

AC 05 65

Buenas noches María José. Hola, buenas noches. En la charla de hoy vamos a exponer una visión de conjunto y por lo tanto pues va a ser de una forma un poco breve y elemental, los métodos utilizados para el estudio de la estructura molecular, centrándonos principalmente en los llamados métodos espectroscópicos.

María José, me permites una pregunta previa. ¿Qué interés tiene la determinación de la estructura molecular? Mira, el conocimiento de la estructura molecular tiene un enorme interés no sólo teórico, como pudiera parecernos a primera vista, sino también práctico ya que es la base para la fabricación de muchos productos en la industria química moderna. Esto se debe a que las propiedades físicas y químicas de cualquier clase de materia dependen de su composición química y de su estructura molecular, es decir, de la disposición espacial de todos los átomos que la componen y de las fuerzas que actúan entre ellos.

Pero a este interés de los químicos, por el conocimiento de la estructura molecular, es muy reciente, ¿no? Sí, en efecto, así es. Sólo durante la segunda mitad del siglo XIX, los químicos empezaron a relacionar las propiedades de las sustancias con la supuesta estructura de sus moléculas. Esto hizo que la química se fuese transformando desde ser un cúmulo de conocimientos empíricos y descriptivos hasta llegar a ser una ciencia teórica y deductiva, como es la química moderna, que trata, con todos los medios que se dispone a que tenemos a nuestro alcance, de conocer la estructura de la materia y de establecer relaciones muy precisas entre dicha estructura y las propiedades físico-químicas.

¿Y hay muchos métodos para determinar la estructura molecular? Sí, en efecto, los métodos para el estudio de la estructura molecular son muy variados. En primer lugar, hay que distinguir entre métodos puramente teóricos y métodos experimentales. Los métodos teóricos, cuyo verdadero desarrollo comenzó con la mecánica cuántica, que puede decirse que empezó en el año 1925, sólo pueden abordar por sí solos el estudio de moléculas muy sencillas, o bien algunos aspectos parciales de moléculas complejas.

De todas formas, su importancia es muy grande, ya que son necesarios para una correcta interpretación de los métodos experimentales, de los que, en cierto modo, podríamos decir que son complementarios y, en algunos aspectos, casi inseparables. ¿Y estos métodos experimentales de qué tipo son? Los métodos experimentales para el estudio de la estructura molecular los podemos dividir en físicos o químicos. Históricamente aparecen primero los métodos químicos, que son muy variados y, por ello, muy difíciles de agrupar.

Van desde el análisis químico elemental y funcional hasta los análisis especiales y tipo de reacciones más diversas. Los métodos físicos tienen, además, la ventaja de no alterar la sustancia que estamos estudiando, mientras que los químicos casi siempre las destruyen, ya que se basan en reacciones químicas. Así, por ejemplo, las reacciones de degradación constituyen uno de los métodos químicos más útiles para la determinación de fórmulas

estructurales de moléculas complejas.

Estas reacciones de degradación consisten en romper la molécula que tenemos problema de una manera controlada mediante reacciones adecuadas en fragmentos de estructura previamente conocidos, lo que permite reconstruir la estructura de la molécula original. Hay muchas y muy ingeniosas reacciones de degradación, altamente específicas, que permiten romper las moléculas por partes muy determinadas y mediante las cuales se ha determinado durante muchos años las estructuras de miles de moléculas complejas. María José, ¿se siguen empleando mucho en la actualidad los métodos químicos para determinar estructuras moleculares? Modernamente se utilizan fundamentalmente y cada vez más los métodos físicos, ya que en general, al ser más directos y exactos que los métodos químicos, pues poseen mayor eficacia y además permiten obtener resultados absolutos y cuantitativos en los dos aspectos que interesan, geométrico y energético.

Pero supongo que habrá muchos métodos físicos que sirvan para determinar la estructura molecular, ¿no es así? Sí, en efecto, hay muchos tipos de medidas físicas muy variadas que se utilizan frecuentemente en química, como por ejemplo puntos de fusión y de ebullición, presiones de vapor, presión osmótica, propiedades electroquímicas, etcétera, y que a veces permiten obtener ciertas conclusiones sobre la estructura molecular, pero en realidad los métodos físicos fundamentales para el estudio de la estructura molecular son de dos tipos principales, métodos espectroscópicos y métodos de difracción de rayos x y de electrones, siendo mucho menos importantes en la actualidad los llamados métodos eléctricos, esto es en medidas de momentos eléctricos dipolares, y métodos magnéticos en medidas de momentos magnéticos, así como los basados en medidas de la actividad óptica o del poder rotatorio. Actualmente el estudio de los espectros moleculares es en conjunto el método que más se utiliza y el que proporciona mayor información sobre la estructura molecular. Hemos oído muchas veces hablar de espectros moleculares, pero nos podrías explicar un poco qué son.

