco, NH_3 , una forma químicamente activa y fácilmente utilizable, haciendo reaccionar el nitrógeno atmosférico con hidrógeno, a presiones y temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador. La importancia de este descubrimiento no puede ser subestimada ya que, como consecuencia del mismo, millones de personas murieron durante los últimos 100 años en diversos campos de batalla pero, al mismo tiempo, billones de personas pudieron ser alimentadas [1].

En efecto, el amoníaco constituye una materia primera esencial para la elaboración de material explosivo utilizable en los armamentos militares y, en consecuencia, el descubrimiento de Haber tuvo una influencia importante en ambas Guerras Mundiales y en todos los conflictos subsiguientes. Pero, adicionalmente, la producción de amoníaco en gran escala permitió abonar más económicamente los suelos y facilitó la manufactura industrial de un gran número de compuestos químicos y muchos nuevos productos sintéticos. Por lo tanto, puede afirmarse que este descubrimiento a través de su impacto en la agricultura, la industria y el curso de la historia moderna, ha cambiado literalmente el Mundo [1].

1. Breve bosquejo biográfico [2,3]

Fritz Jacob Haber nació el 9 de diciembre de 1868 en la ciudad alemana de Breslau (esta ciudad en la actualidad pertenece a Polonia y se llama Wroclaw), como hijo de Siegfried Haber, un rico comerciante que pertenecía a una de las familias judías más antiguas y conocidas de la ciudad.

Realizó sus estudios secundarios en el Sankt Elizabeth Gymnasium, uno de los establecimientos más tradicionales de la ciudad y se dice que ya por esa época se interesaba por realizar experimentos de química.

Entre 1886 y 1891 estudió Química con Robert W. Bunsen (1811-1899) en la Universidad de Heidelberg, con August von Hoffmann (1818-1892) y Hermann von Helmholtz (1821-1894) en Berlín y, finalmente, Química Orgánica con Carl Liebermann (1842-1914) en la Escuela Técnica de Charlottenburg, graduándose en 1891 con un trabajo de Tesis titulado *Über einige Derivate des Piperonals* ("Sobre algunos derivados del piperonal"). Posteriormente, decidió reforzar su formación en Tecnología Química, trabajando por un tiempo con Georg Lunge (1839-1923) en el Instituto Tecnológico de Zürich. Luego trabajó un breve período con Ludwig Knorr (1859-1921) en Jena y, en 1894, aceptó un cargo de Asistente en la Escuela Superior Técnica de Karlsruhe, con el Profesor Hans Bunte (1848-1925). Dos años después logró la habilitación docente, en 1898 fue nombrado *Profesor Extraordinarius* y en 1906 fue designado Profesor de Fisicoquímica y Electroquímica y Director de un nuevo Instituto, creado en Karlsruhe para desarrollar estas temáticas.

Permaneció en Karlsruhe hasta 1911, realizando allí una parte importante de su labor creadora. En 1898 había publicado un importante texto sobre Electroquímica, *Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage* ("Esquema de la electroquímica técnica sobre fundamentos teóricos") y en los años subsiguientes continuó



trabajando en esta área, incluyendo importantes estudios sobre la electrólisis de sales sólidas fundidas y diversos equilibrios redox en solución, trabajos que finalmente lo llevaron, entre otros logros, al diseño del electrodo de vidrio.

En 1892, Haber se había convertido al cristianismo, probablemente ante el hecho de considerar que a los cristianos y a los judíos conversos les resultaba más sencillo acceder a cargos académicos importantes. Por otra parte, en 1901 se casó con Clara Immerwahr, a la que había conocido ya como joven estudiante en Breslau, y que fue la primera mujer en obtener el Doctorado en Química en una Universidad alemana (1900). De este matrimonio nació, al año siguiente, su único hijo, Hermann.

En 1911 se estableció en Berlín la Kaiser Wilhelm Gesellschaft (que luego, con el correr del tiempo, se transformaría en la Sociedad Max Planck) para la promoción de las Ciencias y sus dos primeros institutos fueron inaugurados por el Kaiser Wilhelm II al año siguiente. Uno de ellos fue el Instituto de Físicoquímica y Electroquímica, financiando inicialmente con un capital de 1.000.000 de marcos y Haber fue invitado a ser su primer Director. De esta forma, se trasladó a Berlín-Dahlem, donde iba a permanecer hasta 1933, año de su exilio de Alemania.

Ya en 1905 Haber había publicado un segundo libro, titulado *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen* (“Termodinámica de reacciones entre gases de interés tecnológico”), y ya allí había descrito la producción de pequeñas cantidades de amoníaco haciendo reaccionar N_2 con H_2 a $1000^\circ C$, con ayuda de un catalizador. Continuó profundizando estos estudios, buscando nuevos catalizadores, y trabajando a presiones elevadas, estudios que finalmente lo llevaron a desarrollar el procedimiento capaz de generar NH_3 por esta vía de reacción. Y estos trabajos le valieron finalmente el Premio Nobel del año 1918 pero, como consecuencia del conflicto bélico en marcha, la distinción le fue entregada recién en junio de 1920. Este aspecto central de su labor científica, y varios aspectos colaterales de la misma, serán desarrollados en mayor detalle en la Sección siguiente.

Al estallar la Primera Guerra Mundial, Haber intentó enrolarse en el Ejército, pero su solicitud fue rechazada, debido a su edad, 46 años. No obstante, se ofreció para colaborar con las Fuerzas Armadas. De esta forma, junto con otros científicos alemanes, y en particular con Walther Nernst (1864-1941), también futuro Premio Nobel de Química (1920), y quien a

la sazón era Profesor en la Universidad de Berlín, comenzaron a participar en el desarrollo de diversos proyectos estratégicos. Inicialmente, Haber se ocupó de mejorar la síntesis del ácido nítrico a partir del NH_3 pero simultáneamente comenzó a estudiar la producción de cloro a gran escala y su posible uso como gas de guerra y en la historia quedaría su lema “*En la paz por la Humanidad y en la guerra por Alemania*”.

La idea de la aplicación del cloro como agresivo químico era muy simple. Aprovechando las tecnologías utilizadas para licuar aire, se licuaría cloro y se lo guardaría en contenedores apropiados. La guerra se venía desarrollando en un esquema de trincheras móviles, al oeste estaban las trincheras francesas y al este las alemanas. La táctica consistía en acumular los contenedores de cloro a lo largo de la línea de combate y cuando el viento soplaba fuertemente del este, abrirlos simultáneamente para que el viento dispersara al gas hacia las formaciones enemigas. Hacia fines de abril de 1915, y por varios días consecutivos, se lanzaron ataques con cloro sobre las tropas francesas en la zona de Ypres, ataque que produjo una enorme cantidad de bajas, entre muertos y heridos. La letalidad de este ataque incitó a los Altos Mandos alemanes a profundizar y extender el uso de las armas químicas y Haber fue promovido a capitán por un decreto imperial. Pero por otra parte, su esposa Clara, hondamente conmovida y avergonzada por la masacre que habían generado las ideas y las actividades de su esposo, se suicidó mediante un disparo de pistola el 1 de mayo de 1915.

Ya hacia fines de ese mismo año, también los ejércitos aliados comenzaron a introducir armas químicas, con lo cual su uso se extendió rápidamente y a partir del año siguiente los alemanes intensificaron notablemente la investigación en este campo y en 1917 el Instituto dirigido por Haber manejaba un presupuesto 50 veces superior al que tenía antes del comienzo de la guerra y tenía más de 1500 personas trabajando en el tema. El cloro fue reemplazado por el fosgeno y el gas mostaza y se comenzó a disparar proyectiles conteniendo el gas, en lugar de utilizar el viento. Asimismo, se comenzó a preparar y a utilizar algunos otros gases como la bromoacetona, el difosgeno y la difenilcloroarsina.

En 1917 Haber contrajo nuevo matrimonio con Charlotte Nathan. Tuvieron dos hijos, Eva y Ludwig. Este matrimonio duró solo diez años, al cabo de los cuales los esposos se divorciaron.

Hacia el fin de la guerra, Haber parece haberse encontrado brevemente con Max Born (1882-1970) y durante este encuentro habrían discutido y desarrollado un ciclo termodinámico para el cálculo de energías reticulares de cristales iónicos, ciclo que en la actualidad se denomina ciclo de Born-Haber y que constituye una herramienta importante en el estudio de los sólidos cristalinos (ver **Secc. 5**).

Terminado el conflicto bélico, Haber cayó en una profunda depresión; además fue acusado como criminal de guerra, por lo que huyó a Suiza, adoptando la ciudadanía helvética y radicándose allí por un tiempo. Luego de que las acusaciones a la mayoría de los perseguidos como criminales de guerra fueran anuladas o suspendidas, Haber regresó a Berlín y retomó sus funciones como Director del Instituto en Dahlem, donde a pesar de las prohibiciones del Tratado de Versalles, se siguió investigando en gases de guerra. Por otra parte, y con la idea de ayudar al Gobierno alemán a pagar las elevadas indemnizaciones de guerra comenzó a investigar la posibilidad de extraer oro de las aguas de mar. Analizó más de mil muestras de aguas del Mar del Norte y del Océano Atlántico hasta convencerse que las concentraciones del metal eran demasiado bajas como para hacer rentable su extracción. Asimismo, parece haber analizado la posibilidad de generar oro a partir del mercurio, su vecino en la Tabla Periódica [4].

Simultáneamente trató de reorganizar su Instituto y darle nuevo brillo y jerarquía, para ello nombró varios Directores Sectoriales, entre los cuales se encontraban James Franck, Herbert Freundlich, Michael Polanyi y Rudolf Ladenburg y cuya actividad generó

rápidamente numerosos éxitos en el campo de la química coloidal y de la física atómica. Personalmente, Haber trató también de reinsertar nuevamente a la Ciencia alemana en el contexto internacional y durante esos años trabajó, continuadamente, en el estudio de reacciones en cadena y de mecanismos de oxidación.

En 1933 y luego de la llegada del nazismo al poder, el Instituto sufrió severos embates políticos y Haber no quiso avalar la expulsión de varios de sus colaboradores de origen judío, por lo que el 30 de abril de ese año presentó su renuncia. De inmediato, se trasladó a Inglaterra para trabajar en Cambridge, invitado por Sir William Pope, aunque al poco tiempo, y afectado por una dolencia cardíaca, también se alejó de allí para radicarse nuevamente en Suiza. Estando en ese país recibió un ofrecimiento de Chaim Weizmann para hacerse cargo del recientemente instalado Instituto Daniel Sieff (luego Weizmann Institute of Science) en Rehovoth, Instituto que había sido diseñado tomando como modelo el de Haber en Dahlem. Pero esta posibilidad, finalmente, no pudo concretarse ya que estando en Basilea, Haber falleció de un infarto el 29 de febrero de 1934. Fue inhumado allí mismo, y de acuerdo a sus deseos las cenizas de su primera esposa, Clara, fueron sepultadas tiempo después a su lado.

Aparte del Premio Nobel, Haber recibió muchos otros honores durante su vida e, incluso, por sugerencia de Max von Laue, el Instituto de Fisicoquímica y Electroquímica en Berlín-Dahlem, que dirigió por más de veinte años, y que cimentó no sólo su propio prestigio científico sino también el de varias generaciones de investigadores alemanes, fue rebautizado como Instituto Fritz Haber, luego de su muerte.

2. La síntesis del amoníaco

A comienzos del siglo XX empezó a hacerse evidente que la creciente demanda por fertilizantes nitrogenados, que la agricultura necesitaba de manera imperiosa, superaría rápidamente las existencias disponibles. La mayor fuente para obtener estos productos nitrogenados eran los extensos depósitos naturales de guano localizados a lo largo de la costa chilena, depósitos que iban desapareciendo muy rápidamente. Varios científicos europeos habían tratado de solucionar este problema, buscando nuevas fuentes comercialmente accesibles para generar amoníaco y otros productos nitrogenados, lamentablemente sin éxito.

Ya hacia fines del siglo anterior, Wilhelm Ostwald (1853-1932) que recibiría el Premio Nobel en 1909 por sus trabajos en catálisis, equilibrios químicos y velocidades de reacción, había patentado un procedimiento para la obtención de NH_3 por reacción entre N_2 e H_2 , trabajando a temperaturas elevadas y a presión ambiente, empleando un catalizador de hierro. Sin embargo, cuando la patente fue ofrecida a la industria, se comprobó rápidamente que el proceso no funcionaba. Por su parte, Haber había realizado, a partir de 1903, algunos estudios teóricos sobre la reacción, que en esencia aparece como muy sencilla: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, y determinó que trabajando a 1000°C y a presión ambiente, la constante de equilibrio de esta reacción resultaba muy baja y llevaría a un rendimiento despreciable de producto. Dos años después, y basándose en el llamado “principio de Le Chatelier” [5], sugirió que el rendimiento podría aumentarse razonablemente, si aparte de utilizar altas temperaturas, también se trabajara a presiones elevadas, y luego de algunos ensayos en estas nuevas condiciones experimentales patentó su idea en 1908. Pero aún en estas condiciones, la reacción era muy lenta y el rendimiento muy bajo por lo que se hacía imprescindible buscar un mejor catalizador que el hierro puro que se estaba utilizando. Luego de múltiples ensayos en marzo de 1909 encontró que el osmio metálico daba buen resultado y así en julio de ese año hizo un ensayo en presencia de directivos de la BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik). En un reactor de 0,75 m de altura, conteniendo 100 g de osmio se ingresaba la mezcla

de N_2 y H_2 precalentada a unos 600 °C. La presión en el interior del reactor llegaba a las 200 atmósferas y, luego de un breve intervalo de tiempo, por el condensador se observó la aparición de un chorro de amoníaco líquido [3].

Luego de largas discusiones, debidas a la complejidad de la instalación industrial requerida, la BASF autorizó finalmente el proyecto y encomendó a uno de sus mejores técnicos, Carl Bosch, el armado de una planta piloto, así como el desarrollo del proyecto para el diseño y puesta en marcha de la planta industrial. Por estos trabajos, Bosch recibió también el Premio Nobel de Química, en 1931, conjuntamente con Friedrich Bergius (ver **Apéndice** de este capítulo).

Entre el cúmulo de problemas que se avizoraron de inmediato para llevar a escala industrial el proceso propuesto por Haber, se encontraba el del catalizador a emplear. El osmio no sólo era extremadamente caro, sino que no podía asegurarse la provisión de una cantidad suficiente para el funcionamiento continuado de una planta industrial. Por sugerencia de Bosch, la BASF contrató a Alwin Mittasch (1869-1953) para que se encargara de resolver este problema. Durante los meses subsiguientes se ensayaron un sinnúmero de metales, puros o activados y, finalmente, en enero de 1910 se encontró que el material adecuado para sustituir al osmio era una forma de hierro impurificado, como el que se empleaba de catalizador en la generación del llamado “gas de agua” ($H_2O + C \rightarrow CO + H_2$) [3].

Después de esto hubo todavía una serie de conflictos legales, debido a que la empresa química Farbwerke Hoeschst AG, que también quería producir industrialmente amoníaco sintético, cuestionaba la patente presentada por Haber. Esta situación finalmente fue clarificada en los tribunales de Leipzig y la BASF pudo continuar sin inconvenientes con el desarrollo del proyecto [3].

Hubo que resolver diversos otros, muy complejos problemas técnicos, como lo fueron la búsqueda de la fuente de H_2 más conveniente y la selección del material adecuado para la construcción de los reactores que pudieran funcionar a temperaturas elevadas y no fueran afectadas por el hidrógeno. Una discusión muy interesante y pormenorizada de estos estudios y trabajos puede encontrarse en la conferencia Nobel dictada por Bosch, durante el acto de recepción de su distinción.

Finalmente esta gigantesca, y si se quiere revolucionaria, tarea culminó en 1913 con la inauguración de la primera planta del mundo dedicada a la obtención de amoníaco sintético, instalada en Oppau, cerca de Ludwigshafen, con una producción diaria estimada en las 30 toneladas, a esta primera planta siguió poco después la instalación de una segunda, localizada en Leuna, cerca de Merseburg, y que fue la primera planta química de gran envergadura instalada en esa ciudad, la que con el correr del tiempo se transformaría en uno de los polos más importantes de la industria química alemana.

3. Obtención industrial del amoníaco

En esta sección se describirá, brevemente, el proceso industrial utilizado para la síntesis de NH_3 y algunos aspectos de su evolución histórica [6,7].

Como se mencionara, la reacción central del proceso aparece como muy sencilla:



La reacción es exotérmica con un $\Delta H = -92,4$ kJ.

El N_2 necesario puede obtenerse fácilmente del aire, por un sencillo proceso de combustión, haciendo pasar aire sobre carbón al rojo:



El H₂ necesario se obtenía inicialmente por vía electrolítica, utilizando el gas que se genera en el cátodo durante la obtención electroquímica de cloro. Sin embargo, este procedimiento resulta demasiado costoso para el proceso industrial, por lo que rápidamente fue suplantado, y en forma relativamente sencilla, combinando su obtención con la de la reacción (2). Para realizar la reacción (2) se hace pasar aire sobre coque calentado; esta reacción es fuertemente exotérmica con lo cual a medida que la reacción avanza el carbón se va calentando pudiendo llegar a temperaturas del orden de los 1000 °C. Una vez llegado a este punto se corta el flujo de aire y se hace pasar agua sobre el carbón caliente, generándose el “gas de agua”



La mezcla resultante, conformada básicamente por N₂, H₂ y CO, contiene también SH₂ proveniente del carbón y este compuesto debe eliminarse ya que envenenaría al catalizador, durante el proceso posterior (para esta desulfurización habitualmente se vuelve agregar a la mezcla de gases la cantidad de O₂ necesaria para producir la reacción SH₂ + 1/2O₂ → H₂O + S, y se la hace pasar sobre carbón activado, calentando a unos 40 °C, con lo que el azufre formado se deposita sobre el carbón y es extraído de tanto en tanto).

Por último debe eliminarse todavía el CO presente en la mezcla gaseosa, lo que se logra haciendo reaccionar esa mezcla con vapor de agua, en presencia de un catalizador:



Y en las condiciones de trabajo, el CO₂ se absorbe directamente por el agua y el H₂ generado se utiliza también para la reacción.

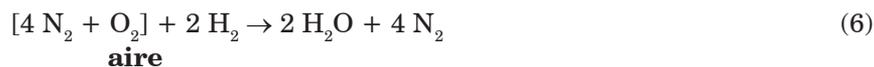
Finalmente, se hacen reaccionar los dos gases (N₂ y H₂) en las proporciones adecuadas, haciéndolos pasar sobre el catalizador ubicado en una torre de contacto, trabajando a temperaturas del orden de los 500 °C y a una presión de 200 atmósferas.

En la actualidad se está utilizando metano u otros hidrocarburos como fuente de H₂, de forma tal que la parte inicial del proceso ha sufrido cambios importantes.

En este caso, luego de desulfurizar el gas, se lo comprime a unas 30 atm y se lo hace reaccionar con vapor de agua a unos 750 °C, sobre un catalizador de Ni:



En estas condiciones el gas resultante todavía contiene aproximadamente un 10% de metano. Luego se inyecta, por medio de compresores, la cantidad suficiente de aire para lograr la composición final 1 : 3 N₂ : H₂, produciéndose luego la combustión del aire con H₂:



Finalmente, luego de eliminar el CO y el CO₂ generados en las reacciones (5A) y (5B), se produce nuevamente la reacción catalizada entre N₂ e H₂.

En la **Fig. 1** se presenta un esquema de flujo simplificado de este proceso industrial a efectos de poder visualizarlo esquemáticamente.

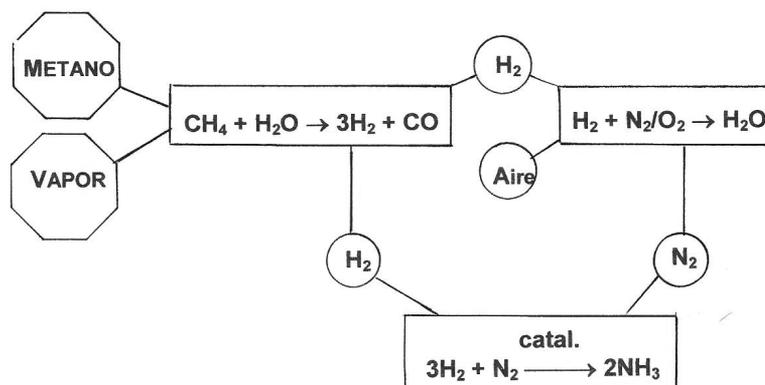


Fig. 1. Diagrama de flujo del proceso de Haber-Bosch, utilizando CH_4 como fuente de hidrógeno y aire como fuente de nitrógeno.

Como ya se mencionara previamente, el catalizador constituye una parte esencial de este proceso. Inicialmente, Alwin Mittasch había descubierto que el mejor catalizador se obtenía a partir de la reducción de una magnetita, Fe_3O_4 , traída desde Suecia, cuyo análisis demostró la presencia de una cantidad importante de Al_2O_3 [4] lo que llevó a desarrollos posteriores de lo que ahora llamamos un catalizador mixto. Para preparar este catalizador lo que habitualmente se hace es reducir magnetita con H_2 en caliente, reacción que reduce la mayor parte del óxido a hierro elemental. Sin embargo, el sólido mantiene prácticamente su volumen durante la reducción, generando un material muy poroso y de gran superficie específica. Otros componentes minoritarios que se fueron agregando luego, llamados actualmente “promotores”, son los óxidos de calcio y aluminio, que sirven de soporte para estabilizar las partículas del material y ayudan a mantener el área superficial así como pequeñas cantidades de potasio, que aumentan la densidad electrónica en la superficie del catalizador, mejorando su actividad.

En 1990 la empresa Kellogg comenzó a comercializar el llamado proceso KAAP (**Kellogg Advanced Ammonia Process**), patentado conjuntamente con British Petroleum, en el que se utiliza como catalizador rutenio soportado sobre grafito y que se describe como 10-20 veces más activo que el catalizador tradicional basado en hierro [8]. Este nuevo catalizador se prepara por descomposición de los complejos de rutenio, p. ej. el cloruro, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o el carbonilo, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, sobre un soporte carbonado, impregnado con nitrato de rubidio o alguna otra sal alcalina. La utilización de catalizadores basados en rutenio permite además realizar la síntesis en condiciones mucho más económicas, ya que se pueden reducir notablemente tanto la temperatura como la presión de trabajo [8,9]. La primera planta comercial que utiliza este nuevo proceso fue instalada en 1992 en la localidad de Kittimat, British Columbia, Canadá, y viene mostrando un excelente desempeño.

4. El impacto del amoníaco en la industria química moderna

En la actualidad, el amoníaco ocupa un papel central, y de notable impacto económico, en el mercado de los productos químicos y constituye, junto al ácido sulfúrico y a la cal viva, uno de los tres productos inorgánicos de mayor producción mundial [7]. Según las estadísticas más recientes, publicadas por el U.S. Geological Survey, la producción mundial de amoníaco durante el año 2010 alcanzó los 131 millones de toneladas, siendo los principales

productores China (32,1%), India (8,9%), Rusia (7,9%) y los EEUU de NA (6,3%); en este último país estaban funcionando 24 plantas y había 4 más, próximas a entrar en producción.

En la **Fig. 2** se muestra claramente que el NH_3 sintético es clave para la preparación de muchos otros compuestos inorgánicos del nitrógeno, los que discutiremos brevemente en lo que sigue.

Como es sabido, el nitrógeno desempeña un papel central en la fabricación de explosivos y, significativamente, este hecho de alguna manera está relacionado también al propio origen de los Premios ya que su creador, Alfred Nobel, trató de encontrar y desarrollar métodos adecuados que permitieran usar a la nitroglicerina con fines prácticos y sus patentes para la dinamita y la gelignita constituyen el origen financiero de la Fundación Nobel.

Al inicio de la Primera Guerra Mundial, las fuerzas aliadas iniciaron un bloqueo continental para evitar la llegada a Alemania del nitro chileno (por ese entonces, la materia prima indispensable para la síntesis de ácido nítrico), de manera tal que los ejércitos alemanes rápidamente se vieron enfrentados a la falta del ácido nítrico necesario para la preparación de pólvora y otros explosivos. De esta forma, la disponibilidad del amoníaco sintético fue clave para enfrentar y superar rápidamente esta situación. Utilizando un procedimiento propuesto inicialmente por Ostwald, resultaba relativamente sencillo transformar NH_3 en HNO_3 y de esta forma se dispuso de la materia prima necesaria para producir pólvoras, nitrato de amonio, nitroglicerina, trinitrotolueno (TNT) y otros explosivos nitrogenados [1].

La producción del ácido nítrico consiste básicamente en la oxidación catalítica del amoníaco [7], a temperaturas del orden de 800-850 °C y utilizando como catalizador una malla de Pt o de Pt/Rh:



Luego, en presencia de aire ocurre:



Y la absorción de este gas en agua genera una solución del ácido, poseyendo una concentración del orden de 60%:

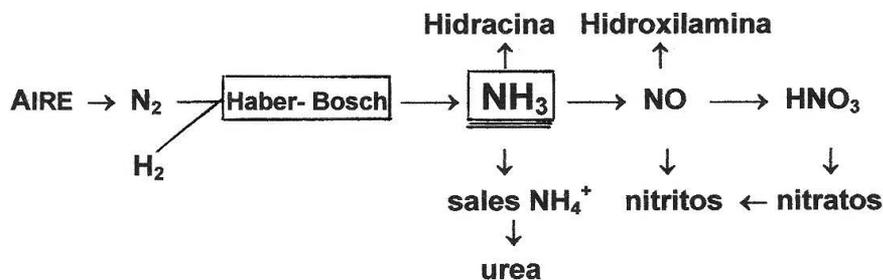


Fig. 2. Relación del amoníaco sintético con varios otros compuestos inorgánicos nitrogenados importantes.

Por otra parte, el proceso de Haber-Bosch ha facilitado enormemente la producción de fertilizantes agrícolas, a escala industrial, aumentando explosivamente la producción agrícola en muchas regiones del planeta, habiéndose estimado que el número de seres humanos favorecidos por hectárea de tierra arable aumentó desde 1,9 hasta 4,3 personas entre 1908 y 2008 [1]. También se ha establecido que un 40% de la población mundial depende de fertilizantes para la producción de sus alimentos y cálculos recientes sugieren que la supervivencia de casi la mitad de la población mundial se ha hecho posible gracias al nitrógeno de Haber-Bosch [1].

Adicionalmente, los fertilizantes también son requeridos para la generación de biocombustibles [10] y bioenergía. Actualmente, la bioenergía contribuye aproximadamente en un 10% a los requerimientos globales de energía mientras que los biocombustibles contribuyen en un 1,5%. Obviamente, a medida que la producción de biocombustibles tienda a aumentar la influencia e importancia del nitrógeno de Haber-Bosch seguirá también en aumento [1].

En la actualidad un 80% del amoníaco sintético producido en el mundo es utilizado para fertilización y sólo el 20% restante para la preparación de diversos otros productos químicos. Y, por otra parte, este gran movimiento de nitrógeno en la Naturaleza también comienza a ser investigado con cierta preocupación para comprender más claramente de que manera estos mayores niveles de nitrógeno empiezan a alterar el ciclo natural de este elemento. Así, se han detectado ya diversas alteraciones en los ecosistemas, definitivamente asociadas al aumento de los niveles de nitrógeno reactivo y, adicionalmente, estos aumentos han alterado también el equilibrio de los “gases de invernadero”, han exaltado los niveles de ozono troposférico y disminuido los de ozono estratosférico. También han producido un aumento en la acidez de los suelos y estimulado la formación de material particulado secundario en la atmósfera. Todos estos efectos vienen mostrando ya un impacto negativo, no sólo sobre el medio ambiente, y la biodiversidad sino también sobre la población en general [1].

Analicemos ahora, algunos aspectos esenciales e importantes de los otros productos químicos directamente derivados del amoníaco, y resumidos esquemáticamente en la **Fig.2**.

La **hidracina**, N_2H_4 , es un producto muy importante en la moderna industria química y se sintetiza mediante el llamado proceso de Raschig (1907) que consiste en la oxidación de amoníaco con hipoclorito de sodio en presencia de gelatina [7]:



Su estructura es análoga a la del H_2O_2 y al igual que éste, tiene un comportamiento redox dual, pudiendo utilizarse como oxidante o como reductor. En la industria ha sido ampliamente utilizado como por esta segunda propiedad, ya que es capaz de reducir a muchos metales. Más recientemente, tanto la hidracina como sus derivados metilados, $MeHNNH_2$ y Me_2NNH_2 , se han utilizado en la preparación de combustibles para cohetes o misiles y en las misiones lunares y, asimismo, la industria farmacéutica ha hecho continuado uso de la misma [7].

La **hidroxilamina**, NH_2OH , puede ser obtenida por una variedad de reacciones que involucran la reducción de nitritos, ácido nítrico o NO o por hidrólisis ácida de nitroalcanos. También puede ser obtenida por reducción electrolítica de ácido nítrico, utilizando electrodos de plomo amalgamado y en presencia de HCl o H_2SO_4 o bien por hidrogenación de NO en medio ácido, utilizando como catalizador Pt depositado sobre carbón [7]:



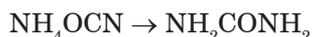
Este compuesto también es utilizado habitualmente como reductor, aunque al igual que la hidracina y el agua oxigenada, también puede actuar como oxidante [7].

Los **nitratos** son las sales del HNO_3 y presentan diversas estequiometrías, según el metal involucrado. El ácido nitroso, HNO_2 , que puede obtenerse por reacción de una mezcla de NO y NO_2 en agua helada, es una especie relativamente inestable aunque muchas de sus sales, **nitritos**, especialmente los derivados de metales alcalinos o alcalino-térreos, son térmicamente estables y pueden obtenerse por descomposición térmica cuidadosa de los respectivos nitratos. De la misma forma las **sales de amonio** pueden prepararse fácilmente tratando soluciones acuosas de amoníaco, hidróxido de amonio, NH_4OH , con los ácidos respectivos. Entre ellos, el sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y el fosfato, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, son utilizados como fertilizantes mientras que el nitrato, NH_4NO_3 , también se utiliza para esos fines pero también para la preparación de explosivos. Por su parte el sulfito ácido de amonio, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$, tiene aplicación en la industria papelera.

Un comentario especial merece la **urea**, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, ya que este compuesto obtenido por Friedrich Wöhler (1800-1882) en 1828, fue históricamente el primer compuesto orgánico obtenido a partir de uno inorgánico. La reacción se hizo en dos etapas, obteniendo primero el cianato de amonio, según:



y luego evaporando hasta sequedad la solución resultante



La urea generada se separa del sulfato de potasio, extrayéndola con etanol [11].

En la industria la urea suele prepararse por reacción directa de amoníaco con dióxido de carbono, trabajando a una presión de 60 atmósferas y a una temperatura de 150°C en autoclaves de níquel, o bien por hidrólisis parcial de cianamida, NCNH_2 [12]. La urea constituye también un muy valioso agente fertilizante y, además, ha encontrado otras aplicaciones industriales importantes como lo son, por ejemplo, las resinas de urea-formaldehído y productos termoplásticos relacionados así como una gran variedad de productos farmacéuticos [12].

5. El ciclo de Born-Haber

Como ya se mencionara anteriormente, este ciclo constituye una herramienta valiosa e importante en el campo de la Cristalografía y por esta razón la analizaremos con algún detalle.

Ya antes de la Primera Guerra Mundial, Max Born (1882-1970) había realizado importantes estudios sobre la dinámica de redes cristalinas, demostrando la importancia del concepto de energía reticular y luego trató de relacionar esa energía con otras magnitudes termodinámicas. En esa época, era bastante habitual en la Termodinámica, analizar los procesos químicos en base a ciclos, derivados de la llamada Ley de Hess, consecuencia del Primer Principio de la Termodinámica [5]. En el desarrollo de estos ciclos se parte de un determinado estado y luego, pasando por varios estados intermedios energéticamente bien definidos, se llega otra vez al estado inicial. Dado que la suma de todas las energías (“energías de estado”) en el ciclo debe ser igual a cero, se puede determinar alguna de las energías involucradas en el ciclo, en base al conocimiento de las energías restantes. Y esta fue, esencialmente, la idea desarrollada por Born y Haber en el diseño del ciclo termodinámico que ahora lleva su nombre [13,14].

