

FIRMA INVITADA**BAZAR «A QUÍMICA»**

VÁZQUEZ TATO, José
Catedrático de Química Física
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Nos anos da miña primeira mocidade, o autobús urbano, que me levaba o *Instituto de Ensino Secundaria*, pasaba pola rúa Juana de Vega, na Coruña. Dous establecementos sitos nesta rúa, veciños porta con porta, chamaban rutineiramente a miña atención. No sentido que levaba o autobús, aparecía en primeiro lugar unha zapatería que se denominaba «La Clínica» e, a continuación, o facía a Farmacia «Botas». Ata moitos anos máis tarde, non souben da transcendencia que tería na miña vida, o sorriso, sempre a medio acabar, que me suscitaba o que nunha «clínica» vendesen zapatos, e que en «Botas» vendesen medicamentos.

A historia tivo continuidade moitos anos máis tarde. A mediados dos oitenta, lendo distraidamente, como outros tantos días, o periódico local, apareceu na sección de «Anuncios por palabras», un anuncio que, sen máis explicación, rezaba, «Bazar A *Química*». Se o anuncio fose titulado «Droguería A *Química*», con toda seguridade non tería chamado a miña atención, pero os antecedentes da miña infancia, aínda que en aquel momento eran inconscientes, fixeron que me preguntase que tipo de *química* podería venderse nun bazar. Dado que a dirección, único dato que acompañaba o letreiro principal do anuncio, correspondía a unha cidade sita nun país estranxeiro, tamén podería ser, por aquilo do orden inverso de adxectivo e nome que o inglés presenta fronte o galego, que houbera unha mala traducción e que a pregunta que debería formularme fose ¿que tipo de bixería pode venderse nunha *Química*?

Algún tempo despois, con motivo de asistir a un congreso internacional, tiven ocasión de visitar esa cidade e intentar satisfacer a curiosidade

espertada polo anuncio anterior. Así que adiantei a miña viaxe un par de días. Xa no hotel, conseguín un plano da cidade e, practicamente o momento, situei a dirección. Era unha rúa céntrica, na zoa antiga da cidade, non afastada do hotel. De modo que decidín visitala de inmediato. Como tódalas da zoa, a rúa era estreita e quebrada. O enlosado, de pedra granítica, estaba desgastado polos anos. A súa atmosfera tamén transmitía o paso da historia. Abundaban as tendas de antigüidades de mobles, libros e outras curiosidades, pero, a aquela hora da media mañá, estaba solitaria. Parecía como se os escaparates anunciase os produtos para ninguén. Palpábase a quietude. Tanta que ata facía sentir o baleiro que sempre acompaña á soidade. Ademais facía frío, aínda que afortunadamente non chovía.

Axiña cheguei á tenda, identificada por un discreto rótulo colocado entre a porta e unha enorme fiestra que facía de escaparate. Neste, só había dous letreiros. Traducinos sen esforzo e o mais achegado ó espectador rezaba: ”¡Derradeira novidade: criptas de protón!”. Do outro cartel, medio tapado por unha cortina, só podía lerse a derradeira palabra. “... coroa”. A única palabra que eu podía relacionar coa miña profesión era ¡protón!, era as outras dúas lembraban máis a unha funeraria que á Química.

Xa non me lembro de canto tempo estiven intentando descifrar aqueles letreiros que, para min, eran mais propios de figurar nas “Narracións extraordinarias” de Edgar Allan Poe que como carteis anunciadores dos produtos dun bazar, calquera cousa que fose o que vendese. Do meu ensino espertoume unha amable voz que me invitaba a entrar:

- Levas tanto tempo quedo que acabará colléndoche o frío. Entra e toma algo quente.

Foi tal a sorpresa que non souben que responder e entrei como un autó-mata. Para evitar un maior atordamento, o dependente ou propietario da tenda, pensaba eu, se presentou:

- Chámome Charles Pedersen.

