

# Ceremonia de investidura del Dr. D. Toribio Fernández Otero como Académico Numerario de la Academia de Ciencias de la Región de Murcia



Murcia 28 de febrero de 2017



**Electro-químio-biomimetismo.**

**Replicación de funciones biológicas desde máquinas moleculares  
poliméricas: ¿otra robótica?.**

Discurso de ingreso leído por el Académico Electo

**Ilmo. Sr. D. Toribio Fernández Otero**

en el acto de la Sesión Solemne de su Toma de Posesión como Académico de  
Número, celebrado el día 28 de Febrero de 2017 y  
Discurso de contestación a cargo de la

**Ilma. Sra. Dña. Ángela Molina Gómez**

Todo individuo considera que los límites de su  
propia visión son los límites del universo.

Arthur Schopenhauer.



Excelentísimo Señor Presidente,  
Ilustrísima Señora Secretaria,  
Ilustrísimas e Ilustrísimos Académicos,  
Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades,  
Señoras y Señores,

Quisiera ante todo mostrar mi gratitud a la Academia de Ciencias de la Región de Murcia, y en particular a los ilustres académicos que me han propuesto, la profesora Angela Molina y los profesores Pablo Artal y Miguel Ortuño, por haberme elegido para unirme a esta prestigiosa Institución y a sus grandes científicos. Murcia es una comunidad autónoma pequeña, pero cuenta con múltiples científicos, brillantes unos, altamente productivos otros y, muchos, brillantes y altamente productivos. Esta elección supone para mí un gran compromiso pensando, especialmente, en los ilustres científicos de esta comunidad que aún no pertenecen a la Academia. Trataré de hacer todo lo posible para no defraudar, ni a quienes me habéis propuesto ni a los que habéis apoyado la propuesta.

En el camino que me ha conducido hasta este momento he sido bendecido con una compañera, mi esposa Ana, que ha llenado de sentido, alegría, belleza y amor cada momento de mi vida. Ella es la viga maestra que me sostiene física, intelectual y afectivamente. Los múltiples escollos, los problemas y las dificultades que a todos nos ofrece la vida han resultado suaves, ligeros y enriquecedores a su lado. Nuestros hijos, familias, amigos y colegas consolidan el resto del edificio de mi vida. Gracias a todos.

La vida también ha sido generosa conmigo regalándome la compañía, el esfuerzo común, la dedicación, el entusiasmo personal y el científico de más de 80 jóvenes que han confiado en mí para hacer sus trabajos de licenciatura, proyectos fin de carrera o sus tesis doctorales. Sin ellos es seguro que mi carro laboral y científico hace tiempo que permanecería atascado. Conste aquí, pues, mi infinito agradecimiento y mi eterno reconocimiento.

### **¿Tiene futuro la Ciencia?**

Quiero hoy compartir con todos ustedes y someter a la consideración de tan distinguida audiencia algunas de las preocupaciones y filosofías que han sostenido mi vida académica e investigadora. Emplearé para ello el mismo esquema, convenientemente adaptado, que vengo usando por mas de 20 años tanto en la lección inaugural de las asignatura que imparto en los primeros cursos (Química Física en Ingeniería Química Industrial durante los últimos años), como en los diversos cursos de Máster y doctorado, o en las escuelas de la red europea Marie-Curie.

Nuestros alumnos universitarios llevan años bastante confusos y muy preocupados respecto a su futuro profesional y a la relación que éste pueda tener con su esfuerzo en el estudio. Ello nos suscita una cuestión más general, ¿qué futuro tienen la ciencia y la tecnología?. No es una pregunta baladí. Los medios de comunicación parecerían dar entender que ya tenemos soluciones para todo. Los ciudadanos, en general, y nuestros políticos, especialmente, parecen aceptar, como leyenda urbana generalizada, que todas las grandes teorías y modelos científicos ya han sido formuladas y que estamos agotando y exprimiendo sus últimas consecuencias tecnológicas. ¿Hacia dónde camina

nuestra civilización tecnológica? ¿Porqué han de seguir estudiando, investigando, montando empresas y desarrollando tecnologías?.

### ¿Tiene futuro la tecnología?

Para encontrar razones capaces de convencer, incluso a nuestros políticos, tendríamos antes que saber presentar qué recorrido se espera que tenga la civilización tecnológica en la que estamos inmersos. Uno de los modelos indica que venimos avanzando por olas tecnológicas. La transición de una ola a la siguiente es larga y compleja. Las regiones y países que no preparan la transición con mucha antelación pasan por la explosión de burbujas tecnológicas, cierres masivos de empresas y negocios, paro y conflictos sociales y políticos. ¿Seguirá este modelo en el futuro?

A esta pregunta y sus posibles respuestas dedicaron sus esfuerzos aquellos investigadores implicados, desde mediados del siglo pasado, en la búsqueda de civilizaciones extraterrestres para, al menos, poder elaborar hipótesis de búsqueda razonables. De entre los distintos modelos desarrollados para definir y medir el grado de evolución tecnológica de una civilización nos fijaremos aquí en la escala propuesta por el astrofísico ruso Nicolás Kardashov en 1964.<sup>1</sup>

### Civilizaciones tecnológicas.

El desarrollo tecnológico va acompañado de necesidades crecientes de energía. En su forma mas sencilla podríamos tener distribuidas por el universo **tres niveles iniciales de civilización: nivel I** civilizaciones cuya tecnología les permitiría aprovechar de manera sostenible (o se autodestruirían) todas las energías disponibles en su planeta; **nivel II** civilizaciones cuya tecnología les

permitiría aprovechar todas las energías disponibles en su sistema solar; **nivel III** civilizaciones cuya tecnología les permitiría aprovechar todas las fuentes de energía de su galaxia. Como consecuencia las civilizaciones mas avanzadas emitirían al universo cantidades creciente de radiación infrarroja (hipótesis de búsqueda de civilizaciones en el universo).

### **¿Cuál es el nivel científico y tecnológico de nuestra civilización?**

En una escala exponencial de 0 a 3 nuestra civilización humana es capaz de utilizar una parte de las fuentes de energía disponibles en la tierra, estaríamos ahora en un nivel tecnológico comprendido entre 0.5, según los criterios mas pesimistas, y 0.75 para los más optimistas (0.72 según los cálculos de Karl Sagan). La cantidad de energía utilizable y, por consiguiente, tanto las tecnologías requeridas para utilizarlas como los modelos científicos en los que se basan, se han de incrementar de forma exponencial al pasar de nivel. Para alcanzar el nivel 3, y poder dominar la galaxia, nos quedarían por descubrir y llegar a utilizar mas de 100 nuevas tecnologías y modelos científicos por cada uno de los que hemos desarrollado hasta hoy. Cada nueva tecnología generará tantas transformaciones económicas, políticas y sociales como los provocados por los modelos atómicos y las teorías de la relatividad.

Conclusiones iniciales: la inmensa mayoría de los modelos científicos y de las tecnologías necesarias para dominar las fuentes de energía, poblar la galaxia y avanzar nuestro conocimiento del universo están por descubrir y por desarrollarse. Cada una de ellas originará nuevos productos, nuevas empresas tecnológicas, nuevos puestos de trabajo de calidad, requerirá elevada formación, ofrecerá elevados salarios y originará grandes transformaciones



económicas, políticas y sociales. La riqueza de las regiones, el nivel y la calidad de vida de los países, planetas y sistemas solares ya poblados estará muy relacionada con la cantidad y calidad de empresas tecnológicas que hayan sido capaces de crear sus ciudadanos mejor formados en el caldo de cultivo preparado por sus políticos regionales, nacionales, mundiales del sistema o de la galaxia.

### **El camino a seguir**

El camino más eficaz a seguir no lo sabemos, porque no somos profetas. Lo que sí nos ha enseñado la Historia es que aquellas naciones que han tenido éxito en buscar a los mejores estudiantes (sin importar sexo, religión o raza) y en darles oportunidades a las mentes más curiosas, más dispuestas, más aptas y más laboriosas, ellas les abrieron esa puerta y les revelaron un futuro fecundo, apasionante y de éxitos. Para conseguirlo aquí se requiere una revolución social transformando nuestra sociedad de amiguetes y corrupción en una democracia meritocrática: la selección para los puestos de la administración sólo se puede basar en la capacidad y el mérito. ¿Merecería la pena el esfuerzo?.

### **¿Qué papel científico-tecnológico jugará la región de Murcia?**

La infinita curiosidad y necesidad de conocer que posee la mente humana empuja a la humanidad al desarrollo ineludible de esas tecnologías. Que se van a desarrollar es seguro. La cuestión es dónde y por quién. Dada la aceleración científica y tecnológica (cada 10 años se duplica el conocimiento científico) la mayoría e los puestos de trabajo y de las empresas actuales

desaparecerán en los próximos 15-20 años, para ser sustituidas por nuevas empresas, nuevos productos y nuevos puestos de trabajo. Reformulemos la cuestión, ¿qué papel queremos jugar desde la región de Murcia en ese desarrollo?, ¿hemos preparado para el cambio que se avecina al sistema educativo?, ¿tenemos universidades adecuadas?, ¿sabemos cómo seleccionar a nuestros jóvenes más capaces?, ¿estamos proveyendo a los jóvenes de las herramientas científicas, humanas, tecnológicas y económicas adecuadas para que triunfen en este ambiente y creen las empresas tecnológicas del futuro?, ¿somos capaces de atraer talento del resto del mundo y de consolidarlo aquí para dicho fin?, ¿están montando nuestros graduados universitarios empresas tecnológicas en cada una de las pedanías de Murcia con capacidad para dar trabajo a todos sus habitantes y exportar desde allí sus productos a todo el mundo?, ¿han preparado nuestros políticos las condiciones intelectuales, físicas y económicas adecuadas para que surjan las nuevas empresas y generen aquí puestos de trabajo de calidad?, ¿tendremos que hacernos a la idea de que seguiremos expulsando a nuestros mejores talentos, como los últimos años, convirtiéndonos en emigrantes tecnológicos durante los próximos decenios?.

### **Rompiendo barreras**

Queden estas preguntas para futuras reflexiones y estudios detallados de, entre otros, esta ilustre academia y avancemos en nuestro camino.

Si aceptamos el anterior planteamiento la ciencia y la tecnología se encontrarían hoy en un estado incipiente de desarrollo. La pregunta que nos acucia, que ha movido mi vida investigadora y que planteo aquí porque quizás

pueda ser útil a otros es, ¿dónde se encuentran, entonces, los límites actuales del conocimiento?<sup>2</sup> Si queremos avanzar habrá que traspasar barreras y para ello tendremos antes que identificar y situar al muro que hemos construido para separar los modelos científicos y tecnológicos ya consolidados del mundo científico y tecnológico aún inexplorado y por descubrir.

Miremos primero hacia lo conocido, hacia lo último, mas brillante y consistente de nuestros modelos científicos. Para ilustrar los bordes del conocimiento actual me apoyaré en el reciente, y excelente, discurso de apertura de las Academias de la región de Murcia pronunciado por el ilustrísimo académico profesor Ortuño. La ciencia del siglo XX y comienzos del XXI ha estado dominada por la Física. Los modelos físicos desarrollados han descrito el mundo físico conocido, hasta los confines del universo, o eso reivindican muchos físicos. Han sido capaces de predecir la existencia de partículas subatómicas, o de estructuras interestelares, más allá de los límites conocidos y mucho tiempo antes de que se pudieran construir los equipos necesarios para su observación. Ello transforma esos modelos en la creación y construcción mas bella, elegante, robusta y autoconsistente de las realizadas por todas las especies humanas que han poblado la tierra. Su amplitud y autoconsistencia nos podría llevar a pensar, como auguran los profetas del fin de la ciencia y de la tecnología, que todo el universo está ya conocido, medido y descrito por modelos científicos. Sin embargo, los más preclaros de los investigadores físicos nos recuerdan, como lo hizo el profesor Ortuño, que con el descubrimiento (2012) del bosón de Higgs (la última pieza del puzle que compone el Modelo Estándar de la Física) sólo se logra explicar el 5% del universo. Entre otras grandes preguntas nos quedan por contestar: ¿qué es la

materia oscura? ¿por qué existe una asimetría entre la materia y la antimateria? ¿qué es la energía oscura?, .. , preguntas que dejan sin descripción teórica a más del 90% del Universo.