Los espectros en general pueden ser de dos tipos, de emisión o de absorción, según que se analice la luz o radiación electromagnética emitida por una muestra cuando se excita, por ejemplo por calentamiento en una llama, en un arco eléctrico, en una descarga eléctrica, etcétera, o bien se analiza la radiación absorbida por una muestra cuando se ilumina con una fuente de radiación continua. Los espectros moleculares más utilizados son los de absorción, aunque los dispositivos experimentales varían mucho de unos casos a otros. En esencia consiste en iluminar una muestra de sustancia con radiación electromagnética continua y analizar mediante un espectrógrafo adecuado la radiación absorbida por dicha muestra en función de la frecuencia o longitud de onda de la radiación.

La representación del porcentaje de la radiación transmitida o absorbida en función de la frecuencia o de la longitud de onda es lo que se llama un espectro. Según la zona de frecuencia de la radiación electromagnética utilizada, los espectros moleculares pueden ser de tres tipos. Espectros de microondas, cuando se utilizan ondas análogas a las de radar y parecidas a las que producen el calentamiento en los hornos de microondas que todo el mundo utilizamos.

Están también los espectros infrarrojos, en los que se utiliza radiación infrarroja, que es invisible y se emplean mucho con fines militares en aparatos de visión nocturna, y espectros ultravioleta, en los que se utiliza la luz visible y radiación ultravioleta, próxima al visible. Queda bastante bien comprendido que haya tres tipos de espectros moleculares según la zona de la radiación electromagnética, pero me gustaría que nos explicases un poco más por qué las moléculas absorben estas radiaciones. Esto se comprende mejor pensando en los modelos moleculares que se utilizan mucho en química y en los que las moléculas se consideran como si estuviesen formadas por pequeñas esferas macizas que representan a los átomos, unidas por muelles que representan a los enlaces químicos.

Los modelos moleculares ordinarios son miles de millones de veces mayores que las moléculas reales, claro. Con ellos se puede ver fácilmente que el movimiento de rotación de las moléculas, como el de cualquier cuerpo macroscópico, lleva asociada una energía de rotación que depende de la velocidad de rotación y del momento de inercia de la molécula. Esta energía de rotación de las moléculas, como cualquier tipo de energía de las partículas microscópicas, está cuantizada, es decir, que no puede tomar cualquier valor, sino sólo determinados valores discretos.

Por absorción de radiación electromagnética de una frecuencia adecuada, las moléculas pueden pasar de un estado de rotación a otro de mayor energía. Las moléculas utilizan la energía de la radiación electromagnética absorbida para aumentar su velocidad de giro, o sea, su energía de rotación. A partir de las frecuencias de absorción del espectro de microondas de una muestra de sustancia, puede determinarse los estados o niveles de rotación de sus moléculas, esto es, sus posibles energías de rotación.

Estas energías dependen del momento de inercia de las moléculas y de otras constantes universales bien conocidas, por lo que a partir del espectro de microondas puede calcularse dicho momento de inercia. ¿Y qué tiene que ver el momento de inercia de una molécula con su estructura molecular? El momento de inercia está directamente relacionado con la estructura geométrica de las moléculas. Así, por ejemplo, en las moléculas diatómicas, como el óxido de carbono, CO , o el cloruro de hidrógeno, HCl , y también en las moléculas poliatómicas lineales, como el dióxido de carbono, CO_2 , el momento de inercia depende sólo de las masas de los átomos, que son conocidas, y de las distancias entre ellos.

Por lo tanto, a partir del momento de inercia se calcula directamente la distancia del átomo, es decir, la distancia entre los átomos que forman la molécula. En moléculas poliatómicas no lineales, los espectros de microondas son más complicados. Dependen de la simetría de las moléculas y de las distancias y ángulos de enlace.