E engadiu interrogante:

- ¿Café, té ou chocolate?

Sen agradar a miña resposta, levoume a rebotica onde agardaban outros dous individuos. Dun xeito natural, Pedersen dixo:

- Donald Cram, Jean Marie Lehn, preséntovos a este rapaz con cara de asustado. Creo que picou o anzol do noso anuncio nalgún periódico de provincias.

Era obvio que estaba onde eu quixera ir, pero aínda non sabía que vendía aquel bazar. A miña faciana debía corresponder a un poema dramático.

Aínda así, non puiden deixar de preguntar coa boca chea do chocolate que me servira Pedersen:

- ¿É isto unha funeraria?

As risas tiveron que oírse na rúa, aínda que eu non comprendía a gracia que contara. Pedersen tomou a palabra y dirixíndose a Jean Marie Lehn increpouille:

- ¡Díxenche que a utilización da raíz raíz *cripta* daba máis sombras que luces!

- ¡Ti tampouco axudas tapando, ¿con boa intención?, , parte do cartel deixando ver unicamente «...coroa»! -foi a defensa que esgrimiu Lehn.

Entón foi Cram o que falou:

- Coido que estamos despistando cada vez máis o noso invitado. ¿Por que non narramos brevemente algúns antecedentes sen interrompernos?

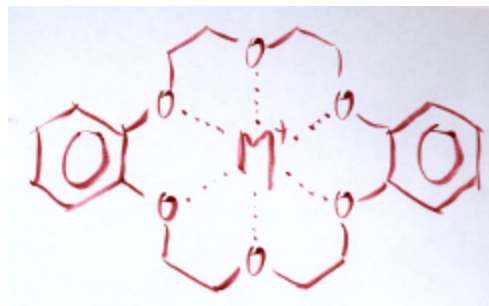
Todo aquilo tiña que ser parte dunha cerimonia programada e destinada a espertar a miña curiosidade. Se esta era a súa intención, tñano logrado. Pedersen tomou a palabra:

- É moita a xente que pensa que un científico fai o seu mellor traballo cando ten uns trinta e cinco anos de idade. Sinto leva-la contraria porque a miña mellor contribución científica publikeina dous anos antes de xubilarme. O meu descubrimento inicial tivo moito de casual. Foi simplemente o resultado de facer a cousa correcta no momento correcto. Realizando unha reacción, observei a aparición dun subproduto (a penas representaba o 0,4%) branco, fibroso e cristalino. Despois de illalo, comprobei que este material era capaz de combinarse con sales inorgánicas como o cloruro sódico e el cloruro potásico, facéndoas solubles en líquidos orgánicos, dun xeito descoñecido ata entón. Despois fun capaz de obte-lo produto intencionadamente e deseñar unha síntese sistemática».

Mentres facía un debuxo, describía o composto:

- Trátase de *poliéteres cíclicos* que o combinarse cunha sal inorgánica forman un complexo no que o éter cíclico se coloca arredor do catión metálico da sal, tal e como unha coroa se coloca sobre a cabeza dunha persoa.

Para que o entendese mellor, mostroume o debuxo que estivera



esbozando e que, como documento histórico que é, inclúo a marxe.

Finalmente sentenciou:

- ¡Foi claramente un descubrimento serendípico, isto é, por accidente!

Lembrei entón a anécdota relatada por G. Player, un dos mellores xogadores de golf de tódolos tempos. Tiña a súa bola nun *banker*. Elixiu con moito coidado o pao, e logo golpeouna con certa precisión xa que a bola entrou directamente no burato. Alguén do público exclamou «¡Vaia sorte!». Volvéndose cara o espectador Player dixo simplemente: «¡Canto máis práctico, máis sorte teño!» Louis Pasteur definiu a mesma situación con outras palabras: «No eido da observación, o azar so favorece á mente preparada».