Recordemos entonces a nuestros jóvenes que no teman, hemos sido generosos con ellos: les dejamos la parte más extensa del universo, los modelos más interesantes y las tecnologías más espectaculares para que ellos las investiguen, las descubran, las construyan y disfruten de sus consecuencias tecnológicas, económicas, sociológicas y políticas.

### **La paradoja científica de lo próximo.**

Pero hoy no vamos a desvelar los límites de los modelos físicos: ya lo hizo mi ilustre predecesor en esta tribuna. Yo soy químico, empleo metodologías electroquímicas y estudio polímeros (plásticos), entre otros materiales. Estoy aquí para ponderar la ciencia y la tecnología a través de los modelos químicos y electroquímicos, explorar sus límites y tratar de entreabrir la puerta de su futuro.

Para traspasar con nuestra experiencia cotidiana los límites de nuestro modelos científicos volvamos de los extremos del universo y miremos simplemente a nuestro alrededor, o a nosotros mismos. Cualquier enfermedad fatal que se lleve la vida de uno de nuestros seres queridos nos descubre lo infinitamente limitados que son nuestros conocimientos y nuestros modelos científicos a la hora de resolver los problemas de la enfermedad y el dolor que genera.

Acabamos de iluminar otra de las grandes fronteras de la ciencia: la vida y las funciones vitales. Las revistas que definen las modas y el prestigio científico

(Science, Nature, Cell, ...) vienen pronosticando desde hace décadas que los siglos XXI y XXII serán los que permitirán desentrañar los misterios del cerebro, la salud y la enfermedad; es decir, los misterios de la química que origina las funciones vitales. Sin embargo, los grandes avances de la Física en el siglo XX se basaron en modelos descriptivos y predictivos: describían cuantitativamente la realidad observable y predecían la existencia de sistemas aún no observables. A día de hoy no existe, comparativamente, ningún modelo químico capaz de describir las funciones biológicas como la memoria, la consciencia, la contracción muscular, los músculos hápticos o la propiocepción, entre otras. Tampoco se puede describir las disfunciones ni se puede predecir la aparición de nuevas enfermedades. En mi grupo de investigación hemos denominado a esta situación científica **la paradoja de lo próximo**: los humanos hemos desarrollado modelos científicos capaces de describir parte del universo conocido y de predecir la existencia de partículas y estructuras mas allá de sus límites conocidos y mucho tiempos antes de poder disponer de las máquinas adecuadas para “verlas”, pero no somos capaces de describir la vida, sus funciones, la salud y la enfermedad, que constituye nuestra experiencia cotidiana, que observamos con nuestros propios ojos y apreciamos con nuestros propios sentidos, ni podemos predecir la aparición de nuevas enfermedades.

La Química y la Bioquímica no podrán, por lo tanto, ocupar en el futuro el lugar que ocupó la Física en el pasado mientras no dispongamos de modelos químicos mas robustos y predictivos, aún no descubiertos.

## LA PARADOJA DE LO PRÓXIMO

### DISTANCIAS EN EL UNIVERSO



*J. Phys. Conf. Ser. 127, 011001, (2008)*

Figura 1. La paradoja de lo próximo. Los modelos físicos del siglo XX eran predictivos más allá de los límites del universo conocido y mucho tiempo antes de poder construir los equipos necesarios para observar las nuevas partículas y estructuras. Ni los modelos físicos, ni los químicos son capaces de describir las funciones biológicas (memoria, pensamiento, consciencia, musculares) ni de predecir nuevas enfermedades, que constituyen nuestra experiencia cotidiana y cuyos efectos observamos con nuestros propios sentidos, sin necesidad de equipos costosísimos y sofisticados.

Los principales modelos químicos son los de la cinética química, que fueron desarrollados a partir de reacciones entre moléculas pequeñas en estado gaseoso o implicando iones y/o moléculas pequeñas presentes en disoluciones diluidas. La vida surge, sin embargo, de reacciones en las que intervienen macromoléculas y que ocurren en los geles densos que constituyen la matriz intracelular (MIC) de las células funcionales. Los desarrollos de la cinética química permanecen en estado letárgico desde que, en los años 60, el profesor

Marcus (Nobel de química de 1992) desarrolló su modelo de las transferencias electrónicas en las reacciones químicas.<sup>3</sup>

### **Química, contracción muscular, cerebro y propiocepción.**

Si hemos de romper barreras buscando nuevos modelos químico-físicos, porqué no fijarnos en las reacciones químicas que originan la contracción muscular y en una de las propiedades de nuestra mente que se inicia en nuestros músculos hápticos (músculos-sensores): la propiocepción. Etimológicamente viene del latín “proprius”, de uno mismo o individual y del inglés “perception” percepción: es el sentido de la posición y velocidad relativa de las distintas partes del cuerpo y el esfuerzo empleado en los movimientos. La propiocepción está considerada desde 1826 (Charles Bell) como un mecanismo psicológico.



**Figura.-** Propiocepción: nuestra mente tiene en todo momento una consciencia clara de cuál es la posición y velocidad relativa de cualquier parte de nuestro cuerpo respecto al resto de las partes, así como del esfuerzo necesario para moverla. Nuestros músculos son motores-sensores que proporcionan al cerebro la información necesaria para originar la propiocepción.

### **Acción muscular: máquinas macromoleculares químicas.**

En los músculos estriados de los mamíferos (Figura 2) el elemento celular básico es el sarcomero. De las paredes del mismo salen paralelos los filamentos de actina (una proteína, o macromolécula biológica lineal).<sup>4</sup> De la pared central salen paralelos a ambos lados los filamentos entrelazados de miosina (otra proteína) en la que cada cadena proteínica termina en una

## TEJIDO MUSCULAR

### Músculo estriado esquelético



Cada miofibrilla está formada por unidades morfofuncionales: Los sarcómeros

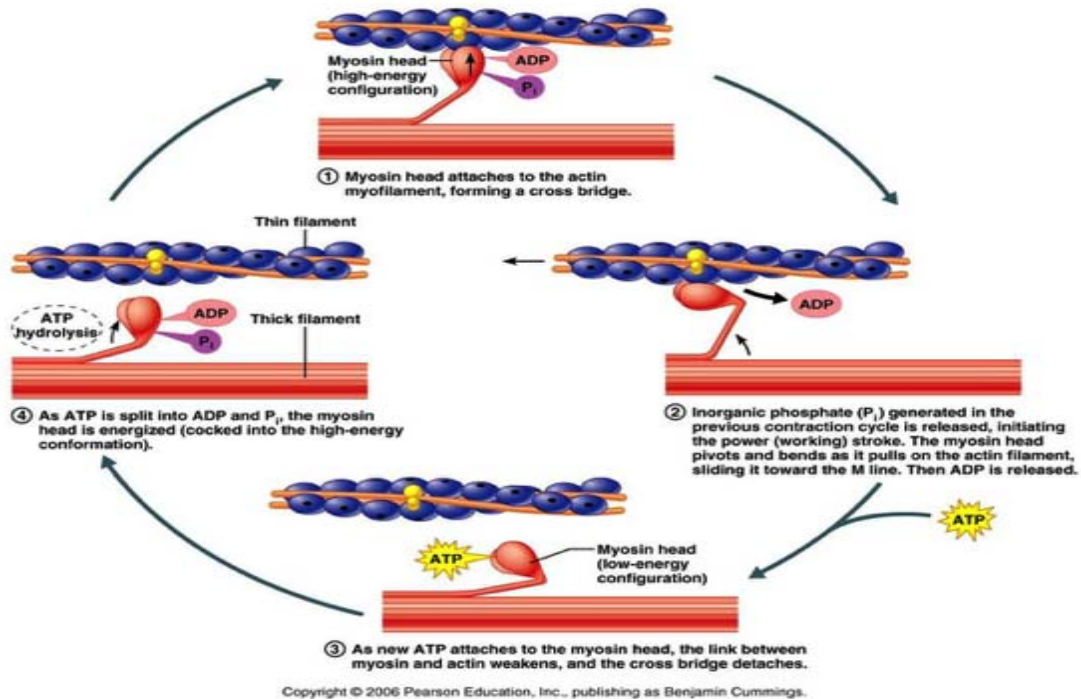
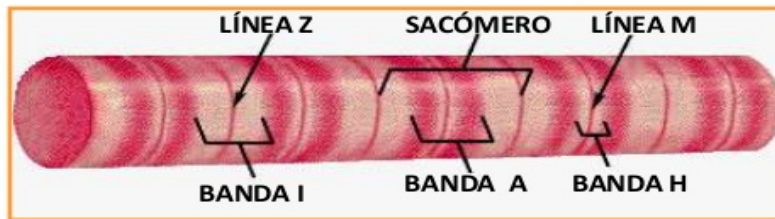


Figura 2. (A) Fibras musculares desde el músculo macrocópico a la unidad básica, el sarcomero. (B) Funcionamiento de las máquinas moleculares, las cabezas de miosina, movidas por una reacción química disparada por el impulso nervioso que llega del cerebro.

cabeza que sobresale de la fibra. Una orden llega desde el cerebro en forma de **impulso eléctrico** (nervioso) que libera iones calcio en el sarcomero. El cambio de concentración de  $Ca^{2+}$  por varios órdenes de magnitud hace que



cada cabeza de miosina se une a una molécula de actina a través de un puente de ATP (adenosintrifosfato, o trifosfato de adenosina). La **reacción química** de hidrólisis del ATP a adenosindifosfato (ADP), o bifosfato de adenosina, provee la energía necesaria para que **la máquina molecular de la cabeza de miosina** cambie su conformación, combándose y tirando, a través de la actina, de la pared celular. Cada máquina molecular actúa miles de veces por segundo y miles de estas máquinas moleculares tiran, en direcciones opuestas, de las dos paredes externas del sarcomero acercándolas, cambiando el volumen, provocando su contracción y generando **energía mecánica**. La contracción simultánea de todos sus sarcomeros de un músculo originan la contracción muscular. El ADP se transforma de nuevo en ATP en el ciclo de combustión de la glucosa. Un músculo es, por lo tanto, un **motor electro-químio-mecánico** que transforma gran parte de la energía química almacenada en la glucosa en energía mecánica a través de cambios conformacionales de las máquinas moleculares proteínicas: quema glucosa (a temperatura constante, fuera de la servidumbre del ciclo de Carnot de nuestras máquinas térmicas) para producir trabajo mecánico y calor. El iniciador del movimiento es el impulso nervioso que llega del cerebro. La velocidad y energía de la reacción indican al cerebro, a través de impulsos nerviosos (electro-iónicos) de vuelta la posición, velocidad y energía requerida para el movimiento. El tratamiento por el cerebro del conjunto de órdenes de partida y señales de vuelta origina la propiocepción.

Cada célula de un ser vivo contiene decenas de motores moleculares diferentes. Los químicos sólo hemos sido capaces de sintetizar las primeras máquinas moleculares químicas a partir de los años 80 del siglo pasado. Su

diseño y síntesis acaba de merecer el premio Nobel de química de este año 2016, concedido a los profesores Sauvage, Stoddart y Feringa,<sup>5</sup> (con quienes he tenido el honor de compartir tarima en múltiples ocasiones durante los últimos años). Ello quiere decir que el desarrollo artificial de motores químicos y la correspondiente capacidad para replicar las funciones biológicas justo se acaba de iniciar. Su explotación en productos industriales requerirá años de esfuerzo intelectual y económico. Nosotros participamos en ese camino.

### **Acción muscular: eventos consecutivos en un gel denso y reactivo.**

Dentro de la célula muscular las proteínas, el resto de biomoléculas, el agua y los iones de las sales forman un **gel denso**. La función muscular la originan las reacciones químicas de las máquinas moleculares en el gel denso de la matriz intracelular (MIC). Los eventos consecutivos que la originan son: orden del cerebro transmitida por un pulso eléctrico (impulso nervioso), liberación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la MIC, reacción de hidrólisis del ATP, movimientos conformacionales de las cabezas de miosina, contracción muscular con cambio de volumen y producción de señales sensoras de las condiciones mecánicas, térmicas o químicas enviadas al cerebro como impulsos nerviosos. Un músculo natural es un dispositivo dual motor-sensor electro-químio-mecánico constituidos por motores macromoleculares químicos.