De todas formas, pueden analizarse con cuidado y deducir así la simetría y estructura geométrica de las moléculas que forman la muestra de sustancia que estamos estudiando. De este modo, se han determinado las distancias y ángulos de enlace de cientos de moléculas sencillas, cuyas dimensiones se conocen así con tanta precisión como la que la podemos

obtener en las medidas de dimensiones de un objeto ordinario, como por ejemplo, la mesa o una silla que tenemos delante. Y ahora nos podrías explicar cómo son los espectros infrarrojos.

Pues además de la energía de rotación, las moléculas tienen una energía de vibración, debido al movimiento de vibración de sus átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Con los modelos moleculares de bolas y muelles, se comprende fácilmente que si estiramos uno de los muelles, que representa un enlace, se origina un movimiento de vibración de los átomos enlazados, que a su vez hacen entrar en vibración a los restantes átomos que forman la molécula. La energía de vibración de las moléculas es lo mismo que la de rotación, está cuantizada y puede pasar de un estado de vibración a siguiente por absorción de radiación electromagnética de frecuencia adecuada.

Esto es, que coincide con la frecuencia de la vibración correspondiente. Estas frecuencias de vibración caen en la zona de infrarrojo, porque al iluminar una muestra de molécula con radiación infrarroja, se obtendrán unas bandas de absorción cuyas frecuencias coinciden con las de vibraciones moleculares. Los espectros infrarrojos de moléculas complejas tienen numerosas bandas, muchas de ellas se deben a vibraciones de un determinado enlace o grupo atómico, por lo que se llaman bandas características y sirven para conocer, a partir de este espectro, si una sustancia, problema, que no conocemos su estructura, tiene o no un determinado enlace o grupo atómico.

Esto tiene gran interés y se aplica muy excesamente, mucho más que los métodos químicos, para determinar la estructura química de un compuesto que no conocemos. Los espectros infrarrojos de moléculas complejas, además de estas bandas características de ciertos enlaces o grupos, tienen otras que se deben a todo el conjunto de la molécula, por lo que son típicas de una molécula y no aparecen exactamente igual en ninguna otra. Por esto, a los espectros infrarrojos se les ha llamado muchas veces las huellas dactilares de las moléculas y su aplicación para identificar sustancias desconocidas es análoga a la de las huellas dactilares humanas, para la identificación de un individuo.

En los laboratorios de infrarrojo se tienen muchos catálogos con los espectros de casi todas las moléculas que conocemos, lo mismo pues que en los archivos de la policía se tienen las fichas con las huellas de todas las personas. De esta forma se puede analizar una muestra desconocida comparando su espectro infrarrojo con los de los catálogos hasta encontrar la total identificación. Por todo lo que acabas de explicar, me imagino que la espectroscopía infrarroja tendrá también aplicaciones industriales, ¿no? Sí, efectivamente, y fueron precisamente estas aplicaciones al comienzo de la Segunda Guerra Mundial las que potenciaron el desarrollo de las técnicas de infrarrojo.

Como ejemplo de estas aplicaciones industriales merece encitarse su utilización en el programa de defensa norteamericano para fabricar el caucho sintético, la determinación de la estructura de la penicilina que hizo posible luego su fabricación mediante síntesis, así como su importante aplicación militar por los aliados para el análisis de gasolinas, en particular de las utilizadas por

los aviones enemigos, a fin de averiguar la procedencia de éstas, etcétera. Si no recuerdo mal, también mencionaste un tercer tipo de espectros en la región visible ultravioleta. ¿Cómo son estos espectros? La energía de la radiación visible ultravioleta es bastante mayor que la de infrarrojo y cuando es absorbida por las moléculas se modifica en su estructura electrónica.

En moléculas sencillas esto nos sirve para conocer muchos detalles del enlace químico. En las moléculas complejas, el análisis completo de sus espectros visible ultravioleta, la verdad es que es muy difícil, pero sin embargo tienen gran utilidad práctica para localizar ciertos grupos atómicos en sustancias desconocidas. En general los espectros visible ultravioleta dependen más de ciertos grupos atómicos no saturados, llamados cromóforos, que del conjunto de la molécula, por lo que son menos característicos que los espectros infrarrojos.