Mirei a hora. O reloxo seguía marcando media mañá.

Non puíden decatarme do significado deste feito porque Jean Marie Lehn entrou en acción:

- A coroa de Pedersen, á que eu prefiro chamar *macrociclo*, define un biscoito bidimensional, mentres que os *macrobiciclos* definirían unha cavidade esférica na que poderían instalarse os catións alcalinos ou alcalinotérreos esféricos. Así que me puxen mans a obra y puíden sintetizar estruturas como as seguintes.

Púxose a debuxar e mostroume o debuxo que acompaño a este relato, e continuou dicindo:

- Estes compostos mostraron unha gran selectividade á hora de complexar catións dependendo do tamaño dos macrociclos e do propio catión. Este fenómeno coñécese baixo o nome de *recoñecemento esférico*. Ós complexos bauticeinos como *criptatos* e ós macrociclos como *criptandos*.



¡Bo! Xa tiña o significado das dúas palabras enigmáticas do escaparate, e imaxinar que “*criptato de protón*” significaba que era este catión o que se encontraba no interior da *cripta* non foi demasiado difícil. Sen embargo, preferín preguntar acerca da existencia de *criptandos* que complexasen anións. De novo foi Jean Marie Lehn quen respondeu:

- Os *macrobiciclos* con átomos de nitróxeno como heteroátomos, ó protonarse son capaces de enterrar...

Mirou para mín como pedíndome desculpas por utilizar esa palabra, pero sen deterse continuou:

- ... de enterrar aniões fluoruro, cloruro, nitruro, etc. Tamén se enlazan outros aniões como carboxilatos e fosfatos.

A miña pregunta seguinte aínda foi máis inocente ca anterior:

- ¿E moléculas neutras?

- ¡Deixade que sexa eu quen conteste esa pregunta!- dixo unha voz dende a entrada da tenda.

-¡Ronald! -exclamaron os tres o unísono. Despois enteira que o tal Ronald era Breslow, quen a xuízo da *American Chemical Society*, da que foi presidente, é un dos setenta e cinco químicos máis influentes do século XX. Pola familiaridade coa que se trataban, era evidente que esta non era a primeira visita de Ronald ó bazar.

O feito de que inmediatamente se dirixise a mín, fixo que case me sentise como un membro de aquel grupo. Aínda así, Cram tivo tempo para predicir:

- ¡Seguro que lle fala das *ciclodextrinas*!

- ¿Quen senón eu lle vai a falar das ciclodextrinas? - respondeu Ronald.

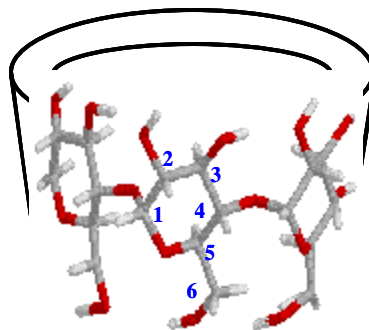
- Saenger, Szejtli, D'Souza, Wenz... -recitaron a coro os demais.

- ¡Vale! Xa pesquei a indirecta -foi a súa resposta.

Algún xesto do meu corpo desveloulle que eu non era precisamente un experto en ciclodextrinas. Ó mesmo tempo que comezaba un relativamente largo discurso, e a diferenza de Pedersen, Cram ou Lehn que me amosaban debuxos espontáneos realizados a man, Breslow sacou do seu portafolios un impecable debuxo das ciclodextrinas que me ofreceu dicindo:

- As ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos de orixe natural formados xeralmente por 6, 7 ou 8 unidades de α -D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos a-1,4. Denomínanse α -, β - e γ -ciclodextrina, respectivamente. O seu descubrimento se debe a Villiers quen en 1891 publicou seus estudos sobre a degradación encimática de amidón por o *bacillus amylobacter*, illando unha sustancia cristalina que chamou *celulosina*. Schärddinger, dez anos máis tarde, dou os primeiros pasos para o illamento e caracterización fisicoquímica destes compostos. Para que comprendas mellor os importantes fenómenos de *encapsulamento* nos que están implicadas, é importante que che mostre a súa estrutura.