### **Cómo replicar artificialmente los eventos de la función muscular.**

Para producir motores-sensores artificiales capaces de replicar a los músculos hápticos necesitaremos:<sup>6</sup>

1. Desarrollar geles densos que imiten la MIC de las células y cuyas reacciones provoquen movimientos conformacionales de las cadenas reactivas (máquinas moleculares), intercambios iónicos y variaciones de volumen.
2. Desarrollar con ellos motores macroscópicos con los que se pueda controlar la posición y la velocidad del movimiento.
3. La reacción química del material muscular debe sentir las condiciones de trabajo para poder desarrollar motores-sensores.
4. Desde principios básicos desarrollar un modelo teórico que describa los resultados empíricos del motor-sensor y pueda soportar el desarrollo de un software de control de dispositivos con propiocepción artificial.

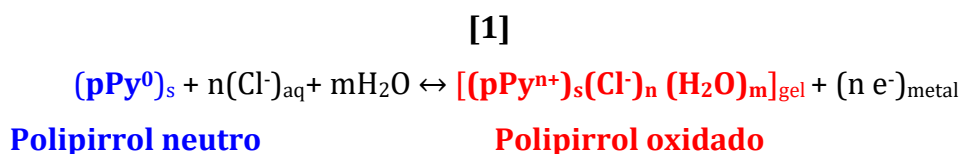
### **Paso I: Disponibilidad de geles artificiales densos y reactivos**

Desde los años 80 han ido surgiendo distintas familias de nuevos materiales artificiales que son conductores electrónicos y, en forma de películas y en presencia de electrolitos (agua con sales), originan por reacción electroquímica geles reactivos: polímeros conductores electrónicos (plásticos conductores), polímeros redox (plásticos redox)<sup>7</sup>, fulerenos<sup>8</sup>, nanotubos de carbono<sup>9</sup>, grafenos, etc.<sup>6</sup> Los premios Nobel de 1996, 2000 y 2010 fueron concedidos a los investigadores que los descubrieron.

### ***Un impulso eléctrico origina reacciones que requieren el intercambio de iones y agua con el medio***

En mi grupo empezamos a trabajar con la electroquímica de los polímeros conductores a principios de los 80 y fuimos invitados en diversas ocasiones por

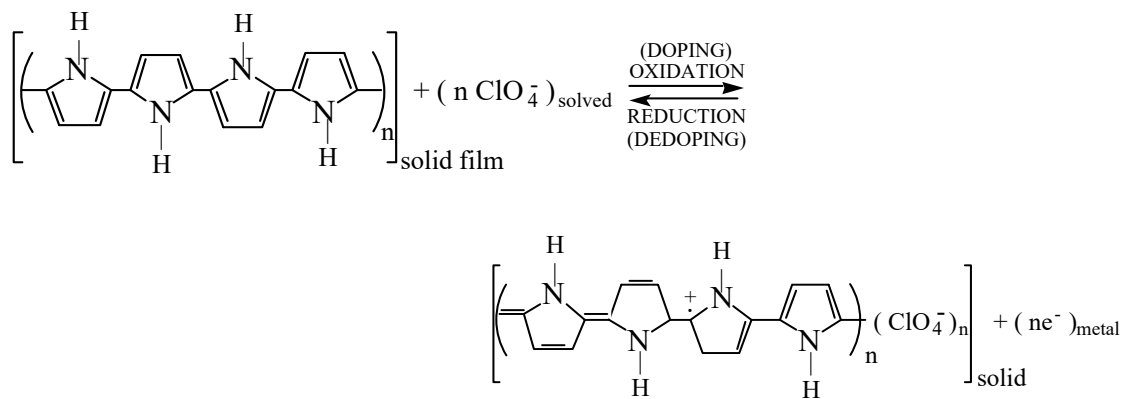
los futuros premios Nobel a distintos congresos. Una película del polímero conductor polipirrol en disolución acuosa de sal común (NaCl) se oxida y reduce de forma reversible al ser sometida a barridos consecutivos de potencial eléctrico dentro de la ventana de potencial del electrolito. La reacción provoca el intercambio de aniones Cl<sup>-</sup> para mantener la electroneutralidad del material e intercambio de H<sub>2</sub>O para equilibrar la tensión osmótica:



Donde PPy\* representa los centros activos de cada una de las cadenas poliméricas del material (de la película) en los que se almacenará una carga positiva por oxidación, el subíndice gel indica un gel denso. La reacción, como en los músculos naturales, involucra impulsos eléctricos que provocan el intercambio de iones y agua.

### ***Máquinas moleculares poliméricas movidas por las reacciones electroquímicas***

La reacción también provoca la rotura y reorganización de los dobles enlaces en cada cadena polimérica (Figura 3). Una cadena neutra ideal presenta uniones σ entre unidades monoméricas consecutivas, permitiendo movimientos rotacionales de unidades consecutivas: la cadena neutra ideal podría alcanzar en una disolución cientos de conformaciones distintas. Al arrancar un electrón se genera un polarón (radical-catión) con formación de una estructura conjugada y plana a lo largo de varias unidades (3-5) monoméricas: la

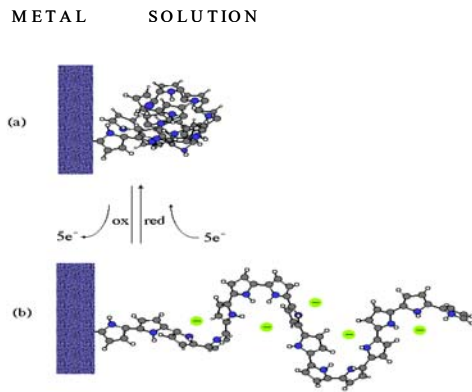


**Figura 3.** La reacción 1 provoca la reestructuración de los dobles enlaces en las cadenas poliméricas con cambios conformacionales. El enlace  $\sigma$  entre unidades monoméricas consecutivas en la cadena reducida permite distintas conformaciones de la cadena, mientras que el doble enlace entre las unidades monoméricas (de 3 a 5) del radical-cación (polarón en la nomenclatura física) fuerza una estructura plana del mismo.

oxidación/reducción conlleva el intercambio reversible de  $n$  electrones (de uno en uno) en cada cadena con cambios conformacionales también reversibles, como los que ocurren en las cabezas de miosina durante la contracción muscular.

Si imaginamos que la cadena de PPy neutra está unida a un electrodo metálico la libertad de movimientos conformacionales provocarán la formación de un ovillo molecular si las interacciones polímero-polímero son mayores que las polímero-disolvente (Figura 4). Al arrancar sucesivos electrones se formarán polarones (radicales-cationes) con una conformación plana distribuidos por la cadena, que se repelen (tienen igual carga) atrayendo aniones (tienen cargas opuestas) desde la disolución para balancear sus cargas positivas: la cadena se estira durante el paso de una corriente anódica que provoca su oxidación. Los procesos se invierten con el flujo de una corriente catódica: la cadena se reduce, se anulan las cargas positivas, se recupera la libertad de rotación entre unidades monoméricas y la cadena se pliega de nuevo en un ovillo. Tenemos **una máquina, o un motor, molecular polimérica** cuyo grado de estiramiento

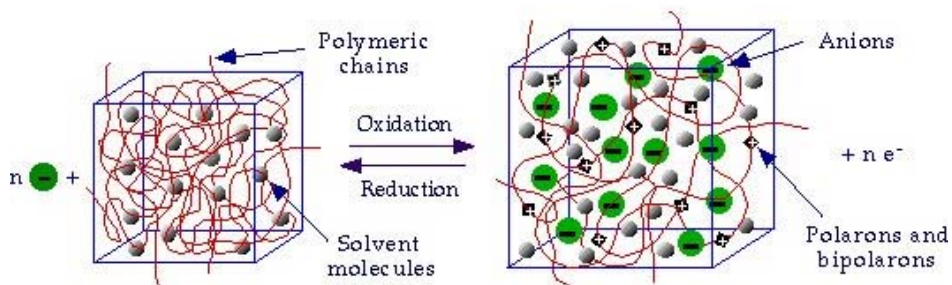
o plegamiento se controla con su estado de oxidación (número de electrones extraídos o inyectados). Podemos concluir que el gel reactivo está compuesto por agua, iones y máquinas moleculares químicas, como las que constituyen el sarcomero de los músculos naturales.<sup>10</sup>



**Figura 4.-** Máquina molecular polimérica dentro de una disolución electrolítica (agua con sal) unida a un electrodo metálico: la oxidación (reacción 1 directa) con pérdida de varios electrones, uno en cada paso, provoca los cambios conformacionales que originan el alargamiento de la cadena polimérica. Su reducción (reacción 1 inversa) con inyección de varios electrones provoca el retorno al estado ovillado original. Con la reacción reversible se controla el grado de estiramiento o de ovillo del motor molecular.

**Movimientos cooperativos de los motores moleculares en el material: cambios de volumen**

Cuando los motores moleculares poliméricos forman parte de una película de polímero sus movimientos coordinados originan durante la oxidación, o

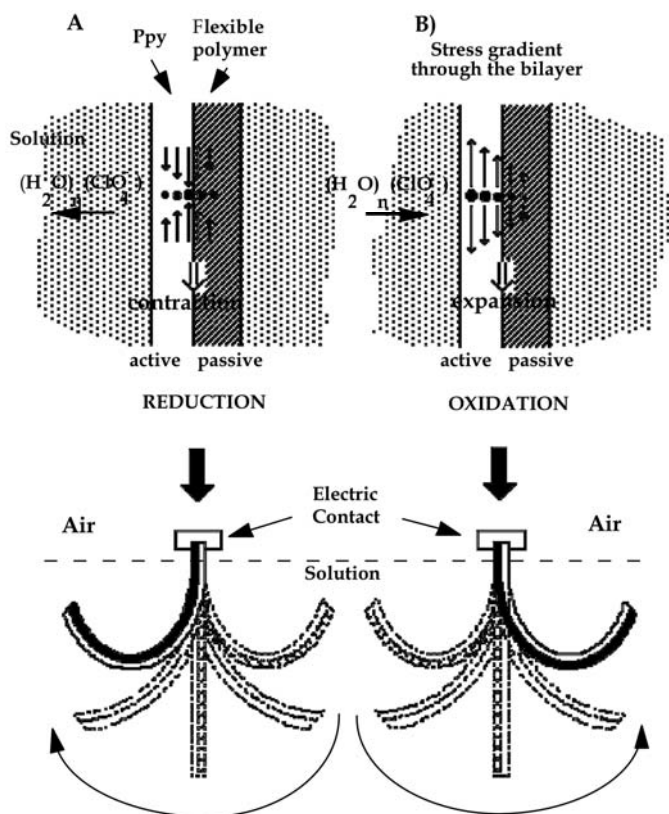


**Figura 5.-** Cambios reversibles de volumen de una unidad cúbica del material polimérico impulsados por los cambios conformacionales que originan en las cadenas poliméricas (motores moleculares) la reacción reversible 1 y necesarios para alojar o expulsar los correspondientes iones y moléculas de agua.

destruyen durante la reducción, el volumen libre necesario dentro del material para alojar, o expulsar, los contraiones y el agua requeridos para que ocurra la reacción 1: el material se hincha durante la oxidación y se encoge durante la reducción (Figura 5). La reacción electroquímica provoca y controla cambios reversibles del volumen del material, como los que ocurren en los músculos naturales durante su contracción y relajación.

**Paso II.- Movimientos cooperativos de las máquinas moleculares: músculos artificiales macroscópicos.**

Disponemos ya de los elementos necesarios para construir un músculo artificial. De las distintas posibilidades que nos ofrecen nuestros geles densos y reactivos la que se consideró factible en 1992 en dos laboratorios distintos fue la construcción de bicapas del polímero conductor con una película adhesiva<sup>11</sup> (Figura 6), o con una lámina metálica ultrafina<sup>12</sup>.



**Figura 6.-** El músculo de bicapa está inmerso en una disolución (agua y una sal). Al pasar corrientes anódicas o catódicas por la película del polímero conductor (Ppy) éste se oxida (reacción 1 directa) o reduce (reacción 1 inversa) expandiéndose para alojar los iones y el agua o contrayéndose al expulsarlos, respectivamente. Al estar pegada a una película adhesiva se generan tensiones asimétricas de expansión (oxidación) o contracción (reducción) en cada punto de contacto entre las dos películas que originan un movimiento angular del extremo libre. Al parar la corriente se para el movimiento, al invertir el sentido de flujo se invierte el del movimiento.