Utilicemos al NaCl como ejemplo para ilustrar este proceso: la entalpía de formación de un mol de este cristal, ΔH_f , puede ser determinada directamente en forma experimental

o bien a través de un ciclo termodinámico construido en base un hipotético camino de reacciones, como sigue:

- [1] sublimación del metal: $\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)} + \Delta H_s$
- [2] disociación de la molécula de cloro: $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}(\text{g}) + \Delta H_{\text{dis}}$
- [3] ionización del metal: $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{PI}$
- [4] ionización del cloro: $\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) + E_{\text{af}}$
- [5] reacción de los iones, formando la sal: $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)} + U$
la energía liberada en ese proceso, U, es la energía reticular, que no conocemos, y que debemos calcular.
- [6] El calor de formación del NaCl: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na(s)} \rightarrow \text{NaCl(s)} + \Delta H_f$

En base a esta información podemos construir el ciclo presentado en la **Fig. 3** y que puede representarse por la siguiente ecuación:

$$[7] \quad \Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_{\text{dis}} + \text{PI} + E_{\text{af}} + U$$

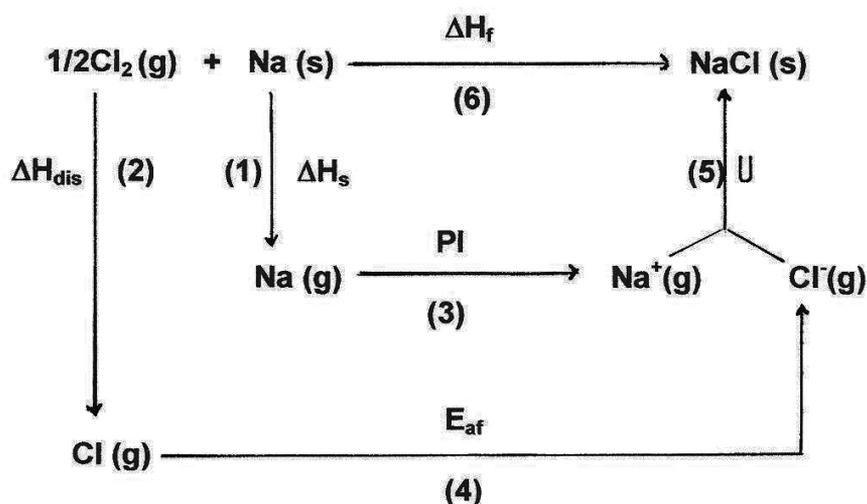


Fig. 3. Ciclo de Born-Haber para el cálculo de la energía reticular del NaCl.

Y de esta manera, conociendo los demás datos podemos despejar de la ecuación el término U y calcular el valor de la energía reticular.

Cuando se planteó la ecuación anterior, en muchos casos se conocían muy bien los valores de los primeros cuatro términos, pero en ese momento no se conocían los valores de la electroafinidad (E_{af}) para muchos elementos. De esta manera, el ciclo también sirvió para estimar las magnitudes de esas energías. Para ello, en la ecuación (7) se introdujeron valores de U, calculados teóricamente, por ejemplo a través de la llamada ecuación de Born-Mayer [13,14].

Una tercera aplicación de este ciclo es el cálculo de entalpías de formación de compuestos iónicos hipotéticos para verificar su posible existencia. Si por ejemplo el cloruro de neón existiera como un compuesto iónico, $\text{Ne}^+ \text{Cl}^-$, se podría presumir que debería tener la estructura del NaCl y se podría calcular el valor de su energía reticular teóricamente. Así, se

conocerían todos los términos de la ecuación (7) y se puede calcular en base a ella la energía de formación del compuesto, la que da un valor de +246 Kcal/mol, mostrando que el NeCl no puede existir como sólido iónico cristalino.

La Química Inorgánica ha hecho uso reiterado del ciclo de Born-Haber para determinar algunos otros valores energéticos de interés, por ejemplo las entalpías de hidratación de cationes metálicos, las afinidades protónicas del NH_3 , el H_2O , el OH^- o el SH^- y de muchas otras moléculas y iones así como las entalpías de formación de iones complejos como el BF_4^- o el HF_2^- [14].

APÉNDICE

Breve bosquejo biográfico de Carl Bosch [15]

Dada la importancia de la figura de Carl Bosch en el desarrollo de la producción industrial del amoníaco, parece oportuno hacer también una breve semblanza del mismo.

Carl Bosch nació en Colonia el 27 de agosto de 1874 y pasó sus primeros años en esa ciudad. Entre 1894 y 1896 estudió Metalurgia e Ingeniería Mecánica en Charlottenburg y luego Química en Leipzig, graduándose en 1898 y al año siguiente se incorporó como Químico a la BASF en Ludwigshafen, donde inicialmente participó del desarrollo industrial del índigo sintético. Al poco tiempo comenzó a interesarse en el problema de la fijación de N_2 , trabajando con nitruros y cianuros metálicos y en 1907 se le encargó el diseño de una planta para la producción de cianuro de bario.

Pero la oportunidad de trabajar en un nivel industrial realmente importante se le presentó al año siguiente cuando la BASF adquirió la patente de Haber para la síntesis de NH_3 y, como ya se comentó, Bosch fue el encargado de llevar este proceso a escala industrial. Y a partir de ese desafío fue capaz de desarrollar un proceso muy complejo, para trabajar a altas temperaturas y presiones a escala industrial. Después de la instalación de la primera planta de amoníaco sintético en Oppau (1913), en 1917 se instaló una planta aún mayor, como ya se mencionó, en Leuna, donde también se producía metanol y se hidrogenaban aceites.

Bosch fue nombrado Director Ejecutivo de la BASF en 1919 y en 1925 fue nombrado Director Principal de la I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, un conglomerado de industrias químicas alemanas, conformado durante ese año y en 1935 fue designado Jefe del Cuerpo de Directores de la misma empresa.



En 1931 fue galardonado, junto a Friedrich Bergius con el Premio Nobel de Química, por sus contribuciones al desarrollo de los métodos químicos a altas presiones. Asimismo, recibió muchos otros honores, no sólo por sus inventos y desarrollos industriales sino también por sus actividades e investigaciones en la Química pura. Así recibió varios doctorados honorarios (Karlsruhe, Berlín, Munich, Halle y Darmstadt), fue designado ciudadano ilustre de Frankfurt y Senador Honorario de las Universidades de Heidelberg y Leipzig. Asimismo, recibió distinciones y medallas de honor de numerosas instituciones y asociaciones científicas alemanas y fue miembro de numerosas Academias alemanas y extranjeras. También fue designado miembro de la Kaiser Wilhelm Gesellschaft, de la cual fue nombrado Presidente en 1937.

Carl Bosch falleció en Heidelberg, después de una prolongada enfermedad, el 26 de abril de 1940.

En lo referente a Friedrich Bergius (1884-1949) es muy interesante de mencionar que en gran parte de su actividad científica e industrial estuvo fuertemente relacionado no sólo con Bosch, sino también con Haber [16]. Después de haber estudiado en Breslau y Leipzig, trabajó un tiempo con Nernst en Berlín hasta que, en 1909, se trasladó a Karlsruhe, para incorporarse al grupo de Haber, trabajando en problemas relacionados al equilibrio químico de sistemas gaseosos. Ya al año siguiente se instaló en Hannover, donde entre 1912 y 1913 realizó sus primeros trabajos en torno a la hidrogenación de carbón y aceites pesados a presiones elevadas y a fines de este último año patentó un proceso para obtener hidrocarburos líquidos por hidrogenación de lignito. En este proceso que se conoce habitualmente con el nombre de "Proceso Bergius" se utiliza carbono finamente dividido y secado en una corriente de gas caliente. Luego, el producto seco se mezcla con aceites pesados, reciclados del mismo proceso, y se agrega un catalizador y se transfiere la mezcla a un reactor donde se la calienta a 400-500 °C y se somete a una elevada presión de H₂ del orden de 500 atmósferas. Como catalizador, Bergius inicialmente utilizó directamente los propios sulfuros de hierro habitualmente presentes en los carbones pero también pueden emplearse sulfuros de molibdeno o wolframio. La reacción produce una variedad de aceites, así como gasolina y gases carbonados.

Para poder seguir avanzando en estos estudios y trabajos a mayor escala, aceptó posiciones en diferentes lugares y empresas, en Essen, Berlín y Mannheim, pero recién en 1927 pudo terminar totalmente sus trabajos sobre licuefacción del carbono y logró que una asociación entre la I.G. Farbenindustrie y la Imperial Chemical Industries los llevaran a la gran escala industrial, y ya antes del comienzo de la Segunda Guerra Mundial había varias plantas instaladas en diferentes lugares de Alemania para producir combustibles sintéticos a partir del proceso desarrollado por Bergius y durante la Guerra fue empleado de forma extendida en todo el país, para la producción de combustibles.

Durante mucho tiempo Bergius se ocupó también de estudiar la posibilidad de obtener azúcar a partir de la hidrólisis de celulosa de madera, estos trabajos le demandaron grandes esfuerzos e inversiones personales que casi lo llevaron a la bancarrota.

Una vez terminada la guerra, Bergius tuvo serios inconvenientes para seguir desarrollando su actividad en Alemania y comenzó a trabajar como asesor industrial en diferentes países (Italia, Turquía, Suiza y España) trasladándose finalmente a nuestro país, donde por breve tiempo trabajó como asesor en el Ministerio de Industria, falleciendo finalmente en Buenos Aires en marzo de 1949.

Referencias

- [1] J.W. Erisman, M.A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont & W. Winiwarter, *Nature Geosci.* **1**, 636 (2008).
- [2] Fritz Haber-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918 (16. May. 2013).
- [3] M. Katz, en *Química y Civilización* (L.R. Galagovsky, Ed.), Asociación Química Argentina, Buenos Aires, pp. 75-92 (2011).
- [4] E. Berl, *J. Chem. Ed.* **14**, 203 (1937).
- [5] S. Glasstone, *Elementos de Fisicoquímica*, Ed. Médico-Quirúrgica, Buenos Aires, 1952.
- [6] A.F. Holleman & E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. De Gruyter, Berlin, 1958.
- [7] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [8] A. Ozaki, *Acc. Chem. Res.* **14**, 16 (1981).
- [9] C.T. Fishel, R.J. Davies & J.M. Garces, *J. Catal.* **163**, 148 (1996).
- [10] H.C. Corti, “Química y Producción Limpia de Energía”, en *El Impacto de la Química Actual* (E.J. Baran & R. Fernández-Prini, Eds.), Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, pp.89-105 (2011).
- [11] R.Q. Brewster, *Química Orgánica*, Ed. Médico-Quirúrgica, Buenos Aires, 1950.
- [12] E.V. Zappi, *Tratado de Química Orgánica*, vol. **3**, Ed. El Ateneo, Buenos Aires, 1952.
- [13] D.M. Adams, *Inorganic Solids*, Wiley, Londres, 1974.
- [14] N.N. Greenwood, “*Cristales Iónicos, Defectos Reticulares y Compuestos No- Estequiométricos*”, Ed. Alhambra, Madrid, 1970.
- [15] Carl Bosch-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931 (30. May. 2013).
- [16] Friedrichg Bergius-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931 (30. May. 2013).

1934 - HAROLD C. UREY

Descubrimiento del Deuterio

Durante el primer cuarto del siglo XX se logró caracterizar un número muy importante de isótopos naturales de una gran variedad de elementos del Sistema Periódico. Más de dos centenares de ellos fue descubierto utilizando el espectrógrafo de masas de Aston [1], trabajos por los cuales Francis W. Aston (1877-1945) recibió el Premio Nobel de Química en 1922. En los años subsiguientes, y utilizando métodos de espectroscopia molecular, se descubrió una serie muy interesante de isótopos de gran interés, correspondientes a algunos de los elementos más livianos. Ellos son el ^{17}O y el ^{18}O [2,3], el ^{15}N [3,4] y el ^{13}C [5]. Finalmente, en 1931, se pudo demostrar también la existencia de un isótopo más pesado, de masa atómica 2, en el caso del hidrógeno, al que se llamó deuterio. Este logro científico, debido a Harold C. Urey, le valió el Premio Nobel de Química en 1934.

1. Breve bosquejo biográfico [6]

Harold Clayton Urey nació en Walkerton, en el Estado de Indiana, Estados Unidos de NA el 29 de abril de 1893, como hijo del Reverendo Samuel Clayton Urey y su esposa Cora Rebecca Reinoehl, siendo nieto de pioneros establecidos en esa región del país.

Recibió su primera educación en escuelas rurales y luego de pasar por otros colegios en 1914 ingresó a la Universidad de Montana donde, tres años después, aparte de realizar algunos cursos de Química, obtuvo el grado de Bachiller en Ciencias en Zoología. Luego trabajó brevemente como químico en la industria y como instructor de Química en Montana. Finalmente, en 1921 ingresó a la Universidad de California en Berkeley, para trabajar bajo la dirección del Profesor Gilbert N. Lewis (1875-1946), obteniendo su Doctorado en Química dos años más tarde.

El año siguiente lo pasó en Copenhague, como becario en el Instituto de Física Teórica dirigido por Niels Bohr (1885-1962) y al regresar a los Estados Unidos obtuvo el cargo de Profesor Asociado en Química en la Johns Hopkins University, en Baltimore. En



1929 fue convocado como Profesor Asociado por la Universidad de Columbia, obteniendo el grado de Profesor en 1934 y siendo Jefe de Departamento entre 1939 y 1942. En 1930 publicó, conjuntamente con Arthur Ruark, su texto *Atoms, Quanta and Molecules*, que se constituyó en uno de los primeros textos en lengua inglesa sobre Mecánica Cuántica y sus aplicaciones a sistemas moleculares. A partir de ese momento se intensificó su interés por la sistemática nuclear que finalmente lo llevó al descubrimiento del deuterio.

Durante los años 1940-45 participó en forma sumamente activa del llamado Proyecto Manhattan, transformándose en Coordinador, a nivel nacional, de todos los proyectos dedicados a la separación de isótopos y a la producción de agua pesada (ver **Secc. 2.2.**).

Terminada la Guerra se trasladó al Instituto de Estudios Nucleares, de la Universidad de Chicago. Entre 1956 y 1957 fue Profesor Visitante en la Universidad de Oxford y a partir de 1958 fue designado Profesor en la Universidad de California, San Diego.

En 1926 se había casado con Frieda Daum, matrimonio del cual nacieron cuatro hijos, tres mujeres y un varón.

Inicialmente en Chicago y luego en San Diego, realizó una serie de importantes e interesantes investigaciones relacionadas al origen de los planetas y a los problemas químicos asociados al origen de la vida en la Tierra, razones por las cuales habitualmente es considerado como uno de los padres de la Cosmoquímica. Estos trabajos y estudios dieron lugar a otra obra muy valiosa e importante, *The Planets: Their Origin and Development*, publicada en 1952.

Estando en Columbia, fue también uno de los fundadores y primer editor (1933-1940) del *Journal of Chemical Physics* y, asimismo, durante toda su vida académica publicó muy activamente en numerosas revistas periódicas de química y física.

Aparte del Premio Nobel, Urey recibió a lo largo de su carrera numerosos otros honores y distinciones, tanto en los Estados Unidos como en diversos otros países. También fue honrado con Doctorados Honorarios de 24 Universidades de diferentes partes del mundo, entre otras, de las Universidades de Montana, Princeton, Newark, Columbia, Oxford, Washington, McMaster, Yale, Indiana, Atenas, Saskatchewan, Birmingham y Durham y fue miembro de un sinnúmero de Sociedades Científicas y Academias de Ciencia.

Harold C. Urey falleció en La Jolla, California, el 5 de enero de 1981, a la edad de 87 años.

2. Obra científica

Los logros científicos de Urey pueden agruparse en tres grandes líneas de trabajo: a) el descubrimiento del deuterio y los estudios teóricos sobre hidrógeno y deuterio; b) la separación de los isótopos del uranio, que constituyó un aspecto central del Proyecto Manhattan; c) los trabajos en el campo de la cosmoquímica.

2.1. Descubrimiento del deuterio y trabajos conexos

Si bien existían algunas evidencias sobre la posible existencia de un isótopo pesado del H, y se habían realizado algunas experiencias para aislarlo, las mismas habían resultado infructuosas. Finalmente, fue Urey quien imaginó la forma definitiva y apropiada para detectarlo y obtenerlo. Pensó que la detección podría realizarse fácilmente recurriendo al análisis del espectro atómico, lo que en este caso debería ser posible debido al relativamente importante efecto isotópico, esperable del modelo de Bohr. Y, por otra parte, sugirió que la destilación previa de una cantidad apropiada de H₂ líquido permitiría obtener una muestra enriquecida en el isótopo más pesado, lo que facilitaría su detección espectroscópica. Asimismo, en base a una serie de cálculos muy simples, logró demostrar que el isótopo más

pesado debe ser algo menos volátil que el más liviano, lo que ayudaría a concentrarlo por destilación.

F.G. Brickwedde, quien trabajaba en el National Bureau of Standards en Washington, realizó las experiencias de destilación, por pedido de Urey, y le proveyó las muestras que finalmente fueron analizadas espectroscópicamente en la Universidad de Columbia.

La idea de este análisis espectral es muy sencilla, y está basada en el simple modelo de Bohr del átomo de hidrógeno [1]. En este modelo, y si se admite que tanto el núcleo como el electrón giran alrededor del centro de masa común, se obtiene para cualquiera de las transiciones atómicas la expresión siguiente:

$$1/\lambda = \frac{2\pi^2 m e^2}{ch^3} (1 + m/M) [1/n_f^2 - 1/n_i^2]$$

Como puede verse, las transiciones atómicas dependerán del valor de la masa M del núcleo atómico (en primera aproximación 1 para el hidrógeno normal y 2 para el deuterio). De esta manera, se esperan espectros análogos para ambas especies pero cuyos números de onda estarán ligeramente desplazados debido a los dos diferentes valores de M. Como ejemplo, de los muy pequeños desplazamientos observados, en la **Tabla I** se presentan los valores medidos para las primeras seis líneas de la serie de Lyman ($n_f = 1$; $n_i = 2, 3, 4$, etc.) [7].

A fines de 1931 Urey y su colaborador G.M. Murphy trabajaron incansablemente en el registro y análisis de los espectros y pudieron confirmar, sin lugar a dudas, la existencia del deuterio, y en enero del año siguiente publicaron una breve nota resumiendo estos trascendentales resultados [8].

Posteriormente, y una vez que tuvo a su disposición una mayor cantidad de deuterio puro, Urey realizó con este isótopo diversos otros estudios. Por ejemplo, determinó experimentalmente su presión de vapor y en base a este dato analizó diversos otros aspectos de su comportamiento. Asimismo, estudió en detalle las constantes de equilibrio para el intercambio D/H en diversas reacciones sencillas (p.ej. $H_2 + 2 DCl \rightarrow D_2 + 2 HCl$; $H_2 + 2 DI \rightarrow D_2 + 2 HI$; $H_2 + D_2 \rightarrow 2 HD$) y extendió este tipo de estudios a reacciones de intercambio de otras especies isotópicas de átomos livianos.

También resulta interesante de mencionar, que al año siguiente del descubrimiento del deuterio, G.N. Lewis, el maestro de Urey en la Universidad de California, obtuvo por vez primera agua pesada, por destilación prolongada de agua [9] y este método se transformó rápidamente en el método industrial para concentrar deuterio y generar agua pesada, y como tal fue utilizado durante años en numerosos países [10]. Incidentalmente, conviene

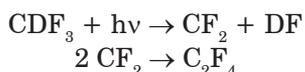
TABLA I

Desplazamientos isotópicos de las líneas espectrales para H y D en la serie de Lyman

n_i	$\lambda \times 10^8 \text{ cm (calculados)}$		$\Delta\lambda \times 10^8 \text{ cm}$	
	H	D	Calculados	Observados
2	1215,664	1215,334	0,330	0,330
3	1025,718	1025,439	0,279	0,276
4	972,533	972,269	0,264	0,266
5	949,739	949,481	0,258	0,262
6	937,800	937,545	0,255	0,274

remarcar que la obtención de grandes cantidades de deuterio, no es trivial ya que su abundancia isotópica es solo del orden del 0,015% [11].

Conjuntamente al método electrolítico la industria comenzó a utilizar el llamado proceso Girdler de sulfuro (llamado también proceso Geib-Spevack, en homenaje a sus inventores), en el cual se realiza el intercambio $\text{HDS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HDO} + \text{H}_2\text{S}$, utilizando torres de intercambio que generan un gradiente de temperatura. Este proceso requiere de mucha energía y utiliza grandes volúmenes de sulfuro de hidrógeno, que es muy tóxico y corrosivo. Más recientemente se ha propuesto la utilización de un proceso basado en la fotodisociación selectiva de un compuesto deuterado, por medio de luz láser. Como ejemplo de este proceso, el trifluorometano gaseoso, CHF_3 , que naturalmente contiene unas 150 ppm de CDF_3 , es irradiado con un pulso de láser produciendo las siguientes reacciones:



Y dado que la fotodisociación del CDF_3 es aproximadamente 10.000 veces más probable que la del CHF_3 , el proceso genera una mezcla de DF/HF en aproximadamente iguales proporciones, lo que significa un factor de enriquecimiento en deuterio sumamente elevado. Ambas especies moleculares pueden ser luego separadas por procesos físicos o químicos adecuados [12].

Finalmente, resulta interesante de consignar que en el contexto de sus trabajos y estudios teóricos con diversas especies moleculares, Urey realizó otra contribución muy valiosa, bien conocida y reconocida por los espectroscopistas, como lo fue la introducción del llamado “campo de fuerzas” de Urey-Bradley (usualmente abreviado como UBFF) [13-15] para el cálculo teórico de espectros moleculares. Este modelo de campo de fuerza es una extensión del campo de fuerzas de valencia y tiene en cuenta las interacciones entre átomos no ligados por enlaces químicos directos. De esta manera, la ecuación de energía potencial contiene tanto términos cuadráticos como lineales.

2.2. Enriquecimiento de uranio

Como se mencionara más arriba, Urey participó en forma muy activa en el llamado Proyecto Manhattan, desarrollado durante la Segunda Guerra Mundial. En efecto, ya al comienzo de este conflicto Urey y varios otros investigadores de la Universidad de Columbia se dedicaron al estudio de procesos para la separación de los isótopos del uranio y poco tiempo después el propio gobierno Federal comenzó a subsidiar estas investigaciones. Como ya se mencionó en el capítulo dedicado a Henri Moissan, el flúor terminó jugando un papel fundamental en este proceso. Y, como también se dijo, finalmente la separación de los isótopos ^{235}U y ^{238}U se logró por difusión gaseosa del UF_6 .

A partir de 1941 Urey fue encargado de coordinar todos los trabajos académicos e industriales, subvencionados por el Estado Federal, dedicados a la separación isotópica y a la producción de agua pesada y de esta manera quedó incorporado al Proyecto Manhattan. Poco tiempo después comenzó a construirse la primera planta de separación de isótopos de uranio por difusión gaseosa en Oak Ridge, Tennessee, y durante los años subsiguientes y hasta el fin de la guerra, Urey supervisó no sólo las tareas en ese lugar, sino que siguió muy de cerca las actividades de varios centenares de científicos diseminados por el país y que también trabajaban en temas conexos a este Proyecto, lo que significó una tremenda carga y responsabilidad académica y administrativa.

Finalizada la Guerra, Urey luchó activamente por la limitación de las armas nucleares y se involucró fuertemente en actividades anti-belicistas.

2.3. Estudios en el campo de la Cosmoquímica

Ya al poco tiempo de su incorporación a la Universidad de Chicago, Urey comenzó a explorar un campo de investigación totalmente diferente a sus intereses anteriores, el de la geoquímica. De todas formas, inicialmente aprovechó nuevamente sus conocimientos sobre las propiedades de los isótopos y empleando ingeniosamente a los isótopos del oxígeno (^{16}O y ^{18}O) como “paleotermómetros” ideó un método para calcular la temperatura de los océanos primitivos. Se sabe que al vaporizar compuestos oxigenados, las moléculas conteniendo ^{16}O son las que se transportan preferencialmente a la fase gaseosa. En cambio, las fases sólidas, como silicatos o carbonatos, acumulan mejor el ^{18}O . Dado que el fraccionamiento de los isótopos del oxígeno entre un mineral y una fase fluida o entre dos fases minerales a través de una fase fluida común es dependiente de la temperatura, es posible estimar la temperatura, con la única condición de que los dos sistemas estén en equilibrio [16]. Teniendo en cuenta estas ideas, Urey y sus colaboradores, analizaron la composición isotópica de cáscaras fósiles recogidas en sedimentos oceánicos, para determinar la evolución térmica de los océanos a lo largo de diversos períodos geológicos.

Asimismo, sus investigaciones se extendieron rápidamente a estudios vinculados al origen de la vida [17], así como a la evolución de la Tierra y los planetas, iniciando así el desarrollo del campo de la *Cosmoquímica*, un término que parece haber sido acuñado por él, y de cuyo desarrollo ha sido considerado siempre como una de las figuras centrales. En este contexto, uno de sus trabajos, publicado conjuntamente con Hans Suess (1909-1993), acerca de la abundancia cósmica de los elementos [18], significó el inicio de un enfoque nuevo y decisivo en este tema, basado en dos premisas principales: a) la abundancia de los elementos y de sus isótopos no es un hecho casual, sino que debe ser vista en correlación con las propiedades de los núclidos de los diferentes elementos, b) el material lunar y los meteoritos rocosos son los que mejor reproducen de alguna manera la parte “no-volátil” de la materia solar [16].

Por otra parte, en 1952 y junto a su alumno Stanley Miller, realizó una experiencia muy valiosa e interesante que tuvo muy fuerte impacto en estudios y trabajos posteriores (el llamado experimento de Miller-Urey) y que de alguna forma significó el inicio de la era moderna del estudio de los orígenes de la vida [19]. En este experimento se simulaban las condiciones que prevalecían en la Tierra primitiva, es decir una atmósfera básicamente reductora con elevados contenidos de metano, hidrógeno, amoníaco y agua, que podrían favorecer la síntesis de moléculas orgánicas a partir de precursores inorgánicos. Utilizando un aparato como el esquematizado en la **Fig. 1**, se creaba una atmósfera saturada de vapor de agua, hirviendo agua en el balón más pequeño. Ese vapor llegaba al balón más grande en el que ya se había cargado H_2 , NH_3 y CH_4 , y luego se producían chispas eléctricas entre los dos electrodos de tungsteno, ubicados en ese balón, simulando relámpagos a través de esa atmósfera gaseosa. Luego la atmósfera se enfriaba y los productos de condensación volvían al balón más pequeño, mezclándose con el agua residual, para luego continuar con el ciclo.

Ya después de un día de reacción la mezcla empezaba a cambiar de color y luego de dos semanas alrededor de 10-15% del carbono presente en el sistema estaba en forma de compuestos orgánicos, en forma de una mezcla de amino ácidos (con fuerte predominio de glicina, el amino ácido más sencillo), junto a hidroxí-ácidos, ácidos alifáticos de cadena corta y urea. Uno de los resultados tal vez más sorprendentes de este experimento fue que no se generaba una mezcla aleatoria de compuestos orgánicos muy diversos, sino que se obtenía un número relativamente pequeño de compuestos con rendimientos sorpresivamente importantes y, con muy pocas excepciones, todos estos compuestos resultaban biológicamente significantes [20].

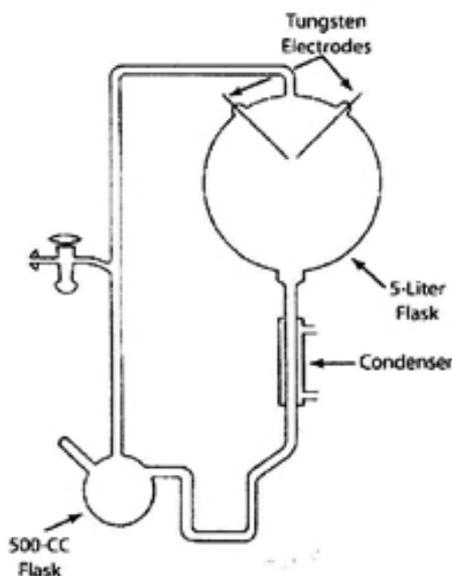


Fig. 1. Esquema de uno de los sistemas de reacción utilizados en el experimento de Miller-Urey (adaptado de [19]).

Referencias

- [1] H. Semat, *Física Atómica y Nuclear*, Aguilar, Madrid, 1959.
- [2] W.F. Giauque & H.L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1436, 3528 (1929).
- [3] M. Naudé, *Phys. Rev.* **36**, 333 (1930).
- [4] M. Naudé, *Phys. Rev.* **34**, 1498 (1929).
- [5] A.S. King & R.T. Birge, *Phys. Rev.* **34**, 376 (1929).
- [6] Harold C. Urey-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1934 (10. Jun. 2013).
- [7] E.A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, 2a. Edición, McMillan Co, New York, 1961.
- [8] H.C. Urey, F.G. Brickwedde & G.M. Murphy, *Phys. Rev.* **39**, 164 (1932).
- [9] G.N. Lewis & R.T. MacDonald, *J. Chem. Phys.* **1**, 341 (1933).
- [10] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [11] W. Seelman-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [12] G.H. Keyser, D.L. Mader & J.A. O'Neill, US-Patent 4.620.909 (1986), *Method for isotope replenishment in an exchange liquid used in a laser induced isotope enrichment process*.
- [13] H.C. Urey & C.A. Bradley, *Phys. Rev.* **38**, 1969 (1931).
- [14] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.
- [15] S.D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, Londres, 1972.
- [16] P. Möller, *Anorganische Geochemie*, Springer, Berlin, 1986.
- [17] H.C. Urey, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **38**, 351 (1952).
- [18] H. Suess & H.C. Urey, *Rev. Modern Phys.* **28**, 53 (1956).
- [19] A. Lazcano & J.L. Bada, *Orig. Life Evol. Biosph.* **33**, 235 (2003).
- [20] S. Miller, *Science* **117** (3046), 528 (1953).

1951 - GLENN T. SEABORG & EDWIN M. McMILLAN

Descubrimiento de los Elementos Transuránidos

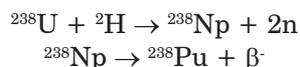
A partir del año 1940 hemos asistido al descubrimiento de una veintena de nuevos elementos con números atómicos mayores al del uranio ($Z = 92$). Esto significa un incremento del orden del 20% en el número de elementos conocidos. El estudio de estos elementos ha aumentado notablemente nuestros conocimientos acerca de las estructuras atómicas y nucleares, así como sobre la periodicidad química y sobre los mecanismos de las reacciones nucleares [1].

Además, cada uno de estos nuevos elementos tiene un cierto número de isótopos, todos ellos radiactivos, cuyo número es del orden de unos 200. Todos estos elementos son de origen sintético y pueden ser producidos por una variedad de reacciones de transmutación utilizando neutrones o partículas cargadas, incluyendo iones pesados. Adicionalmente, los elementos neptunio (${}_{93}\text{Np}$) y plutonio (${}_{94}\text{Pu}$) se han encontrado en la Naturaleza, en muy bajas concentraciones [1] y unos 30 isótopos de estos nuevos elementos presentan tiempos de semidesintegración suficientemente largos como para ser obtenidos en cantidades macroscópicas. Así, el plutonio puede obtenerse en cantidad de toneladas, el neptunio, americio y curio en el orden de kilogramos, el berkelio en cantidades del orden de los 100 mg y el californio en el orden de gramos [1].

En 1940 McMillan y Abelson identificaron entre los productos de fisión del ${}^{238}\text{U}$ un isótopo de vida muy corta ($t_{1/2} = 2,3$ días) del elemento 93, generado según:



Siendo el elemento que se ubicaría a continuación del uranio en el Sistema Periódico, pareció apropiado llamarlo neptunio, el planeta siguiente a Urano en nuestro sistema planetario [2]. Al poco tiempo, Seaborg, McMillan, Kennedy y Wahl lograron obtener el elemento 94, irradiando ${}^{238}\text{U}$ con deuterones. En esta reacción se genera, primeramente, otra vez neptunio, pero esta vez el isótopo ${}^{238}\text{Np}$ y este núclido se transforma espontáneamente en ${}^{238}\text{Pu}$ por emisión β^- (reacción que tiene un $t_{1/2}$ de 50,8 hs). A su vez, el ${}^{238}\text{Pu}$ generado es un emisor α ($t_{1/2} = 87,7$ años):



Y también en este caso, por analogía con el caso anterior, el nuevo elemento fue denominado plutonio, por el planeta siguiente a Neptuno [2].

En los años subsiguientes, el grupo de Seaborg, trabajando en la Universidad de California, en Berkeley, logró la obtención de los elementos 95, 96, 97 y 98 [2]. Por otra parte, antes del descubrimiento de estos nuevos elementos, los elementos más pesados conocidos hasta entonces, Th, Pa y U, eran considerados como los homólogos de Hf, Ta y W, respectivamente, y como tales miembros de los grupos 4, 5 y 6 del Sistema Periódico. Pero luego del descubrimiento del Pu y del Np empezaron a surgir serias dudas acerca de la ubicación de estos elementos en el Sistema Periódico, hasta que en 1944 Seaborg planteó la idea, actualmente aceptada, de que todos los elementos más pesados que el Ac ($Z = 89$) estaban mal ubicados en ese Sistema y que en realidad originaban una nueva serie, llamada serie de los actínidos, resultante del llenado progresivo de las orbitales atómicas 5f. Este nuevo enfoque fue fundamental en la búsqueda y el descubrimiento de nuevos elementos actínidos y transactínidos [3].