A mesma lembra un cono truncado oco no que se poden albergar moléculas hóspede.



A unión hóspede-hospedador da lugar á formación dunha *supermolécula* na que o hóspede está emprazado na cavidade da ciclodextrina. De eso pode falarche mellor Lehn que foi quen acuñou o termo.

Así que Jean Marie tomou a palabra:

- É certo que o termo *Química Supramolecular*, e polo tanto o concepto asociado, o introducín por primeira vez en 1978, pero sendo sincero debo indicar que xa Lehninger utilizou a palabra *supramolecular* en 1966 na descrición de grandes arquitecturas proteicas e conxuntos moleculares organizados.

Agora foi Cram quen interrompeu:

- Eu desexaría remontarme moito máis atrás, ó século XIX, xa que os requirimentos para a formación de supermoléculas foron anunciados por Fischer no seu *principio de dobre complementariedade* que regula os procesos de recoñecemento molecular. De calquera xeito, este é un campo moi interdisciplinario abarcando dende a física ata a medicina, pasando pola química e a farmacéutica. A agronomía tampouco é allea.

- As ciclodextrinas son un claro exemplo de multidisciplinariedade xa que se teñen utilizado para encapsular fármacos, aromas, colorantes, fungicidas, etc.

Evidentemente foi Ronald quen fixo a afirmación anterior e, como ninguén o interrompeu, seguiu falando:

- Actualmente, os estudos no campo das ciclodextrinas se están dirixindo a síntese de novos materiais e a síntese de compostos como dímeros, oligómeros e polímeros que conteñen máis dunha unidade de ciclodextrina.

Antes de que puidese continuar, as campañas da porta anunciaron que alguén acababa de entrar. A estas alturas da conversa xa case nada podía estrañarme e, fose quen fose, seguro que me sorprendería agradablemente. Aquele reunión empezaba a asemellarse a un congreso, pero aínda non acababa de entender o nome do local que espertara o meu interese naquel xa remoto anuncio. Dun xeito maquinal, mirei a hora: o reloxo seguía marcando media mañá.

Non foi necesario invitar ós recente chegados a que tomasen a palabra. Foi J. Fraser Stoddart quen, vendo os debuxos que ían acumulándose nas miñas mans, preguntou o aire:

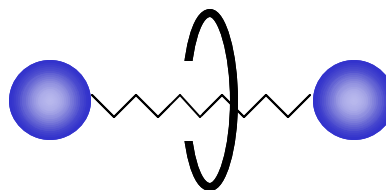
-¿Outro novato?

Polo ton do seu forte acento escocés, era evidente que non esperaba resposta, así que ninguén o interrompeu, e continuou dicindo:

- A química supramolecular ten orixinado estruturas espectaculares, sen antecedentes na natureza, ás que temos que bautizar con máis ou menos orixinalidade. Vexo que Ronald che falou das ciclodextrinas. Permíteme que che fale de *rotaxanos* e *catenanos*, despois Harada che falará de *tubos* e *colares*.

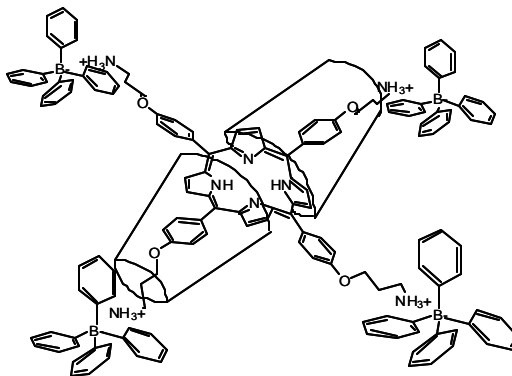
¿Como non ían a permitirlo si era a primeira vez que oía unha clara palabra que evocaba un obxecto típico dun bazar? Stoddart, o igual que anteriormente Ronald, sacou unhas estruturas impecablemente debuxadas, con ordenador, que me ofreceu:

- O termo *rotaxano* se aplica a complexos químicos que teñen a particularidade de que unha parte dos mesmos, *roda*, pode xirar en torno a un compoñente lineal, *eixo*. Esquemáticamente, podémolos representar como unhas pesas de halterofilia entre as que se intercala un anel. Os primeiros *rotaxanos* con ciclodextrinas foron sintetizados por Ogino en 1981 pero, para min, o máis espectacular de todos foi o obtido por Manka e Lawrence sobre una base porfirínica e que me lembra unha *paxarela*.



«¡Outra palabra digna dun bazar!», dixeran para os meus adentros. A verdade é que a estrutura é impresionante e polo tanto digna de figurar nesta historia. Case sen pausa Stoddart continuou presentándome novos produtos:

- O seguinte paso foi pechar sobre si mesmas as pesas de halterofilia para formar ...



Atrevínme a interrompelo para afirmar:

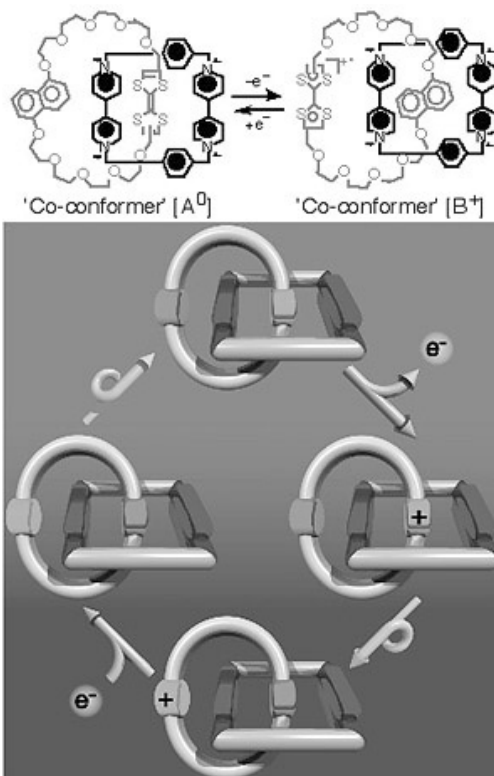
- ¡*Cadeas!* - outro obxecto, engado agora, digno de calquera bazar.

Stoddart corrixíume cun sorriso:

- En realidade ¡*catenanos!* E para que vexas que este tipo de estruturas non se reducen as ciclodextrinas, permite que che presente un dos meus últimos descubrimentos.

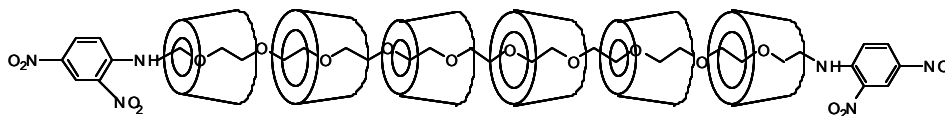
¡E outra folla máis para a miña colección!

- Este *catenano* está composto por un ciclofano tetracatiónico encadeado cun macrociclo poliéter que incorpora unha unidade de tetratiafulvaleno (TTF) e unha unidade de dioxinaftaleno (DNP). En disolución, a unidade TTF está preferentemente dentro da cavidade do ciclofano tetracatiónico, isto é, o co-confórmero A⁰ é o máis abundante. Por oxidación química ou electroquímica, o TTF convértese no seu radical catiónico, sendo entón expulsado da cavidade tetracatiónica e sendo substituído polo anel neutro DNP. Prodúcese entón unha rotación do poliéter macrocíclico, isto é, o co-confórmero B⁺ é agora o máis abundante. Si logo se produce unha redución, química ou electroquímica, se recupera o estado orixinal A⁰. Deste xeito, obtivemos un mecanismo *quimiomecánico*, ¡unha máquina artificial molecular!