Las pequeñas variaciones reversibles de volumen originadas en la película del polímero conductor generan variaciones de tensión mecánica en la interfaz y un movimiento de giro macroscópico del extremo libre de la película de hasta 360 grados. Al interrumpirse el paso de corriente se para la reacción, se detiene el movimiento de los motores moleculares, se para el intercambio de iones y agua y se detiene, instantáneamente, el movimiento macroscópico. Al desconectar el dispositivo se mantiene la posición alcanzada: el movimiento en cualquier sentido requiere avanzar o retroceder la reacción con el correspondiente consumo de carga eléctrica.

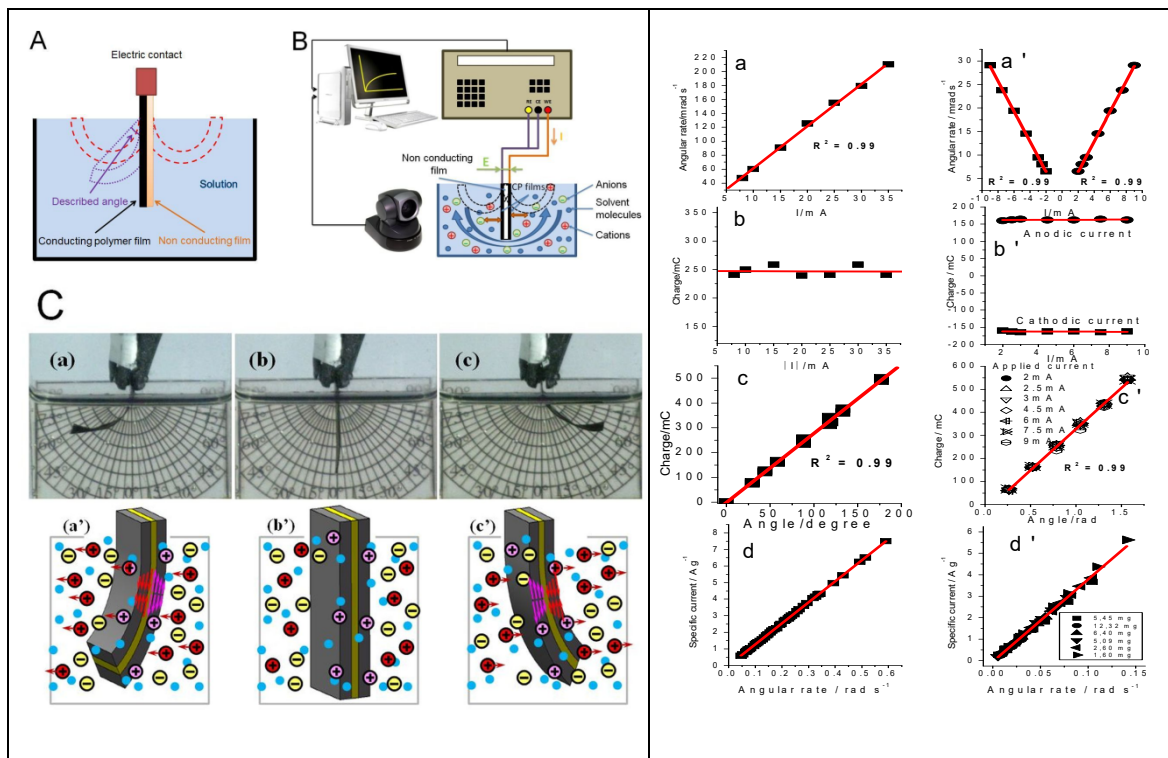
Un impulso eléctrico llega al dispositivo, provoca una reacción en las que intervienen máquinas moleculares electroquímicas con intercambio de iones y variaciones de volumen. Los eventos consecutivos replican, uno por uno, los que ocurren en los músculos naturales: a los dispositivos se les llamó músculos artificiales o motores poliméricos electroquímicos.<sup>11</sup> Los músculos artificiales electroquímicos son, por lo tanto, transductores macroscópicos de energía eléctrica en energía mecánica a través de reacciones electroquímicas de máquinas moleculares. Son, como los músculos naturales, motores electroquímico-mecánicos.

### ***Control de la posición y la velocidad del movimiento***

Para originar la propiocepción los músculos naturales transmiten al cerebro una información precisa de la velocidad a la que se mueven y de la posición del órgano correspondiente relativa al resto de las partes del cuerpo. El siguiente punto a explorar es si este motor polimérico, como sería de esperar de su naturaleza electroquímica, nos permite un buen control de la posición y



velocidad de movimiento. La figura 7 muestra la estructura de los músculos de bicapa y tricapa (en los que la corriente se emplea dos veces provocando la expansión en el ánodo y la contracción del cátodo) así como el conjunto experimental (generador eléctrico, computadora, video cámara para registrar el movimiento y músculo dentro de la disolución), fotos del músculo para distintos tiempos del paso de corriente y esquema de los intercambios iónicos producidos por las reacciones. Las figuras 7Da y 7Da' muestran que para músculos que intercambian aniones y para los que intercambian cationes,



**Figura 6.** A) Esquema de un músculo de bicapa. B) Sistema de un músculo de tricapas unido al generador eléctrico (potenciostato-galvanostato) controlado desde un ordenador, que a su vez controla la cámara de video que graba el movimiento del músculo mientras pasa la corriente. C) movimiento descrito por el músculo (a, b, c) y esquema de los intercambios iónicos entre las películas y la disolución debidos a las reacciones electroquímicas. D) (a) la corriente impuesta controla la velocidad del movimiento, (b) la carga consumida para igual desplazamiento es independiente de la corriente impulsora, (c) la carga eléctrica consumida controla el desplazamiento muscular.

respectivamente, la intensidad de la corriente ( $i$ ) impuesta controla la velocidad angular ( $\omega$ ) a la que se desplaza el extremo libre del músculo.<sup>13</sup>

$$\omega = ki \quad [2]$$

donde  $k$  (velocidad por unidad de corriente) es una constante característica del sistema músculo artificial-disolución. La ecuación 2 dice que la corriente que imponemos al músculo nos permite un control perfecto de la velocidad del desplazamiento producido.

La posición angular ( $\alpha$ ) de ese extremo libre, relativa a una posición inicial ( $\alpha_0$ ), es una función lineal de la carga eléctrica ( $q$ ) consumida (Figuras 7Dc y 7Dc') por la correspondiente reacción electroquímica:

$$\alpha = \alpha_0 + k'q \quad [3]$$

donde  $k'$  (ángulo descrito por unidad de carga consumida) es una constante característica del sistema músculo artificial-disolución. La ecuación 3 nos dice que la posición del motor electroquímico polimérico está controlada por la carga eléctrica.

Las ecuaciones 2 y 3 establecen que los motores poliméricos electroquímicos (los músculos artificiales) permiten un control perfecto de la posición (con la carga) y velocidad (con la corriente aplicada). Cumplen, por lo tanto, el primer requisito para desarrollar músculos artificiales con propiocepción.

### **Paso III.- Rompiendo paradigmas tecnológicos: motores-sensores**

¿Pueden estos motores químicos (moleculares y macrocópicas) sentir las condiciones de trabajo para imitar a los músculos hápticos?. Esta formulación supone romper los paradigmas tecnológicos: no existe en la tecnología actual

ningún motor construido por humanos capaz de sentir por sí mismo, mientras trabaja, las condiciones de trabajo y suministrar, simultáneamente, la información de lo que siente.

***En geles densos una reacción origina el cambio simultáneo de múltiples propiedades: multifuncionalidad***

La reacción 1 provoca, simultáneamente, el cambio de varias propiedades del material (Tabla 1). Cada propiedad que cambia origina una acción y una función, que replica la realizada por un órgano de un ser vivo. El cambio

<b>Propiedad</b>	<b>Acción</b>	<b>Órgano evocado</b>
Composición polímero/ión	Cambio de potencial electrónico	Bio-sensores
Electro-químico-mecánica	Cambio de volumen	Músculos
Electrocromismo	Cambio de color	Pieles miméticas
Almacenamiento de carga	Generación de corriente	Órganos eléctricos
Conductividad iónica	Flujo iónico transversal	Membranas
Almacenamiento de iones (fármacos, fertilizantes o reactivos )	Modulación química, dosificación farmacológica o agrícola	Glándulas
Transducción Electrón/neurotransmisor	Canal iónico/potencial de acción	Interfase nerviosa, Nervio artificial

Tabla 1: la reacción 1 provoca el cambio simultáneo de distintas propiedades del material: composición relativa polímero/ión, conductividad eléctrica (de ahí el nombre de polímero, o plástico, conductor), volumen, color, carga almacenada, conductividad iónica transversal, almacenamiento/liberación de iones (medicamentos, fertilizantes, protones, etc), transducción electrón/ión (el material recibe, o pierde, un electrón y libera a la disolución, o toma de ella, un ión). El cambio de cada propiedad origina una acción que evoca o replica la que origina la actuación de un órgano en un ser vivo: son biomiméticas. Cada una de esas propiedades está permitiendo desarrollar un conjunto de dispositivos y productos biomiméticos: como los órganos biológicos imitados todos trabajan impulsados por reacciones químicas en el material que los constituye. Se abre, además, una nueva ventana tecnológica: en un dispositivo físicamente uniforme dos, tres o más herramientas pueden trabajar simultáneamente impulsadas por la misma reacción: multifuncionalidad.

simultáneo en el material de varias propiedades y funciones, bajo control de la reacción química, origina el nuevo concepto de multifuncionalidad química.

### ***Biomimetismo y bioreplicación.***

Cada una de las propiedades que cambian durante la reacción es biomimética: mimetiza una propiedad que cambian en uno de los órgano de los seres vivos durante su actuación. La variación de cada una de ellas está permitiendo la exploración de nuevas familias de dispositivos y productos biomiméticos.<sup>6</sup> el cambio de volumen origina músculos artificiales; el del color da ventanas y espejos electrocrómicos, pantallas anunciadoras o superficies de camuflaje UV-vis o IR; el del potencial eléctrico origina sensores y biosensores; el de las cargas almacenadas da baterías orgánicas de carga ultrarrápida o supercondensadores; el de los iones almacenados originan dosificadores inteligentes de fármacos, dosificación de fertilizantes, modificadores de pH o transductores ión/electrón para interfaces nerviosas (comunicación de ordenadores con neuronas), entre otros. En todos estos dispositivos se ha venido trabajado en los sucesivos grupos de investigación que he dirigido con mayor o menor continuidad, dependiendo del número de estudiantes disponibles, durante los últimos 30 años.<sup>6</sup> Todos estos dispositivos trabajan, como los órganos de los seres vivos, impulsados por reacciones en las que interviene el material que los constituye: son biomiméticos y bioreplicantes.

A cualquiera de los robots humanoides actuales, hechos de herramientas y motores constituidos por materiales secos (metales, semiconductores) se les dice **biomiméticos**: imitan el comportamiento humano.

Los robots zoomorfos o antropomorfos que se hagan en el próximo futuro con músculos y pieles de polímeros conductores, nanotubos de carbono, fulerenos, etc, tendrán sentido del tacto, como los humanos y animales, y se moverán mediante reacciones químicas y electroquímicas que repliquen las que ocurren en los órganos de los seres vivos: serán **bioreplicantes**.

Su novedad radica en que son dispositivos químicos. Los millones de dispositivos eléctricos, electrónicos, ópticos, magnéticos,.. del mundo tecnológico actual (teléfonos, lavadoras, televisores, aviones, coches, punteros laser...) están contruidos mayoritariamente con componentes sólidos y funcionan basados en modelos teóricos de la física del estado sólido. Sólo unas pocas familias (pilas y baterías, espejos electrocrómicos y algunos sensores) funcionan en nuestra tecnología de 2016 impulsados, como los órganos de los seres vivos, por las reacciones químicas del material constituyente. Ello quiere decir que el porcentaje de ingenieros, científicos o diseñadores industriales con formación adecuada para pensar, diseñar o construir los nuevos dispositivos, productos o empresas es insignificante en el mundo actual. **Es de esperar que en los próximos decenios, una vez formados en estos materiales y sus propiedades el número suficiente de graduados y doctores**, los nuevos productos biomiméticos (las nuevas empresas y los puestos de trabajo de calidad) experimentarán una explosión mundial. La ventaja la tendrá aquella región o el país que apueste por dicha formación.