Y precisamente por haber sido los descubridores e iniciadores de la nueva química de los elementos actínidos (o transuránidos) Seaborg y McMillan fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1951.

1. Breve bosquejo biográfico de Glenn T. Seaborg [4]

Glenn Theodore Seaborg nació en Ishpeming, Michigan, el 19 de abril de 1912 y cuando tenía 10 años su familia se trasladó a Los Angeles, donde realizó sus estudios secundarios y universitarios. En 1937 recibió su Doctorado en Química de la Universidad de California, Berkeley, y en los dos años siguientes trabajó con el Prof. Gilbert N. Lewis siendo luego designado, en forma sucesiva, Instructor de Química (1939), Profesor Asistente (1941) y Profesor de Química (1946), siempre en Berkeley.

A partir de 1937 comenzó a trabajar también en el ciclotrón de Berkeley, descubriendo una gran cantidad de nuevos isótopos, entre ellos el ^{131}I que alcanzara luego notable impacto para estudios biológicos y bioquímicos de la tiroides, razón por la cual se considera a Seaborg como uno de los iniciadores de la Medicina Nuclear. A partir de 1946 se convirtió en Director del grupo de investigación en Química Nuclear del Lawrence Radiation Laboratory, que la Universidad de California operaba para la Comisión Nacional de Energía Atómica y entre 1954 y 1961 fue Director Asociado de ese Laboratorio.



En 1942 se casó con Helen L. Griggs, matrimonio del cual nacieron seis hijos.

Entre 1942 y 1946, durante la Segunda Guerra Mundial, y en el marco del Proyecto Manhattan, lideró el grupo de trabajos sobre plutonio, que se desarrollaba en la Universidad de Chicago. Seaborg fue también consejero científico en temas de energía nuclear de diez presidentes estadounidenses, desde Truman hasta Clinton y participó activamente en diversas actividades y en la preparación de importantes documentos relacionados al control de armamento nuclear y sobre los usos pacíficos de la energía nuclear. Asimismo, y entre 1961 y 1971 fue Presidente de la Comisión de Energía Atómica de los EEUU de NA, en 1972 presidió la Asociación para el Avance de las Ciencias y en 1976 la American Chemical Society.

Después de haber obtenido el Premio Nobel en 1951, Seaborg continuó trabajando activamente en la síntesis de nuevos elementos transuránidos, participando en la obtención de los nuevos elementos 99, 100, 101, 102, 103 y 105. Asimismo, es considerado como el principal responsable de la forma final actual del Sistema Periódico de los Elementos que incluye los elementos Actínidos y Superactínidos y su actividad científica llevó también a una serie muy interesante de predicciones acerca de las propiedades y características de posibles nuevos elementos así como al desarrollo de nuevas metodologías de trabajo y de instrumentación en el campo de la Química Nuclear.

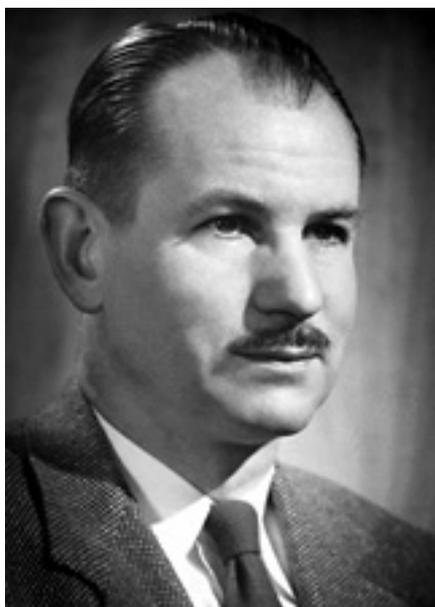
La magnitud de su labor queda también reflejada en las más de 500 publicaciones científicas originales y en la autoría y co-autoría de un número importante de libros, así como en el registro de un gran número de patentes.

Aparte del Premio Nobel recibió muchísimas otras distinciones y premios, tanto nacionales como internacionales y fue designado miembro de una importante serie de Academias e instituciones científicas de renombre internacional. Asimismo, recibió también un gran número de doctorados honorarios de las más prestigiosas universidades estadounidenses.

Durante sus últimos años de vida se radicó en Lafayette, California, donde continuó trabajando fundamentalmente en la redacción de artículos científicos y otros documentos, falleciendo allí el 25 de febrero de 1999.

2. Breve bosquejo biográfico de Edwin M. McMillan [5]

Edwin Mattison McMillan nació el 18 de setiembre de 1907 en Redondo Beach, California y pasó luego sus primeros años de vida en Pasadena, donde comenzó sus estudios. En 1928 obtuvo su título de *Bachelor of Sciences* del California Institute of Technology y su título de *Master* al año siguiente. Luego pasó a la Princeton University donde obtuvo su Doctorado en 1932, bajo la supervisión de Edward Condon (1902-1974).



En 1934 se unió al grupo de Ernest Lawrence en la Universidad de California, Berkeley, participando en el diseño y construcción de ciclotrones y otros equipamientos

relacionados y trabajando en el estudio de reacciones nucleares y sus productos. También tuvo actividad docente en el Departamento de Física de Berkeley, donde fue Instructor (1935), Profesor Asistente (1936), Profesor Asociado (1941) y, a partir de 1946, Profesor pleno.

Al inicio de sus actividades en el Departamento de Física, McMillan contrajo matrimonio con Elsie Walford Blumer, matrimonio del cual nacieron tres hijos, una niña y dos niños.

Durante la Segunda Guerra Mundial, y entre 1940 y 1945, estuvo involucrado en investigaciones relacionadas a la defensa, en especial al desarrollo de radares, trabajando en el Radiation Laboratory del M.I.T. (1940-41), en el U.S. Navy Radio and Sound Laboratory en San Diego (1941-42) y por último en el Manhattan District, Los Alamos (1942-45). Finalizado el conflicto retornó al Radiation Laboratory, donde siguió trabajando en el perfeccionamiento y mejoramiento de ciclotrones, llegando finalmente a desarrollar el sincrotrón. Entre 1954 y 1958 fue designado Director Asociado del Laboratorio, pasando a ser su Director en 1958, luego del fallecimiento de Ernest Lawrence, cargo que mantuvo hasta su retiro en 1973.

McMillan también recibió numerosas distinciones y premios, aparte del Nobel de Química, y también fue incorporado a diversas Academias e Instituciones científicas.

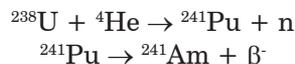
Falleció el 7 de setiembre de 1991, en El Cerrito, Contra Costa County, California.

3. La síntesis de los elementos transuránidos

Ya en la Introducción de este capítulo se mencionó brevemente la forma en que habían sido obtenidos el neptunio y el plutonio. La síntesis y primera caracterización de estos dos nuevos elementos está descrita muy detalladamente en la conferencia Nobel que McMillan dictó el 12 de diciembre de 1951. La conferencia dictada a continuación por Seaborg agrega algunos detalles más respecto a esos mismos elementos y luego presenta también, sucintamente, los problemas que tuvieron que resolverse para acceder a la síntesis de los siguientes cuatro elementos: americio, curio, berkelio y californio. Asimismo, comenta también en detalle la forma en que se implementó la síntesis de cantidades importantes del isótopo ^{239}Pu , para su posible uso como explosivo nuclear, durante la actividad de su grupo en la Universidad de Chicago en el marco del Proyecto Manhattan.

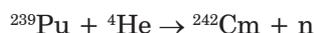
Antes de analizar sucintamente la obtención de los elementos más pesados que el neptunio y el plutonio, es importante hacer un comentario adicional. Es sabido, y como ya se dijo en el capítulo referido a Maria Curie, que los elementos radiactivos naturales pueden agruparse en tres series, llamadas respectivamente las serie $4n$, $4n+2$ y $4n+3$ (esta denominación proviene del hecho de que si el número másico de cualquier isótopo de una de las series, se divide por 4 en la primera serie el residuo de la división será cero, en la segunda serie 2 y en la tercera 3). El progenitor de la serie $4n$ es el ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ años) y el término final estable es el ^{208}Pb ; en la serie $4n+2$ el núclido progenitor es el ^{238}U ($t_{1/2} = 4,5 \times 10^9$ años y el isótopo final estable el ^{206}Pb y la serie $4n+3$ se origina en el ^{235}U ($t_{1/2} = 7 \times 10^8$ años) y finaliza en el ^{207}Pb [6,7]. Siempre se ha pensado en la posible existencia de otras familias radiactivas, cuyos miembros pueden haber desaparecido o hayan quedado en concentraciones tan pequeñas que ya no pueden ser detectados. En este contexto, se ha especulado que si existen las tres series mencionadas arriba, también podría existir una serie adicional, $4n+1$, y efectivamente se pudo reconstruir la misma, que se inicia con el ^{237}Np ($t_{1/2} = 2,14 \times 10^6$ años) y termina en el ^{209}Bi [6,7]. Como puede verse, el isótopo progenitor de esta serie es el de vida más corta y esto explica que ya solo queden trazas de los miembros de la misma.

Veamos ahora de que forma fueron obtenidos los siguientes elementos transuránidos. El elemento siguiente al plutonio, el americio ($Z = 95$) fue obtenido por G.T. Seaborg, R.A. James y L.O. Morgan bombardeando en el ciclotrón de Berkeley, ^{238}U con partículas α de alta energía según:

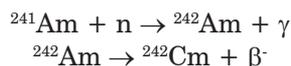


Si bien la emisión β^- del ^{241}Pu no pudo ser detectada, debido probablemente a su muy baja intensidad, al cabo de un cierto tiempo se detectó la presencia de una emisión α , proveniente de un isótopo del elemento de $Z = 95$, con lo que su generación quedó confirmada [8].

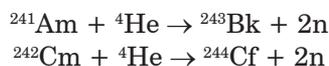
Por otra parte, el curio ($Z = 96$) fue en realidad obtenido por G.T. Seaborg, R.A. James y A. Ghiorso unos meses antes que el americio, irradiando ^{239}Pu con partículas α :



Un camino alternativo de síntesis, hallado poco tiempo después, consiste en la reacción de ^{241}Am con neutrones, según [8]:



Poco tiempo después de terminada la Segunda Guerra Mundial, el grupo de Seaborg logró también obtener trazas de los elementos berkelio ($Z = 97$) y californio ($Z = 98$) a través de dos reacciones de tipo $(\alpha, 2\text{n})$ [2]:



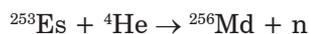
No obstante, cantidades mayores de ambos elementos recién pudieron obtenerse unos diez años después [9].

Para concluir con esta primera parte de la historia de la síntesis de los elementos transuránidos (o mejor dicho los elementos actínidos), resulta interesante de consignar el origen de los nombres propuestos para los mismos, inicialmente por Seaborg, y luego convalidados por la IUPAC. Ya se mencionó antes la relación del neptunio y el plutonio con el uranio y el sistema planetario. El elemento siguiente fue denominado americio, en homenaje a América, por analogía con el respectivo elemento lantánido (Eu, nombrado así en homenaje a Europa), el siguiente se denominó curio, en homenaje a Marie y Pierre Curie y por analogía con el Gd (llamado así en homenaje a Johann Gadolin, el químico y físico finés descubridor del itrio); luego el berkelio por la ciudad de Berkeley como análogo al Tb (denominado así por la localidad de Ytterby, donde fue hallado este lantánido) y, finalmente al elemento de $Z = 97$ se lo llamó californio, en homenaje a la ciudad donde habían sido sintetizados todos estos nuevos elementos [2].

Todos los elementos transuránidos hasta el californio poseen isótopos con vidas medias lo suficientemente largas como para poder aislar cantidades visibles de los mismos, pero esta situación se complica claramente para los elementos siguientes. Por otro lado, el descubrimiento de todos los elementos, hasta el Cf, fue el resultado de planeamientos y estudios preliminares muy cuidadosos, basados en la predicción de propiedades químicas y nucleares y la disponibilidad del material de partida necesario para efectuar las reacciones.

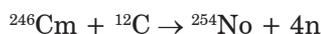
Sin embargo, los elementos con $Z = 99$ y $Z = 100$ fueron descubiertos, inesperadamente, entre los desechos de la primera explosión nuclear experimental llevada a cabo en un atolón del Pacífico en noviembre de 1952 [10]. Los primeros análisis de esos residuos mostraron la presencia de dos isótopos pesados del plutonio, ^{244}Pu y ^{246}Pu , y la presencia relativamente abundante de estos isótopos muy pesados, y anteriormente desconocidos, sugirieron que durante la explosión debían generarse isótopos muy pesados del uranio que decaerían rápidamente por emisión β^- ; debido al gran exceso de neutrones en su núcleo, y formarían isótopos de los elementos transuránidos más pesados. A partir de esas especulaciones, se comenzó con la búsqueda de isótopos de elementos más pesados que el californio. Así se llegó finalmente a detectar dos nuevos elementos con $Z = 99$ y $Z = 100$ con números másicos 253 y 255, respectivamente. El elemento 99 fue llamado einstenio, en homenaje a Albert Einstein y el elemento 100 fermio, en homenaje a Enrico Fermi. La primera identificación de este último elemento fue realizada con una cantidad minúscula de material, conteniendo sólo del orden de 200 átomos del mismo [10]. La síntesis de ambos elementos es posible por otras vías, la más importante de las cuales es la irradiación de Pu u otros elementos de números atómicos elevados en un reactor de alto flujo de neutrones, durante varios años [10].

El mencionado método de irradiación neutrónica no pudo ser utilizado para la síntesis del elemento siguiente ($Z = 101$) debido a que algunos de los isótopos intermediarios que deberían capturar neutrones, tienen vidas demasiado cortas para alcanzar las concentraciones requeridas, Por esa razón, se hizo necesario recurrir nuevamente a un bombardeo usando partículas cargadas y finalmente se utilizó la irradiación de ^{253}Es con partículas α , según [10,11]:

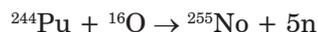


Es evidente que para seguir avanzando en la síntesis de nuevos elementos, cada vez más pesados, se requieren tecnologías crecientemente sofisticadas y complejas que permitan la irradiación de núclidos-blancos relativamente exóticos y fuertemente radiactivos, tales como ^{244}Pu , ^{243}Am , ^{248}Cm , ^{250}Cf o ^{254}Es , entre otros. Adicionalmente, estos procesos de bombardeo nuclear deben realizarse con haces altamente energéticos de iones pesados tales como ^{18}O , ^{22}Ne , ^{26}Mg , ^{36}S , ^{48}Ca o ^{50}Ti [3].

Precisamente, los dos elementos siguientes ($Z = 102$ y $Z = 103$) fueron obtenidos por reacciones de este tipo. El primero de ellos se llamó nobelio, en homenaje a Alfred Nobel y el segundo lawrencio, homenajeando al descubridor del ciclotrón, Ernest Lawrence. El nobelio fue obtenido inicialmente bombardeando el isótopo ^{246}Cm con iones de ^{12}C [10]:



El nuevo elemento solo pudo ser detectado a través de la identificación química de su producto de desintegración α , el ^{250}Fm , que era un núclido ya conocido y bien caracterizado [10]. Más adelante, el nobelio pudo ser también obtenido utilizando iones de ^{16}O como proyectiles [11]:



Por su parte, el primer isótopo de lawrencio fue obtenido a partir de una mezcla de isótopos de californio, bombardeada con iones de ^{10}B y ^{11}B [2]. Y con el descubrimiento de este elemento en 1961 quedó finalmente completada la serie de los actínidos. Esta serie abarca desde el Ac ($Z = 89$) hasta el Lr ($Z = 103$) y muestra fuertes analogías químicas con la serie de los lantánidos, que se extiende desde La ($Z = 57$) hasta el Lu ($Z = 71$) y, en particular, el comportamiento muy similar que los miembros de ambas series muestran frente a los

intercambiadores iónicos, desempeñó un papel clave en el descubrimiento y caracterización de muchos de los elementos transuránidos [2,10,12].

4. Los elementos transactínidos

Con posterioridad a la síntesis de los elementos actínidos, se continuó trabajando en la obtención de otros nuevos elementos, más pesados. Todos ellos fueron sintetizados por reacciones de fusión nuclear en aceleradores de partículas y han sido estudiados experimentalmente utilizando una metodología conocida como “one atom-at-a-time” y, habitualmente su caracterización está basada esencialmente en metodologías físicas antes que en estudios químicos [3,11]. La mayoría de estos trabajos se continuaron realizando en Berkeley, pero también en Dubna (Rusia) y, posteriormente, en la Gesellschaft für Schwerionenforschung-GSI, en Darmstad (Alemania). Estos trabajos han conducido hasta ahora a la síntesis de unos 15 nuevos elementos, cuyos nombres y símbolos se muestran en la Tabla I.

Es interesante de mencionar el hecho de que para el elemento $Z = 106$ se propuso y fue aceptado el nombre de Seaborgio [1], precisamente en homenaje a Glenn T. Seaborg, siendo esta la primera vez en la historia de la Química que un elemento llevó el nombre de un científico viviente.

5. La estructura actual de la Tabla Periódica de los Elementos

Con el descubrimiento de todos los nuevos elementos pesados que hemos comentado y analizado, la Tabla Periódica ha cambiado en cierta medida su estructura (1,3,13), tal cual se muestra en la Fig. 1.

Tabla I

Nombres y símbolos de los elementos transactínidos aprobados por la IUPAC

Z	Símbolo	Nombre
104	Rf	Rutherfordio
105	Db	Dubnio
106	Sg	Seaborgio
107	Bh	Bhorio
108	Hs	Hassio
109	Mt	Meitnerio
110	Ds	Darmstadtio
111	Rg	Roentgenio
112	Cn	Copernicio
113	Uut	Ununtrio
114	Fl	Flerovio
115	Uup	Ununpentio
116	Lv	Livermorio
117	Uus	Ununseptio
118	Uuq	Ununoctio

1																		18																	
1																	2																	10	
H																	He																		
3	4											5	6	7	8	9	10																		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																		
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																		
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																		
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fll	Uup	Lv	Uus	Uuq																		

Lanthenides	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig. 1. Tabla Periódica de los Elementos aprobada por la IUPAC [3]

Como es bien sabido en la serie de los lantánidos, se va llenando la orbital atómica 4f al pasar de un elemento al otro dentro de la serie. Para los actínidos ($Z = 89 - 103$) ocurre el llenado de la orbital 5f. En los elementos rutherfordio ($Z = 104$) al copernicio ($Z = 112$) se van completando las orbitales 6d, lo que hace que los dos elementos mencionados sean análogos al Hf y al Hg, respectivamente. Y, finalmente, entre los elementos 113 y 118 se va completando la orbital atómica 7p.

Continuando con el mismo razonamiento, en los elementos $Z = 119$ y $Z = 120$, se llenaría la subcapa 8s (haciendo a estos elementos análogos a los alcalinos y alcalinotérreos). Luego de esto comenzarían a llenarse las orbitales 5g y 6f, generando un total de 32 especies atómicas, a las que Seaborg denominó “super-actínidos” [1].

Conceptualmente, la Tabla Periódica de los Elementos continúa siendo un factor importante en el ordenamiento de los elementos y en la predicción de sus propiedades físicas y químicas. Es decir, la posición de un elemento en la Tabla y su configuración electrónica son determinantes a la hora de definir sus propiedades. Sin embargo, este tipo de extrapolaciones sencillas a los elementos más pesados deben hacerse con mucha precaución, ya que en estos casos los efectos relativistas sobre las estructuras electrónicas se tornan crecientemente importantes e influyen significativamente sobre las propiedades de estos elementos. [3,14].

Las consecuencias principales que los efectos relativistas tienen sobre las orbitales atómicas son las siguientes [3,14,15]:

La contracción radial que conduce a la estabilización energética de las capas s y p.

La expansión radial y consecuente desestabilización energética de las capas d y f, como consecuencia indirecta del efecto anterior.

La creciente magnitud de la interacción espín/órbita.

Los efectos mencionados aumentan aproximadamente con Z^2 , lo que refuerza la idea de que todos ellos van ganando en importancia a medida que el elemento se hace más pesado, incluso se ha sugerido que para los elementos super-pesados su dependencia del valor de Z podría ser mayor que Z^2 [3].

Referencias

- [1] G.T. Seaborg, *Acc. Chem. Res.* **28**, 257 (1995).
- [2] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [3] A. Türlér & V. Pershina, *Chem. Rev.* **113**, 1237 (2013).
- [4] Glenn T. Seaborg-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1951 (26. Jul. 2013).
- [5] Edwin M. McMillan-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1951 (26. Jul. 2013).
- [6] H. Semat, *Física Atómica y Nuclear*, Ed. Aguilar, Madrid, 1959.
- [7] M. Haïssinsky, *Nuclear Chemistry and its Applications*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1964.
- [8] I. Perlman, *J. Chem. Ed.* **25**, 273 (1948).
- [9] J.C. Wallmann, *J. Chem. Ed.* **36**, 340 (1959).
- [10] G.T. Seaborg, *J. Chem. Ed.* **36**, 38 (1959).
- [11] D.C. Hoffman & D.M. Lee, *J. Chem. Ed.* **76**, 331 (1999).
- [12] Th. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinhold, New York, 1961.
- [13] G.T. Seaborg, *J. Chem. Ed.* **46**, 626 (1969).
- [14] M. Schädel, *Radiochim. Acta* **100**, 579 (2012).
- [15] E.J. Baran, Efectos Relativistas en la Química de los Elementos Pesados, en *Albert Einstein: A Cien Años de sus Trabajos Más Importantes y a Ochenta de su Visita a la Argentina*, M.D. Weissmann & E.J. Baran (Eds.), Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2005, pp. 157-179.

1954 - LINUS C. PAULING

Por sus Investigaciones sobre la Naturaleza del Enlace Químico y sus Aplicaciones a la Elucidación Estructural de Sustancias Complejas

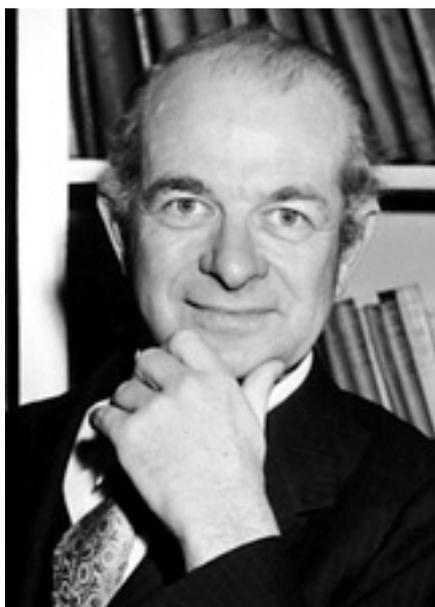
Linus Pauling ocupa un lugar único en la Historia de la Química ya que fue una de las mentes más brillantes del siglo XX y su obra y sus ideas impactaron en todas las áreas de la Química. El mismo se definía como un químico cristalógrafo, biólogo molecular e investigador médico. Efectivamente, muchos de sus descubrimientos más importantes, se ubican en la interfase entre varias disciplinas diferentes, por ejemplo entre la química y la física, la química y la biología o la química y la medicina.

En el campo de la Química Inorgánica, realizó importantes contribuciones a la estructura molecular, a la cristalografía inorgánica y a la periodicidad química e, incluso, fue uno de los primeros en explorar algunos aspectos puntuales de la que después se llamó Química Bioinorgánica.

1. Breve bosquejo biográfico [1,2]

Linus Carl Pauling nació en Portland, Oregon, el 28 de febrero de 1901. Era hijo de Herman Henry William Pauling que, aunque nacido en Missouri, era de origen alemán y de su esposa Lucy Isabelle Darling, nacida en Oregon y descendiente de una familia anglo-escocesa. El padre, falleció en 1910, como consecuencia de una úlcera gástrica mal atendida, hecho que marcó fuertemente la niñez e infancia de Linus.

El joven Linus concurrió a la escuela primaria en la localidad de Condon y a la Superior en Portland. Desde niño mostró un fuerte interés primero por la entomología y luego por los minerales, rocas y cristales y rápidamente comenzó a apasionarse por la química. Ya en 1917 ingresó en el Oregon State College (que en ese momento se llamaba Oregon Agricultural College) donde en 1922 obtuvo su grado de Bachillerato en Ciencias, en Ingeniería Química. Entre 1919 y 1920 tuvo un cargo docente en la cátedra de Química



Analítica Cuantitativa en el mismo Colegio. Durante sus estudios, mostró también creciente interés por la Matemática y empezó a interesarse en problemas vinculados a las teorías del enlace químico, a través de la lectura de los trabajos más recientes de Langmuir y Lewis.

En el mismo año en que terminó sus estudios en Oregon, conoció a Ava Hellen Millar, con la que se casó al año siguiente. De este matrimonio nacieron cuatro hijos.

También en 1922 se trasladó a California en cuyo Instituto Tecnológico (Caltech), comenzó a trabajar en su Tesis Doctoral, bajo la dirección del joven Profesor Roscoe G. Dickinson. Ya al poco tiempo lograron determinar la estructura de la molibdenita, MoS_2 , trabajo al que siguió rápidamente la determinación de varias otras estructuras.

Otra figura importante durante esta etapa de formación, parece haber sido la de Richard C. Tolman, cuyos cursos de fisicoquímica impactaron fuertemente al joven Pauling y le dieron nuevas herramientas para sus estudios y futuros desarrollos. Ya por esa época, comenzó a pensar que debía haber una íntima relación entre la estructura de las moléculas y sus propiedades químicas y al mismo tiempo se dio cuenta que para desentrañar este problema había que tener un conocimiento más profundo del comportamiento de los átomos.

En 1925 fue aprobada su Tesis Doctoral y al año siguiente, obtuvo una beca de la Fundación Guggenheim que le permitió viajar y permanecer en Europa durante un año. Allí logró visitar los grupos de trabajo de Sommerfeld, Bohr y Schrödinger y fue testigo directo del desarrollo y evolución que estaba alcanzando la mecánica cuántica.

En 1927 regresó a California, siendo nombrado profesor asistente de Química Teórica en el Caltech, iniciando una etapa de doce años en la que daría forma a nuevos enfoques en el estudio de la Química y establecería algunas de las bases sobre las que se construiría la futura biología y la medicina molecular. Para la preparación de su nuevo curso, Pauling preparó un manuscrito de unas 250 páginas con el título “An Introduction to Wave Mechanics with Chemical Applications”, en el que se apoyaría poco tiempo después para escribir un libro con un título similar [3]. En 1929 fue designado Profesor Asociado, en 1931, Profesor Titular y, finalmente, en 1936 sucedió a Arthur Noyes en la dirección del Instituto de Química del Caltech y al poco tiempo comenzó a impulsar los estudios de bioquímica en ese Instituto. Este período de actividad culminaría en 1939 con la publicación de “*The Nature of the Chemical Bond*”, uno de los libros de química más importantes en la historia de la Ciencia.

Durante los primeros años de ese activo período creativo, introdujo en los EEUU las ideas de Heitler y London sobre el enlace químico, así como el concepto de *hibridación de orbitales* y presentó las llamadas “Reglas de Pauling” para el análisis y predicción de la estabilidad de redes cristalinas y publicó una gran cantidad de artículos originales. Todos estos trabajos cimentaron rápidamente su reputación y reconocimiento en el ámbito científico, culminando en 1933 con su incorporación a la Academia Nacional de Ciencias y su continuada participación en numerosas conferencias importantes.

En 1941 se le detectó una afección renal, que si bien fue bien tratada y controlada, lo siguió afectando desde entonces.

Durante la 2ª. Guerra Mundial participó de diversas actividades e investigaciones relacionadas con las actividades bélicas, fue consultor en temas de explosivos y de propelentes para cohetes, asimismo desarrolló un sensor para monitorear deficiencias de oxígeno en submarinos y aviones de combate y mejoró algunos tratamientos médicos. Por estas actividades recibió en 1948 la Medalla Presidencial al Mérito.

Finalizada la Guerra, Pauling intensificó grandemente sus trabajos en el área de la Biología y la Medicina, centrandos muchos de sus trabajos y desvelos en la caracterización estructural de proteínas. En esos años, comenzó a tener también serios problemas políticos, los que llevaron a considerarlo como un ciudadano con ideas políticas sospechosas y, entre

otras cosas, condujeron a que en 1952 se le denegara el pasaporte que había solicitado para viajar a una conferencia a la que había sido invitado en Inglaterra.

Independientemente de estos avatares, en 1954 sus importantes contribuciones a la Química fueron finalmente reconocidas con el otorgamiento del Premio Nobel. Este Premio marcó un importante hito en su vida y en su actividad creadora ya que muchos de sus esfuerzos comenzaron a centrarse en actividades con fuerte compromiso social y político y, desde el punto de vista científico, su tarea se enmarcó fuertemente en el desarrollo de una nueva rama de la Medicina, que él llamó *Medicina Ortomolecular*.

Poco a poco, comenzó a tener problemas en el Caltech, trasladándose por breve tiempo a Santa Bárbara y finalmente en 1967 aceptó una designación como Profesor de Química en la Universidad de California, en San Diego (UCSD), donde comenzó a desarrollar en forma sistemática y continuada la nueva Medicina, de la cual se convirtió pronto en uno de sus principales líderes, pero la que le generó también innumerables conflictos y poderosos enemigos en la comunidad médica, política y, sobre todo, en la farmacéutica. Si bien su estancia allí se inició promisoriamente, ya en 1969 decidió cambiar nuevamente de lugar de trabajo, trasladándose primero a Stanford y, finalmente, al *Silicon Valley*.

En sus últimos 30 años de actividad, Pauling no sólo se dedicó a la Ciencia sino también fuertemente a la política, tomando una posición claramente pacifista y antibélica. Ya en 1957 había iniciado una campaña para frenar los ensayos nucleares y al año siguiente, junto a su esposa, pudieron presentar a la Naciones Unidas una solicitud firmada por más de 11.000 científicos en la que se pedía la suspensión de esos ensayos. Esta solicitud y la fuerte presión popular que generó llevaron, finalmente, al Tratado de Prohibición Parcial de las Pruebas Nucleares, en 1963. Simultáneamente con la presentación de la mencionada solicitud redactó un libro con el título "*No More War!*" [4] en el que abogó fuertemente, no solo por el fin de los ensayos nucleares, sino también por la eliminación de los arsenales nucleares, y elaborando propuestas para evitar nuevas guerras y conflictos armados.

Pero su lucha contra la proliferación de armas nucleares, y sobre todo la fuerte participación de su esposa en la *Women's International League for Peace and Freedom*, un grupo con tendencias de izquierda que apuntaba secretamente al establecimiento de un mundo socialista, tuvo un precio, ya que a partir de los '60 a Pauling se lo acusó reiteradamente de simpatizante comunista y de tener amistades cuestionables. Para enfrentar estas situaciones, empezó una campaña pacifista a nivel mundial, organizando una conferencia de Paz en Oslo en mayo de 1962. En octubre del año siguiente, el Comité Nobel lo otorgó el Premio Nobel de la Paz del año 1962, "en reconocimiento de sus esfuerzos por buscar un tratado de proscripción de armas nucleares". De esta manera, Linus Pauling se transformó en el único caso en que una misma persona recibió un Premio Nobel en Ciencias y otro por la Paz.

Después de esta nueva distinción, Pauling siguió bregando en ambos campos, el científico y el político, mostrando continuamente su firme creencia que el deber de todo científico es contribuir con la Sociedad y lograr el constante mejoramiento y calidad de vida de la misma, encarando esta tarea desde todos los ángulos y frentes que sea posible hacerlo.

El 7 de diciembre de 1981, falleció su esposa, víctima de un tumor estomacal, hecho que lo afectó profundamente.

Aparte de los dos Premios Nobel, Pauling recibió, obviamente, una larga serie de reconocimientos, distinciones y menciones honoríficas de diversas partes del Mundo. Su intensa actividad científica y la versatilidad y variedad de sus ideas y pensamientos quedan también claramente reflejadas en los varios libros así como en los más de 350 trabajos científicos originales que publicó a lo largo de su vida. Estos cubren temas tan variados como la determinación experimental de estructuras cristalinas por métodos difractométricos, así

como su interpretación a través de variados modelos teóricos; la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de la química y la física; la discusión de la estructura de metales y sus aleaciones; las teorías magnéticas; la naturaleza del enlace químico, incluyendo los fenómenos de resonancia; la determinación de estructuras de moléculas gaseosas por difracción de electrones; la estructura de proteínas; la estructura y propiedades de la hemoglobina y sistemas relacionados; la teoría molecular de la anestesia, y muchas otras.