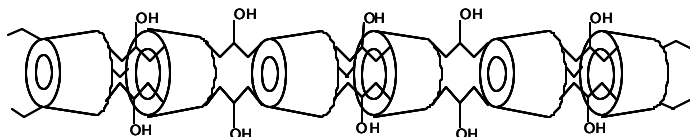
«¡Incrible!», dixen para min.

Sen tempo para dixerir a estrutura anterior, interveu Harada. Cando entrou en compañía de Stoddart, a súa fisionomía oriental, non enganaba sobre o seu lugar de procedencia. Como xa tiña tido algunhas experiencias negativas en congresos os que asistira en anos anteriores, como cando en Leicester, na compañía dalgúns colegas, non tivemos máis remedio que retirarnos da sala de conferencias para evitar problemas maiores, temín que a súa pronunciación asiática me impedise comprender os novos conceptos que inundaban a miña comprensión. Sen embargo, as miñas inquietudes eran comple-



tamente infundadas xa que a súa pronunciación, aínda que americanizada, era perfecta. Volveu a retoma-las ciclodextrinas afirmando:

- No noso laboratorio obtivemos rotaxanos nos que o eixo central eran polímeros como *propilenglicol* ou *poli(isobutileno)*. En realidade obtivemos *polirrotaxanos* nos que as unidades de ciclodextrina estaban ensartadas por un polímero ó modo das perlas dun colar. Así que os deno-minei simplemente *colares*.



- O seguinte paso -continuou dicindo- foi obvio: pega-las perlas entre sé e retirar o polímero, o fío do colar. O resultado é simplemente un *tubo*. Consegúimolo de ata ¡17 unidades de ciclodextrina!

Ronald Breslow non puido conterse e o dirixirse a mín desencadeou unha cascada de acontecementos dificilmente previsibles:

- Durante os últimos anos centrei a miña atención na obtención de *dímeros* de ciclodextrina que encerrasen os seus hóspedes ó xeito no que as cunchas de ostra protexen a súa perla. Neste caso, é necesario que o hóspede mostre unha *ditopicidade* acusada para que sexa



encapsulado por ambas ciclodextrinas do dímero, noutras palabras, para facer unha empanada.

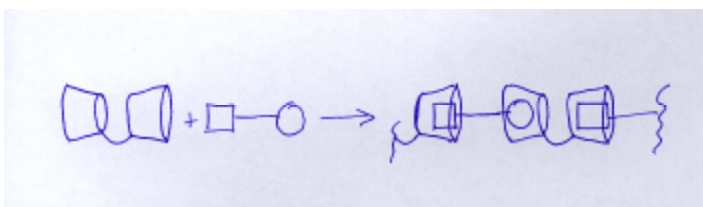
O composto de Breslow non permitía, aparentemente, desenvolvementos posteriores: complexación de moléculas ditópicas por dímeros, isto é, cada unha das dúas unidades complexantes do dímero complexando cada unha das dúas posicións complexables do hóspede ditópico. Non sei como, pero antepuxen este «¡un para cada un!» ó de D'Artagnan e seus colegas mosqueteiros: «¡un para todos e todos para un!» Inexplicable pero automaticamente empezou a inundar toda miña capacidade a seguinte simplificación da frase: «¡un para dos e dos para un!». ¿Que quería dicir en termos químicos? ¿Tiña algún tipo de sentido químico? ¿Por que a asociara ós dímeros de Ronald? ¿É que realmente existía outra alternativa o “un para un”? ¿E si cada unha das dúas posicións do hóspede estivesen complexadas por so unha das dúas unidades do dímero? Esto deixaría libre a outra posición do dímero para, a súa vez complexar unha das posicións doutra molécula

hóspede e... ¡Si, esa era a solución do «un para dos e dos para un»!