***Dispositivos biomiméticos multiherramienta: multifuncionalidad química.***

El método que se está siguiendo para el desarrollo de los nuevos dispositivos y productos químicos y biomiméticos es el tradicional de nuestro mundo tecnológico: el control de una propiedad permite el desarrollo de una familia de dispositivos.

Pero la tabla 1 contiene y revela un nuevo mundo tecnológico totalmente revolucionario: todas las propiedades del material cambian simultáneamente bajo el control de una sola reacción química. Como consecuencia de ello dos, tres o más herramientas pueden trabajar simultáneamente en un solo dispositivo impulsadas por la misma reacción: **multi-herramienta química**. No tenemos ninguna referencia en el mundo tecnológico actual que nos sirva de guía, sólo la Biología nos ofrece inspiración para desarrollar la nueva frontera científica y tecnológica: los músculos hápticos de los seres vivos son, simultáneamente, motores y sensores.

Desde finales del siglo pasado hemos venido desarrollando y describiendo teóricamente los primeros dispositivos bi-funcionales: los músculos-sensores, máquinas que sienten o motores-sensores.<sup>14</sup> En los últimos años estamos creando, y acabamos de patentar, los primeros dispositivos tri-funcionales, músculos-sensores-baterías.

Finalmente estamos en condiciones de retomar el hilo de este discurso: estábamos buscando **músculos-sensores**. La reacción 1 produce el cambio de la composición relativa (polímero/iones) del material. Con la composición cambian, simultáneamente (tabla 1), el volumen del material permitiendo la construcción de los músculos artificiales y el potencial eléctrico del material muscular, al que llamaremos el potencial muscular, que origina los sensores y biosensores.

### ***Principio sensor de las reacciones en motores moleculares químicos***

El nuevo principio sensor para las reacciones en general, y para las que producen cambios conformaciones en particular, está inspirado los principios de Le Chatelier y Nerst para los equilibrios químicos. Trasladados a las reacciones establecen que: cualquier cambio en una variable (cualquier componente energética) que influya en la velocidad o (más general) en la energía consumida por la reacción del material será detectada por un cambio en la evolución del potencial del material durante la reacción.

### ***Motores-sensores replicantes de músculos hápticos.***

Cuando el material polimérico forma parte de un músculo artificial tendremos un músculo-sensor: la reacción del material muscular origina la actuación del motor y la evolución simultánea del potencial muscular sentirá, de acuerdo con el nuevo principio, las condiciones de trabajo (mecánicas, químicas, térmicas, o cualquier otra variable que afecte a la velocidad y a la energía consumida para que la reacción ocurra).

### ***Músculos que sienten las masas arrastradas: calibrado del sensor de energía mecánica.***

Mientras se mueve el músculo (impulsado por el flujo de una corriente continua constante) desde la misma posición inicial a la misma posición final arrastrando cada vez una mayor masa de acero pegada en su extremo vemos (Figura 7d) que el potencial muscular evoluciona a valores tanto mas altos cuanto mayor es la masa arrastrada. El músculo necesita mas energía eléctrica para generar mas energía mecánica y arrastrar las masas crecientes.

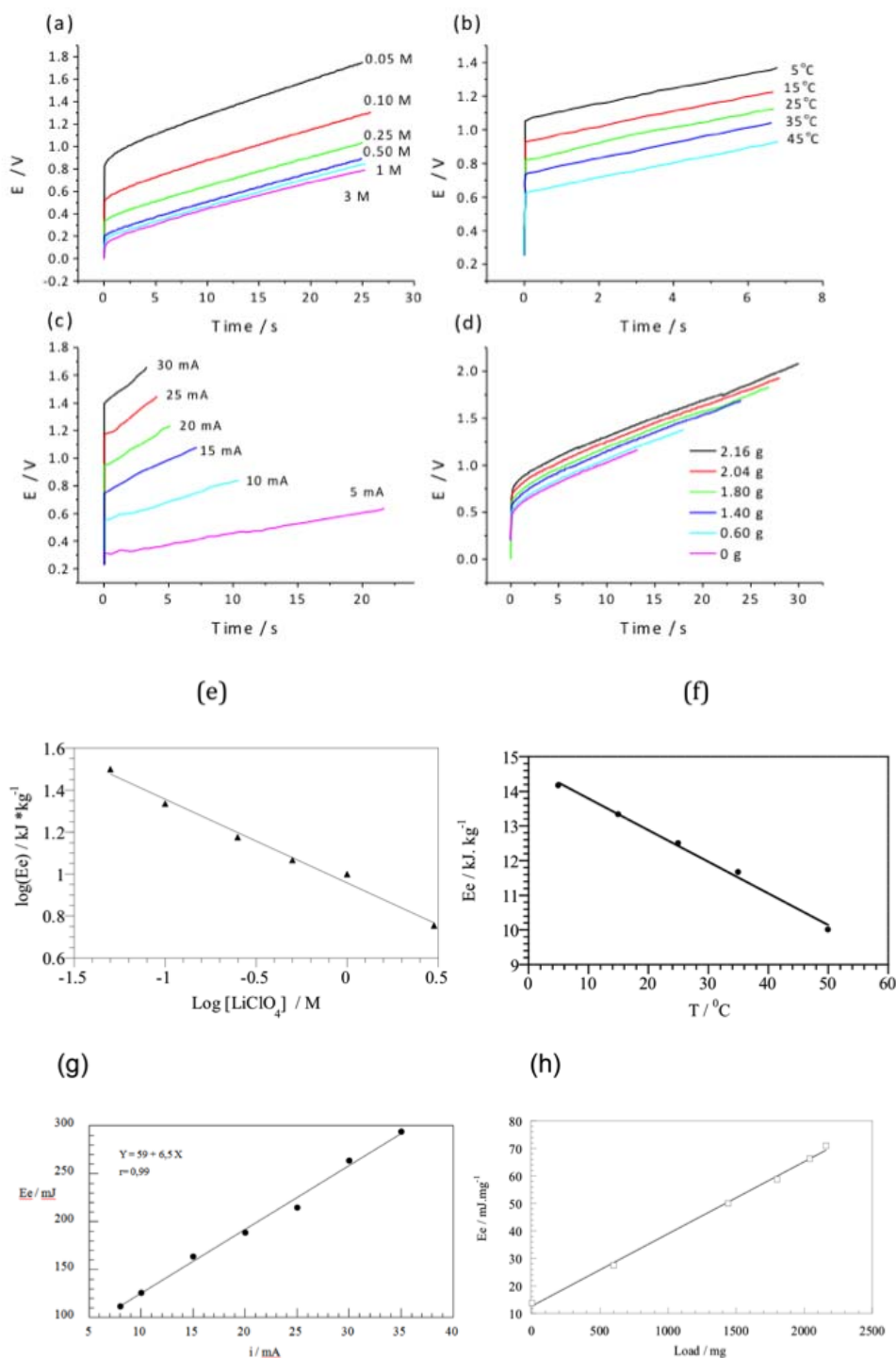


Figura 7. Un músculo artificial se mueve en una disolución acuosa desde la misma posición inicial a la misma posición final cada vez impulsado por el flujo de una corriente anódica constante y consumiendo una carga anódica constante: a) en una concentración distinta de la sal cada vez; b) a una temperatura distinta cada vez, c) impulsado por flujo de corrientes crecientes o, d) arrastrando una masa de acero mayor cada vez. La posición inicial se recupera invirtiendo las reacciones impulsoras con el paso de una carga catódica igual a la anódica. Para cualquiera de los tiempos intermedios el



potencial muscular o la energía eléctrica consumida ( $E_e$ ) son un sensor de las variables estudiadas, siendo las curvas de calibrado del sensor las figuras: e) sensor químico, f) sensor térmico, g) sensor eléctrico, h) sensor mecánico.

La energía ( $U$ ) consumida por la reacción electroquímica es:

$$U = Q \cdot E \quad [4]$$

La carga eléctrica ( $Q$ ) consumida en el recorrido es constante ( $Q = i \cdot t$ ): la corriente ( $i$ ), que controla la velocidad de la reacción, es constante y el tiempo de flujo para moverse desde el mismo punto inicial al mismo punto final también lo es (ecuación 3). Para arrastrar masas crecientes el músculo responde generando mas energía con mayores potenciales ( $E$ ) musculares durante el movimiento. Al representar la energía consumida para un tiempo de movimiento constante en función de las masas se obtiene (Figura 7h) una línea recta: la recta de calibrado del sensor mecánico.

La posición inicial se recupera, cada vez, pasando la misma densidad de corriente en sentido contrario ( $-i_a$ ) durante el mismo tiempo.

***Músculos sensores de las condiciones químicas o térmicas: sensores de la energía química o de la energía térmica disponible.***

Repetimos el procedimiento (sin acero colgado, o con la misma masa de acero siempre) a concentraciones de sal crecientes en la disolución (Figura 7a) o a temperaturas crecientes (Figura 7b). El músculo dispondrá de mayor energía térmica o de mayor energía química, respectivamente. Durante el movimiento el músculo necesitará consumir menor energía eléctrica: el potencial muscular evoluciona durante el movimiento a valores menores. Dos rectas de calibrado

energía/ln concentración (Figura 7e) o o energía/temperatura (Figura 7f) se obtiene para los correspondientes músculos-sensores.

### ***Músculos artificiales táctiles y pieles artificiales táctiles.***

Un músculo de tricapa, como el de la figura 8<sup>a</sup>, también ha de sentir cualquier variación energética que se produzca durante el movimiento. Así, si el músculo encuentra un obstáculo en su camino (Figura 8b) tendrá que producir mas energía mecánica en el momento del contacto para tratar de arrastrarlo: el potencial muscular saltará al tocarlo (Figura 8c) hasta producir la energía de arrastre (Ecuación 4). El resultado es un músculo táctil. La evolución del potencial muscular nos informa sobre el momento del contacto con el obstáculo y del esfuerzo necesario para arrastrarlo.

En condiciones de equilibrio también se cumple el principio de Le Chatelier en el equilibrio 1: el potencial del equilibrio se desplazará al sentir una perturbación mecánica, térmica o química. Ello está permitiendo la construcción de superficies (láminas o pieles) con sensibilidad táctil para equipos médicos o industriales: Las correspondientes herramientas imitan al sentido del tacto, la sensibilidad térmica o la sensibilidad química de la piel de los seres vivos.

### ***Sólo dos cables contienen toda la información actuadora y sensora.***

Disponemos, por lo tanto, por primera vez en la historia de la tecnología, de motores que, a imitación de los músculos hápticos naturales, son capaces de sentir por sí mismo y mientras trabajan las condiciones de trabajo. Ello también supondrá un cambio de paradigma en el diseño de herramientas y robots: toda