Pauling fue también un gran educador y Maestro de la Química y como muestra sobresaliente de su capacidad en ese sentido nos ha dejado otra obra clásica, su “*General Chemistry*”, cuya primera edición apareció en 1947 y que fue traducida a varios idiomas, entre ellos el castellano [5]. Este libro, bien conocido y apreciado por los estudiantes de Química de muchas generaciones no sólo constituye una introducción clara y precisa a los aspectos básicos de la Fisicoquímica y la Química Estructural, sino que contiene también una excelente primera aproximación a la química de los elementos.

Linus Pauling falleció el 19 de agosto de 1994, en su hogar de Big Sur, California, a la edad de 93 años.

2. Obra científica

Dada la amplitud y variedad de la obra científica de Linus Pauling, en lo que sigue habremos de centrarnos especialmente en aquellas contribuciones que consideramos más valiosas e importantes para la Química Inorgánica, haciendo sólo algunos comentarios muy breves, sobre algunos de los otros aspectos relevantes de su producción (Secc. 2.2.).

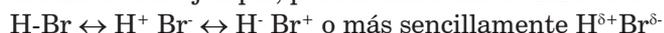
2.1. Contribuciones a la Química Inorgánica

En esta Sección analizaremos algunas de las contribuciones más importantes que Pauling realizó a la Fisicoquímica y a la Química Inorgánica.

2.1.1. Electronegatividad

El concepto de electronegatividad ocupa un lugar central para el análisis de las características de un enlace químico. Pauling fue el primero en definir en forma clara y precisa este concepto, definiéndolo “como el poder de un átomo, en una molécula para atraer electrones hacia él”. Esta definición hace evidente que la electronegatividad no es una propiedad del átomo aislado, sino de un átomo formando parte de una molécula, en el entorno y bajo la influencia de los átomos que lo rodean [6]. Basado en esta definición, Pauling propuso una primera escala de electronegatividades, derivada de datos termoquímicos.

La idea central para la construcción de esta escala es muy simple y se basa en el concepto de que el enlace covalente entre dos átomos (A-B) es más fuerte que el que se podría esperar del simple promedio de las fuerzas de los enlaces A-A y B-B. Esta energía adicional de estabilización del enlace heteronuclear es debida a la contribución de formas canónicas iónicas al enlace. Por ejemplo, para la molécula de HBr estas formas canónicas serían:



De esta manera, la diferencia de electronegatividades, $\chi_A - \chi_B$, para la molécula AB se puede escribir de la forma:

$$\chi_A - \chi_B = (eV)^{-1/2} \sqrt{E_d(AB) - [E_d(AA) + E_d(BB)]/2}$$

donde los E_D representan las energías de disociación de las diferentes moléculas involucradas en el análisis (AA, BB y AB) y el factor $(\text{eV})^{-1/2}$ se incluye para lograr la adimensionalidad del resultado. Dado que el cálculo sólo permite obtener diferencias de electronegatividades fue necesario establecer un punto de referencia arbitrario para construir una escala. Para ello se eligió al H, cuya electronegatividad fue fijada inicialmente en el valor de 2,1 (revisiones posteriores sugirieron que era más adecuado fijar ese valor en 2,2), y para el átomo más electronegativo, el F, se fijó el valor $\chi = 4,0$.

Pocos años después Mulliken definió una nueva escala de electronegatividades, basada en la idea de que las dos energías asociadas a un átomo y que reflejan su electronegatividad, son su energía de Ionización (EI) y su electroafinidad (Eaf), de manera tal que $\chi = (EI + Eaf)/2$ [6]. Posteriormente Allred y Rochow introdujeron otra escala basada en la idea de que la electronegatividad es la fuerza electrostática ejercida por el núcleo atómico sobre los electrones de valencia, esto es $\chi = (3590 Z_{\text{eff}}/r^2) + 0,744$, donde Z_{eff} es la carga efectiva del núcleo y las constantes numéricas están introducidas de manera tal que los valores de χ caigan en el mismo rango que las electronegatividades de Pauling [6].

2.1.2. Radios iónicos

Durante sus trabajos y estudios cristalográficos, Pauling analizó detenidamente el problema del tamaño de los iones y en 1927 logró elaborar una tabla de radios iónicos que fue, durante mucho tiempo la más completa y continuamente utilizada en cálculos cristalográficos. La idea central de su cálculo es que el radio de cualquier ion debe ser inversamente proporcional a su carga nuclear efectiva, esto es: $r \sim 1/Z_{\text{eff}}$. Esta carga nuclear efectiva es igual a la carga nuclear del ion Z , menos el efecto de apantallamiento, σ , de los electrones de las capas internas (que puede ser calculado muy fácilmente) o sea $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$. De esta manera, pudo escribir:

$$r = K/(Z - \sigma)$$

La constante K depende solo del número de electrones de valencia presentes, de manera que si se toman parejas de iones isoelectrónicos, como p. ej. NaF, KCl, RbBr, CsI, el valor de esa constante será el mismo para cada uno de los iones constituyentes y, por otro lado al conocerse la distancia interiónica obtenida por medidas cristalográficas, se pueden escribir las siguientes ecuaciones (por ejemplo para el caso del KCl):

$$\begin{aligned} r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-} &= d_{\text{KCl}} \\ r_{\text{K}^+}/r_{\text{Cl}^-} &= Z_{\text{eff}}(\text{Cl}^-)/Z_{\text{eff}}(\text{K}^+) \end{aligned}$$

Pauling aplicó estas ecuaciones a otros pares de iones isoelectrónicos para determinar los radios de sus constituyentes [7]. Estos radios se llaman *radios univalentes* (r_1) porque corresponderían al tamaño que tendría cualquier ion si su carga fuera la unitaria. No obstante, esos radios pueden corregirse, utilizando conceptos derivados de los cálculos de energía reticular, y de esta manera se pueden transformar de manera muy simple los *radios univalentes* en *radios cristalinos* (r_z) [8]:

$$r_z = r_1/z^{2(n-1)}$$

donde n es el llamado exponente de Born.

2.1.3. Determinación estructural de minerales y otras especies inorgánicas

Como ya se mencionara más arriba, el primer trabajo científico realizado por Pauling fue la caracterización estructural de la molibdenita, MoS_2 , que publicara conjuntamente con su Director de Tesis R.G. Dickinson, en 1923 [9]. A partir de este trabajo, y durante los siguientes quince años, realizó en forma continuada determinaciones estructurales de una gran variedad de minerales y de compuestos inorgánicos de muy variado tipo.

Los minerales estudiados durante esos años se listan a continuación:

Hematita: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Corindón: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Brookita: una de las formas polimórficas del TiO_2		
Pseudobrookita: Fe_2TiO_5	Barita: BaSO_4	Topacio: $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$
Sodalita: $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	Aluminosilicatos de sodio y calcio	
Bixbita: $(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$	Calcopirita: CuFeS_2	Sulvanita: Cu_3VS_4
Zunyita: $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_{18}\text{Cl}$	Enargita: Cu_3AsS_4	
Minerales del grupo de la tetraedrita: tioantimoniatos cuprosos		
Binnita: $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Swedenborgita: $\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$	

Entre las numerosos compuestos inorgánicos estudiados podemos mencionar el fluoroferrato, fluoroaluminato y oxofluoromolibdato de amonio, el triyoduro de cesio y el CsBr_2I , los trinitruros de sodio y potasio, las formas A y C de los óxidos de lantánidos, diversos cloruros y nitratos metálicos, el $\text{Te}(\text{OH})_6$, el borano B_5H_9 y el boruro CaB_6 , entre varios otros.

Ya durante los últimos años de ese período 1923-1936 empezó también a realizar estudios estructurales de moléculas inorgánicas gaseosas, utilizando la difracción de electrones. Empleando esta metodología investigó entre otras especies los hexafluoruros de azufre, selenio y telurio, el tetracloruro de carbono, el subóxido de carbono, el fosgeno y el tiofosgeno.

2.1.4. Las “Reglas de Pauling”

Estas reglas se enunciaron inicialmente en 1928, en una contribución en la cual Pauling homenajeó a Sommerfeld en su sexagésimo cumpleaños. La segunda formulación de las mismas, más extensa y desarrollada fue hecha al año siguiente [2]. Estas reglas, que son muy generales, permiten predecir la estabilidad de los cristales iónicos complejos. Fueron obtenidas tanto por inducción, a partir de estructuras conocidas hasta ese entonces, como por deducción, a través de las ecuaciones de energía reticular.

Estas Reglas constituyeron el primer gran éxito científico internacional de Pauling que, con 27 años, se convirtió en una figura respetable para los cristalógrafos y el trabajo fue elogiado por el mismo W.L. Bragg quien señaló que esas Reglas podían considerarse “el principio cardinal de la química mineral” [2].

Analicemos con algún detalle esas Reglas [2,7]:

Regla 1. Alrededor de cada catión se forma un poliedro de coordinación de aniones. La distancia catión-anión está determinada por la suma de los respectivos radios y el número de coordinación por la relación de radios. Esta primera Regla está pues referida a los aspectos puramente geométricos de una estructura.

Regla 2. En una estructura estable, la fuerza total de enlaces de valencia que llega a cada anión en un poliedro de coordinación, de todos los cationes vecinos, debe ser igual a la carga del anión. Esto implica, sencillamente, que para que una estructura sea estable debe ser eléctricamente neutra pero, más que eso, se debe mantener una neutralidad local de cargas.

La fuerza de un enlace de valencia (S) se calcula por la relación entre la carga de un catión (z) y su número de coordinación (nc): $S = z/nc$. Entonces, si un anión está rodeado de j cationes la fuerza total de enlaces de valencia, será la sumatoria de las fuerzas de enlace que llegan a él.

Regla 3. Los poliedros presentes en una estructura tienden a no compartir aristas y en particular caras, comunes a dos poliedros. La compartición de estos elementos tiende a disminuir la estabilidad.

Regla 4. En un cristal que contiene diversos cationes, aquellos que poseen una valencia elevada y un número de coordinación pequeño tienden a no compartir elementos del poliedro con ningún otro.

Las reglas 3 y 4 están relacionadas con los efectos de repulsión coulombiana en las redes. Así por ejemplo, como se muestra en la Fig.1, cuando dos tetraedros regulares comparten una arista, la distancia entre sus dos centros (cationes) se reduce a una distancia ligeramente superior -0,58 veces- a la mitad de la distancia con respecto a tetraedros que solo comparten un vértice. Pero si lo que comparten es una cara, la distancia decrece a un 0,33 del valor original. Como se ve en la misma Figura, lo mismo ocurre también en el caso de un poliedro octaédrico. Obviamente, la repulsión electrostática entre los cationes aumentará más, a medida que la distancia entre ellos disminuye. Y estos efectos serán más marcados si la carga del catión es elevada y su número de coordinación pequeño.

Regla 5. El número de átomos esencialmente diferentes presentes en una estructura deber ser pequeño. La introducción de muchas especies químicas diferentes, con tamaños y cargas y con tendencias de coordinación distintas, evidentemente concurren a desestabilizar una estructura.

2.1.5. "The Nature of the Chemical Bond"

A partir de 1928, Pauling comenzó a publicar, en forma continuada, una serie de artículos referidos a problemas del enlace químico. Un trabajo fundamental de esta serie fue publicado en 1931 bajo el título "The Nature of the Chemical Bond. Application of Results

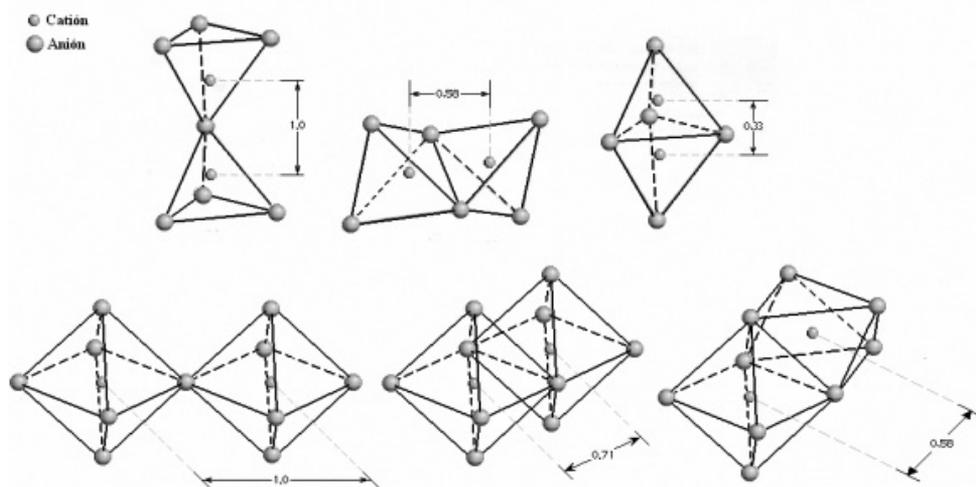


Fig. 1. Esquemas que muestran la compartición de elementos comunes en poliedros de coordinación tetraédricos y octaédricos.

Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules” [10], al que siguieron en los dos años subsiguientes varios artículos más con el mismo título general. Todos estos trabajos desembocaron finalmente en su publicación científica más importante e influyente, “*The Nature of the Chemical Bond*”, editada en 1939 [11]. Esta obra condensó de manera magnífica la forma en que la Física moderna podía explicar los enlaces químicos, como estos enlaces explicaban la estructura de las moléculas y como estas estructuras explicaban su comportamiento.

La respuesta de todos los ámbitos académico-científicos fue casi inmediata y sumamente entusiasta, llevándose a cabo muy rápidamente varias reimpressiones y nuevas ediciones así como su traducción a diversos idiomas y ya unos veinte años después de su primera edición la obra se había convertido en un verdadero clásico [2].

La obra está dividida en catorce capítulos y además contiene varios anexos y apéndices. Para dar una idea general del contenido y estructura de la obra parece oportuno mencionar los títulos de esos catorce capítulos:

Cap.1. Resonancia y enlace químico.

Cap. 2. La estructura electrónica de los átomos y las reglas formales para la formación de enlaces covalentes.

Cap. 3. El carácter parcialmente iónico de los enlaces covalentes y las electronegatividades relativas de los átomos.

Cap. 4. El enlace covalente direccional. Fuerzas y ángulos de enlace.

Cap. 5. Orbitales de enlace complejas, el criterio magnético para el tipo de enlace.

Cap. 6. La resonancia de moléculas entre diferentes estructuras de enlace de valencia.

Cap. 7. Distancias interatómicas y su relación con la estructura de moléculas y cristales.

Cap. 8. Tipos de resonancia en moléculas.

Cap. 9. La estructura de moléculas y iones complejos involucrando enlaces con carácter parcial de enlace-doble.

Cap. 10. El enlace por un electrón y el enlace por tres electrones. Sustancias con deficiencia electrónica.

Cap. 11. El enlace metálico.

Cap. 12. El enlace de hidrógeno.

Cap. 13. El tamaño de los iones y la estructura de cristales iónicos.

Cap. 14. Una discusión resumiendo la resonancia y su significado para la Química.

2.1.6. La interacción O_2/Fe en la hemoglobina

Con sus trabajos en torno a la hemoglobina, Pauling realizó también interesantes contribuciones a la todavía no existente Química Bioinorgánica. Estos trabajos fueron iniciados hacia fines de la década de 1930 y se extendieron durante muchos años, mostrando el interés que este tema mantuvo permanentemente para él. Su primera contribución interesante se centró en el estudio del comportamiento magnético de la hemoglobina en comparación con la oxihemoglobina, demostrando que la forma desoxigenada, paramagnética, se torna diamagnética al generarse la forma oxigenada. La conclusión final de estos trabajos, publicada en 1964 [12], es que en la forma oxigenada el hierro mantiene el estado de oxidación Fe(II), en la configuración de bajo espín, $t_{2g}^6 e_g^0$, y la molécula de O_2 ligada al centro metálico se encuentra en estado de singlete (es decir, en su estado “activado”, según la nomenclatura habitual) [12,13]. Estas ideas, tanto los trabajos experimentales, como las diversas y variadas especulaciones teóricas de Pauling en torno a este problema, han

quedado definitivamente incorporados al campo de la Química Bioinorgánica, como uno de los trabajos clásicos e iniciales de esta disciplina.

2.2. Contribuciones a Otros Campos de la Ciencia

2.2.1. Estudio de biomoléculas

Los estudios sobre moléculas de interés biológico fueron iniciados por los trabajos con la hemoglobina, mencionados en el apartado anterior.

Después de ellos, Pauling, en colaboración con Alfred E. Mirsky (1900-1974) se abocó a estudios sobre la desnaturalización de las proteínas. En estos trabajos plantearon por primera vez la idea de que las cadenas de proteínas, constituidas por fuertes enlaces peptídicos entre los amino ácidos constituyentes, adquieren su estructura final debido a los débiles enlaces de hidrógeno entre las distintas secciones de la cadena. Siempre que la cadena permanezca entera, estos enlaces de hidrógeno pueden modificarse, pero al reconstituirse, la proteína vuelve a su forma y actividad original. Por otro lado, la ruptura de las cadenas y la desfragmentación de los enlaces peptídicos conduce, finalmente, a la desnaturalización irreversible de la proteína [2].

Por otra parte, una vasta serie de trabajos posteriores de Pauling y colaboradores sobre la conformación estructural de las proteínas, tuvieron notable impacto y directa influencia en el descubrimiento de la estructura de doble hélice del ADN.

2.2.2. Estudios Relacionados a la Medicina

Simultáneamente a sus trabajos con proteínas, Pauling comenzó a interesarse en problemas de inmunología así como en la generación de anticuerpos artificiales en el laboratorio. También en este campo lanzó una serie de ideas bastante revolucionarias, sobre las interacciones de antígenos y anticuerpos, basadas en conceptos estructurales y propiedades de enlace muy sencillas, que constituyeron una sólida base para el desarrollo inmediato de este campo. Y, hacia comienzos de la década de los '50 contribuyó fuertemente al nacimiento de lo que después se llamó "medicina molecular".

Este inicio puede ubicarse en 1949, cuando se publicó en *Science* un artículo con el título "Sickle-cell Anemia, a Molecular Disease" [14]. En este trabajo se demostró que en pacientes con anemia las moléculas de hemoglobina poseen una carga eléctrica distinta a la que poseen esas mismas moléculas en personas sanas. O sea, se establecía por primera vez una relación entre una enfermedad y una alteración en una estructura molecular [2]. Este descubrimiento tuvo también rápidas y notables repercusiones y sólo diez años después de la aparición del artículo mencionado, ya se habían descubierto 20 tipos de hemoglobinas humanas anormales asociadas a diversas enfermedades.

Posteriormente continuó internándose en otras áreas y campos de la Medicina, generando lo que denominó, Medicina Ortomolecular ("Moléculas correctas en la cantidad correcta") [15]. Entre otras cosas, exploró la relación de algunas enfermedades mentales con la alimentación, basándose en la simple idea de que el cerebro tiene un entorno bioquímico óptimo y si la concentración molecular de algunos de los compuestos presentes es perturbada, pueden aparecer toda clase de desórdenes psicológicos. Al poco tiempo, pudo demostrar que la vitamina B₃ era absolutamente crítica para un funcionamiento mental sano [2].

Durante estos estudios psiquiátricos, observó que la orina de muchos pacientes con problemas mentales mostraban bajos niveles de vitamina C y varios tipos de vitaminas B. Asimismo, se hacía evidente una pobre absorción de las mismas, un incremento en su demanda y diversos problemas metabólicos asociados. Y estas deficiencias podían asociarse

con problemas de percepción, pensamiento, emociones y conducta, derivadas de un mal funcionamiento del cerebro. Asimismo, demostró que estos síntomas de desorden mental y angustia emocional se aliviaban frecuentemente con la aplicación de megadosis de determinadas vitaminas [2].

A partir de esas observaciones, Pauling concluyó que muchos de los desórdenes no sólo psíquicos, pero también fisiológicos, tenían un origen bioquímico, por lo que muchos problemas de salud podían ser tratados exitosamente a través de la combinación particular de micronutrientes y de una dieta regulada.

A partir de allí se originó su reconocido entusiasmo por las bondades y efectos benéficos de la vitamina C. Sobre este tema publicó cuatro libros y una innumerable cantidad de artículos de diversa índole, apoyando la utilización de esta vitamina en el tratamiento y prevención de enfermedades tales como el resfriado común, los problemas cardiovasculares y hasta el cáncer, entre otros.

Referencias

- [1] Linus Pauling-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1954 (9. Dec. 2014).
- [2] F.J. Serrano Bosquet, “*Ciencia, Realidad y Método en la Obra de Linus Pauling*”, Tesis Doctoral, Facultad de Filosofía, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2008.
- [3] L. Pauling & E.B. Wilson, “*Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*”, McGraw-Hill, New York, 1935.
- [4] L. Pauling, “*No More War!*”, Victor Gollancz Ltd., London, 1958.
- [5] L. Pauling, “*Química General*”, Aguilar, Madrid, 1961.
- [6] J. E. Huhhey, E.A. Keiter & R.L. Keiter, “*Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*”, 4ta. Edic., Harper-Collins, New York, 1993.
- [7] L.V. Azároff, “*Introduction to Solids*”, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [8] R.B. Heslop & K. Jones, “*Inorganic Chemistry*”, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [9] R.G. Dickinson & L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1466 (1923).
- [10] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931).
- [11] L. Pauling “*The Nature of the Chemical Bond*”, Cornell University Press, New York, 1939.
- [12] L. Pauling, *Nature* **203**, 182 (1964).
- [13] E.J. Baran, “*Química Bioinorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [14] L. Pauling, H.A. Itano, S.J. Singer & I.C. Wells, *Science* **109**, 443 (1949).
- [15] L. Pauling, *Science* **160**, 265 (1968).

1973 - ERNST O. FISCHER & GEOFFREY WILKINSON

Trabajos Pioneros sobre la Química de los Organometálicos Denominados Complejos Sándwich

Formalmente, los compuestos organometálicos son aquellos que poseen, al menos, un enlace directo entre un átomo metálico y un átomo de carbono, es decir una unión Me-C.

Desde el punto de vista histórico se ha afirmado que el inicio de la Química Organometálica puede establecerse en el año 1827, año en que el químico danés W.C. Zeise (1789-1847) sintetizó el primer complejo olefínico de platino, obteniendo la sal que lleva su nombre, y que actualmente formulamos como $K[PtCl_3C_2H_4] \cdot H_2O$. A este descubrimiento siguió en 1849 la síntesis del dietilzinc, $Zn(C_2H_5)_2$, obtenido por Edward Frankland (1825-1899), un químico inglés que había sido discípulo de Robert Bunsen en Marburg, el que fue seguido poco tiempo después por la síntesis de otros derivados similares, tanto de zinc como de mercurio. Y fue precisamente Frankland quien acuñó el término de “organometálico” para referirse a este nuevo tipo de compuestos [1].

En 1890, Ludwig Mond (1839-1909) un químico alemán, que también había sido discípulo de Bunsen, y se había radicado en Inglaterra, descubrió el primer carbonilo metálico, el $Ni(CO)_4$, y bien pronto desarrolló a partir del mismo el conocido proceso para la purificación de níquel (hoy conocido como “proceso Mond”) [2]. Recién en 1931 Walter Hieber (1895-1976) sintetizó el primer hidruro de carbonilo, el $[Fe(CO)_4H_2]$, y varios otros compuestos de este tipo [3].

Otro hito importante en el desarrollo de esta rama de la Química lo constituyen, sin duda, los llamados “reactivos de Grignard”. Se trata de haluros de alquil-magnesio del tipo $RMgX$, que juegan un papel central en la moderna síntesis orgánica y fueron obtenidos por el químico francés Victor Grignard (1871-1935), durante el desarrollo de su trabajo de Tesis “*Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes*”, presentado en 1901 a la Universidad de Lyon [4]. Por estos estudios, Grignard fue galardonado con el premio Nobel de Química del año 1912, compartiendo la distinción de ese año con Paul Sabatier (1854-1941), quien fue premiado por sus trabajos sobre la hidrogenación de compuestos orgánicos, utilizando metales finamente divididos como catalizadores.

La consolidación definitiva de la moderna Química Organometálica arranca, sin lugar a dudas, con la obtención del ferroceno, sintetizado en 1951 independientemente por P.L. Pauson y T.L. Kealy en los EEUU de NA y S.A. Millar, J.A. Tebboth y J.F. Tremaine en Gran Bretaña [3,5] cuya estructura fue correctamente establecida en 1953, también en forma independiente, por Fischer y Wilkinson. Y, finalmente, el otorgamiento del Premio Nobel de Química de 1973 a estos dos investigadores, consolidó definitivamente el impacto y la importancia de este campo de la Química. Tal es así, que el Comité Nobel en el momento de la adjudicación del Premio enfatizó que la obra de los galardonados no sólo revolucionó la química organometálica sino que tuvo también un fuerte impacto en el desarrollo de la química inorgánica, la orgánica y aún la teórica, y que la obra científica de los premiados no sólo amplió conceptos básicos de la Química sino que modificó notablemente la estructura de esa disciplina.

1. Breve bosquejo biográfico de Ernst O. Fischer [6,7]

Ernst Otto Fischer nació en Solln, en las cercanías de Munich el 10 de noviembre de 1918. Su padre, Karl T. Fischer, era profesor de Física en la Universidad Técnica de Munich.

Cursó sus estudios secundarios en la Escuela Humanística Teresiana, los que finalizó en 1937.

Antes de haber completado su servicio militar obligatorio, lo sorprendió el comienzo de la 2ª. Guerra Mundial por lo que fue movilizado y actuó en los frentes de batalla de Polonia, Francia y Rusia. Durante un período de licencia, en 1941/42, asistió a las clases de Química Inorgánica de Walter Hieber, en la Universidad Técnica de Munich, que lo fascinaron enormemente, y entonces decidió iniciar estudios de Química, los que finalmente recién pudo retomar en 1945, luego de la finalización de la Guerra, y graduándose en 1949.

Durante la posterior realización de su Tesis Doctoral trabajó como Asistente de Hieber. Con este trabajo, titulado “Mecanismos de reacción del monóxido de carbono con sales de níquel(II) en presencia de ditionitos y sulfoxilatos”, obtuvo su Doctorado en 1952. Finalizada esta etapa de su carrera, continuó trabajando en el grupo de Hieber, dedicándose al estudio de compuestos organometálicos derivados de metales de transición y ya en su Trabajo de Habilitación titulado “Complejos metálicos de ciclopentadienos e indenos” sugirió que la estructura del ferroceno postulada por Pauson y Kealy podría ser incorrecta. Poco tiempo después publicó, conjuntamente con W. Pfab, el estudio cristalográfico del ferroceno demostrando la estructura tipo “sándwich” de este complejo.



Durante 1956 completó su formación, pasando varios meses en los Estados Unidos de NA y al año siguiente fue designado profesor de la Universidad de Munich. En 1959 y 1960 rechazó sendos ofrecimientos para ocupar cargos profesoriales en las Universidades de Jena y Marburg. Finalmente, en 1964, fue designado para reemplazar a su maestro, Walter Hieber, como Profesor de Química Inorgánica, en la Universidad Técnica de Munich, logrando cimentar rápidamente el prestigio internacional de su grupo y lugar de trabajo como uno de los centros de excelencia en el campo de la Química Organometálica.

Fue invitado repetidamente a dictar cursos y conferencias en diversos países del Mundo, visitando los EEUU, Australia, Venezuela, Brasil, Líbano e Israel así como numerosos países europeos, incluyendo la ex-Unión Soviética. Fue Profesor Visitante en las Universidades de Wisconsin, Florida y Rochester (N.Y.), así como en el M.I.T. (Cambridge, Mass., USA).

Aparte del Premio Nobel de 1973, que compartió con Geoffrey Wilkinson, recibió muchas otras distinciones y honores importantes. Entre otros, el Premio de Química de la Academia de Ciencias de Göttingen y el Premio Alfred Stock de la Sociedad Alemana de Química; también fue electo miembro de la Academia Bávara de Ciencias, de la Academia de Ciencias Leopoldina, de la Academia de Ciencias de Austria y de la Accademia Nazionale dei Lincei, entre otras. Asimismo, recibió doctorados honorarios de numerosas Universidades alemanas y extranjeras.

Fischer reconoció rápidamente que las técnicas instrumentales modernas (espectroscopia vibracional, espectroscopia de masas, resonancia magnética nuclear) revolucionarían rápidamente la química molecular. Por ello, envió a sus mejores discípulos a formarse con los expertos en estas metodologías, alrededor del mundo, los que a su regreso a Munich ayudaron a su rápida aplicación y desarrollo ulterior, contribuyendo decisivamente a la generación de resultados novedosos y, muchas veces, inesperados.

Asimismo, fue un excelente docente y un sólido formador científico lo que queda claramente documentado por sus más de doscientos discípulos, entre doctorandos y post-doctorandos que trabajaron y se formaron con él, un número importante de los cuales alcanzó posiciones importantes en el campo académico-científico o industrial, tanto en Alemania como en el extranjero. Su trabajo muestra también una sólida, extensa y continuada producción científica, avalada por depuradas y complejas metodologías de trabajo experimental, y que condujeron a la síntesis de varios centenares de compuestos nuevos.

Fischer falleció en Munich el 23 de julio de 2007, a la edad de 89 años.

2. Breve bosquejo biográfico de Geoffrey Wilkinson [8,9]

Geoffrey Wilkinson nació en Springside, Yorkshire, el 14 de julio de 1921. Su padre, Henry, era pintor y decorador. Realizó sus estudios primarios en una escuela local y los secundarios en la Todmorden Grammar School. A continuación y habiendo obtenido una beca real, en 1939 pasó a estudiar en el Imperial College donde se recibió en 1941.

Poco tiempo después, y en medio del conflicto bélico, fue contratado, junto a otros científicos británicos para participar de un proyecto de energía nuclear tripartito Reino Unido/Estados Unidos/Canadá, trabajando en Montreal y Chalk River hasta 1946. Terminado este proyecto integró durante los siguientes cuatro años el grupo de Glenn T. Seaborg en la Universidad de California, trabajando allí en el ciclotrón del Radiation Laboratory en Berkeley, donde participó de la síntesis de un importante número de nuevos isótopos.

En 1950 viajó a la costa este, siendo designado Investigador Asistente en el M.I.T. y al año siguiente aceptó un cargo de Profesor Asistente en Harvard, el que retuvo hasta 1956, año de su regreso a Inglaterra. Fue allí donde publicó, en 1952, su celebrado trabajo sobre la estructura del ferroceno. Ese mismo año de 1952 contrajo matrimonio con Lise Sølver, hija de un profesor danés, matrimonio del cual nacieron dos hijas.

Finalmente, en 1956, y con solo 34 años de edad, se hizo cargo de la cátedra de Química Inorgánica del Imperial College, lugar en el que permaneció hasta su retiro oficial en 1988, año en que pasó a trabajar, prácticamente hasta su muerte, en los laboratorios que la empresa Johnson-Matthey había construido especialmente para él.

Trabajó en forma intensa y continuada en la química de complejos de rutenio, rodio, platino, paladio y renio, en particular en sus compuestos con hidrocarburos no saturados y en sistemas que poseen enlaces metal-hidrógeno. Estos últimos trabajos lo condujeron también a incursionar en el campo de la catálisis homogénea, especialmente en reacciones



tales como la hidrogenación e hidroformilación de olefinas. Particularmente famoso en este campo se hizo el llamado catalizador de Wilkinson, el complejo clorotris(fenilfosfina) rhodio(I), empleado en la hidrogenación catalítica de alquenos.[3].

Junto a uno de sus antiguos discípulos, F.Albert Cotton (1930-2007), quien también fuera uno de los más brillantes, originales e influyentes químicos inorgánicos del siglo pasado publicó, en 1962, el *Advanced Inorganic Chemistry*, un texto pionero y fundamental que transformó el modo de enseñar Química Inorgánica a nivel mundial. Esta obra, traducida a muchísimos idiomas y bien conocida por todos los estudiantes de Química del mundo como el “Cotton y Wilkinson” fue continuamente actualizada y mejorada y alcanzó en 1999 su sexta edición [10].

En 1982 actuó como Editor de los nueve volúmenes de una serie titulada *Comprehensive Organometallic Chemistry* la que fue extendida, a partir de 1995, a través de una extensa y amplia serie de suplementos.

Al igual que Fischer, junto al Premio Nobel de 1973, Wilkinson recibió muchas otras distinciones, honores y grados honorarios e, incluso, fue honrado como Knight Bachelor por la Corona Británica, en 1976.