Siguiendo por ejemplo la misma analogía de los espectros visibles ultravioletas, podríamos compararlos pues con el color del pelo, de los ojos o estatura de unas personas, en lugar como hemos comparado antes los infrarrojos con las huellas dactilares. Así pues un pelo rubio o unos ojos claros y alta estatura pues nos llevaría a sospechar de una persona nórdica, una banda o unos 2.500 astros pues con cierta estructura en el espectro visible ultravioleta pues casi es un indicio de un compuesto con núcleos bencénicos, pero los espectros ultravioleta visible no son tan característicos como los de infrarrojo. Estos espectros son los conocidos desde época más antigua, hace como unos 150 años y son utilizados muy extensamente para análisis de compuestos de gran interés sobre todo en biología y medicina como son los esteroides, las vitaminas, las hormonas, etcétera.

Y no hay otro tipo de espectros moleculares. Sí, están por ejemplo los espectros Raman llamados así en honor de su descubridor en 1928 que fue el físico indio Raman y cuya utilización es muy parecida a la de los espectros infrarrojos. También se utilizan mucho los espectros de masas en los que no interviene la radiación electromagnética y que en esencia consiste en romper la molécula en estudio en diversos fragmentos cuya masa se determina con muchísima precisión y luego por composición de todos estos fragmentos como si se tratase de un rompecabezas se puede conocer la estructura de la molécula original.

Por último, también te querría hablar de los espectros de resonancia magnética nuclear que en abreviatura se llama siempre RMN que se diferencian de los espectros moleculares ordinarios en que ahora la muestra tiene que estar sometida a un intenso campo magnético. La absorción de la radiación electromagnética es muy débil y su frecuencia es en el orden de las ondas cortas de radio. Se produce por un cambio de orientación de los núcleos atómicos que se comportan como pequeños imanes parecidos a una brújula frente al intenso campo magnético aplicado.

Los modernos espectrógrafos de RMN llevan asociados costosos dispositivos electrónicos y además ordenadores de cálculo por lo que su precio es muy elevado. Lo que estaría diciendo me imagino que las técnicas de espectroscopía de RMN eran muy recientes. Sí, así es, en efecto el fenómeno de RMN fue descubierto a finales de 1945 por dos grupos de investigadores

Puchel y colaboradores de la Universidad de Harvard y Felix Bloch y sus colaboradores de la Universidad de Stanford y como ocurre con muchos descubrimientos científicos al principio parecía que la resonancia magnética nuclear sólo tendría interés teórico en el campo de la física nuclear.

Sin embargo unos años después hacia 1950 empezaron a desarrollarse multitud de aplicaciones prácticas tanto en química como conocemos en la actualidad en biología y por esto se les concedió a sus descubridores el Premio Nobel de Física en 1952. La utilidad práctica de los espectros de RMN se debe a que la frecuencia de resonancia que absorben los núcleos, por ejemplo el núcleo de hidrógeno, en una determinada molécula varía ligeramente con la distribución electrónica alrededor de dicho núcleo, es decir que depende del tipo de enlace y de los átomos cercanos al núcleo resonante. Estos ligeros desplazamientos de la frecuencia de absorción, que se llaman por ello desplazamientos químicos, así como el desdoblamiento de las bandas por la influencia magnética de los núcleos vecinos, son la base para el estudio de la estructura molecular de sustancias que no conocemos.

Como has dicho que los aparatos de RMN son muy caros, ¿no estará muy extendida esta técnica? No, que va, mira, al contrario, a pesar de su elevado coste y de ser la rama más joven de la espectroscopía molecular, es en la actualidad la más utilizada. En los últimos 15 o 20 años la RMN ha experimentado un desarrollo espectacular, siendo miles los trabajos que se publican cada año sobre estructuras de moléculas complejas entre interés médico y biológico, como pueden ser proteínas, ribosomas, ácidos nucleicos, etcétera. Una aplicación muy reciente de la RMN en medicina es la obtención de imágenes de tejidos del interior del cuerpo humano, análogos a los del escáner de rayos X, por lo que se llama corrientemente escáner de RMN y que son de gran utilidad para el diagnóstico médico en particular, para localizar tumores, detectar anomalías en el corazón, funcionamiento del hígado, estudio del cerebro, etcétera.

Al principio de la charla hablaste de los métodos espectroscópicos y de los métodos de difracción. ¿Nos puedes explicar un poco estos últimos? Sí, para ya casi terminar vamos a comentar brevemente el método de difracción de rayos X para determinar la estructura molecular. Es lógico pensar que el instrumento más directo para el estudio de la estructura molecular sería el que utilizase una especie de microscopio con suficiente poder de resolución para lograr ver o fotografiar a las moléculas.