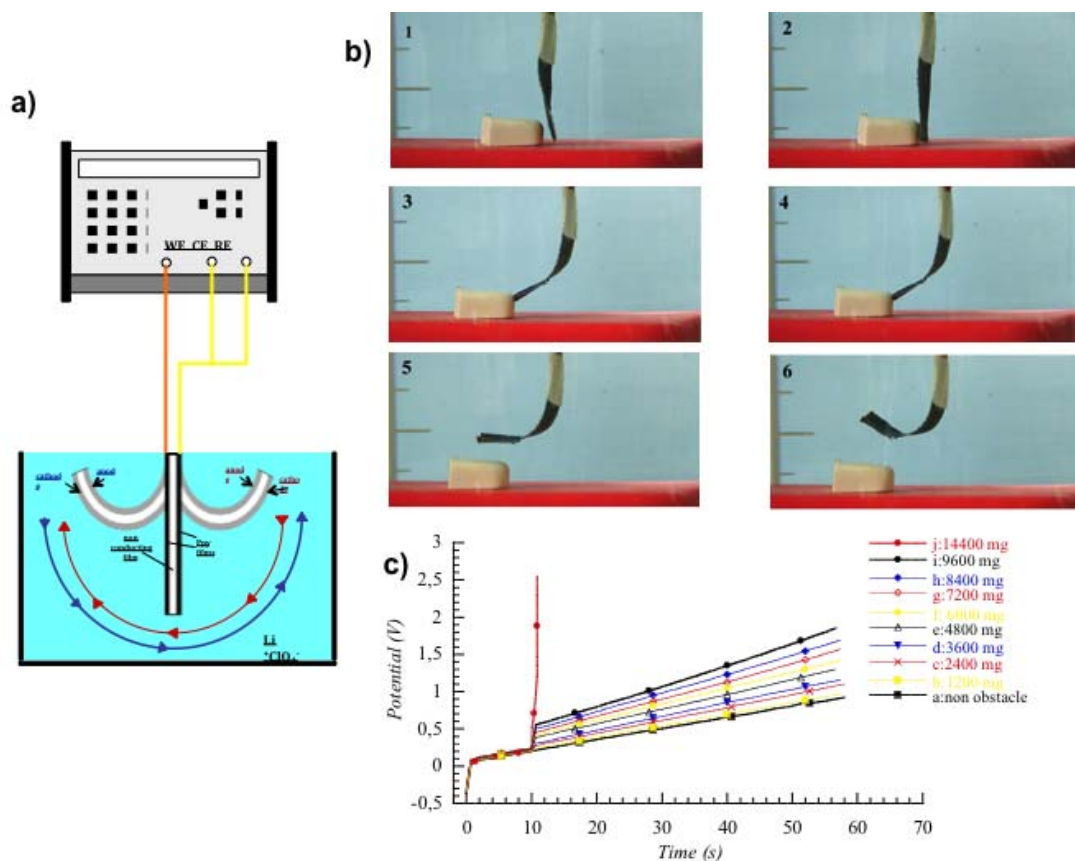


Figura 8 .- Músculo táctil; a) Generador eléctrico con dos cables de conexión al músculo de tricapa (polímero conductor/film adherente/polímero conductor) en una disolución salina. El generador (potenciostato-galvanostato) envía una corriente constante a través del músculo y sigue la evolución del potencial muscular (diferencia de potencial entre las dos películas de polímero conductor) durante el movimiento. (b) fotografías mostrando (de 1 a 6) al músculo moviéndose con el paso de corriente y desplazando un obstáculo situado en su camino. (c) Evolución del potencial muscular mientras se mueve. Cuando hay un obstáculo en su camino el potencial salta al tocar el músculo al obstáculo. El incremento del salto es tanto mayor cuanto mayor es el peso del obstáculo. Si la resistencia es excesiva para la potencia muscular el potencial salta varios voltios.

la información sobre **la velocidad** de movimiento del motor (la corriente que pasa, Ecuación 2), **la posición** que ocupa relativa a la posición inicial (carga consumida, ecuación 3) o **la información sensora** sobre las condiciones de trabajo (potencial muscular o energía consumida) **están** incluidos **en sólo dos cables de conexión**. Tenemos una multi-herramienta: un motor y varios sensores (mecánico, térmico, químico) trabajando simultáneamente en el

mismo dispositivo impulsados por la reacción química del material que lo constituye.

Para producir las mismas funciones con la tecnología actual necesitamos: un motor con dos cables de conexión; varios sensores de posición y velocidad, cada uno de ellos con cuatro cables de conexión; uno o más sensores térmicos con dos o cuatro cables de conexión, y uno o varios sensores químicos, cada uno con cuatro cables de conexión. La construcción de un brazo robóticos capaz de desarrollar propiocepción artificial requiere, con la tecnología actual, varios motores y centenares de sensores ocultos en un bosque de cables de conexión. El sistema consume, además, gran cantidad de energía: los sensores de conductividad o resistividad necesitan estar alimentados continuamente consumiendo energía, se les necesite o no.

#### **Paso IV.-Propiocepción artificial: descripción teórica.**

Toda la información actuadora y sensora del músculo-sensor requiere de un software lo mas sencillo posible para construir dispositivos controlables. La forma mas sencilla de escribirlo es disponiendo de un modelo teórico que describa el dispositivo multiherramienta. Los músculos sensores son dispositivos electroquímicos impulsados por reacciones de polímeros para producir energía mecánica. El modelo mas sencillo será el desarrollado a partir de, e incluyendo los, conceptos básicos de Electroquímica, Ciencia de los Polímeros y Mecánica.

#### ***Componente Electroquímica***

Las dos funciones están impulsadas por la reacción electroquímica (reacción 1): el modelo tendrá que incluir la ley básica de la cinética electroquímica, la de Butler-Volmer (B-V).

Los libros de electroquímica, como la mayoría de los de química emplean la entalpía (H) para describir la energía de las reacciones suponiendo que ocurren a la presión constante del laboratorio. Ello elimina la componente mecánica de la energía  $\Delta(PV)$ , que nosotros sí necesitaremos. Utilizaremos, por lo tanto, la energía libre de Gibbs (G) en vez de la entalpía con el objeto de recuperar la componente mecánica. Con ello la ecuación de B-V queda:

$$i_a = FV k_{a0} [A^-]^d [Pol^*]^e \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta(PV)}{RT}\right) \quad [5]$$

donde el subíndice *a* indica reacciones anódica (oxidación: reacción 1 hacia la derecha);  $i_a$  es la corriente constante anódica que imponemos al sistema, *F* es la constante de Faraday (96485 C M<sup>-1</sup>), *V* es el volumen de la película de polímero reactivo en el músculo,  $k_{a0}$  es la constante de la velocidad de oxidación (reacción 1 directa) o coeficiente de velocidad para  $E = E_0$ ; *E* es el potencial aplicado;  $E_0$  es el potencial estándar;  $[A^-]$  es la concentración de aniones (el segundo reactivo) en la disolución;  $[Pol^*]$  es la concentración de centros activos en la película de polímero; *d* y *e* son los órdenes de reacción;  $\alpha$  es el factor de simetría para la transferencia electrónica; *n* es el número de electrones arrancados (por oxidación) de cada cadena polimérica; *R* es la constante universal de los gases ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y *T* es la temperatura de trabajo y *P*, la presión. La concentración de centros activos  $[Pol^*]$  después de un tiempo *t* de paso de corriente está definida por la ley de Faraday:

$$[Pol^*] = [Pol^*]_{in} - \frac{Q_a}{FV} = [Pol^*]_{in} - \frac{i_a t}{FV} = [Pol^*]_{in} - \frac{i_a t \rho}{mF} \quad [6]$$

Donde  $V$  representa el volumen de polímero conductor,  $Q_a$  es la carga consumida por la reacción de oxidación 1,  $\rho$  es la densidad del polímero y  $m$  la masa del polímero reaccionando dentro de la disolución.

### **Componente polimérica**

Si tenemos en cuenta que uno de los reactivos de la reacción 1 es una cadena polimérica (una máquina molecular), esa reacción representa la suma de  $n$  reacciones consecutivas, en cada una de las cuales se arranca un electrón de la cadena y está descrita por la ecuación de Butler-Volmer. La pérdida de los sucesivos electrones corresponde a los sucesivos potenciales de ionización ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$ , ... $n^\circ$ ) de la cadena polimérica. Por simplicidad suponemos que todas las cadenas de una película tienen la misma longitud de conjugación (polímero monodisperso). Si partimos de un polímero reducido y pasamos una corriente anódica constante a través del sistema, el potencial eléctrico del polímero salta hasta que la energía eléctrica aplicada corresponde al primer potencial de ionización. El potencial permanecerá constante hasta que se arranque el primer electrón de todas y cada una de las cadenas poliméricas que constituyen la película, consumiendo la carga que fluya durante ese tiempo. Entonces el potencial saltará hasta que la energía aplicada iguale al segundo potencial de ionización, permaneciendo constante el potencial mientras que la carga aplicada se emplea en arrancar el segundo electrón a todas y cada una de las cadenas. El proceso continuará en escalones sucesivos de potencial hasta que se arranque el electrón  $n^\circ$  de todas las cadenas poliméricas de la película.<sup>14</sup>

### **Componente mecánica**

La energía mecánica producida por el motor tendrá que ser suficiente para: flexionar la película de polímero conductor, flexionar la película adhesiva, arrastrar contra la gravedad a la suma de la masa de las dos películas y el peso pegado al dispositivo.  $\Delta(PV)$  vendrá dada por:

$$2l(Y_{Pol}x + Y_{tape}x + mg) \sin\left(\frac{kq}{2}\right) \quad [7]$$

donde  $l$  (m) es la longitud del músculo dentro del electrolito,  $Y_{Pol}x$  es la fuerza necesaria para doblar la película de polímero conductor de acuerdo con la ley de Hooke siendo  $Y_{Pol}$  (MPa) el módulo de Young y  $x$  (m) el desplazamiento vertical medio producido por el comado de la película;  $Y_{tape}x$  es la fuerza necesaria para doblar la película adhesiva siendo  $Y_{tape}$  (MPa) su módulo de Young;  $m \cdot g$  es la fuerza necesaria para elevar la masa  $m$  (g) de las dos películas mas la masa de cualquier objeto pegado a su extremo una distancia  $x$ , siendo  $g$  la aceleración de la gravedad ( $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ ), y  $kq$  es (ecuación 3) el ángulo descrito por el músculo al pasar la carga  $q$ .

### **Ecuación básica de la propiocepción artificial**

En estas circunstancias la evolución del potencial muscular con el tiempo  $E(t)$  se obtiene desde la ecuación 5, teniendo en cuenta las ecuaciones 6 y 7, y la caída óhmica provocada por el paso de corriente a través de la disolución ( $i_a Z$ ):

$$E_n(t) = E_0 + i_a Z + \Delta E(n-1) - \frac{2l(Y_{Pol}x + Y_{tape}x + mg) \sin\left(\frac{kq}{2}\right)}{(1-\alpha)F} \quad [8]$$

$$+ \frac{RT}{(1-\alpha)F} \left\{ \ln\left(\frac{i_a}{FV}\right) - d \ln[A^-] - e \ln\left(\left[Pol^*\right]_{initial} - \frac{i_a t}{FV}\right) - \ln k_{a0} \right\}$$

Ecuación que describe que la evolución del potencial muscular,  $E_n(t)$ , durante su movimiento entre dos posiciones impulsado por el flujo de una corriente anódica constante ( $i_a$ ) es una función de (es un sensor de) la masa ( $m$ ) del objeto arrastrado, la temperatura de trabajo ( $T$ ), la concentración del electrolito  $[A^-]$  o el flujo de corriente ( $i_a$ ).

### **Sensor mecánico**

Si se variamos sólo la masa del objeto arrastrado ( $T$ ,  $[A^-]$  e  $i_a$  permanecen constantes) al agrupar todos los valores constantes la ecuación 8 se queda en su forma mas sencilla:

$$E_n(t) = C_1 + C_2 \cdot m \quad [9]$$

que nos dice que la evolución del potencial muscular durante la actuación es un sensor de la masa del objeto arrastrado, siendo la ecuación 9 la de la recta de calibrado del sensor para un tiempo de movimiento muscular constante.

### **Sensor Térmico**

Trabajando en condiciones mecánicas y químicas constantes y variando solo la temperatura ( $T$ ) de trabajo, la ecuación 8 se puede reescribir agrupando constantes en la forma:

$$E_n(t) = C'_1 + C'_2 T \quad [10]$$

que nos dice que la evolución del potencial muscular durante la actuación es un sensor de la temperatura de trabajo.

### **Sensor químico**

Al variar sólo la concentración del electrolito  $[A^-]$  y reagrupando constantes la ecuación 8 queda en la forma:



$$E_n(t) = C_1'' + C_2'' \ln[A^-] \quad [11]$$

Indicando que la evolución del potencial muscular durante la actuación es un sensor de las condiciones químicas de trabajo, siendo la ecuación 11 la de la recta de calibrado del sensor para cualquier tiempo constante de movimiento.