Wilkinson falleció, en forma inesperada, en su hogar de Londres el 26 de setiembre de 1996.

3. Sobre la historia del ferroceno y otros metallocenos

Como ya se mencionara, el ferroceno fue obtenido, accidentalmente, por dos grupos de trabajo independientes en 1951. El grupo estadounidense ensayó la reacción entre el bromuro de ciclopentadienil-magnesio con FeCl_3 como posible vía para la síntesis de fulvaleno, obteniendo cristales amarillos remarcablemente estables, ya que se disolvían en ácido sulfúrico concentrado sin descomposición y presentaban una notable estabilidad térmica. Finalmente, sugirieron para este nuevo compuesto la fórmula que se muestra en la Fig. 1 [5].

Por su parte, el grupo británico obtuvo el mismo compuesto, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, durante la búsqueda de nuevos procesos para la obtención de aminas, a partir de una reacción en

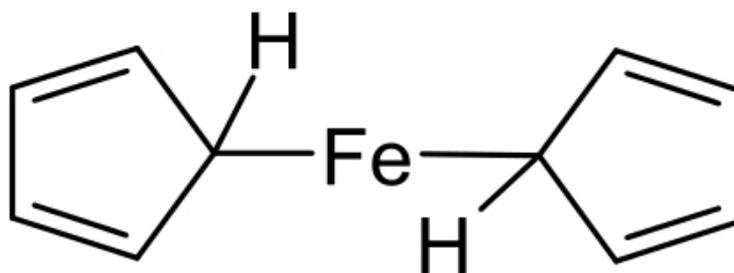


Fig. 1. Estructura (incorrecta) propuesta por Pauson y Kealy para el ferroceno.

que trataron ciclopentadieno con N_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y a presión atmosférica, en presencia de hierro reducido, proponiendo finalmente para el producto obtenido una estructura similar a la presentada en la Fig.1 [5].

Y, como también quedó mencionado, fueron Fischer y Wilkinson, independientemente, los que dedujeron inicialmente la estructura correcta, tipo “sándwich”, del nuevo complejo, la que fue rápidamente confirmada por espectroscopia de RMN y cristalografía de rayos X y es la que se muestra en la Fig. 2. Fischer llamó a esta estructura como *estructura de doble cono* y, poco tiempo después, Woodward sugirió el nombre de *ferroceno*, que fue rápidamente aceptado y, por extensión, a medida que se conocieron nuevos complejos de este tipo, $[M(C_5H_5)_2]$, se los comenzó a denominar *metallocenos* [5]. Si bien la propuesta estructural inicialmente despertó algunas dudas y controversias, rápidamente fue confirmada por otras evidencias experimentales y estudios teóricos y finalmente Dunitz y Orgel propusieron para este tipo de complejos la denominación de *sándwich molecular* o *estructura sándwich* [5,11] denominación que también fue rápidamente aceptada.

En los años subsiguientes, la química de los metallocenos continuó avanzando y desarrollándose a una increíble velocidad, impulsada por los grupos de Fischer, en la Universidad Técnica de Munich, y de Wilkinson, en el Imperial College. Resultando en la síntesis de una gran variedad de compuestos del tipo $[M(C_5H_5)_2]$, $[M(C_5H_5)_2X_2]$ y $[M(C_5H_5)_2X_3]$ ($X = Cl, Br$), incluyendo casi todos los metales de transición, así como complejos de composición $[M(C_5H_5)_3]$ con $M =$ lantánido. Asimismo, se prepararon los complejos análogos con indenilo, $[M(C_9H_7)_2]$, y se aislaron los primeros complejos mixtos de ciclopentadienilo y CO, llamados complejos semi-sándwich, tales como $[(C_5H_5)Mn(CO)_3]$ y $[(C_5H_5)V(CO)_4]$ [5].

En 1955, Fischer junto a uno de los discípulos, Walter Hafner, logró la síntesis del bis-bencenecromo, $[Cr(C_6H_6)_2]$, cuya estructura cristalina (Fig. 3) fue reportada poco tiempo después, demostrando que también el benceno era capaz de generar este tipo de complejos sándwich. Al poco tiempo se pudo obtener también el compuesto análogo de molibdeno, $[Mo(C_6H_6)_2]$ [5]. También con el benceno lograron sintetizarse complejos del tipo semi-sándwich, utilizando benceno y CO como ligandos (ver Fig. 4).

Posteriormente, se logró también la síntesis de complejos sándwich en varias capas (“*multidecker sándwich complexes*”) [3,10], entre los cuales los más comunes son los de tres capas (sándwiches triples), como el mostrado en la Fig. 5.

Fischer y Wilkinson continuaron con sus trabajos pioneros sobre complejos sándwich y semi-sándwich hasta mediados de la década de los '60, pero luego comenzaron a extender, casi simultáneamente, su interés hacia otros aspectos importantes de la química organometálica, como los complejos metálicos de carbenos y carbinos o los compuestos metálicos de alquilos y arilos.

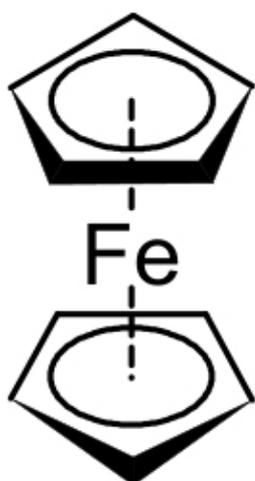


Fig. 2. Estructura esquemática del ferroceno, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$.

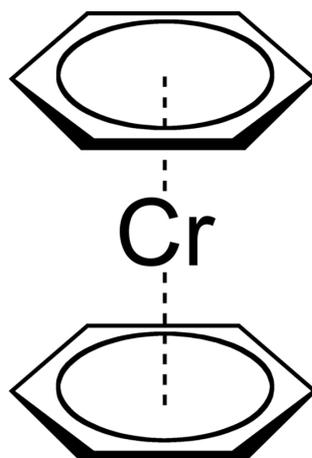


Fig. 3. Estructura esquemática del bis-benceno cromo, $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$.

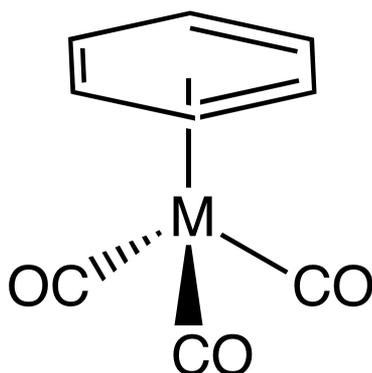


Fig. 4. Estructura esquemática de un complejo semi-sándwich derivado del benceno, $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$.

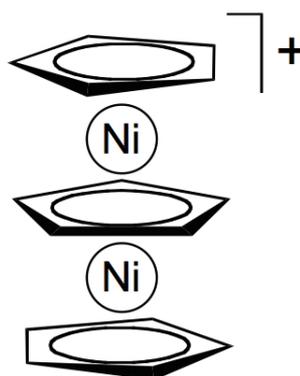
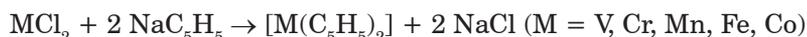


Fig. 5. Estructura esquemática de un complejo de Ni, tipo “sándwich triple”.

4. Métodos generales de síntesis y nomenclatura de los complejos tipo sándwich

El reactivo básico para la síntesis de los complejos sándwich con ciclopentadieno es el dicitopentadieno (que es el dímero del ciclopentadieno). El mismo debe ser “crackeado” por una reacción tipo retro-Diels-Alder, dando el C_5H_6 . Este ciclopentadieno es un ácido débil ($p_K \approx 15$) y puede ser deprotonado por bases fuertes o metales alcalinos ($\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Na} \rightarrow \text{NaC}_5\text{H}_5 + \frac{1}{2} \text{H}_2$). Esta sal sódica es el reactivo más común para la introducción del ligando ciclopentadienilo en complejos metálicos [3].

Existen varios métodos para esta síntesis [3]:

4a. Reacción de una sal metálica con NaC_5H_5 

Para realizar esta reacción pueden utilizarse como solventes la dimetilformamida, el tetrahidrofurano y aun el amoníaco líquido.

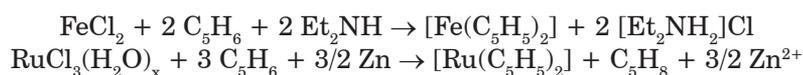
En algunos casos, el NaC_5H_5 puede actuar no sólo como fuente del ligando sino también como agente reductor:

**4 b. Reacción de un metal con ciclopentadieno**

Esta técnica tiene la ventaja de que se utilizan átomos metálicos en fase vapor, generados a alta temperatura y al vacío:

**4c. Reacción de una sal metálica con ciclopentadieno**

En este proceso se requiere la participación de una base auxiliar para facilitar la deprotonación del ciclopentadieno, o la participación de un agente reductor:



Existen algunos otros métodos peculiares, aplicables en ciertos casos concretos. Por ejemplo, el cromoceno puede prepararse directamente a partir del hexacarbonilo de cromo, en presencia de dietilamina:



En este caso la deprotonación formal del ciclopentadieno es seguida por la reducción del protón resultante, que facilita la oxidación del centro metálico.

4 d. Obtención del dibencenecromo

Este complejo reviste un interés muy particular por haber sido el primer complejo sándwich conteniendo benceno que pudo ser obtenido y debidamente caracterizado. El camino seguido por Fischer y Hafner para esta síntesis fue un proceso de Friedel y Crafts reductor. Trataron, inicialmente, CrCl_3 en solución bencénica con Al/AlCl_3 obteniendo $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{AlCl}_4$, en forma de cristales anaranjados, cuyo tratamiento con ditionito de sodio en solución de NaOH llevó finalmente a la generación de cristales marrón oscuros del $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ que pudieron ser purificados por sublimación en vacío [3,5]. Este método, que demostró ser muy general, puede ser aplicado a la síntesis de otros complejos metálicos (V, Fe, Co, Ni, Mo, W, Re, Rh, Os, Ru) de arenos. Su única limitación es que los arenos utilizados sean inertes al AlCl_3 [3].

4 f. Nomenclatura utilizada en estos complejos

En los metalocenos analizados a lo largo de este texto existen siempre sistemas de electrones π delocalizados, interactuando con el centro metálico. Por lo tanto, se

hace necesario disponer de una notación sistemática adecuada que permita visualizar rápidamente el número de átomos de carbono que están unidos al metal. Esto se ha logrado mediante la utilización del término *hapto* (del griego: fijar). Así, los términos *trihapto*, *tetrahapto*, *pentahapto*, *hexahapto*, etc., designados como η^3 , η^4 , η^5 , η^6 , etc. indican la interacción con tres, cuatro, cinco o seis átomos de carbono, respectivamente. Vale decir que, por ejemplo, para el ferroceno deberíamos utilizar la forma $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, lo que indica que los cinco átomos de carbono de cada uno de los anillos interactúan con el hierro [3,12].

5. Enlaces en los complejos metálicos $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$

Habitualmente, un tratamiento por orbitales moleculares (combinación lineal de orbitales atómicas) permite una muy buena descripción de estos enlaces. Esta descripción no depende esencialmente de la conformación del complejo, que puede ser intercalada (simetría D_{5d}), como la mostrada en la Fig. 2, o eclipsada (simetría D_{5h} , con los dos pentágonos exactamente superpuestos). La barrera rotacional en este tipo de complejos y demás compuestos de arenos es notoriamente baja y se supone que se debe solamente a fuerzas de van der Waals entre los dos anillos [10].

Cada anillo C_5H_5 considerado como un plano pentagonal regular, contiene 5 orbitales moleculares, una fuertemente enlazante (simetría a_1), un par degenerado que es débilmente enlazante (simetría e_1) y otro par degenerado fuertemente anti-enlazante (simetría e_2). Las orbitales moleculares de tipo σ se forman por interacción de las orbitales de simetría a_1 con las orbitales s , d_z^2 y p_z del metal; las orbitales moleculares tipo π se forman en las interacciones de las orbitales de simetría e_1 con las orbitales d_{xz} , d_{yz} , p_y y p_x del metal y, finalmente, las de tipo δ se originan en la interacción de las orbitales de simetría e_2 con las d_{xy} y $d_x^2 - y^2$ del metal [3,10].

Para el caso concreto del $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ el sistema posee 18 electrones de valencia: 5 electrones π de cada uno de los grupos pentadienilo y ocho electrones de la capa de valencia del hierro. Si se construye un diagrama de energías a partir de las interacciones mencionadas arriba, puede verse que existen exactamente 9 orbitales moleculares enlazantes o no-enlazantes y 10 anti-enlazantes. De esta forma los 18 electrones llenan exactamente las orbitales enlazantes y no-enlazantes, generando una configuración cerrada [3,10].

6. Algunas aplicaciones de los metallocenos

En años recientes el ferroceno y algunos otros metallocenos han comenzado a tener interesantes aplicaciones en el campo de la catálisis. Algunos ejemplos ilustrativos son los reactivos de Tebbe, Petasis y Schwartz.

El llamado reactivo de Tebbe es el $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2)\text{ClAl}(\text{CH}_3)_2$, es decir tiene al titanio ligado a dos grupos ciclopentadienilo y este metal se une al aluminio mediante un doble puente formado por un cloruro y un grupo CH_2 ; por su parte, el aluminio tiene como ligandos dos grupos metilo, es decir, ambos metales están en coordinación aproximadamente tetraédrica [13]. Este reactivo se utiliza como catalizador en la metilación de compuestos carbonílicos, esto es, convierte moléculas orgánicas conteniendo el grupo $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ en el derivado $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Esta reacción de metilación también ocurre con aldehidos, esteroides, lactonas y amidas. El reactivo de Tebbe convierte a esteroides y lactonas en éteres enólicos y a las amidas en enamidas. En compuestos conteniendo tanto grupos cetona como éster, la cetona reacciona selectivamente en presencia de un equivalente del reactivo.

El reactivo de Petasis, es el dimetil titanoceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, y es funcionalmente análogo al de Tebbe, transformando también grupos carbonilo en alquenos terminales [14].

Por su parte, el reactivo de Schwartz, de fórmula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrClH}$, es un excelente catalizador utilizado en síntesis orgánica para varias transformaciones involucrando alquenos o alquinos [15]. También ha sido utilizado para la conversión de amidas terciarias en aldehidos [16] y recientemente parece haber sido utilizado también en la síntesis de algunos productos de interés farmacológico.

Finalmente, es interesante de mencionar que ya en 1979 fue reconocida la actividad antitumoral del dicloruro de titanoceno (Fig. 6). Más adelante, se reconoció también la actividad de algunos otros compuestos relacionados, entre ellos el análogo al titanio conteniendo vanadio, $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$. Estas dos especies son neutras, mientras que otras análogas, conteniendo Mo, Nb y Re, que también fueron estudiadas, son catiónicas [17]. Todos estos metallocenos constituyen interesantes ejemplos de metalofármacos, cuyo estudio ha tenido un fuerte impacto y desarrollo en años recientes [18,19].

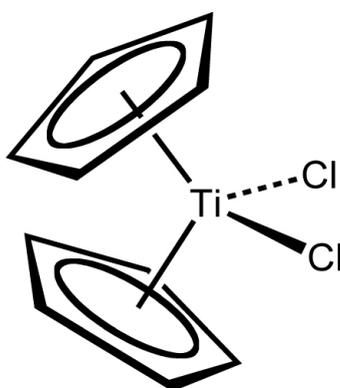


Fig. 6. Estructura esquemática del dicloruro de titanoceno, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$.

Referencias

- [1] L.B. Hunt, *Platinum Met. Rev.* **28**, 76 (1984).
- [2] B. Weintraub, *Bull. Israel Chem. Soc.* **14**, 26 (2003).
- [3] Ch. Elschenbroich & A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.
- [4] Victor Grignard-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912 (7. May, 2014).
- [5] H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6052 (2012).
- [6] Ernst O. Fischer-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973 (8. May, 2014).
- [7] W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **684**,1 (2003).
- [8] Geoffrey Wilkinson-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973 (9. May, 2014).
- [9] E. Abel, *Inorg. Chem.* **35**, 7463 (1996).
- [10] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th. Edit., J. Wiley, New York (1999).
- [11] J.D. Dunitz & L.E. Orgel, *Nature* **171**, 121 (1953).
- [12] A. Salzer, IUPAC-Nomenclature of Organometallic Compounds of the Transition Elements, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1557 (1999).
- [13] F.N. Tebbe, G.W. Parshall & G.S. Reddy, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 3611 (1978).

- [14] N.A. Petasis & E.I. Bzowej, *J. Amer. Chem. Soc.* **112**, 6392 (1990).
- [15] D. W. Hart & J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 8115 (1974).
- [16] M. W. Leighty, J.T. Spletstoser & G.I. Georg, *Org. Synth.* **88**, 427 (2011).
- [17] P. Köpf-Mayer & H Köpf, Organometallic titanium, vanadium, niobium, molybdenum ad rhenium complexes, early transition metal antitumor drugs, en *Metal Compounds in Cancer Therapy*, S.P. Fricker (Ed.), Chapman & Hall, London, 1994, pp. 109-146.
- [18] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fis. Nat.* **63**, 77 (2011).
- [19] D. Gambino, V. Moreno & M. Navarro (Eds.), *Aplicaciones de Compuestos Metálicos en Medicina*, EAE-LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co KG, Saarbrücken, 2012.

1976 - WILLIAM N. LIPSCOMB

Estructura de los Boranos

El boro es un elemento sumamente peculiar, y muchos de sus compuestos muestran propiedades inesperadas y muy atractivas desde el punto de vista químico y estructural y han presentado un desafío continuo a los químicos, tanto experimentales como teóricos. Es el único elemento no metálico del grupo 13 del Sistema Periódico, que muestra ciertas similitudes con su vecino inmediato, el carbono y así como con el silicio, con el que mantiene relaciones diagonales. Así, al igual que el carbono y el silicio, el boro tiene una fuerte tendencia a la formación de compuestos moleculares covalentes, pero difiere marcadamente de esos dos elementos al poseer un electrón de valencia menos, situación muchas veces denominada “deficiencia de electrones” y que ejerce un efecto dominante sobre toda la química de este elemento.

La química de los hidruros de boro (boranos) es particularmente compleja y atractiva. La misma se inició en la primera década del siglo XX con los trabajos de Alfred Stock (1876-1946) y tuvo un desarrollo continuado y creciente a partir de entonces y hacia mediados de ese siglo fue una de las áreas de mayor desarrollo en el campo de la Química Inorgánica. El interés que despertaron los boranos se debió a varios aspectos concurrentes. Primeramente, las características estructurales que presentan estos compuestos resultaron totalmente inesperadas y llevaron necesariamente a la extensión y a nuevos enfoques de la teoría de orbitales moleculares para analizar y comprender las inusuales estequiometrías de los mismos. Por otra parte, si bien los boranos muestran ciertas analogías con los hidruros de carbono y silicio y con algunos compuestos organometálicos, su reactividad química es marcadamente diferente a la de todos ellos.

Curiosamente en 1976, y coincidiendo con la celebración del centenario del nacimiento de Alfred Stock, la notable actividad en torno a los hidruros de boro tuvo su punto culminante al otorgarse el Premio Nobel de Química a William N. Lipscomb “por sus estudios de los boranos los que han esclarecido problemas del enlace químico”.

1. Breve bosquejo biográfico [1-3]

William Nunn Lipscomb nació en Cleveland, Ohio, el 9 de diciembre de 1919. Al año siguiente su familia se trasladó a Lexington, Kentucky, donde realizó sus estudios hasta la obtención del grado de Bachiller en Ciencias Químicas (1941) en la Universidad de ese Estado. Desde muy joven se mostró interesado en las ciencias naturales, coleccionando minerales y animales y siendo también atraído por la astronomía y la química. En la Universidad también obtuvo una beca para estudiar música, transformándose con el tiempo en un excelente clarinetista. Como ejecutante de ese instrumento, y a lo largo de toda su vida, formó parte de conjuntos de música de cámara y participó en recitales y conciertos y fue, incluso, durante un tiempo miembro de una orquesta sinfónica en Minnesota.

Para realizar sus estudios de Doctorado se trasladó al Instituto Tecnológico de California, donde comenzó estudios de Física pero, al poco tiempo, y por influencia de Linus Pauling, volvió a la Química. Durante esos años y hasta el fin de la 2ª. Guerra Mundial participó en trabajos de investigación y desarrollo relacionados a ese conflicto bélico, trabajando inicialmente en el estudio de vapores y humos y luego en el de propelentes basados en la nitroglicerina. Finalmente, en 1946 presentó y defendió su trabajo de Tesis Doctoral.

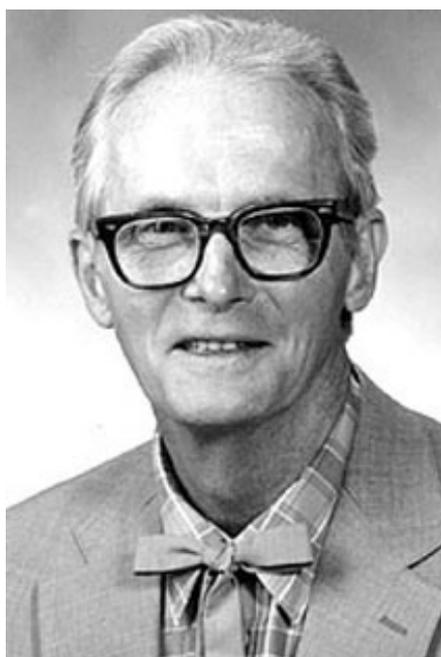
Al poco tiempo se trasladó a la Universidad de Minnesota donde trabajó durante trece años siendo nombrado en 1959 Profesor de Química en la Universidad de Harvard, cargo que mantuvo hasta su retiro en 1990, en que fue designado Profesor Emérito.

Un aspecto muy interesante, y tal vez poco conocido de su actividad en Minnesota es que por pedido de John Gruner, profesor de Mineralogía de esa Universidad, comenzó el estudio de un fosfato sintético que él había obtenido, para tratar de determinar su estructura. El difractograma de esa sustancia mostró de inmediato una cierta relación del compuesto con los minerales del grupo de la lazulita. Y finalmente se estableció que se trataba de un hidroxofosfato de hierro y manganeso, de composición $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ al que inicialmente Lipscomb denominó ferro-lazulita pero que luego Gruner llamó lipscombita. Posteriormente, el compuesto fue encontrado realmente en diversos depósitos minerales y continuó manteniendo ese nombre [4].

Lipscomb se había casado en 1944 con Mary Adele Sargent, con la que tuvo dos hijos y de la cual se separó en 1983, contrayendo poco tiempo después segundas nupcias con Jean Evans.

Una constante en sus trabajos de investigación fue la búsqueda de interrelaciones entre las estructuras geométricas y electrónicas y las propiedades químicas y físicas de los compuestos que estudiaba. Lipscomb trabajó activamente en diversas áreas: difracción de rayos X (incluyendo nuevas metodologías de trabajo y mediciones a bajas temperaturas), resonancia magnética nuclear, los hidruros de boro y la naturaleza del enlace químico, así como en la estructura de sistemas enzimáticos y los posibles mecanismos de su actividad catalítica. En el contexto de estos trabajos, y durante varias décadas, contribuyó también decisivamente al desarrollo de nuevos aspectos teóricos de la cristalografía y en el cálculo de estructuras electrónicas de moléculas y fue uno de los pioneros en el uso de computadoras en Química.

Sus estudiantes, y posteriormente también sus colegas y amigos lo llamaban afectuosamente “Coronel”, seguramente por su terruño de origen y la fuerte unión afectiva



que siempre mantuvo con Kentucky. Incluso, unos años antes de obtener el Premio Nobel, fue designado miembro de la Honorable Orden de los Coroneles de Kentucky.

El interés por la Bioquímica que Lipscomb siempre mostró y que se inició ya en su primera juventud, a través de lectura de los libros de Medicina que había en la biblioteca de su hogar (su padre era médico) y se profundizó a partir de las clases de Pauling que escuchó en el CalTech, lo llevó ya a partir de los años '60 a encarar también estudios en este campo. Los mismos, lo llevaron inicialmente, a la determinación de la estructura de la carboxipeptidasa A en 1967. Posteriormente, su grupo trabajó también con la concanavalina A, la aspartato transcarbamilasa y otros sistemas enzimáticos relacionados y realizaron también estudios teóricos muy interesantes sobre algunas otras (p. ej. la anhidrasa carbónica). Si bien el grupo no fue el primero en aplicar los métodos de la cristalografía de rayos X al estudio de metaloproteínas, sin duda fue el primero en combinar la información estructural con la información mecanística proveniente de la interpretación mecano-cuántica de la reactividad, para discutir detalladamente la forma en la que los metales afectan las transformaciones biológicas.

Por otra parte, Lipscomb parece haber sido un excelente docente, muy claro, concentrado y concreto. Cuando en un momento se le preguntó si prefería la docencia o la investigación, simplemente respondió “Son la misma cosa. Cuando hago investigación, obtengo material para mis clases y cuando enseño obtengo ideas para mi investigación” [3].

Aparte de la obtención del Premio Nobel, Lipscomb recibió muchas otras distinciones y honores, entre otros fue designado miembro de la American Academy of Arts and Sciences, de la U.S. National Academy of Sciences, y Académico Correspondiente de la Real Academia de Artes y Ciencias de los Países Bajos y Doctor Honorario de la Universidad de Munich.

William N. Lipscomb, falleció el 14 de abril de 2011, en Cambridge, Massachussets, a la edad de 91 años.

2. Química y estructura de los boranos

2.1. Trabajos de Alfred Stock [5]

Los trabajos de Alfred Stock marcaron el inicio de los estudios de los hidruros de boro y silicio y además fue también Stock quien desarrolló las técnicas y metodologías de trabajo adecuadas para el manejo de este tipo de compuestos, muy volátiles y potencialmente explosivos.

Stock nació en Danzig el 16 de julio de 1876 y tenía dos años cuando su familia se trasladó a Berlín, ciudad con la que, a partir de entonces, estuvo íntimamente ligado durante casi toda su vida. Terminados sus estudios iniciales, a los 18 años ingresó a la Universidad de Berlín cursando la carrera de Química en el Instituto de Química de esa Universidad, defendiendo su Tesis Doctoral, sobre un tema de Química Orgánica en 1899.

Al año siguiente el Instituto de Química, a la sazón dirigido por Emil Fischer (premio Nobel de Química en 1902), se trasladó a un nuevo y más moderno edificio y en ese momento Fischer decidió dar mayor énfasis a la Química Inorgánica, que hasta ese momento había tenido escaso desarrollo en Berlín, enviando a dos sus asistentes a otros laboratorios para que adquirieran formación en química inorgánica experimental moderna. Los dos elegidos fueron Alfred Stock, que fue enviado a Paris a trabajar con Moissan y Otto Ruff, quien se trasladó a Leipzig para trabajar con Wilhelm Ostwald. Esta elección muestra claramente la perspicacia y visión de futuro de Fischer, ya que ambos elegidos, se transformaron con el correr de los años en los iniciadores de una época de oro de la Química Inorgánica alemana. Además de ello, Otto Ruff (1871-1939) fue uno de los iniciadores de la moderna química del



flúor y, conjuntamente con Stock, Werner, Moissan y Arrhenius, siempre fue considerado como uno de los propulsores de la Química Inorgánica europea en las primeras décadas del siglo XX.

En el laboratorio de Moissan, donde Stock estuvo por un año, había ya un importante número de jóvenes extranjeros que también habían concurrido allí a aprender y/o a perfeccionar sus conocimientos. El trabajo en ese ámbito tuvo un fuerte y permanente impacto en el joven, ya que allí trabajó en la síntesis de compuestos de boro y silicio, los que constituyeron su primer contacto con los dos elementos que luego concitaron su mayor interés científico. Y, por otra parte, el trabajo metódico y ordenado de Moissan su constante flujo de ideas para el desarrollo de nuevo instrumental y métodos de trabajo, así como su capacidad oratoria y la calidad y claridad de sus clases, estimularon y reforzaron, sin duda, talentos comparables en Stock.

A su regreso a Berlín, con una media docena de publicaciones científicas en su haber y una fructífera y valiosa experiencia adquirida en París, Stock continuó trabajando durante los siguientes años como asistente de Fischer. En ese período trabajó fundamentalmente con compuestos de fósforo, arsénico y antimonio estudiando sus reacciones con hidrógeno, azufre y nitrógeno. Durante estos trabajos fue elaborando nuevas técnicas y metodologías experimentales las que, finalmente, desembocaron en la “técnica Stock de alto vacío”, un desarrollo que fue vital para la evolución y consolidación de la Química Inorgánica moderna.

En 1906, y en medio de una continuada y profusa actividad experimental, encontró tiempo para publicar un tratado de Química Analítica (*Praktikum der quantitativen anorganischer Analyse*), que tuvo luego varias ediciones y fue traducida a diversos idiomas. Ese mismo año, obtuvo el cargo de profesor y contrajo matrimonio con Clara Venzky, una amiga de su infancia. De ese matrimonio nacieron dos hijas.

En 1909, con 33 años, fue designado profesor pleno en el recientemente creado Instituto de Química Inorgánica de la Escuela Superior Técnica de Breslau. Durante el período de siete años en que estuvo allí, inició sus trabajos sobre hidruros de boro, que se extenderían por los próximos 25 años y que constituyeron su mayor logro científico. Inicialmente, descubrió por tratamiento del boruro de magnesio con ácido clorhídrico la

generación del primer borano, el B_4H_{10} , que pudo ser rápidamente caracterizado tanto desde el punto de vista químico como físico. Por calentamiento de ese borano pudo prepararse por vez primera el B_2H_6 que pronto demostró ser el hidruro de boro más simple que puede obtenerse y cuya descomposición térmica condujo al compuesto cristalino $B_{10}H_{14}$.

Junto a estos trabajos, Stock, intuyó rápidamente que sería también valioso encarar el estudio de los hidruros de silicio, para obtener un panorama más completo y claro de los compuestos hidrogenados de esta parte del Sistema Periódico (B, C y Si). Sin embargo, el comienzo de la Primera Guerra Mundial produjo de inmediato diversos inconvenientes para la continuidad de estos y otros trabajos en Breslau, por lo que Stock comenzó a pensar seriamente en un nuevo cambio de lugar de trabajo. Y así, en 1915 aceptó un cargo el Kaiser-Wilhelm Institut de Berlín-Dahlem, como sucesor de Richard Willstätter, que se había trasladado a Munich. Una vez instalado nuevamente en Berlín, comenzó a trabajar intensivamente con los hidruros de silicio, logrando en poco tiempo la obtención del tri-tetra- penta y hexa-silano, demostrando finalmente que el silicio, al igual que su análogo más liviano, el carbono, forma una serie de hidruros saturados de fórmula general Si_nH_{2n+2} . Posteriormente, a partir de estos compuestos se logró la preparación y caracterización de una gran variedad de hidruros halogenados, a partir de los cuales fue posible la síntesis de un buen número de nuevos compuestos de silicio, entre otros el disililéter, $H_3Si-O-SiH_3$, el silicoformaldehído, SiH_2O , y la trisililamina, $(SiH_3)_3N$, similares a los bien conocidos análogos carbonados. Con la experiencia adquirida a través de estos estudios, Stock volvió luego a retomar sus trabajos con los hidruros de boro, logrando la síntesis de varios boranos superiores llegando finalmente a establecer la existencia de dos familias de hidruros de este elemento, B_nH_{n+4} y B_nH_{n+6} , y continuando con el estudio de sus reacciones con agua, haluros de hidrógeno, amoníaco, metales alcalinos e hidróxidos metálicos así como su comportamiento térmico en diversas condiciones experimentales.

Por otra parte, junto al ya mencionado uso de líneas de alto vacío, Stock desarrolló e implementó varios otros sistemas y dispositivos experimentales de gran relevancia, entre los que pueden mencionarse la válvula de mercurio, libre de grasas, una balanza de gases, un dispositivo tensiométrico para la determinación de pesos moleculares y un arco eléctrico de zinc como poderoso agente reductor en la química preparativa.