Ousadamente fun o que agora colleu unha folla de papel e debuxou unha estrutura como a que sigue. Aquelo era unha *cadea de unións alternantes hóspede-dímero*. Non, o nome de *cadea* no era o máis apropiado, así que

balbucín o nome de *colar sen fío de unión*, no que as *perlas* se unían entre se sen enlaces covalentes. Harada satisfeito mirou para mín.

Ronald tamén o fixo.



- Bo, quizais por manter unha nomenclatura máis ortodoxa tería que chamalo *polímero supramolecular* -puntualicei.

- Déixao como «*colar sen fío*» - dixo Pedersen.

Animado por aqueles sorrisos, levei a miña ousadía ata propoñerlles que si o colar supramolecular sen fíos era posible, tamén sería capaz de facer *¡unha árbore!*

-¿Unha árbore? -preguntaron todos ó unísono- ¡Explícate!

Aquelo non era unha solicitude, era unha orde.

Quizais despois me defenestraran, pero tiña que saborear aquel momento. No teatro que aprendera na miña mocidade, aflorou inconscientemente. Sorbín lentamente un pouco de aquel delicioso chocolate. A expectación ía en aumento. Pero eran pacientes e os seus rostros non translucían a ansiedade que en realidade lles embargaba. Tampouco era cuestión de alargar aquel minuto en demasía xa que un novato como eu pouco podería ofrecer. Aínda así alonguei o tempo collendo unha das pastas, en forma de coroa, da bandexa.

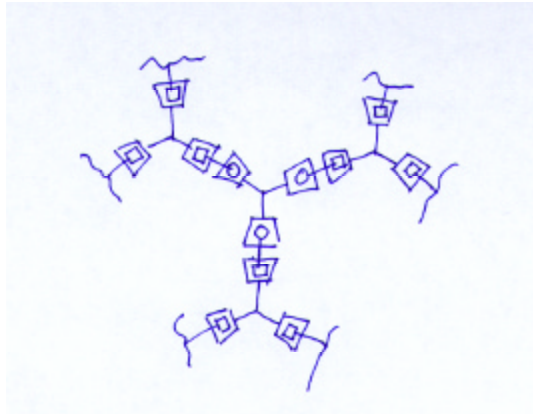
- En primeiro lugar é necesario sintetizar un trímero hospedeiro. Por exemplo, se collemos cloruro de trimesicoílo e o facemos reaccionar cun derivado aminado de b-ciclodextrina, obteremos un hospedeiro triple, un hotel con tres habitacións.

Engadín un pequeno efecto dramático, gracias a un novo sorbo de chocolate.

- Agora é solo cuestión de engadirlle un hóspede ditópico que requira de dúas habitacións para aloxarse. A única posibilidade é que se forme unha *¡árbore de Cayley!* E lles mostrei o debuxo que ía confeccionando a medida que falaba.

-¿Qué esperas para intentalo? - me preguntaron de novo a coro.

Aínda non sei si abandonei aquel bazar cheo de *cadeas, tubos, lazos, perlas, colares, máquinas, criptas, árbores...* ou se aínda sigo na rebotica de aquel estraño bazar. O reloxo sigue marcando media mañá, pero doce anos máis tarde. Así que todo tivo que ser un soño. Un bonito soño a pesares de que os documentos que posúo parecen desdicilo.



Tampouco sei se espertei pero de repente encontréime falando en voz alta, dando unha conferencia a colegas da miña universidade. Miro o reloxo e sigue marcando media mañá.

¿É ou non un soño? Se Emilio, Pedro, Francisco, Wajih, Mercedes, Eugenio, Víctor, Aida, Jorge, Julio, Anand e outros están arriba no laboratorio, quizais non foi un soño.