Hasta ahora no se ha podido construir tal tipo de microscopio, sin embargo, hasta cierto punto las técnicas de difracción de rayos X, combinadas con un proceso de cálculo que es muy complejo pero que ahora resulta más fácil gracias al empleo de todos estos potentes ordenadores, permite obtener un conocimiento de la estructura de las moléculas análogo y a veces mejor que el que se tendría con un microscopio de observación directa. ¿Estos métodos de difracción de rayos X son parecidos a los que se utilizan en medicina para obtener radiografías? No, mira, son muy distintos. Las radiografías médicas son fotografías de los rayos X que atraviesan más o menos el cuerpo humano y se basan en la penetración de los rayos X a través de los tejidos, pero que es mucho menor en los huesos o en sustancias que se utilizan

como contraste.

En cambio, el método de difracción consiste en fotografiar los rayos X difractados por un pequeño cristal giratorio de la muestra a lo que se enfoca un fino haz de rayos X monocromáticos. El análisis detallado de estas fotografías, formadas por un conjunto de pequeñas manchas oscuras de distinta intensidad, según la mayor o menor difracción de los rayos X, permite calcular la posición de todos los átomos o iones que forman el cristal de la muestra. En las sustancias inorgánicas que suelen formar cristales iónicos, es relativamente fácil determinar la estructura geométrica del cristal y de ella las posiciones de los átomos constituyentes.

En cambio, los compuestos orgánicos forman cristales moleculares, en los que cada nudo del retículo cristalino está ocupado por una molécula más o menos compleja. La difracción de rayos X tiene lugar en cada átomo y la intensidad de los rayos X difractados es muy variable. Depende, entre otras cosas, del número de electrones, número atómico de cada átomo y de la disposición relativa de estos dentro de la molécula.

En estos casos, las fotografías de difracción presentan miles de manchas de distintas intensidades, que hay que medir con muchísimo cuidado. Le debe ser muy difícil interpretar estas fotografías de difracción. ¿Cómo se hace? En efecto, la interpretación de las fotografías o diagramas de difracción es muy laboriosa y lleva consigo un complejo cálculo de series llamadas de Fugnier, formada por numerosos sumandos que hay que calcular para numerosos puntos del espacio del retículo cristalino.

Esta pesada tarea se ha simplificado en la actualidad también mediante el empleo de potentes ordenadores. Al final se obtiene la densidad electrónica en todo el cristal, cuyos máximos nos dan las posiciones de todos los átomos y de aquí se determinan fácilmente las distancias y los ángulos de enlace, es decir, la estructura geométrica de las moléculas. El método de difracción de rayos X es el que ha hecho posible conocer las estructuras de proteínas y otras moléculas complejas de gran interés biológico.

Así, por ejemplo, la insulina, que es esencial en el metabolismo de los hidratos de carbono, es imprescindible para los diabéticos. Fue la primera proteína cuya estructura, formada por unos 1.500 átomos, fue determinada entre 1945 y 1952 por el biólogo químico inglés Sanger y sus colaboradores en la Universidad de Cambridge. Posteriormente, hacia 1957, el grupo de trabajo de Kendrick, formado por ocho investigadores y después de unos 10 años de trabajo, daban a conocer también la estructura de la hemoglobina, que tiene unos 2.600 átomos.

Poco después, también el grupo de Perutz, también de Cambridge, basándose en los trabajos anteriores y después de unos 20 años de trabajo propio, dio a conocer la estructura de la hemoglobina, que está formada por unos 10.000 átomos, responsable, como sabemos todos, del oxígeno de la sangre. Bueno, yo creo que con esto pues hemos dado un poco una visión muy general y elemental de cómo se puede determinar y de la importancia de la determinación de la estructura molecular. Con esto ya me voy a despedir y buenas noches.

Y hasta aquí el curso de acceso. Gracias un día más por su atención. Feliz noche.

Despedimos la programación de la UNED hasta las cero horas del lunes. Nos encontraremos en esta misma emisora. Nuestro primer espacio será Aula de Filología.

Continuaremos con Revista de Geografía e Historia y la Facultad de Ciencias. Cerrará nuestra programación el curso de acceso. Les agradecemos su compañía.

Que pasen feliz fin de semana.