A partir de 1924 Stock comenzó a sufrir diversos problemas de salud que, finalmente, terminaron de relacionarse con un agudo cuadro de intoxicación por mercurio, elemento con el que siempre estuvo vinculado en sus trabajos. A raíz de estos problemas, en 1926 dejó Berlín para instalarse en la Escuela Superior Técnica de Karlsruhe, ocupando laboratorios nuevos y no contaminados. Poco tiempo después fue electo Rector de la Escuela y dedicó grandes esfuerzos a modificar y modernizar su estructura y sus planes de estudios. Asimismo, continuó trabajando en la química de los boranos y otros compuestos de boro, entre ellos el borazol, $B_3N_3H_6$, el llamado "benceno inorgánico". Llegó finalmente a la conclusión de que la enorme cantidad de compuestos y de reacciones que había generado y estudiado debía esperar ahora un análisis teórico profundo para llegar a comprender las peculiaridades estructurales y de enlace que muchos de ellos tenían. En 1933 vio la luz un libro en el que se describen en forma muy precisa y detallada todos sus trabajos y logros con los hidruros de boro y silicio [6]

Asimismo, en Karlsruhe comenzó también a trabajar en estudios vinculados con la intoxicación por mercurio y en 1936 volvió a trasladarse a Berlín, donde continuó abocado a esa misma temática, a la que pudo todavía realizar algunos aportes valiosos e interesantes.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la familia tuvo que cambiar varias veces su lugar de residencia y finalmente falleció el 12 de agosto de 1946 en Aken; una antigua e histórica ciudad localizada en la ribera oeste del río Elba en el Estado de Sajonia-Anhalt.

2.2. Los trabajos de William Lipscomb

De lo expuesto precedentemente resulta claro, que fueron los trabajos de Alfred Stock los que llevaron a la síntesis y caracterización química y física detallada de los hidruros de boro y de muchos de sus derivados. Sin embargo, y como ya lo visualizó el propio Stock, era necesario indagar más a fondo en la caracterización definitiva de esos compuestos ya que sus estequiometrías y enlaces químicos no podían ser analizados y explicados de la misma manera que la de los compuestos análogos del carbono o el silicio. Y este aspecto se constituyó en el aporte fundamental de Lipscomb para un conocimiento completo y definitivo de las peculiaridades estructurales y electrónicas de los hidruros de boro.

Actualmente se conocen más de 25 boranos de tipo B_nH_m y un número largamente superior de aniones, del tipo $B_nH_m^x$. Los boranos habitualmente se nombran indicando el número de átomos de boro mediante el prefijo latino y el número de hidrógenos mediante un número arábigo entre paréntesis; p. ej. B_5H_9 sería pentaborano(9) y B_5H_{11} pentaborano (11). En cuanto a los aniones, su nombre termina en “ato”, indicando el número de átomos de B, H y la carga; p. ej. $B_5H_8^-$ sería octahidropentaborato (-1) [7].

Hacia 1950, aparte de la mencionada clasificación de los boranos en dos series, B_nH_{n+4} y B_mH_{n+6} , no existía ninguna otra información que pudiera explicar la existencia de esas inusuales fórmulas estequiométricas. Si bien se conocía la existencia de unidades octaédricas B_6 , presentes en algunos boruros cristalinos (Fig. 1A) o la de icosaedros B_{12} (Fig. 1B), encontrados en el boro elemental y en algunos carburos de boro, no había ninguna evidencia de que las estructuras de los boranos pudieran derivarse de estos poliedros o de fragmentos derivados de los mismos. Por esa época Lipscomb comenzó a desarrollar metodologías de trabajo que permitieron el estudio de este tipo de compuestos por difracción de rayos X, a bajas temperaturas.

El primero de los hidruros superiores cuya estructura pudo ser determinada fue la del decaborano(14) $B_{10}H_{14}$ (Fig. 2), en el que se demostró que el ordenamiento de los átomos de boro era un fragmento del icosaedro B_{12} conteniendo cuatro unidades de tipo BHB [7]. A esta determinación siguieron bien pronto las del pentaborano(9), B_5H_9 , basada en un fragmento del octaedro B_6 (Fig. 3A) y la del tetraborano(10), B_4H_{10} , conteniendo una unidad B_4 del mismo poliedro (Fig. 3B), para terminar finalmente en la confirmación de la estructura del diborano(6), B_2H_6 , el prototipo mejor conocido y más ampliamente estudiado de toda la serie (Fig. 4) [7].

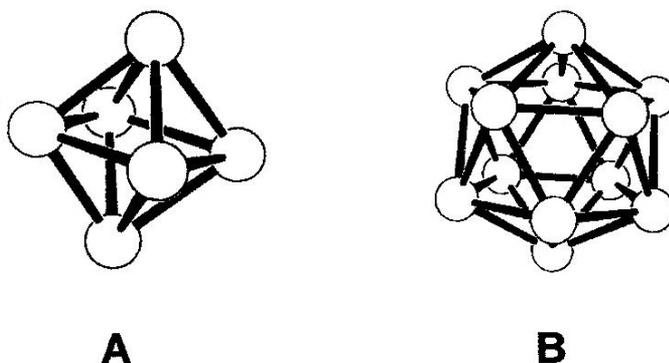


Fig. 1. A: estructura del octaedro B_6 ; **B:** estructura del icosaedro B_{12} .

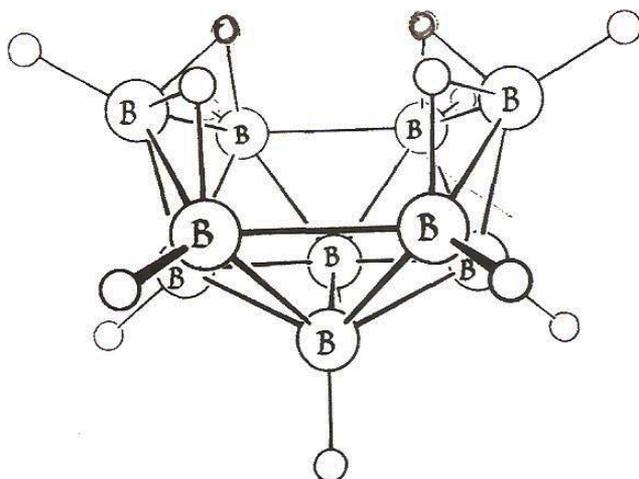


Fig. 2. Estructura del decaborano(14), $B_{10}H_{14}$.

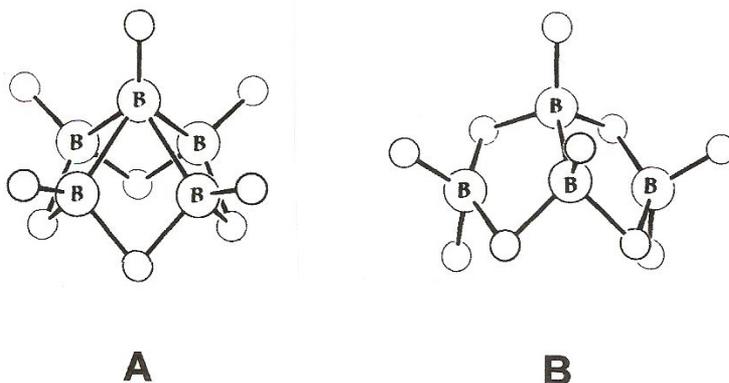


Fig. 3. Estructura del pentaborano(9), B_5H_9 (A) y del tetraborano(10), B_4H_{10} (B).

A partir de la información estructural directa, complementada en varios casos por estudios de difracción de electrones y espectroscopia de infrarrojo, en 1949 H.C. Longuet-Higgins (1923-2004) introdujo por vez primera la idea de enlaces tricéntricos por dos electrones para describir las uniones BHB [7,8] y esta idea fue tomada y rápidamente extendida por Lipscomb y sus colaboradores, permitiendo obtener así una imagen clara de las características de enlace de los boranos.

Observando nuevamente las Figuras 2-4 se puede ver que las estructuras de estos compuestos son realmente únicas y que todos los compuesto representados presentan el ya mencionado problema de la deficiencia electrónica, esto es, no poseen electrones suficientes para generar en todos los casos enlaces convencionales por pares de electrones (enlaces entre 2 centros por dos electrones, enlaces $2c-2e$). Para racionalizar estas estructuras en términos de esquemas aceptables de enlace es imprescindible emplear enlaces multicéntricos de diverso tipo.

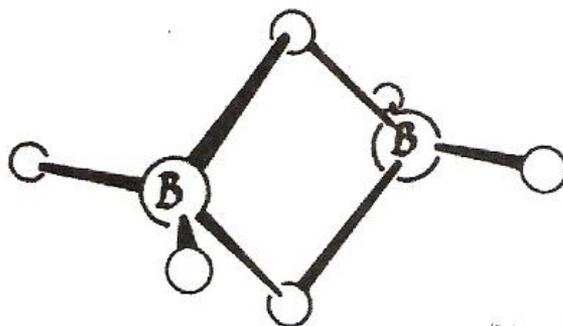


Fig. 4. Estructura del diborano(6), B_2H_6 .

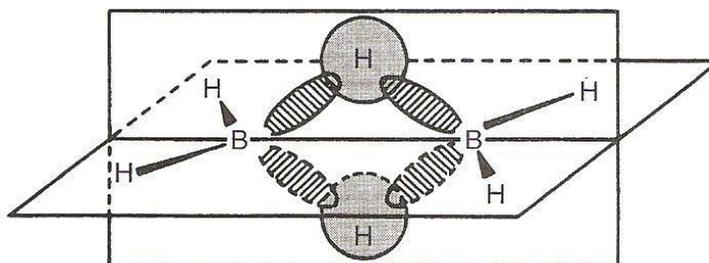


Fig. 5. Estructura del B_2H_6 , representada como dos unidades BH_2 unidas por dos enlaces B-H-B (de $3c-2e$) (adaptado de [9]).

Para analizar este problema, volvamos al hidruro de boro más sencillo, el diborano(6), B_2H_6 , al que volvemos a esquematizar en forma ligeramente diferente de la anterior, en la Fig. 5. Los enlaces terminales BH_2 pueden ser descriptos en forma convencional como enlaces B-H por pares de electrones. Esto es, cada uno de los dos átomos de boro utiliza dos de sus electrones en dos orbitales híbridos sp^3 para formar dos enlaces $2c-2e$ con dos átomos de H. Cada uno de los átomos de B de los grupos BH_2 tiene todavía un electrón y dos orbitales híbridos para formar enlaces adicionales. Como se muestra en la Fig. 5, el plano de las dos orbitales remanentes es perpendicular al del plano BH_2 . Cuando estos dos grupos BH_2 se aproximan, con los dos átomos de H ubicados en el plano de las cuatro orbitales no utilizadas, se pueden generar dos enlaces B-H-B de tipo $3c-2e$ (enlace entre tres centros por dos electrones). El total de electrones (cuatro) necesarios para formar estas dos uniones es provisto, por el electrón de cada uno de los átomos de H y por cada grupo BH_2 .

Como hemos podido ver, los dos elementos estructurales de enlace en este sistema muy simple son las uniones $2c-2e$ en los grupos BH_2 y las uniones $3c-2e$ para los agrupamientos BHB. Para describir las estructuras y los enlaces en los boranos superiores no sólo se requieren estos dos elementos, sino adicionalmente otros tres. Ellos son enlaces $2c-2e$ BB, enlaces $3c-2e$ para grupos BBB abiertos y enlaces $3c-2e$ para grupos BBB cerrados. Esto es, los cinco elementos estructurales típicos de todos los boranos son los que se muestran en la Fig. 6.

La química de los hidruros de boro es extremadamente rica y compleja [7,9] e incluso existe una variedad de compuestos neutros y aniónicos en los que algunos átomos

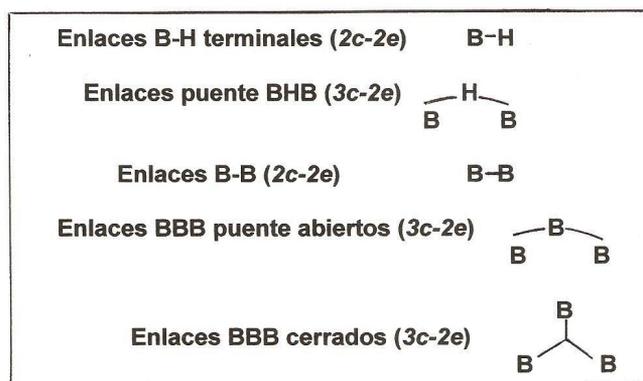


Fig. 6. Elementos estructurales utilizados en la descripción estructural de los hidruros de boro.

de boro aparecen reemplazados por otros átomos (p. ej. C, P o S) generando los así llamados heteroboranos. Así, por ejemplo en los carbaboranos aparecen incluidos átomos de C en la estructura de los poliedros. También este tipo de compuestos fueron extensivamente estudiados por Lipscomb y sus colaboradores, utilizando diversas metodologías experimentales. Más adelante, se demostró, incluso, que estos carbaboranos pueden actuar como ligandos en la generación de complejos metálicos.

Referencias

- [1] William N. Lipscomb-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976 (13. Sept. 2013).
- [2] W.N. Lipscomb, An Autobiographical Sketch, en *Structures and Mechanisms*, E.R. Eaton, D.C. Wiley & O. Jardetzky (Eds.), ACS-Symposium Series, Vol. 827, American Chemical Society, Washington DC, 2002, pp. xv - xxviii.
- [3] G.R. Eaton, The Landscape and the Horizons: An Introduction to the Science of William N. Lipscomb, en *Structures and Mechanisms*, E.R. Eaton, D.C. Wiley & O. Jardetzky (Eds.), ACS-Symposium Series, Vol. 827, American Chemical Society, Washington DC, 2002, pp. 2-27.
- [4] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, Geest & Portig K.G., Leipzig, 1978.
- [5] E. Wiberg, *Pure Appl. Chem.* **49**, 691 (1977).
- [6] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, N. York, 1933.
- [7] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [8] H.C. Longuet-Higgins, *J. Chim. Phys.* **46**, 269 (1949).
- [9] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ta. Edic., Wiley, New York, 1999.

1983 - HENRY TAUBE

Estudios sobre los Mecanismos de Transferencia de Electrones, Especialmente en Complejos Metálicos

Henry Taube se dedicó intensivamente al estudio de reacciones de transferencia de electrones en complejos de metales de transición y recibió por estos estudios el Premio Nobel de Química exactamente setenta años después del otorgado a Alfred Werner, quien fuera, como se vio, el iniciador de la moderna Química de Coordinación. De hecho, muchos de los complejos investigados por Taube habían sido sintetizados y caracterizados por Werner.

Durante los años que van desde el fin de la actividad científica de Werner y los comienzos de la de Taube hubo relativamente pocos avances en el campo de la química mecanística relacionada a los complejos de coordinación metálicos. Fue a partir de 1950, que Taube comenzó a trabajar sistemáticamente en problemas relacionados a esos mecanismos de reacción, utilizando datos experimentales propios, así como los generados en otros laboratorios [1].

Asimismo, las investigaciones de Taube estuvieron fuertemente relacionadas a las contribuciones de algunos otros científicos galardonados también con el Premio Nobel de Química. Así, varios de sus primeros estudios mecanísticos utilizaron muy efectivamente las técnicas de trazadores radiactivos desarrolladas por Georg de Hevesy (Premio Nobel de 1943) y, más adelante, utilizó reiteradamente las técnicas de cinética rápida introducidas por Manfred Eigen (Premio Nobel de 1967). Por otra parte, muchas veces manifestó que sus estudios de transferencia de electrones fueron guiados por las sólidas teorías desarrolladas por Rudolph Marcus (Premio Nobel de 1992) [1].

1. Breve bosquejo biográfico [1-3]

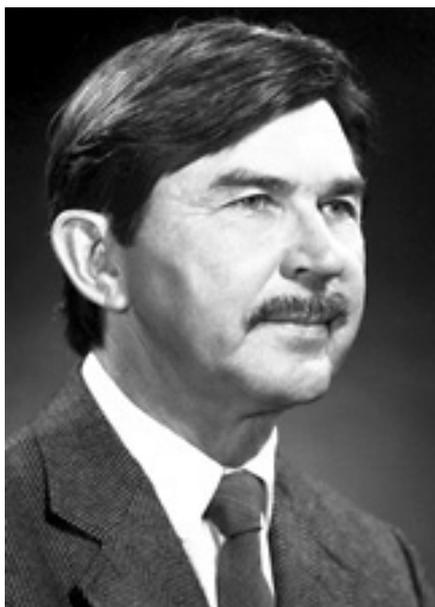
Henry Taube nació en Neudorf, Saskatchewan, Canadá, el 30 de noviembre de 1915. Sus padres, de origen germano, habían emigrado a Canadá desde Ucrania, cuatro años antes. A los doce años se trasladó a Regina para completar sus estudios secundarios. Posteriormente, ingresó a la Universidad de Saskatchewan donde completó su Bachillerato en Ciencias en 1935 y su Master en 1937, presentando una Tesis sobre la fotodescomposición del ClO_2 en solución, dirigida por John Spinks.

Posteriormente, se trasladó a la Universidad de California, Berkeley, para realizar su doctorado, bajo la supervisión de William Bray. Su trabajo de Tesis Doctoral que versó sobre la reacción entre ozono y agua oxigenada en solución, fue aprobada en 1940. Una vez finalizado su doctorado continuó trabajando un año más en Berkeley.

Al año siguiente se naturalizó ciudadano americano y durante los siguientes seis años se desempeñó, primero como Instructor, y luego como Profesor Asistente en la Cornell University.

Posteriormente, y entre 1946 y 1961, fue Profesor Asistente, Asociado y Full-Professor en la Universidad de Chicago. En 1952 se casó con Mary Alice Wesche, con la que tuvo cuatro hijos, dos mujeres y dos varones. Luego, y hasta 1986, pasó a trabajar en la Universidad de Stanford. En esa Universidad fue Jefe del Departamento de Química (1972-1974 y 1978-1979) siendo designado finalmente Profesor Emérito de esa Universidad (1986). Continuó trabajando activamente en tareas de investigación hasta 2001 y falleció el 16 de noviembre de 2005, en su residencia familiar de Palo Alto, a la edad de 89 años.

Además del Premio Nobel, Taube recibió muchísimas otras distinciones y reconocimientos. Entre otros, la Pristley-Medal, máxima distinción que otorga la American



Chemical Society y la medalla presidencial en Ciencias, otorgada por el presidente Carter en 1976. Asimismo, recibió grados honorarios de las Universidades de Saskatchewan, Chicago, Northwestern, Nueva York-Stony Brook, Guelph, Universidad Hebrea de Jerusalén, Lajos Kossuth de Debrecen (Hungria), entre otras, y fue incorporado a un importante número de academias y sociedades científicas de prácticamente todos los Continentes.

2. Obra científica

Henry Taube estuvo siempre muy interesado en el estudio de procesos de óxido-reducción, como lo demuestran ya sus primeros trabajos que incluyen publicaciones sobre transferencia de electrones involucrando ozono o peróxido de hidrógeno así como la oxidación de moléculas pequeñas derivadas de elementos representativos. Como ya se dijera más arriba, recién hacia 1950 su actividad comenzó a centrarse en procesos redox involucrando metales de transición y en 1952 publicó un *review* muy extenso y detallado que presentó, por vez primera, una estructura racional para la comprensión de las velocidades de sustitución de ligandos en complejos de metales de transición, logrando establecer correlaciones entre esas velocidades y la configuración electrónica de los centros metálicos [4]. Estas observaciones siguen brindando una base teórica importante para la comprensión de las reacciones de sustitución y, por otra parte, la comprensión clara del concepto de labilidad metal-ligando, llevó directamente a la concepción de experimentos que demostraron definitivamente que los electrones pueden pasar de un reductor a un oxidante a través de un ligando puente. Ya al año siguiente, publicó el primero de sus trabajos fundamentales sobre este tema, en el que se comenzaron a definir claramente los conceptos de esfera-interna y esfera-externa para los mecanismos de transferencia de electrones en complejos de metales de transición [5].

Si bien el nombre de Taube se ha asociado, casi invariablemente, a los mecanismos de transferencia de electrones en compuestos de coordinación, su actividad de investigación fue mucho más amplia y extendida también a otros campos y problemas de la Química Inorgánica. En los inicios de su carrera, fue uno de los primeros en determinar números de coordinación, geometrías y estabildades de iones metálicos solvatados, que constituyen parámetros fundamentales para el estudio de la química de los metales de transición en

solución. Para estos estudios utilizó técnicas de relajación NMR de ^{18}O , siendo también el primero en introducir complejos metálicos paramagnéticos como agentes de desplazamiento NMR [6].

Asimismo, fue uno de los primeros en reconocer la importancia del apareamiento electrónico en la reactividad de los complejos metálicos y desarrolló también algunos trabajos pioneros en el campo de la fotoquímica inorgánica (ver p.ej. [7-9]). Y, como también se mencionara antes, fue uno de los primeros en utilizar trazadores radiactivos y otras especies para estudios mecanísticos; en particular, utilizó exitosamente el ^{18}O para establecer que ciertos procesos redox ocurren con transferencia de átomos de oxígeno. Más adelante, realizó aportes notables al estudio de complejos de valencia mixta, entre los cuales el llamado complejo de "Creutz-Taube" sigue ocupando un lugar prominente.

Durante sus últimos años de actividad obtuvo interesantes resultados de sus estudios de reacciones entre aminas de osmio y diversos ligandos orgánicos, trabajos que su ubican claramente en la interfase entre la química de coordinación tradicional y la organometálica.

Durante su dilatada actividad, Taube contribuyó a la formación de más de dos centenares de discípulos y además esta extraordinariamente amplia y variada actividad nos ha legado unas 600 publicaciones científicas originales, así como un libro sumamente valioso e importante [10]. Y, por otra parte, el impacto de su labor ha dejado huellas profundas en la Química Inorgánica Moderna, la que queda, entre otras cosas, reflejada en la estructura de los actuales libros de texto de nuestra disciplina. Sus contribuciones a la comprensión de la naturaleza y el comportamiento de los iones metálicos en solución, así como sus reacciones de sustitución y transferencia de electrones, conjuntamente con sus efectos sobre la reactividad de ligandos constituyen elementos fundamentales de la moderna química inorgánica y bioinorgánica. Asimismo, existe una conexión evidente entre las nuevas perspectivas aportadas por el conocimiento de las transferencias electrónicas entre oxidantes y reductores a través de ligandos extendidos y los esfuerzos que continúan haciéndose todavía hoy para comprender acabadamente la naturaleza de este tipo de procesos en macromoléculas biológicas o en polímeros conductores y materiales nanoestructurados.

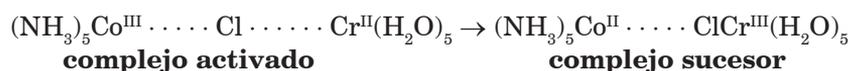
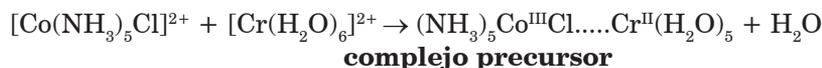
2.1. Transferencia de electrones en complejos metálicos

Existen básicamente dos mecanismos a través de los cuales puede ocurrir la transferencia de electrones entre dos centros metálicos en solución, estos son el *mecanismo de esfera externa* y el *mecanismo de esfera interna* [10-12]. Usualmente, la primera etapa en el establecimiento de un mecanismo consiste en establecer cuál de ellos resulta aplicable, en base a las características estequiométricas de la reacción. Un mecanismo de *esfera externa* implica la sencilla concepción de que los dos iones que van a reaccionar se aproximan el uno al otro, intercambian un electrón y luego vuelven a alejarse. En cambio, el mecanismo de *esfera interna* involucra algún tipo de sustitución de ligando.

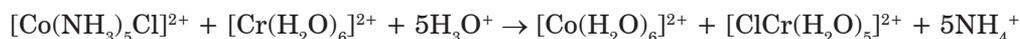
Una gran parte de los sistemas estudiados, y que realizan transferencia de electrones utilizando el primero de los mecanismos involucran especies que no implican cambio químico neto; por ejemplo sistemas como $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, $\text{IrCl}_6^{3-}/\text{IrCl}_6^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, etc. La aplicación de este mecanismo de reacción resulta ciertamente correcto cuando en ambas especies participantes el intercambio de ligandos ocurre a una velocidad mucho menor que la transferencia de electrones y la transferencia rápida de electrones se ve facilitada cuando:

- a) se produce un cambio pequeño en las dimensiones moleculares durante la reacción;
- b) los electrones del metal pueden alcanzar la superficie del reactivo a través de un sistema conjugado o de un átomo sencillo.

Para ilustrar el mecanismo de *esfera interna* utilizaremos el primero de los sistemas investigados por Taube y sus colaboradores, mediante una serie muy elegante de experimentos. Se trata de la oxidación de un complejo de Cr(II), el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ por un complejo de Co(III), el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Esta reacción transcurre de la siguiente manera:



Es decir, el ligando cloruro actúa como puente para permitir la transferencia electrónica del Cr(II) al Co(III). En solución acuosa la especie de cobalto generada es inestable, y sufre rápida acuación con liberación del amoníaco y formación de amonio, mientras que el complejo de Cr(III) formado es estable. De tal manera, la estequiometría completa puede escribirse como:



El estudio de esta reacción constituyó una excelente elección porque los complejos de Co(III) y Cr(III) son inertes mientras que los de Co(II) y Cr(II) son lábiles. Por lo tanto, la reacción redox, que es rápida, finaliza mucho antes de que empiecen a producirse reacciones de sustitución en los complejos de Co(III) y Cr(III). Debido a su carácter lábil, el complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ puede perder muy rápidamente una de sus moléculas de agua para formar el complejo intermedio activado que contiene el puente de cloruro. Estudios más detallados, utilizando cloruro marcado en la preparación del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ demostraron fehacientemente que todo el cloruro inicialmente coordinado al Co(III), aparece ligado al Cr(III) al final de la reacción.

2.2. Complejos de valencia mixta

Existen una serie de complejos, conteniendo dos o más átomos de rutenio puenteados por ligandos bidentados, a través de los cuales puede ocurrir un cierto grado de transferencia electrónica. Este tipo de complejos ha sido intensivamente estudiado debido a la información que podrían aportar sobre la transferencia de electrones en sistemas bimoleculares de interés práctico y sobre las características de la transmisión electrónica a través de sistemas químicos, incluyendo los fenómenos espectroscópicos asociados a esos procesos.

Un punto focal de este tipo de estudios lo constituye, históricamente, el complejo presentado en la Fig. 1, corrientemente llamado “complejo de Creutz-Taube” en homenaje a sus descubridores [14]. Este complejo contiene al metal en dos estados de oxidación (Ru(II) y Ru(III)) y también se han podido obtener los dos complejos isovalentes, es decir con todo el metal como Ru(II) o Ru(III).

La cuestión más interesante relacionada al complejo presentado en la Fig. 1 y similares, es saber si el Ru(II) y el Ru(III) están perfectamente localizados (es decir, atrapados), uno en cada extremo del complejo, esto es, haciendo inequivalentes a los

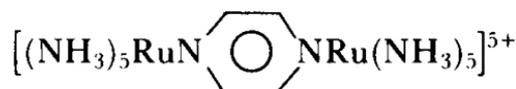


Fig. 1: Estructura esquemática del complejo de Creutz-Taube

extremos o, si por el contrario, existe una delocalización de carga electrónica a través del ligando puente, generando una especie simétrica. En el caso particular del complejo de Creutz-Taube se ha demostrado la equivalencia de ambos sitios metálicos, habiéndose detectado una banda de absorción en el IR cercano, asignable a una transición electrónica interna. Es decir, una absorción que corresponde a la utilización de un fotón para transferir un electrón desde el centro metálico reducido al oxidado.

Obviamente, se pueden manipular en forma adecuada los ligandos en torno a los centros metálicos de manera de obtener especies complejas con los dos centros metálicos inequivalentes, es decir especies con los estados de oxidación definitivamente “atrapados” [15].

Referencias

- [1] J. van Houten, *J. Chem. Ed.* **79**, 789 (2002).
- [2] Henry Taube-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1983 (1. March 2014).
- [3] P.C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 275 (2005).
- [4] H. Taube, *Chem. Rev.* **50**, 69 (1952).
- [5] H. Taube, H. Myers & R.L. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4118 (1953).
- [6] J. A. Jackson, *J. Chem. Ed.* **64**, 140 (1987).
- [7] J.P. Hunt & H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5999 (1952).
- [8] E. Weissberger, W.H. Breckenridge & H. Taube, *J. Chem. Phys.* **47**, 1764 (1967).
- [9] P.R. Jones & H. Taube, *J. Phys. Chem.* **77**, 1007 (1973).
- [10] H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970.
- [11] L.E. Orgel, *Introducción a la Química de los Metales de Transición*, Reverté, Buenos Aires, 1964.
- [12] F. Basolo & R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Reverté, Buenos Aires, 1967.
- [13] W.W. Porterfield, *Inorganic Chemistry. A Unified Approach*, 2nd. Edit., Academic Press, San Diego, 1993.
- [14] C. Creutz & H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1086 (1973).
- [15] F.A. Cotton & G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th. Edit., Wiley, New York, 1980.

1995 - P.J. CRUTZEN, M.J. MOLINA & F.S. ROWLAND

Por sus trabajos en química atmosférica, especialmente en relación con la formación y descomposición del ozono

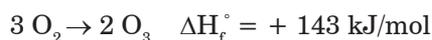
Nuestra atmósfera, constituida esencialmente por nitrógeno y oxígeno, contiene pequeñas cantidades de ozono, una forma alotrópica del oxígeno de fórmula O_3 . A pesar de su muy baja concentración atmosférica el ozono desempeña un papel clave en el mantenimiento de la vida sobre la tierra. Esto es debido a que el O_3 conjuntamente con el oxígeno molecular ordinario, O_2 , son capaces de absorber la mayor parte de la radiación ultravioleta emitida por el sol evitando de esta manera que esta peligrosa radiación llegue a la superficie terrestre. Sin la presencia de esta capa protectora de ozono en la atmósfera, la vida vegetal y animal sobre la superficie terrestre sería imposible.

Los tres científicos galardonados con el Premio Nobel de Química del año 1995 realizaron contribuciones pioneras para llegar a comprender como el O_3 se forma y se descompone a través de procesos químicos atmosféricos, mostrando también cuan sensible es la capa de ozono a la influencia de emisiones antropogénicas de diversos compuestos y sustancias químicas.

De alguna forma, estos trabajos pioneros significaron también una nueva perspectiva para la química atmosférica del siglo XXI. Efectivamente, en la actualidad hay una fuerte tendencia a que los estudios de química atmosférica sean parte de un sistema más amplio que incluya a la Tierra en su conjunto, es decir que apunte hacia las interrelaciones entre la atmósfera, la biosfera y la geosfera. Asimismo, se intentan establecer relaciones entre la atmósfera y el clima o los cambios climáticos, así como también con los océanos y los ecosistemas terrestres.

1. Aspectos básicos sobre la química y estructura del ozono

El ozono habitualmente es obtenido a partir del oxígeno. Para ello se puede hacer circular una corriente de O_2 a través de un campo eléctrico de algunos miles de voltios (la llamada "descarga silenciosa") y en estas condiciones logra generarse usualmente un 10% de O_3 , según la reacción:



También se forman pequeñas cantidades de O_3 durante la electrólisis de soluciones diluidas de H_2SO_4 , durante ciertas reacciones químicas que ocurren con liberación de O_2 y por acción de luz ultravioleta sobre el O_2 [1].

Como se ve en la ecuación precedente el ozono es fuertemente endotérmico, pero se descompone solo muy lentamente, aun a temperaturas del orden de 250 °C, en ausencia de catalizadores o luz ultravioleta [1].

La estructura de la molécula de ozono, investigada a través de diversas metodologías experimentales y definitivamente confirmada por espectroscopia de microondas [2] se muestra en la Fig. 1 y como puede verse tiene una geometría angular en forma de "V". El ángulo de enlace es de 116°49' y la longitud de los enlaces O-O de 1,278 Å, lo que sugiere un considerable carácter de enlace doble [1]. El momento dipolar de la molécula es de 0,58 D [2].

El ozono es fuertemente oxidante, siendo mucho más potente que el O_2 , como lo muestra la comparación de sus potenciales de reducción en medio ácido:

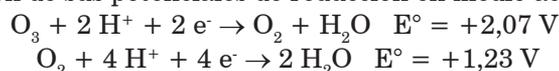




Fig. 1. Estructura esquemática del ozono.

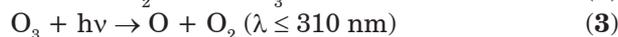
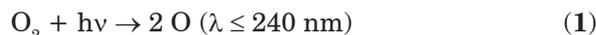
Su poder oxidante también se manifiesta claramente a través de algunas reacciones químicas sencillas. Así, p.ej. transforma rápidamente el PbS negro en PbSO₄ blanco, al fósforo elemental en P₄O₁₀ o al azufre elemental en SO₃; también transforma la plata metálica en Ag₂O₂ y libera yodo de una solución alcalina de yoduro. Ese poder oxidante ha sido también aprovechado industrialmente, ya que se ha utilizado al O₃ como agente bactericida o para la purificación de aguas.