### **Sensor eléctrico**

Variando sólo la corriente ( $i_a$ ) impuesta al músculo, la ecuación 8 quedaría:

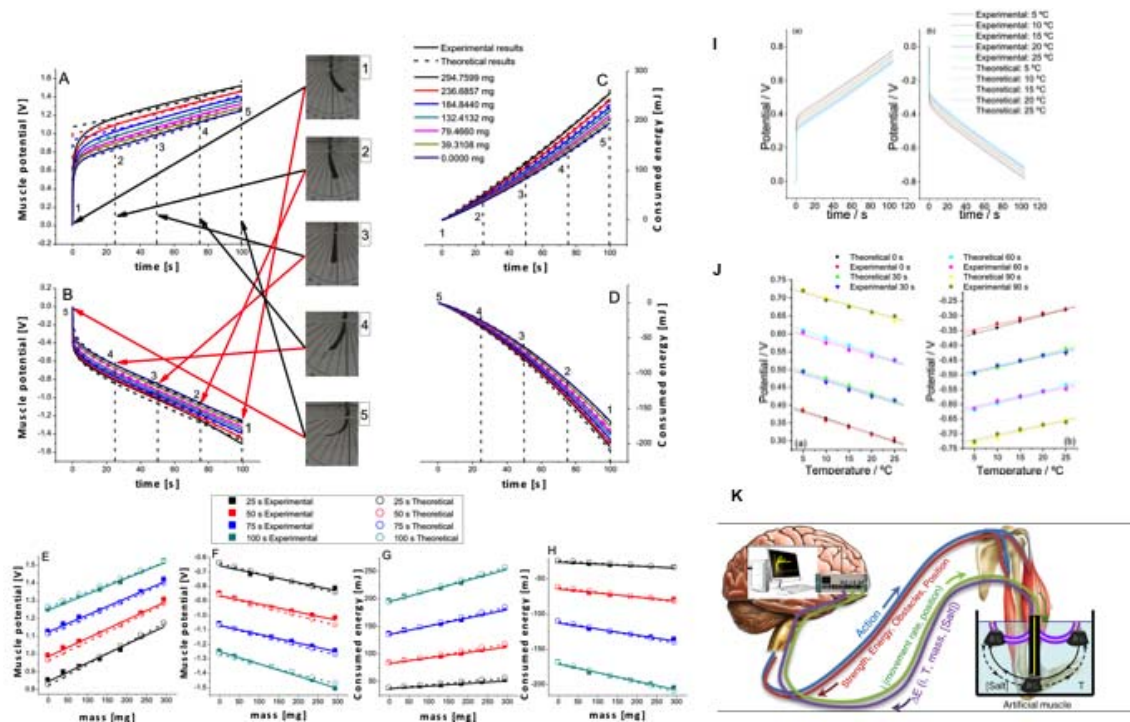
$$E_n(t) = C_1''' + Zi_a \quad [12]$$

Indicando que la evolución del potencial muscular durante la actuación es un sensor de las condiciones eléctricas de trabajo, siendo la ecuación 12 la de la recta de calibrado del sensor.

Podemos concluir que la ecuación 8 describe, cuantitativamente, los sensores mecánicos, térmicos, químicos o eléctricos que funcionan en el músculo artificial durante su movimiento. También incluye la velocidad del movimiento muscular a través de la corriente  $i_a$  y de la ecuación 2, y con la carga consumida ( $q = i_a t$ ) también incluye la posición relativa (ecuación 3) que ocupa el músculo en cada momento. La ecuación 8 describe, por lo tanto; la posición, velocidad relativa y energía necesaria para el esfuerzo, al mismo tiempo que las condiciones térmicas, mecánicas, químicas y eléctricas de trabajo. Estos son los componentes básicos de la propiocepción. La ecuación 8 es, por lo tanto, la ecuación básica de propiocepción artificial que puede permitir escribir el software capaz de controlar herramientas y robots con propiocepción artificial construidas con materiales reactivos y bioreplicantes.

## Resultados experimentales y teóricos.

Queda por comprobar si la ecuación 8 es capaz de describir los resultados experimentales. La Figura 9 presenta la buena coincidencia entre los resultados empíricos (líneas continuas) y los teóricos descritos por la ecuación 8 (líneas discontinuas).



**Figura 9.** Resultados **experimentales** (líneas continuas) y **teóricos** descritos por la ecuación 8 (líneas discontinuas). Evolución del potencial muscular para moverse desde la posición mostrada por la fotografía 1, hasta la de la fotografía 5 en disolución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.5 M impulsado por una corriente de (A) 2 mA (siguiendo las manecillas del reloj) o (B) -2 mA (sentido inverso) arrastrando distintas masas de acero indicadas en la figura a través de un ángulo de  $70^\circ$ . Evolución de la energía eléctrica consumida (C) durante el proceso anódico y (D) durante el proceso catódico. Rectas de calibrado del sensor mecánico para distintos tiempos de paso de corriente (distintos ángulos recorridos) (E) potencial muscular en frente a la masa de acero arrastrada impulsado por la corriente anódica (F) potencial muscular en frente a la masa de acero arrastrada impulsado por la corriente catódica (G) Energía eléctrica consumida para arrastrar distintas masas (corriente anódica) hasta la misma posición (H) Energía eléctrica consumida para arrastrar distintas masas (corriente catódica) hasta la misma posición. (I) Evolución del potencial muscular trabajando a distintas temperaturas impulsado por la corriente anódica (izquierda) impulsado por la corriente catódica (derecha). (J) Rectas de calibrado del sensor térmico a distintos tiempos de paso de corriente anódica (izquierda) o catódica (derecha). (K) Similitud entre los sistemas que origina la propiocepción natural y la artificial.

## **Retos científicos y tecnológicos**

*Nuevos dispositivos multiherramienta y robots con componentes bioreplicantes:*

los materiales electroactivos están abriendo la puerta a un nuevo mundo tecnológico de motores, sensores, baterías y supercondensadores completamente orgánicos; ventanas y espejos electrocrómicos (tanto para la luz visible, como para infrarroja); membranas inteligentes; dosificadores inteligentes de fármacos, de fertilizantes o de compuestos químicos, transductores ión/electrón e interfaces nerviosas (para conectar equipos electrónicos con los nervios); nuevos computadores basados en memorias multipotentes (electro-químio-conformacionales) capaces de tratar cantidades masivas de información con muy poco consumo de carga, nuevos sensores y bio-sensores, ..., y un mundo tecnológico nuevo de dispositivos multifuncionales (músculos-sensores, músculos-sensores-baterías, ....). Con ellos se diseñarán nuevos productos multiherramienta y nuevos robots con apariencia animal (zoomorfos) o humana (antropomorfos). Los órganos (músculos, piel, ordenador que actué como cerebro...) serán de materiales blandos, húmedos y reactivos. Su textura, morfología o la forma de moverse será análoga a la de los animales o humanos, con igual suavidad de movimientos y ausencia de ruido.

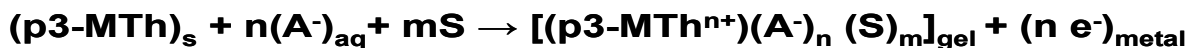
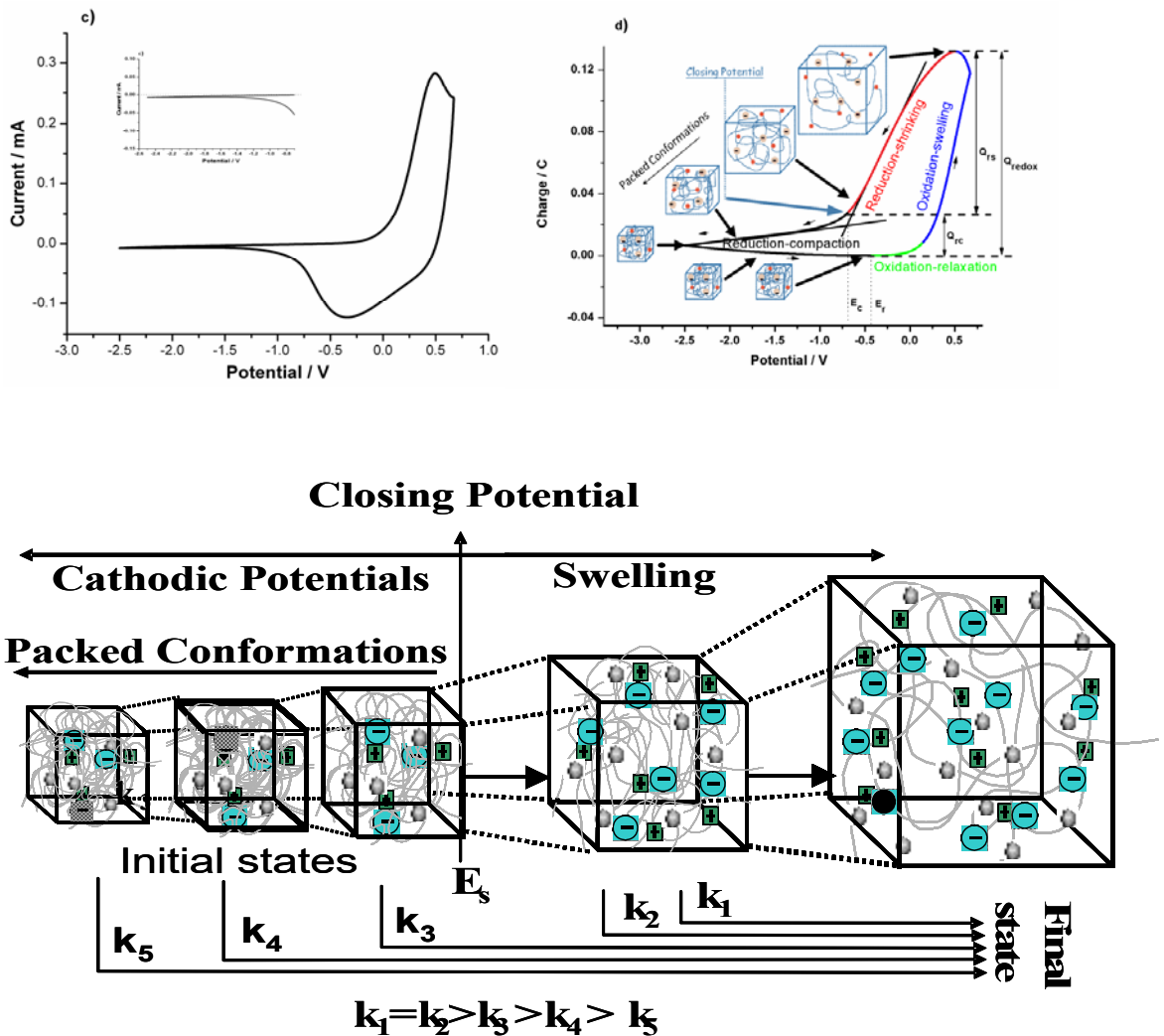
Como los órganos de los seres vivos todos esos dispositivos funcionarán impulsados por reacciones químicas, o electroquímicas de los materiales (polímeros conductores, nanotubos de carbono, fullerenos, ...) constituyentes.

## **Cinética química estructural**

Hemos avanzado en la construcción de dispositivos que replican las funciones biológicas, pero por el camino dejamos planteadas diversas preguntas sobre aspectos científicos básicos. Nos centraremos, para terminar esta presentación, en la mencionada incapacidad de los modelos de cinética química actuales para describir reacciones que originan las funciones biológicas. Ahora ya disponemos de geles densos (como los biológicos) cuyas reacciones de oxidación/reducción generan cambios conformacionales reversibles en las cadenas poliméricas (máquinas moleculares) y cambios estructurales (hinchado/contracción) del material reaccionante. La curiosidad científica llevó a mi grupo de investigación a preguntarse desde 1992 si éstas reacciones todavía siguen los modelos de cinética química descritos por los libros de química y bioquímica y que fueron desarrollados desde reacciones que ocurrían en estado gaseoso o entre reactivos diluidos en disolventes. ¿Podríamos, tomando los nuevos materiales reactivos como modelo del gel denso de la matriz intracelular, ampliar la cinética química para poder llegar a describir y cuantificar las funciones biológicas, predecir las disfunciones e ir aclarando los misterios de la vida, la salud, la enfermedad, el envejecimiento,...?