2. Formación y descomposición del ozono

En 1965 cuando Paul J. Crutzen, que ya había venido trabajando por varios años en modelos computacionales destinados a la investigación meteorológica, comenzó a estudiar los mecanismos de la generación y destrucción estratosférica de ozono, como parte de su Tesis Doctoral en la Universidad de Estocolmo, reconoció bien pronto que los conocimientos en torno a este problema eran relativamente escasos y que las teorías relacionadas a la química del ozono en la estratosfera eran sumamente defectuosas [3].

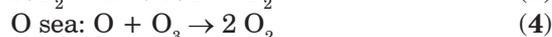
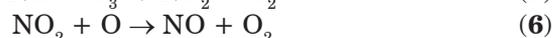
El ozono se forma esencialmente en la región trópico-ecuatorial y se distribuye por toda la alta atmósfera, alcanzando su concentración máxima en una región comprendida entre los 15 y 25 Km [4].

La parte central de la teoría química que explica su formación había sido propuesta ya en 1930 por el distinguido matemático y geofísico británico Sydney Chapman (1888-1970) y puede ser resumida en la siguiente serie de reacciones [3,4]:

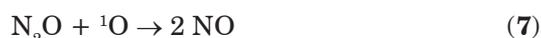


Resulta obvio que para alcanzar una concentración estacionaria de ozono en la atmósfera su velocidad de generación, a través de las reacciones (1) y (2), debe ser igual a su velocidad de destrucción (reacciones (3) y (4)). Sin embargo, algunos estudios publicados a partir de los años '60 mostraron que la reacción (4) era demasiado lenta como para contrabalancear la producción de O según la ecuación (1). El mismo Chapman y otros, propusieron la eventual participación de los radicales libres HO y HO₂ en la destrucción de ozono.

Finalmente, Crutzen sugirió que al menos una parte de la solución debería buscarse en la participación de otros procesos fotoquímicos [3] y después de algunos años de estudio pudo establecer claramente la intervención de óxidos de nitrógeno en el ciclo de degradación del ozono, describiendo el siguiente ciclo catalítico [3]:



Más adelante se descubrió que el NO también podía ser generado por reacción del N₂O con oxígeno singlete, según:



Lo que permitió afirmar que en la alta atmósfera la concentración de NO es suficiente para transformar a las reacciones (5) y (6) en el camino más importante para la degradación del O₃. Vale decir, que el estado estacionario de O₃ y O en la atmósfera se mantiene a través de un delicado balance entre su formación fotoquímica (reacciones (1) y (2)) y su destrucción a través del ciclo catalítico (reacciones (5) y (6)) que involucra especies NO_x de fuentes naturales [3]. De hecho el N₂O es un producto natural generado a través de procesos microbiológicos que ocurren en el suelo y en las aguas, cuya concentración seguramente se ve magnificada por numerosas actividades antropogénicas, tales como la utilización de fertilizantes nitrogenados, que conducen a emisiones significativas de este óxido hacia la atmósfera.

En relación con estos estudios, Crutzen fue uno de los primeros en reconocer el impacto que podrían tener sobre la atmósfera los nuevos aviones supersónicos, debido al impacto de la elevada concentración de especies NO_x que esos aparatos podrían llegar a emitir. Estas primeras reflexiones coincidieron con uno de los clásicos trabajos sobre este tema, publicado por Harold Johnston en *Science*, durante el año 1971 [5]. Este trabajo tuvo un fuerte impacto público debido a que su conclusión científica fundamental mostró, seguramente por vez primera, que ciertas actividades humanas podían tener un impacto ambiental a escala global. Johnston (1920-2012) que en ese momento era profesor de la Universidad de Berkeley, fue uno de los grandes pioneros de la Química Atmosférica y tuvo notable influencia en su desarrollo y en la generación de proyectos de investigación orientados a la química estratosférica del ozono y las especies NO_x no sólo en los EEUU sino también en Francia y en Gran Bretaña [3].

Por esa misma época, el famoso químico y ambientalista británico James E. Lovelock (1919-) describió por primera vez la presencia de compuestos clorofluorocarbonados en la atmósfera, sugiriendo empero que los mismos debidos a su gran estabilidad química no deberían causar ningún tipo de impacto ambiental [6]. Sin embargo, a la luz de este trabajo, F. Sherwood Rowland se planteó inmediatamente el dilema de que si ante la aparición en la atmósfera de nuevas especies químicas introducidas por el hombre, los conocimientos sobre el comportamiento fisicoquímico de estas especies podrían ser directamente transferidas para interpretar y conocer su comportamiento en condiciones atmosféricas. Y por esa razón, y con la colaboración de Mario Molina, que se había incorporado recientemente a su grupo de investigación como becario posdoctoral, comenzaron a explorar esta cuestión.

Ya después de los primeros meses de trabajo, llegaron a la conclusión de que lo que estaban analizando no era meramente un interesante problema científico sino que estaban seguramente frente a un problema ambiental potencialmente grave, capaz de generar una sustancial disminución de la capa estratosférica de ozono [3].

Los hidrocarburos alifáticos halogenados se han ido incorporando de forma creciente a los entornos naturales debido al constante incremento de sus usos, principalmente como refrigerantes y propelentes de aerosoles. Su inercia química y alta volatilidad los hacen muy apropiados para esos y otros usos tecnológicos (ver APÉNDICE). Dos de estas especies, los clorofluorometanos CF₂Cl₂ y CFC₁₃, fueron los primeros en ser detectados en la atmósfera [6].

Estudiando el comportamiento de estas dos especies halogenadas en el laboratorio, encontraron que ambas liberaban cloro en presencia de luz UV y luego determinaron que

la mayor liberación de cloro, tanto en el CFCl_3 ($\text{CFCl}_3 + \text{UV} \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$) como en el CF_2Cl_2 ($\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{UV} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$) ocurriría en la estratosfera a altitudes de entre 25 y 30 Km [7]. Cada una de esas reacciones genera dos especies de electrón impar, un átomo de Cl y un radical libre clorofluorado. De esta manera, los átomos de cloro liberados en la fotólisis pueden generar una reacción en cadena que lleve a la destrucción de O_3 y O en la estratosfera, según:



Las reacciones (8) y (9) pueden compararse con las (5) y (6), es decir la cadena NO, NO_2 , encontrándose que a temperaturas estratosféricas el ClO reacciona con el O aproximadamente seis veces más rápidamente que el NO_2 . Consecuentemente, la cadena Cl/ClO resulta considerablemente más eficiente que la cadena NO/ NO_2 en la conversión catalítica $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ [7].

Un análisis más detenido de este proceso mostró que las reacciones anteriores (8) y (9) pueden ocurrir en regiones templadas o tropicales ubicadas entre 30 y 40 Km de altura, pero no permiten explicar la disminución de los niveles de ozono estratosférico en regiones polares. En esas zonas la concentración de átomos de O (generados por fotólisis de O_3 u O_2) debería ser relativamente baja debido a la baja intensidad solar, como para mantener la reacción (9) a velocidad razonable. Por este motivo, comenzaron a proponerse otros posibles mecanismos de reacción [3].

Finalmente, en 1985 Molina encontró una nueva solución a este problema, proponiendo un mecanismo involucrando la auto-generación de peróxido de cloro, un compuesto que no había sido caracterizado previamente. En base a esta idea se pudo proponer, entonces, el siguiente esquema mecanístico:



Molina reconoció que la reacción (10), que lleva a la formación del peróxido, puede ocurrir eficientemente en la baja estratosfera, a altas latitudes, dado que se ve facilitada por las bajas temperaturas y las mayores presiones que prevalecen en esas regiones [3]. Por otra parte, en competición con la secuencia de reacciones anteriores, el ClO puede ser desactivado por reacción con el NO_2 , generando el compuesto relativamente inerte ClONO_2 y terminando con ese ciclo de reacciones [3].

La estructura molecular del peróxido de cloro, Cl-OO-Cl, fue determinada por espectroscopia de microondas, encontrándose los siguientes parámetros estructurales: $d(\text{Cl-O}) = 1,704 \text{ \AA}$, $d(\text{O-O}) = 1.426 \text{ \AA}$, $\angle(\text{ClOO}) = 110,07^\circ$ y el ángulo diedro = $81,03^\circ$ [8], y confirmada poco tiempo después por cálculos teóricos [9].

Por último, es muy interesante de remarcar que también en nuestro país se realizaron estudios teóricos y experimentales relacionados a esta problemática. Efectivamente, en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas -INIFTA- de La Plata, el Prof. Dr. Hans J. Schumacher (1904-1985), quien fue prácticamente el iniciador de la moderna Fisicoquímica en nuestro país y que tenía una larga y sólida experiencia en el campo de la cinética química de reacciones en fase gaseosa, trabajó en forma continuada en el estudio de reacciones del ozono así como de otros procesos que involucraban átomos de halógeno, especialmente flúor. Estando todavía en Alemania, y a principio de la década de 1930, Schumacher había publicado varios trabajos muy interesantes sobre el comportamiento fotoquímico y térmico del ozono y algunas de sus reacciones con cloro. Ya en La Plata, y con la participación de los profesores Dr. Enrique Castellano (1915-2011) y Dr. Eduardo Sicre

(1919-2010), así como con la de numerosos becarios y tesis, continuó trabajando en el comportamiento fotoquímico del ozono y de diversos compuestos fluorados de relevancia para la química atmosférica [10].

3. Breve bosquejo biográfico de Paul J. Crutzen [3,11]

Paul Jozef Crutzen nació en Amsterdam el 3 de diciembre de 1933. Su padre, Jozef, era originario de Vaals un pequeño pueblo del SE de los Países Bajos, cercano a la histórica ciudad alemana de Aachen. Su madre, Anna Gurk, era de origen germano-polaco y ambos se ganaban la vida trabajando en actividades relativamente modestas. Sus primeros años de vida coincidieron con el inicio y desarrollo de la II. Guerra Mundial. Comenzó con sus estudios primarios, pocos meses después de la invasión alemana a los Países Bajos y a pesar de los problemas que traía aparejada la guerra, logró finalizarlos en 1945. Al año siguiente ingresó a la enseñanza media, tomando a las ciencias naturales como asignaturas focales; asimismo, logró adquirir sólidos conocimientos de francés, inglés y alemán. Debido a una enfermedad, las calificaciones finales que obtuvo no lo habilitaron para obtener una beca que le permitiera el ingreso a la Universidad. Por esta razón se inscribió en una Escuela Técnica, para optar al grado de Ingeniero Civil, el que obtuvo en 1954, pasando a trabajar de inmediato en la Oficina de Construcciones de Amsterdam. Al poco tiempo fue convocado a cumplir con el servicio militar obligatorio, durante 21 meses.



En 1958 se casó con Terttu Soininen, una estudiante fina que había conocido un tiempo antes durante unas vacaciones en Suiza, trasladándose poco después a la ciudad sueca de Gävle, donde había conseguido un trabajo en una oficina de construcciones. Poco tiempo después obtuvo un cargo de programador de computación en el Departamento de Meteorología de la Stockholm Höögskola (la que se transformó, desde 1961, en la Universidad de Estocolmo), allí desarrolló programas de computación para modelar procesos meteorológicos y para predicciones climáticas.

En Estocolmo tuvo también la oportunidad de tomar cursos universitarios, completando los requerimientos para una licenciatura. En esa época también había establecido contacto con investigadores que se dedicaban a estudios de la alta atmósfera y

comenzó a interesarse en estos temas y por esa razón su Tesis Doctoral se centró en diversos aspectos vinculados al ozono estratosférico.

Entre 1969 y 1971 obtuvo una posición posdoctoral en Oxford. En 1974 se trasladó a Boulder, Colorado, trabajando en el Centro Nacional de Investigación Atmosférica, donde en 1977 fue designado Director de la División Calidad del Aire. Tres años después aceptó la dirección de la División de Química Atmosférica del Instituto Max Planck, en Mainz, Alemania, trabajando en ese Instituto hasta el año 2000.

Durante su carrera también mantuvo contactos permanentes con la Universidad de Colorado, la Universidad de Chicago y el Scripps Institute of Oceanography de la Universidad de California, San Diego. Desde 1993 fue Profesor Honorario de la Universidad de Mainz.

4. Breve bosquejo biográfico de Mario J. Molina [3,12]

José Mario Molina nació en la ciudad de México el 19 de marzo de 1943. Su padre, Roberto Félix Molina, era oriundo de Veracruz y fue abogado y profesor de la UNAM y también se desempeñó como Embajador en Etiopía, Australia y las Filipinas. Cursó la escuela primaria en su ciudad natal y, a los once años, sus padres, siguiendo con una tradición familiar, lo enviaron a continuar sus estudios en Suiza.

En 1960 ingresó a la carrera de Ingeniería Química en la UNAM. Habiendo finalizado esos estudios en 1965, decidió hacer un Doctorado en el área de la Fisicoquímica. Para ello viajó inicialmente a Alemania donde se incorporó a la Universidad de Freiburg en la que trabajó durante casi dos años en temas de cinética química. Luego de una breve estadía en París regresó a México y al poco tiempo se incorporó al programa de graduados de la Universidad de California, en Berkeley, integrándose al grupo del profesor George Pimentel (1922-1989) donde trabajó en problemas de dinámica molecular, utilizando láseres químicos, que Pimentel había desarrollado unos años antes. Finalizado su doctorado en 1972, permaneció un año más en el grupo de Pimentel, y a continuación se trasladó a Irvine para trabajar en el grupo de F. Sherwood Rowland, donde comenzó a incursionar activamente en el tema del comportamiento de los compuestos clorofluorocarbonados en la atmósfera.

A la luz de sus primeros resultados, y visualizando el grave problema ambiental que habían detectado, Molina y Rowland comenzaron a difundir esos resultados no solo entre grupos de científicos y otros expertos ambientales sino también en distintos sectores de la opinión pública y la política.



En 1973 se había casado con Luisa Y. Tan, que también era química, pero de la que luego se divorció, para casarse en segundas nupcias con Guadalupe Álvarez en el año 2006.

A partir de 1975 fue designado, primero Profesor Asistente y luego Asociado en Irvine y siguió realizando tareas en colaboración Rowland. Después de siete años, en 1982 se trasladó al Jet Propulsion Laboratory (JPL), cerca de Los Ángeles, donde se dedicó exclusivamente a la investigación continuando sus trabajos en la Sección de Física y Química Molecular de ese Laboratorio. Aquí comenzó con sus estudios sobre la química atmosférica en regiones polares y postuló el nuevo mecanismo de reacción de degradación del ozono, involucrando al peróxido de cloro, molécula desconocida hasta ese entonces.

En 1989 retomó nuevamente la actividad académica, trasladándose al Massachusetts Institute of Technology (MIT), y adquirió la ciudadanía estadounidense. Desde 2005 es profesor de la Universidad de California en San Diego. Desde 2011 es también uno de los 21 científicos que forman parte del Consejo de Asesores en Ciencia y Tecnología del Presidente Barack Obama.

Además del Premio Nobel de Química, Molina ha recibido una gran cantidad de doctorados honorarios así como numerosas distinciones y premios de países americanos y europeos.

5. Breve bosquejo biográfico de F. Sherwood Rowland [3,13]

Frank Sherwood Rowland nació en Delaware, en el estado de Ohio, EEUU de NA, el 27 de junio de 1927, como segundo de tres hermanos. Realizó sus estudios primarios y secundarios en su ciudad natal. Durante los períodos de vacaciones colaboraba como voluntario en una estación meteorológica local, acompañando a su maestro de ciencias. En 1945, y después de tres años de estudio en el Ohio Wesleyan College, se alistó en el programa naval para entrenamiento de operadores de radar, programa que fue desactivado ni bien finalizó la Guerra.

En 1948 se incorporó a la Escuela de Graduados de la Universidad de Chicago, donde pasó a trabajar bajo la supervisión de Williard F. Libby (1908-1980) que recientemente había terminado de desarrollar las técnicas de datación por medio de ^{14}C y que recibiera el Premio Nobel de Química en 1960. En Chicago pudo asistir a cursos dictados por científicos destacados, algunos de los cuales fueron ganadores de Premios Nobel, como Harold Urey y Edward Teller quienes dictaban Fisicoquímica, Henry Taube, que daba Química Inorgánica o Enrico Fermi y Maria Goeppert Mayer quienes dictaban Química Nuclear, además del propio Libby, quien dictaba Radioquímica.



Durante toda su vida fue también un activo deportista, y durante sus estudios practicó en forma continuada béisbol y basket, integrando diversos equipos universitarios llegando, incluso, a actuar en ligas semi-profesionales.

En agosto de 1952 completó su Tesis Doctoral sobre la química de isótopos radiactivos de bromo altamente energéticos, producidos en el ciclotrón de Chicago. Unos meses antes se había casado con Joan Lundberg, que también era graduada de la misma Universidad. Este matrimonio tuvo dos hijos; Ingrid (1953) y Jeffrey (1955).

Al poco tiempo la pareja se trasladó a Princeton, donde Rowland fue designado Instructor de Química. Durante todos los veranos de los años 1953 a 1955 trabajó temporariamente en el Departamento de Química del Brookhaven National Laboratory donde logró realizar algunos interesantes y novedosos desarrollos.

En 1956 aceptó un cargo de Profesor Asistente en la Universidad de Kansas, donde formó y consolidó un sólido grupo de investigación en Radioquímica y ocho años más tarde fue convocado como Jefe del Departamento de Química en el nuevo campus universitario de la Universidad de California, en Irvine. Allí comenzó a desarrollar nuevas áreas de trabajo en el área de la fotoquímica utilizando trazadores radiactivos tales como ^3H , ^{14}C , ^{38}Cl y ^{18}F . Finalmente, y a comienzos de los años '70, comenzó a interesarse más fuertemente en los problemas de química atmosférica. A partir de 1973 toda la actividad de investigación de su grupo se fue desplazando gradualmente y en forma muy fuerte hacia esta última temática, a la que aportó las notables contribuciones que ya hemos comentado.

Al igual que sus otros colegas galardonados con el Premio Nobel de 1995, también Rowland recibió muchas otras distinciones, premios y reconocimientos, tanto en su país como en el exterior.

Falleció, luego de una breve enfermedad, en su hogar de Corona del Mar, California, el 10 de marzo de 2012.

APENDICE

Información adicional sobre esta temática

1. Síntesis y propiedades de los compuestos clorofluorocarbonados

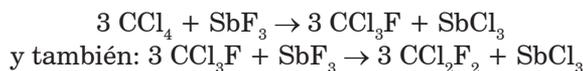
El desarrollo de este tipo de compuestos está fuertemente ligado al nombre del químico belga Frédéric J.E. Swarts (1866-1940) quien puede ser considerado como el pionero en la química de los compuestos orgánicos fluorados [14].

Ya Moissan, el descubridor del flúor, había realizado diversos intentos para obtener compuestos orgánicos fluorados y desechó rápidamente la fluorinación directa de compuestos carbonados, ya que esas reacciones eran usualmente muy violentas e incontrolables. Fue también el primero en descubrir que mediante la utilización de fluoruro de plata o fluoruro de arsénico era posible reemplazar átomos de halógeno por átomos de flúor en compuestos orgánicos halogenados.

Pero fue Swarts quien poco tiempo después comenzó a perfeccionar y a desarrollar en profundidad y en forma extensiva estas metodologías. Comenzó utilizando el trifluoruro de antimonio y ya en 1891 logró la síntesis del CCl_3F , a la que agregó rápidamente numerosos otros clorofluoro y bromofluoro derivados del metano y del etano y esta metodología pasó a conocerse bien pronto como la “reacción de Swarts” [14]. A partir de 1896 comenzó a utilizar el fluoruro mercurioso como agente fluorante, logrando preparar varios fluoruros de alquilo, ácido fluoroacético y monofluoroetanol. Más adelante logró, incluso, introducir el

grupo CF_3 en diversos compuestos orgánicos, obtuvo también el ácido trifluoroacético y su correspondiente anhídrido así como el hexafluoroetano. Asimismo, fue capaz de preparar el ácido bromoclorofluoroacético y el bromoclorofluorometano.

Un ejemplo típico de “reacción de Swarts” se muestra a continuación. Haciendo reaccionar tetracloruro de carbono con SbF_3 en presencia de pequeñas cantidades de SbCl_5 , que actúa de catalizador, se genera la siguiente reacción:

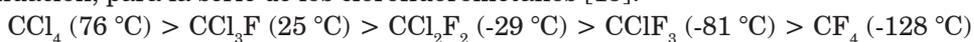


La reacción similar sobre el C_2Cl_6 permite generar la siguiente serie de productos [15]:



Como puede verse, en ninguno de los ejemplos mostrados pueden reemplazarse más de dos átomos de cloro sobre un mismo átomo de carbono, esto es, no puede generarse un grupo $-\text{CF}_3$. Este comportamiento ya fue observado por el propio Swarts y se conoce con el nombre de “regla de Swarts” [14].

Los clorofluorocarbonos son compuestos químicos muy estables, no inflamables y no tóxicos. Es interesante de mencionar que sus puntos de ebullición decrecen regularmente, a medida que aumenta el número de átomos de flúor en su composición, como puede verse a continuación, para la serie de los clorofluorometanos [15]:



Como puede verse, el agregado de cada nuevo átomo de flúor produce un descenso del orden de los 50°C al pasar de un halometano al siguiente.

En 1930 y con ligeras modificaciones de la reacción de Swarts, Midgley y Henne, prepararon a escala industrial el CCl_2F_2 e iniciaron su uso como refrigerante [16] siendo este el primer compuesto orgánico fluorado utilizado comercialmente. A partir de allí hubo un rápido interés en el uso industrial y comercial de estos compuestos, no solo como refrigerantes, sino también como solventes, propelentes de aerosoles, extinguidores de incendios y agentes formadores de espumas.

2. El espesor de la capa de ozono

La concentración de la capa de O_3 se suele expresar en unidades Dobson (UD), llamadas así en homenaje al físico y meteorólogo inglés Gordon M.B. Dobson (1889-1976) uno de los grandes investigadores del comportamiento del ozono atmosférico. Una UD equivale a un espesor de 0,01 mm, de forma tal que 100 UD significarían una capa de ozono con un grosor de 1 mm (en la superficie terrestre, a 0°C y a 1 atm de presión). Entre los trópicos, la concentración habitual oscila en las 250 UD mientras que a latitudes mayores puede llegar a ser del orden de las 400 UD. Pero, en el Polo Sur, que es donde se registra el llamado “agujero de ozono”, que abarca una superficie de unos 26 millones de km^2 , en algunos meses del año se han llegado a medir sólo 120-130 UD [4,17].

3. Protocolo de Montreal

Como se mencionara, los trabajos de Rowland y Molina llamaron por primera vez la atención acerca de la posible importancia de los compuestos clorofluorocarbonados en la destrucción de la capa de ozono. Inicialmente, se había especulado que estos gases no podían llegar a las capas atmosféricas más altas ya que son más densos que el aire. Sin embargo,

debido a su gran estabilidad, poseen una vida media muy prolongada (entre 75 y 120 años) y las corrientes de aire atmosférico son capaces de elevarlos enormemente.

Luego de la publicación de su clásico trabajo de 1974 [7], Rowland y Molina debieron testificar ante una audiencia de la Cámara de Representantes de los EEUU de NA y a partir de allí, el Gobierno Federal asignó una importante cantidad de fondos para estudiar el problema y verificar estos resultados iniciales. En 1976 la Academia Nacional de Ciencias de los EEUU publicó un informe que validaba los resultados y sustentaba las ideas de Rowland y Molina. Sin embargo, varias compañías productoras de estos compuestos cuestionaron públicamente y durante un tiempo la validez de estos resultados. Diez años después, investigadores del servicio antártico británico mostraron por primera vez la existencia del llamado “agujero de ozono” en la zona polar [18].

Ese mismo año (1985), 20 países, firmaron la Convención de Viena en la cual se estableció por primera vez un marco para regular internacionalmente las sustancias capaces de agotar el ozono. Y este acuerdo preliminar llevó finalmente al protocolo de Montreal, que comenzó a negociarse dos años después y entró en vigencia el 1 de enero de 1989. En este Protocolo, las naciones firmantes se obligan a reducir gradualmente la utilización de clorofluorocarbonados con la intención de alcanzar, en diez años, una reducción del 50% de su uso, prohibiéndose además el aumento de su producción, excepto en países en desarrollo.

El documento ha sido revisado en varias ocasiones y se cree que si todos los países cumplen con los objetivos propuestos dentro del tratado, la capa de ozono podría haberse recuperado para el año 2050.

Nuestro país se adhirió al Protocolo en 1990, y su aceptación fue ratificada por el Congreso Nacional [17].

Por otro lado, han comenzado a investigarse y a desarrollarse diversos compuestos capaces de reemplazar a los clorofluorocarbonados, en diversos de sus usos y aplicaciones. En algunos casos, se ha recurrido a directamente a mezclas de hidrocarburos y también han aparecido algunos compuestos hidrofurocarbonados, como el CHF_3 , el $\text{CF}_3\text{-CH}_3$ o el $\text{CF}_3\text{-CHF}_2$, entre otros.

Referencias

- [1] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ta. Edic., Wiley, New York, 1999.
- [2] R.H. Hughes, *J. Chem. Phys.* **24**, 131 (1956).
- [3] J. Van Houten, *J. Chem. Ed.* **79**, 1182 (2002).
- [4] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [5] H. Johnston, *Science* **173**, 517 (1971).
- [6] J.E. Lovelock, R.J. Maggs & R. Wade, *Nature* **243**, 194 (1973).
- [7] M.J. Molina & F.S. Rowland, *Nature* **249**, 810 (1974).
- [8] M. Birk, R.R. Friedl, E.A. Cohen, H.M. Pickett & S.P. Sander, *J. Chem. Phys.* **91**, 6588 (1989).
- [9] M.P. McGrath, K.C. Clemitshaw, F.S. Rowland & W.G. Here, *J. Phys. Chem.* **94**, 6126 (1990).
- [10] A.J. Arvía, *J. Argent. Chem. Soc.* **93**, 43 (2005).
- [11] Paul J. Crutzen-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995 (23. Jul. 2014).
- [12] Mario J. Molina-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995 (29. Jul. 2014).
- [13] F. Sherwood Rowland-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates1995 (8. Aug. 2014).
- [14] G.B. Kauffman, *J. Chem. Ed.* **32**, 301 (1955).

- [15] H. Gilman, *Organic Chemistry. An Advanced Treatise*. Vol. I., Wiley, New York, 1943.
- [16] T. Midgley, Jr. & A.L. Henne, *Ind. Eng. Chem.* **22**, 542 (1930).
- [17] L.V. Orce, *Ciencia Hoy* **2**, 41 (1990).
- [18] J.C. Farman, B.G. Gardiner & J.D. Shanklin, *Nature* **315**, 207 (1985).

1996 - R. F. CURL, H. W. KROTO & R. E. SMALLEY

Descubrimiento de los Fullerenos

Con el nombre genérico de fullerenos se describe una familia de materiales que representan una nueva forma alotrópica del carbono.

Las otras dos formas alotrópicas bien conocidas y ampliamente estudiadas, el diamante y el grafito, presentan estructuras extendidas, mientras que los fullerenos consisten en agregados poliédricos de un número bastante elevado, pero definido, de átomos de carbono.

La estructura del grafito está formada por redes planas superpuestas, contenido unidades hexagonales C_6 . El diamante cristaliza en una red cúbica en la que cada átomo de C está coordinado tetraédricamente por otros cuatro átomos de C equidistantes, en un ordenamiento similar al encontrado en la blenda de zinc (ZnS). Por su parte, todos los fullerenos conocidos están constituidos por condensación de pentágonos C_5 y hexágonos C_6 , cuyo ordenamiento y distribución genera una estructura de icosaedro truncado, casi esférica, similar a la de un balón de fútbol (ver Fig. 1).

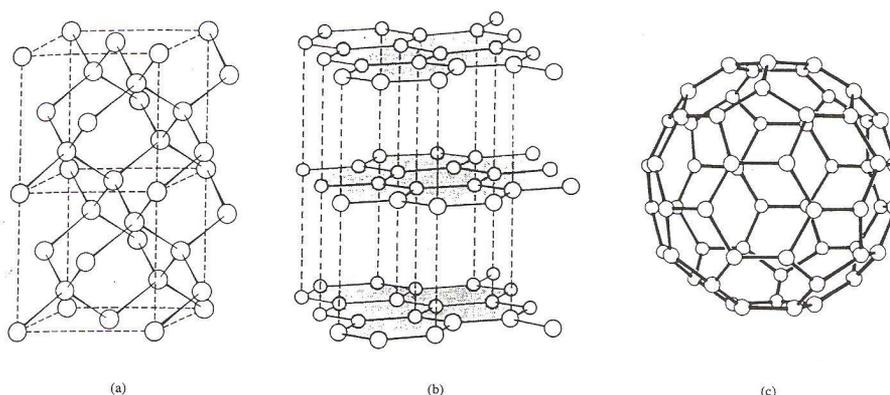


Fig. 1. Las tres formas alotrópicas del carbono: diamante (a), grafito (b), fullereno (C_{60}) (c).

En realidad, el descubrimiento de estas nuevas especies tuvo su origen en estudios de radioastronomía, en los que se trataba de identificar las formas de carbono presentes en la atmósfera exterior de estrellas rojas gigantes frías de tipo N. En la búsqueda de modelos adecuados para identificar a las mismas los grupos de Kroto en el Reino Unido y de Curley y Smalley, en los EEUU de NA, aunando esfuerzos lograron, en 1985, establecer la presencia de una molécula de composición C_{60} al condensar vapores de grafito irradiados con una fuente láser. Bautizaron a esta nueva especie con el nombre de Buckminsterfullereno y dedujeron correctamente su estructura.

Recién cinco años después, Huffman y Krätschmer lograron desarrollar un método para la síntesis de cantidades macroscópicas de fullerenos y a partir de ese momento se produjo el desarrollo casi explosivo de trabajos e investigaciones en torno a esta nueva forma alotrópica del carbono [1-3]. Y, por otra parte, este descubrimiento significó también, de alguna manera, el inicio formal de las nanociencias y la nanotecnología.

El descubrimiento original, fue publicado solo un par de días después de haber sido realizado [4], y en su conferencia Nobel, pronunciada el 7 de diciembre de 1996, Smalley enfatizó claramente que hubiera sido estrictamente justo que el Premio hubiera sido compartido por los cinco autores de ese pionero trabajo inicial.

1. Breve bosquejo biográfico de Harold Kroto [5]

Harold Walter Kroto nació en Wisbech, Cambridgeshire el 7 de octubre de 1939. Sus padres habían nacido en Berlín, pero se habían refugiado en Inglaterra durante 1937, huyendo del régimen nazi, dado que el padre era judío. En realidad el apellido familiar era Krotoschiner y recién en 1955 su padre lo acortó a Kroto.

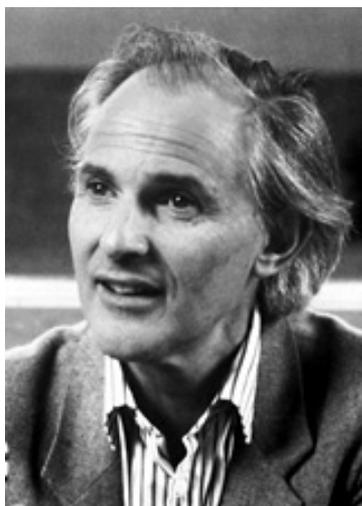
Después de la II-Guerra, la familia quedó radicada en Bolton, Lancashire, donde el joven Harold inició sus estudios, mostrando rápidamente predilección por la química, la física y la matemática. Terminados sus estudios secundarios se trasladó a Sheffield, para estudiar Química en esa Universidad.

En 1961 obtuvo su Bachillerato en Ciencias Químicas y tres años después su Doctorado con un trabajo de Tesis, dirigido por el profesor Richard Dixon, y centrado en el estudio espectroscópico de radicales libres generados por fotólisis de flash.

En 1963 contrajo enlace con Margaret Hunter, matrimonio del cual nacieron dos hijos varones.

Terminado su doctorado se trasladó, con su esposa, a Canadá para realizar una estadía posdoctoral en el National Research Council bajo la supervisión de Gerhard Herzberg (1904-1999), profundizando de esta manera su formación en espectroscopia, la que complementó con una estadía posterior en los Laboratorios Bell, en Murray Hill, EEUU de NA.

En 1967 retornó a Inglaterra, iniciando tareas docentes y de investigación en la Universidad de Sussex, en la que finalmente, en 1975, obtuvo la categoría de full professor. En Sussex comenzó a trabajar en el estudio de espectros electrónicos de radicales libres en fase gaseosa y en espectroscopia rotacional de microondas. Asimismo, trabajó también en la síntesis y caracterización de moléculas pequeñas conteniendo enlaces dobles con carbono (C=S, C=Se, C=Si, C=P), estudió interacciones intermoleculares en líquidos y realizó cálculos teóricos sobre estos y otros sistemas.



A partir de 1974, e interesado en las especies carbonadas que pueden formarse en ciertas las estrellas y aparecen en el espacio intergaláctico, comenzó con el estudio de cadenas carbonadas, del tipo mostrado en la Fig. 2, una temática que aparece, indudablemente, relacionada directamente al posterior descubrimiento del C_{60} . En esa época los radioastrónomos y espectroscopistas de microondas comenzaron a aunar esfuerzos para identificar esas especies en el espacio y los aportes experimentales del grupo de Sussex resultaron sumamente valiosos para avanzar en esa problemática

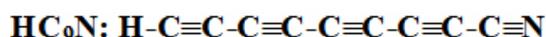
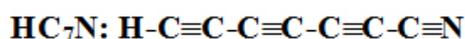
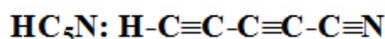


Fig.2. Algunas de las cadenas carbonadas poli-insaturadas preparadas por Kroto y colaboradores.

Tiempo después, habiendo tomado conocimiento de las experiencias con espectroscopia láser que Richard Smalley y Robert Curl venían realizando en la Rice University de Texas, sugirió utilizar esa técnica, para simular la química del carbono que ocurre en la atmósfera de ciertas estrellas. En esta técnica un láser pulsante es enfocado hacia un disco metálico, vaporizando el material con formación de átomos, que se arrastran por pulsos de helio produciendo su enfriamiento con la concomitante generación de cúmulos metálicos, Luego, por expansión a través de una rendija hacia una cámara vacía, sufren un nuevo enfriamiento y son transportados hacia un espectrómetro de masas con el que se puede medir la distribución de masas de los cúmulos formados. Utilizando este sistema y vaporizando grafito, se logró generar, junto a las cadenas carbonadas lineales conteniendo entre cinco y nueve átomos de carbono, que ya se habían investigado antes, una cantidad importante de una nueva especie de fórmula C_{60} así como cantidades menores de otra, de composición C_{70} . Después de un detallado análisis de estos resultados se concluyó, correctamente, que esas nuevas especies debían presentar estructuras cerradas, *quasi esféricas*, conformadas por hexágonos C_6 y pentágonos C_5 .

A partir de ese descubrimiento los dos grupos de investigadores trabajando a veces en forma independiente y otras en forma conjunta siguieron aportando evidencia experimental y teórica para justificar más solidamente su hallazgo y propuesta estructural, cosa que finalmente ocurrió cuando pudieron obtenerse cantidades macroscópicas de esos nuevos materiales.

Aparte del Premio Nobel, Kroto recibió muchas otras distinciones y honores. Entre ellas merece destacarse que en el mismo año de recibir el Premio fue designado *Knight Bachelor* por la Corona británica. Asimismo, entre 2002 y 2004 fue Presidente de la Royal Society of Chemistry.

Junto a la actividad científica Kroto estuvo siempre fuertemente involucrado en diversos aspectos relacionados a la difusión de la ciencia y a la formación científica del ciudadano. En el contexto de esas actividades merece destacarse que fue uno de los fundadores del *Vega Science Trust* (1995), una organización no-comercial que provee una plataforma desde la cual los científicos pueden comunicarse directamente con el público a través de diversas metodologías y que ha tenido un fuerte y continuado impacto en Reino

Unido hasta nuestros días. En mérito de esas actividades, recibió en 2001 el Michael Faraday Award de la Royal Society.

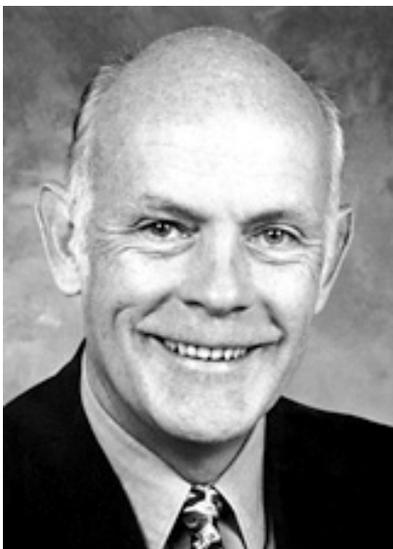
Desde 2004 se desempeña en la Universidad de Florida (como Francis Eppes Profesor of Chemistry), desarrollando trabajos en el campo de las nanociencias y la nanotecnología.

2. Breve bosquejo biográfico de Richard Smalley [6]

Richard Errett Smalley, nació en Akron, Ohio, el 6 de junio de 1943, como el menor de cuatro hermanos, pero al poco tiempo su familia se radicó en Kansas City, Missouri, donde transcurrió su infancia y primera juventud. Desde muy joven se sintió atraído por las ciencias en general y durante sus estudios secundarios empezó a fascinarse por la Química.

Una de las hermanas de su madre, la Dra. Sara Joan Rhoads, una reconocida química orgánica, y que fue una de las primeras mujeres en alcanzar la categoría de *full professor* en una Universidad estadounidense, también parece haber influido mucho en él y en su formación, y le aconsejó formalizar sus estudios de Química en el Hope College de Michigan. Allí estudió durante dos años para trasladarse luego a Ann Arbor, donde concluyó su Bachillerato en Ciencias en 1965.

Antes de continuar con sus estudios decidió adquirir algún tipo de experiencia profesional en la industria. Se trasladó a Woodbury, New Jersey, donde trabajó consecutivamente en dos plantas de síntesis de polipropileno de la empresa Shell. En mayo de 1968 se casó con Judith Grace Sampieri, quien desempeñaba tareas de secretaria en esa empresa y poco tiempo después decidió concluir su formación académica y al año siguiente inició su trabajo de Tesis en el Departamento de Química de la Princeton University bajo la dirección del profesor Elliot R. Bernstein, quien había iniciado allí estudios espectroscópicos de monocristales a bajas temperaturas.



Su trabajo de Tesis fue defendido y aprobado en 1973 y al año siguiente empezó una estancia posdoctoral en la Universidad de Chicago, bajo la supervisión de Lennard Wharton y Donald Levy, pioneros en el desarrollo de técnicas de espectroscopia láser.

En el verano de 1976 se trasladó a Houston, Texas, aceptando una posición de Profesor Asistente de Química en la Rice University. Allí comenzó a colaborar activamente con Robert F. Curl, otro experto en espectroscopia láser. Estos trabajos conjuntos llevaron a

interesantes desarrollos experimentales y a nuevos descubrimientos, incluyendo finalmente el de los fullerenos, como ya se comentara.

Después de este descubrimiento Smalley continuó trabajando en la síntesis y caracterización de fullerenos, así como en la caracterización de fullerenos endoédricos (ver Sec.4.3.2). Asimismo reportó la identificación de nanotubos de carbono, tema en el que trabajó muy activamente, impulsando también la creación del Rice-Center de Nanociencias. Este Instituto sigue funcionando actualmente con el nombre de *Richard E. Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology*.

Smalley falleció de leucemia el 25 de octubre de 2005 en Houston, Texas y luego de su fallecimiento el Senado de los EEUU de NA presentó una resolución en su homenaje designándolo como “Padre de la Nanotecnología”.

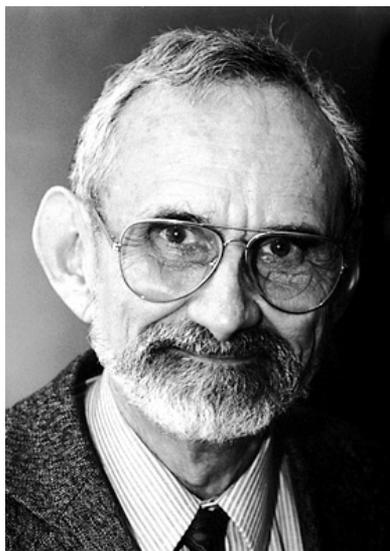
También en este caso aparte del Premio Nobel, Smalley recibió en vida, muchas otras distinciones y honores en reconocimiento a su amplia y continuada actividad creadora.

3. Breve bosquejo biográfico de Robert F. Curl [7]

Robert Floyd Curl, nació en Alice, Texas, el 23 de agosto de 1933. Debido a que su padre era un pastor metodista y era trasladado frecuentemente a diferentes sitios, su infancia se desarrolló en varias ciudades pequeñas del sur del estado de Texas. Finalmente, y cuando Robert tenía nueve años, el padre fue nombrado supervisor distrital de las actividades de su Iglesia y la familia se instaló en San Antonio, donde el joven realizó sus estudios secundarios. A continuación se matriculó en la Rice University de Houston para estudiar Química, recibiendo su título de Bachiller en Ciencias en 1954.

Seguidamente, se trasladó a la Universidad de California, Berkeley, para realizar su doctorado bajo la supervisión de Kenneth S. Pitzer (1914-1997), adquiriendo allí una excelente formación teórico-experimental y finalizando su trabajo en 1957. Por otra parte, en 1955 contrajo enlace con Jonel Whipple, matrimonio del cual luego nacerían dos hijos varones.

Terminado su doctorado, realizó una breve estadía posdoctoral en Harvard, bajo la supervisión de E. Bright Wilson, para aceptar luego una posición de Profesor Asistente en la Rice University. Allí continuó trabajando, inicialmente, en espectroscopia de microondas y en diversas otras áreas de la Fisicoquímica.



Más adelante, comenzó a realizar experimentos de vaporización de metales utilizando fuentes láser y caracterizando a las especies generadas mediante diversos métodos espectroscópicos.

Después de su regreso a Rice en 1958, Curl continuó siempre vinculado a esa Universidad. En 1963 fue promovido a Profesor Asociado y tres años después a *Full Professor*. Entre 1992 y 1996 se desempeñó como Director del Departamento de Química y actualmente es Profesor Emérito.

Robert F. Curl, recibió una importante cantidad de distinciones y honores tanto en los EEUU como en otros países americanos y europeos.

4. Aspectos básicos de la química de los fullerenos [1,2,8]

4.1. Definiciones generales

Como ya se dijo, los **fullerenos** constituyen una nueva forma alotrópica del carbono. La posible existencia de este tipo de agregados esféricos de átomos de carbono había sido motivo de discusiones y especulaciones durante mucho tiempo, pero de todas formas se presumía que su síntesis encerraba desafíos inalcanzables.

Los fullerenos son moléculas *quasi*-esféricas constituidas solamente por átomos de carbono. Cada uno de esos átomos de carbono está unido a tres átomos vecinos y presenta una hibridización sp^2 , similar a la del grafito. Sin embargo, una capa “perfecta” de grafito es un ordenamiento planar infinito de átomos de carbono constituido por anillos hexagonales (Fig. 1), que no pueden cerrarse para adoptar una estructura de “caja” o “jaula”.

La participación de anillos pentagonales en la estructura de los fullerenos aparece como responsable de la curvatura del retículo de átomos de carbono.

Puede demostrarse, en base al Teorema de Euler, que en estas estructuras son suficientes 12 anillos pentagonales para obtener una forma cerrada, resultando que la fórmula molecular general de todos los fullerenos es C_{20+2n} para valores enteros de n (y $n \neq 1$). Y dado que, todos los fullerenos están constituidos por agrupamientos de hexágonos y pentágonos, cualquier especie C_n deberá tener junto a los 12 anillos pentagonales, m unidades hexagonales de forma de cumplir con la condición:

$$m = (C_n - 20) / 2$$

Vale decir, la especie C_{60} presentará además de los 12 anillos pentagonales, 20 anillos hexagonales. De tal manera, en la estructura existen 90 aristas y sesenta vértices (Fig.3).

En el trabajo en el que se describió inicialmente el descubrimiento del C_{60} se propuso para el mismo el nombre de Buckminsterfullereno [4] en homenaje al genial arquitecto Richard Buckminster Fuller (1895-1983), diseñador de cúpulas geodésicas, formadas por hexágonos y pentágonos, similares en su estructura a la de este material. Para el prototipo C_{60} se ha aceptado y generalizado el nombre trivial de buckminsterfullereno, mientras que para las demás especies se utiliza el nombre general de fullerenos o bien se los denomina directamente en base a su composición (C_{32} , C_{50} , C_{70} , C_{84} , etc.).

En la Fig. 3 se muestra nuevamente la estructura del C_{60} , comparada con la del C_{70} . Como se ve, la primera recuerda a un balón de fútbol, mientras que la otra tiene cierta semejanza con un balón de rugby.

Como ya se mencionara los átomos de carbono poseen esencialmente hibridización sp^2 , aunque la curvatura causa un pequeño mezclamiento con sp^3 . Las orbitales 2p remanentes (mezcladas con una pequeña contribución 2s) forman un sistema p que cubre tanto la superficie externa (exo) como la interna (endo) de la estructura esférica.

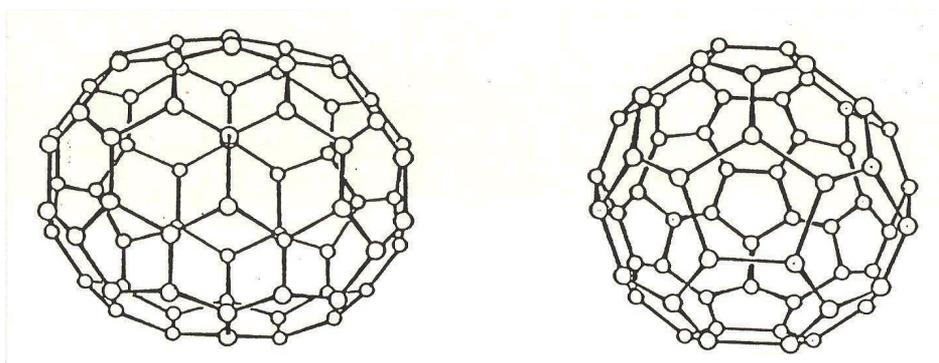


Fig. 3. Estructuras del C_{60} (derecha) y del C_{70} (izquierda).

4.2. Síntesis, purificación y características estructurales

En general, se sigue aplicando, con diversas variantes, el procedimiento originalmente propuesto por Krätschmer, Huffman y colaboradores [9] que permite un buen rendimiento en la síntesis del C_{60} y menores cantidades de otros miembros de la serie. El mismo consiste en producir un arco voltaico entre electrodos de grafito, en una atmósfera controlada de helio. El rendimiento típico de fullerenos que pueden ser extraídos del hollín generado oscila entre 3 y 11% y este hollín contiene C_{60} y C_{70} en una relación de aproximadamente 85:15, junto a trazas (< 1%) de otros fullerenos.

La lixiviación del hollín con solventes adecuados permite obtener mezclas de los fullerenos crudos. La mejor manera de separar luego C_{60} y C_{70} es la cromatografía líquida. Las trazas de fullerenos más pesados solo pueden ser separadas por cromatografía líquida de alta presión. Por otra parte el hollín insoluble en la etapa de extracción primaria suele contener pequeñísimas cantidades de los fullerenos más pesados, con 100 o más átomos de carbono.

La solución bencénica de C_{60} es de color púrpura-violeta, la de C_{70} es de color rojo-ladrillo y la de C_{84} es verde oliva [3].

Estudios por difracción de rayos X de cristales puros de C_{60} , obtenidos por sublimación, mostraron que el mismo cristaliza en forma de cubo centrado en las caras, es decir, se genera un empaquetamiento compacto de esferas C_{60} como el mostrado en la Fig. 4. El grupo espacial es $Fm\bar{3}m$ y el parámetro de red es $a = 14,17 \text{ \AA}$.

Por otro lado, los estudios estructurales confirmaron plenamente la geometría de icosaedro truncado, casi esférico de las unidades C_{60} . El radio de esa esfera es de aproximadamente $3,5 \text{ \AA}$ y su radio de van der Waals es de unos 5 \AA . La estructura presenta dos distancias C-C diferentes. Aquellas pertenecientes a aristas hexágono/hexágono miden aproximadamente $1,39 \text{ \AA}$ mientras que las correspondientes a uniones hexágono/pentágono son del orden de $1,45 \text{ \AA}$. Esta alternancia de distancias es consistente con la descripción de enlaces π localizados, mencionada más arriba.

La estructura del C_{70} es más compleja y en ella se observan ocho diferentes distancias de enlace C-C, que van de $1,37$ a $1,48 \text{ \AA}$.

4.3. Química de los fullerenos

Una vez que se dispuso de cantidades macroscópicas de fullerenos, comenzó a explorarse en detalle la química de estos nuevos materiales, que resultó realmente

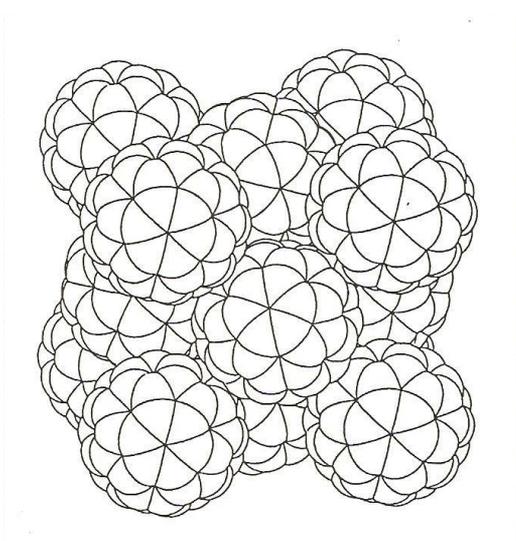


Fig. 4. Esquema del empaquetamiento cúbico compacto del C_{60} cristalino.

apasionante. Para analizar y ordenar la discusión siguiente conviene dividirla en tres campos: a) materiales conteniendo moléculas discretas de fullerenos, b) funcionalización química de la esfera molecular (fullerenos exoédricos); c) compuestos en los que se ocupa el interior de la “esfera” (fullerenos endoédricos).

4.3.1. *Materiales conteniendo estructuras discretas de fullerenos*

En este grupo deben mencionarse en primer lugar los **heterofullerenos**, es decir, moléculas en las que algunos de los átomos de carbono han sido sustituidos por otros átomos, próximos a él en la Tabla Periódica de los Elementos. Hasta ahora este tipo de reemplazo solo se ha logrado estudiar bastante detalladamente en el caso del boro, con el que se generan diversas especies de tipo $C_{n-x}B_x$, aunque más recientemente, también se ha descrito el $C_{59}N$ y su dímero [10].

El segundo tipo de materiales de este grupo está constituido por compuestos de intercalación que pueden obtenerse ocupando los huecos octaédricos o tetraédricos en el retículo cúbico compacto del C_{60} (Fig. 4) con cationes electropositivos de tamaño adecuado. Estos metales actúan como reductores enérgicos generando sales del tipo $[M^+]_n [C_{60}]^{n-}$. Con los metales alcalinos Li y Na se han llegado a obtener especies que contienen hasta 12 iones del metal, p.ej. $Li_{12}C_{60}$, mientras que con los alcalino-térreos, que son más grandes, la intercalación cesa en la composición M_6C_{60} .

Uno de los aspectos más interesantes de los compuestos de estequiometría M_3C_{60} es que presentan el fenómeno de superconductividad a bajas temperaturas, presentando algunos de ellos temperaturas críticas cercanas o superiores a los 30 K (p.ej., $RbCs_2C_{60}$ $T_c = 33$ K; Cs_3C_{60} $T_c = 30$ K; Rb_3C_{60} $T_c = 29$ K; KRb_2C_{60} $T_c = 27$ K).

4.3.2. *Derivados exoédricos de los fullerenos*

Dado que los fullerenos son sistemas cerrados no-saturados que no poseen grupos funcionales que puedan ser sustituidos por otros, su química está limitada a reacciones

de adición con eliminación de la insaturación y/o la ruptura de enlaces en la “esfera”. La parcial localización de los enlaces C-C, implica una reactividad similar a la que presentan las poliolefinas conjugadas.

Así, los fullerenos reaccionan fácilmente con todos los halógenos, excepto el yodo, generando compuestos de variadas estequiometrías. Las fluoraciones son fuertemente exotérmicas y pueden realizarse con F_2 elemental o con XeF_2 ; en este caso se ha llegado a obtener, incluso, la especie $C_{60}F_{60}$ y algunas otras con mayores contenidos de fluor, situación que implica, obviamente, la ruptura de enlaces del esqueleto fullerenico. Los derivados clorados pueden obtenerse con cloro elemental o con ICl; por reacción de C_{60} con Cl_2 a 250° se obtiene principalmente $C_{60}Cl_{24}$. Los derivados clorados reaccionan fácilmente con metanol generando especies de fórmula $C_{60}(OCH_3)_n$, que son bastante más estables que las especies originales.

Por reacción de C_{60} con bromo líquido se obtiene $C_{60}Br_{24}$. Utilizando diferentes cosolventes para la bromación ha sido posible obtener otros bromuros con estequiometrías bien definidas, tales como $C_{60}Br_8$ o $C_{60}Br_6$ y ya ha sido posible determinar la estructura de algunos de ellos, Como ejemplo, la Fig. 5 muestra la correspondiente al $C_{60}Br_6$.

Se han realizado un importante número de experimentos para obtener un fullereno totalmente hidrogenado, esto es $C_{60}H_{60}$, hasta ahora sin éxito. Sin embargo, durante esas experiencias se han obtenido mezclas de otros hidruros, en los que predomina la especie $C_{60}H_{36}$, que aparece como especialmente estable. También se han caracterizado algunos óxidos de fullerenos, en particular el $C_{60}O$, en las que el oxígeno se adiciona a una unión hexágono/hexágono, generando un epóxido.

Los fullerenos encierran también la interesante posibilidad de generar compuestos organometálicos. Todos los compuestos de este tipo conocidos hasta el presente son complejos del tipo η^2 en las que el metal coordina sobre una unión hexágono/hexágono. La no existencia de sistemas de tipo η^4 o η^6 ha sido adscripta a la curvatura del C_{60} y a la concomitante dispersión de las orbitales p superficiales, que no permiten una buena interacción con las orbitales del metal. Especies representativas de este tipo de compuestos son el $[(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2]$ y el $[(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ (PPh_3 = trifenilfosfina) (ver Fig. 6).

Otro aspecto muy interesante, y que ha abierto horizontes inesperados para la Química Orgánica, es la posibilidad de funcionalización de los fullerenos a través de la formación de enlaces C-C, utilizando metodologías de trabajo bien conocidas de la síntesis orgánica. Así, p. ej. se han caracterizado especies del tipo $C_{60}(CH_3)_6$ y otras similares, conteniendo hasta 24 grupos metilo. Partiendo de clorofullerenos y por una reacción de

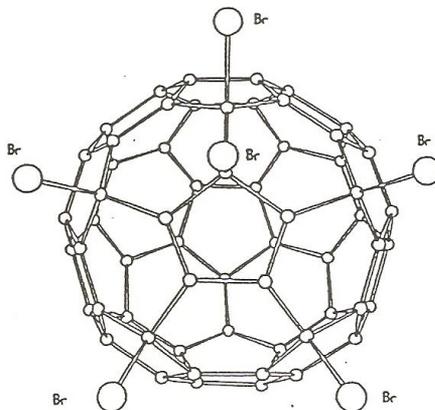


Fig. 5. Estructura del $C_{60}Br_6$.

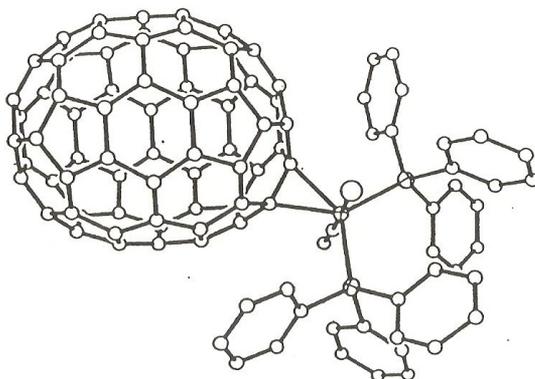


Fig. 6. Estructura del complejo $[(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$

tipo Friedel y Crafts se han obtenido especies de tipo $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_5)_n$. La existencia de especies funcionalizadas del tipo $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y sus derivados abren la posibilidad de síntesis de polímeros conteniendo unidades de fullereno en su estructura. Básicamente, existen dos clases de polímeros simples de este tipo y son los que se muestran en la Fig. 7.

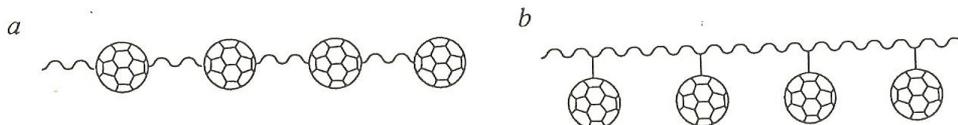


Fig. 7. Esquema de polímeros simples generados con los fullerenos [a: tipo “cadena de perlas”; b: tipo “cadena de colgantes”].

4.3.3. Derivados endoédricos de los fullerenos

Dado que los fullerenos son moléculas huecas, ofrecen un espacio adecuado para introducir átomos o iones en su interior. Si bien hasta el presente sólo ha sido posible sintetizar pequeñas cantidades de derivados de este tipo, lo que ha dificultado su caracterización detallada, estos materiales tienen una serie de propiedades muy interesantes y un gran potencial de aplicación tecnológica.

Prácticamente, todos los derivados endoédricos aislados hasta ahora contienen átomos de metal en el interior de la “esfera”.

Si antes de producir la evaporación láser de grafito, se impregna el electrodo con una solución de LaCl_3 , el catión $\text{La}(\text{III})$ queda atrapado en el interior del fullereno, generando las especies endoédricas $\text{La}@\text{C}_{80}$ y $\text{La}@\text{C}_{82}$. Los estudios espectroscópicos por ESR demostraron que el lantano está efectivamente atrapado como catión trivalente y que la “esfera” fullerénica está como trianión. Con el lantano se han podido obtener también las especies $\text{La}@\text{C}_{60}$, $\text{La}@\text{C}_{70}$ y $\text{La}@\text{C}_{74}$, apareciendo el compuesto $\text{La}@\text{C}_{82}$ como particularmente estable. Especies similares de tipo $\text{M}@\text{C}_{82}$ han sido obtenidas con $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$, y algunos otros lantánidos. También ha sido posible incorporar metales diferentes, por ejemplo en la

especie YLa@C_{82} . Un caso particularmente interesante se presenta en el Fe@C_{60} , en el que la espectroscopia Mössbauer demostró la presencia de hierro elemental.

Especialmente curioso es el hecho de que no se produzca la incorporación directa de helio, el medio gaseoso en el que se realiza la síntesis de los fullerenos. No obstante, es posible incorporar He a los fullerenos preformados habiéndose obtenido cantidades macroscópicas de He@C_{60} tratando al fullereno con el gas unas cinco horas a 600 °C y a una presión de 2500 atmósferas. Esta especie constituye pues el primer compuesto de un gas noble con carbono.

4.4. Aplicaciones de los fullerenos

Existen ya una serie de aplicaciones posibles para este tipo de materiales y sus derivados, tanto en el campo científico como en el tecnológico. Especialmente atractivas aparecen sus posibles aplicaciones en el campo de la catálisis, la microelectrónica o la optoelectrónica.

Asimismo, empiezan a perfilarse algunas posibles y muy interesantes aplicaciones en el campo de la Medicina y la Farmacología. Si bien los fullerenos son insolubles en agua, su adecuada funcionalización puede tornarlos solubles. El estudio de algunas de estas especies solubles permitió descubrir la interacción de esos organofullerenos con DNA, proteínas y sistemas celulares y reveló también interesante actividad biológica relacionada a sus propiedades fotoquímica e inhibición de radicales libres [11], habiéndose detectado también actividad antibacteriana y antiviral e, incluso, posible actividad HIV [12]. Por otra parte, el aprovechamiento del interior de la esfera podría transformar a estos fullerenos funcionalizados en interesantes agentes para la liberación controlada y específica de fármacos.

5. Fullerenos, Nanociencias y Nanotecnología

Como se mencionara en la Introducción, el descubrimiento de los fullerenos de alguna manera significó el comienzo de las nanociencias. Si bien inicialmente, no se lo consideró así algunos desarrollos subsecuentes, directamente relacionados, como el descubrimiento de los grafenos y los nanotubos de carbono marcaron realmente ese inicio.

En efecto, en 1991 Sumio Iijima, un reconocido microscopista electrónico japonés, decidió observar los electrodos de grafito tras la síntesis de fullerenos, descubriendo especies químicas carbonadas de estructura tubular y dimensiones nanométricas, que ahora se denominan nanotubos. De hecho, los mismos pueden derivarse formalmente del arrollamiento sobre sí misma de una o varias capas concéntricas de grafito (ver otra vez Fig. 1). Estos tubos pueden ser abiertos por ambos lados, por uno solo, o cerrados, lo que requiere otra vez de la presencia de pentágonos C_5 para conseguir el cierre de las cúpulas extremas [3]. Por otra parte, a una capa individual de grafito (esto es, de un átomo de espesor) se la denomina *grafeno* y se ha transformado en la actualidad en uno de los materiales de mayor interés, tanto para estudios teóricos como experimentales en el campo de la materia condensada [3]. Al respecto también vale la pena mencionar que los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron, conjuntamente, el Premio Nobel de Física del año 2010 por sus trabajos pioneros y fundamentales en torno a este material.

La Nanotecnología se centra en el estudio y control de la materia a escala atómica, molecular o supramolecular. O sea, es el trabajo con átomos y/o moléculas para la síntesis de nuevos productos o materiales.

Para manejarnos en término de dimensiones conviene recordar que un nanometro (nm) es igual a 10^{-9} metros. La distancia de un enlace C-C típico es del orden de 0,12-0,15 nm

y muchas bacterias tienen largos del orden de los 200 nm. Por convención, la Nanotecnología se maneja en la escala de 1 a 100 nm.

En años recientes ha habido un desarrollo creciente y espectacular de estas tecnologías, las que prácticamente empiezan a tener presencia en todos los campos de las Ciencias puras y aplicadas y en numerosas áreas industriales y comerciales.

Simplemente, para mencionar unos pocos ejemplos, en el campo de la Medicina comienzan a utilizarse nanopartículas en sistemas de liberación de drogas y fármacos así como para concentrar radiaciones en regiones predeterminadas del organismo. Recientemente, se han comenzado a utilizar nanopartículas de oro funcionalizadas con fines diagnósticos y terapéuticos y cuando, p.ej., se logra fijar sobre células cancerosas, la nanopartícula puede ser irradiada con un haz de energía adecuado lográndose el “calentamiento” intenso del tumor, comenzando su destrucción. Asimismo, hay ya interesante experiencia en la utilización de nanocristales de plata como agentes antimicrobianos para el tratamiento de heridas.

También el campo de la electrónica ha comenzado a hacer uso intensivo de estos sistemas y la utilización de nanopartículas de CdSe, Si o Ag es ya habitual en muchos dispositivos de interés práctico. Asimismo, se han comenzado a utilizar circuitos integrados basados en grafeno, que permiten disminuir drásticamente los tamaños y el peso de algunos aparatos e instrumentos. Por otra parte, se han comenzado a desarrollar membranas basadas en nanotubos para su utilización en celdas de combustible y se está trabajando en celdas solares basadas en depósitos de nanopartículas metálicas sobre grafeno.

Obviamente, también el campo de la catálisis industrial ha comenzado a aprovechar estas tecnologías y ya existen experiencias y resultados muy interesantes a partir de la utilización de nanopartículas de Pt, Au, Au/Ni o Pt/Cu así como con nanopartículas dispersadas en diverso tipo de óxidos cerámicos.

Finalmente, es interesante de remarcar que hasta el deporte se ha visto involucrado en estos desarrollos, por ejemplo a través de la utilización de nanotubos en el refuerzo de los encordados de raquetas de tenis.

Referencias

- [1] E.J. Baran, *Química de los Fullerenos*, Editorial Exacta, La Plata, 1996.
- [2] C. Manteca-Diego & E. Morán, *Anales Quím., Real Soc. Esp. Quím.* **90**, 143 (1994).
- [3] M.A. Alario y Franco, *Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.* **103**, 323 (2009).
- [4] H.W. Kroto, J.P. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl & R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [5] Harold Kroto-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996 (18. Mar. 2014).
- [6] Richard E. Smalley-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996 (24. Mar. 2014).
- [7] Robert F. Curl, jr.-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996 (26. Mar. 2014).
- [8] J.D. Crane & H.W. Kroto, Carbon: Fullerenes, en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R.B. King (Ed.), Vol.2, Wiley, Chichester, 1994, pp. 531-552.
- [9] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos & K. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [10] N.L. Clipson, T. Brown, Y.Y. Vasil'ev, M.P. Barrow, R. Herzschuh, U. Reuther, A. Hirsch & T. Drewello, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9171 (2000).
- [11] E. Nakamura & H. Isobe, *Acc. Chem. Res.* **36**, 807 (2003).
- [12] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fis. Nat.* **63**, 77 (2011).