***Las reacciones impulsan cambios estructurales del gel denso.***

Para responder estas preguntas primero necesitamos identificar los cambios estructurales macroscópicos que originan las reacciones de las máquinas moleculares poliméricas. Usaremos una película autosostenida (sin metal de soporte) de polímero conductor como electrodo en una disolución acuosa. La figura 10a presenta la respuesta voltamperométrica (corriente-potencial,  $i/E$ ) cuando es sometida a barridos triangulares consecutivos en un amplio rango



**Figura 10.-** Una película del polímero conductor polipirrol, empleada como electrodo de trabajo es sometida en una disolución acuosa de  $\text{Li ClO}_4$  0.1M a barridos consecutivos de potencial entre -2.5 y 0.7 V a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ . (a) Respuesta voltamperométrica (potencial-corriente), (b) respuesta culovotamétrica (potencial-carga). (c) Un cubo dentro de una película de polímero conductor que intercambia aniones (esferas azules cargadas negativa mente) y agua (esferas grises) con la disolución salina durante la reacción 1. El material oxidado presenta cargas positivas (cuadrados verdes) sobre las cadenas, aniones y agua: el cubo presenta su máximo volumen (derecha). Al reducirlo (reacción 1 inversa) expulsa aniones y agua y se contrae, cierra su estructura al llegar al potencial de cierre atrapando un gran porcentaje de aniones. Al seguir la reducción expulsa, muy lentamente, nuevos aniones compactando su estructura. La metodología cinética para obtener la energía de activación ( $E_a$ ), el coeficiente cinético ( $k$ ) o los órdenes de reacción ( $\alpha$  y  $\beta$ ) para la oxidación (reacción 1 directa) se puede repetir ahora partiendo cada vez de un estado reducido-contraído o reducido-compactado diferente y saltando el potencial hasta el mismo potencial anódico (mismo estado de oxidación final) cada vez.

de potencial. La figura 10b presenta la respuesta carga-potencial, Q/E (coulvotograma) obtenido por integración del correspondiente voltamperograma (corriente/potencial, i/e). La figura 10c muestra los cambios de volumen producidos por la reacción 1 en una unidad cúbica de material en el interior de la película.

En el máximo de la figura 10b el material presenta el estado de oxidación más elevado habiendo incorporado el máximo número de aniones y moléculas de agua, por lo tanto el mayor volumen. Al iniciarse la reducción (reacción 1, hacia atrás) se expulsan iones y agua y el volumen del material disminuye: **la reducción provoca la contracción** del material. Cuando la distancia media entre las cadenas poliméricas iguala el diámetro iónico el material se cierra (punto 2) atrapando un gran porcentaje de contraiones (hasta el 40%): **potencial de cierre**. En el voltamperograma la corriente cae (máximo de reducción), pero no cae a cero. En el culovoltograma la pendiente ( $\Delta Q/\Delta E$ ), que representa la velocidad de la reacción,<sup>15</sup> disminuye. La reacción no se detiene: el material es blando y a elevados potenciales catódicos los iones son empujados a abrir su camino hacia la disolución apartando a las cadenas polimérica. Detrás de los iones la estructura se cierra: el material se va compactando. Como la composición del material está muy lejos de la que le correspondería al potencial de equilibrio la **reducción-compactación** sigue al principio del barrido anódico de potencial (**inercia electroquímica**) hasta el mínimo del culovoltograma. Allí la oxidación, con entrada de contraiones y agua (reacción 1 hacia la derecha), se inicia por relajación conformacional de las cadenas en aquellos puntos (núcleos) de la interfase polímero/disolución

donde su compactación es menor: **oxidación-relajación-nucleación**. Películas muy uniformes y electrocromáticas (el polímero oxidado y el reducido tiene distinto

color) permiten ver directamente los procesos de nucleación.<sup>16</sup> Después de la coalescencia de los núcleos **la oxidación-hinchado** de la película sigue uniformemente hasta el máximo Q/E.

### **Velocidad de la reacción**

De acuerdo con la Cinética Química, la velocidad de reacción (r) para la oxidación en la reacción 1 será:

$$r = k[Pol^*]^\alpha [A^-]^\beta = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} [Pol^*]^\alpha [A^-]^\beta \quad [13]$$

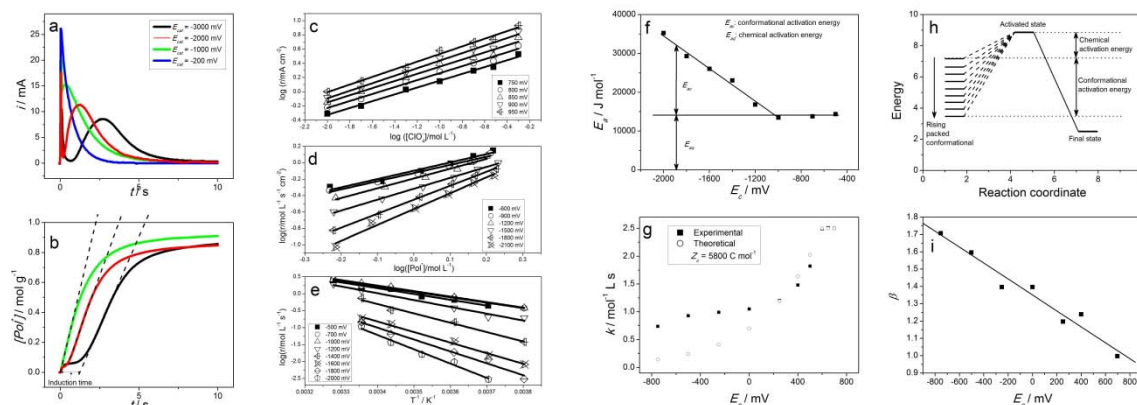
donde  $[Pol^*]$  es la concentración de centros activos en la película polimérica,  $[A^-]$  es la concentración de aniones en disolución,  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción respecto a los centros activos o a los aniones, respectivamente, k es el coeficiente de velocidad,  $E_a$  es la energía de activación, A, el factor preexponencial y T, la temperatura experimental.

Siguiendo una metodología tradicional podemos obtener la cinética empírica de la reacción de oxidación del polímero desde un estado inicial (siempre el mismo) a un estado final mediante saltos de potencial. Repitiéndolo modificando una de las variables cinéticas de cada vez, temperatura, concentración de electrolito o potenciales de oxidación (distintas  $[Pol^*]$ ) obtenemos un conjunto de magnitudes cinéticas ( $\alpha$ ,  $\beta$ , k y  $E_a$ ).

El escenario presentado en la figura 10c ofrece posibilidades, hasta ahora inexploradas, a la cinética química: todo el método descrito para obtener  $\alpha$ ,  $\beta$ , k



y  $E_a$  puede repetirse eligiendo ahora, entre los distintos estados contraídos o compactados del material, uno distinto cada vez. Cualquiera de nuestros alumnos de químicas o bioquímica diría que es una tarea inútil: de acuerdo con los textos actuales  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k$  y  $E_a$  son constantes para una reacción. Los resultados empíricos contradicen el prejuicio: la energía de activación y los órdenes de reacción aumentan linealmente con el grado de compactación conformacional del estado inicial y la constante cinética decrece exponencialmente con el grado de compactación conformacional inicial. Conclusión: las magnitudes cinéticas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k$  y  $E_a$  contienen información estructural relativa al cambio de empaquetamiento conformacional originado por la reacción.



**Figure 11.-** (a) Respuestas cronoamperométricas (corriente/tiempo) de un electrodo del polímero conductor PEDOT de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo al someterlo a un salto de potencial desde diferentes potenciales de reducción (indicados en la figura) aplicados durante 30 segundos hasta un potencial de oxidación de 500 mV. (b) evolución de las velocidades de oxidación correspondientes: las pendientes indican las velocidades iniciales. Variación de las velocidades iniciales en función de: (c) la concentración del anión en el electrolito, (d) la concentración de centros activos en el polímero (e) la temperatura. Influencia del estado inicial de reducción-compactación en: (f) la energía de activación,  $E_a$ , mostrando en (h) el esquema de la evolución de la energía con la coordenada de reacción, (g) el coeficiente cinético,  $k$ , e (i) el orden de reacción  $\beta$ .

**Energías molares de compactación y de relajación conformacional.**

Todos estos comportamientos singulares de reacciones que implican cambios conformacionales de las moléculas reactivas y cambios de volumen



(contracción, compactación, relajación conformacional e hinchado) originando sorprendentes y novedosos cambios en las magnitudes que definen la cinética empírica requieren una descripción teórica. Desde los años 90 del siglo pasado esta tarea ha sido abordada, bajo mi dirección, por algunos de mis mejores doctorandos desarrollando el modelo de Estimulación Electroquímica de la Relajaciones Conformacionales (EERC, o ESCR, Electrochemically Stimulated Conformational Relaxation model, en inglés). La entalpía molar ( $\Delta H$ ) de la reacción 1 incluye tres componentes: la entalpía molar del sistema polímero-electrolito en ausencia de reacciones ( $\Delta H^*$ ), la entalpía molar necesaria para la compactar, por reducción electroquímica aplicando una sobretensión  $\eta_c$ , un mol de segmentos poliméricos ( $\Delta H_{cc}$  o  $E_{CC}$ ) y la entalpía molar necesaria para relajar, por oxidación electroquímica aplicando una sobretensión  $\eta_r$ , un mol de segmentos poliméricos ( $\Delta H_r$  o  $E_r$ ):<sup>17</sup>

$$\Delta H = \Delta H^* - \Delta H_r + \Delta H_{CC} = \Delta H^* - z_r \eta_r + z_c \eta_c \quad [14]$$

donde  $z_r$  es la carga necesaria par relajar por oxidación un mol de segmentos poliméricos, siendo  $z_c$  la carga necesaria para compactar, por reducción un mol de segmentos poliméricos.

***Energía de activación estructural o conformacional.***

Desde ecuaciones termodinámicas básicas, la energía de activación de la reacción 1 presente en la ecuación 13 quedará:

$$E_a = RT + \Delta H^* - z_r \eta_r + z_c \eta_c = E_{PE} - E_r + E_{CC} \quad [15]$$

Donde  $E_{PE}$  es la energía molar del sistema polímero-electrolito cuando no se le aplica ningún potencial externo.

Si partimos de distintos estados de reducción-compactación oxidamos el polímero siempre al mismo potencial, los dos primeros términos son constantes

y la energía de activación de una reacción que produce cambios conformacionales de los reactivos resulta ser una función lineal de la energía de compactación conformacional en el estado inicial. La ecuación 15 describe los resultados experimentales (Fig. 11f). Si el estado de reducción inicial no alcanzó el potencial de cierre, al no haber compactación conformacional  $E_{cc}=0$  y la  $E_a$  es constante, como está descrita en los libros de Química y Bioquímica. La  $E_a$  de las reacciones que producen cambios conformacionales y estructurales incluye dos términos: la energía de activación química y la energía de compactación conformacional del reactivo en el estado inicial. Hemos determinado experimentalmente el cambio de energía conformacional de un reactivo macromolecular durante su reacción, resolviendo uno de los viejos problemas de la Química y la Bioquímica.<sup>18</sup>

### ***Coefficiente cinético estructural o conformacional***

Despejando el coeficiente cinético,  $k$ , de la ecuación 13; teniendo en cuenta la  $E_a$  descrita por la ecuación 15 y agrupando términos constantes tendremos:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{E_r - E_p - E}{RT} - \frac{E_{CC}}{RT} \quad [16]$$

Bajo condiciones químicas ( $[A]$  y  $[Pol]^*$ ) constantes para cualquier reacción electroquímica, química o bioquímica que produzca cambios conformacionales o allostéricos de las macromoléculas reactivas su coeficiente de reacción disminuye exponencialmente para energías de compactación ( $E_{CC}$ ) crecientes del reactivo macromolecular. La ecuación 16 describe los resultados experimentales de la figura 11g.

Además el coeficiente de reacción  $k$  de la ecuación 16 aumenta exponencialmente para energías de oxidación-relajación ( $E_r$ ) crecientes o,

teniendo en cuenta la ecuación 15, para sobrepotenciales de oxidación-relajación ( $\eta_r$ ) crecientes, como describe la Electroquímica para cualquier reacción de oxidación. La ecuación 16 también predice que el coeficiente de la reacción aumentará exponencialmente al disminuir la energía de interacción polímero-electrolito. Si el estado de reducción inicial no alcanzó el potencial de cierre, al no haber compactación conformacional  $E_{cc}=0$  y la  $k$  es constante, tal y como está descrita en los libros de texto de Química y Bioquímica.<sup>17,18</sup>

### ***Órdenes de reacción estructurales o conformacionales***

Si despejamos el orden de reacción de uno de los reactivos,  $\alpha$ , desde la ecuación 13 y sustituimos la energía de activación,  $E_a$ , de la ecuación 15 y reagrupamos términos constantes quedará:

$$\alpha = \frac{\ln k' - \ln k}{RT \ln[A^-]} + \frac{E_{PE} - E_r}{RT \ln[A^-]} + \frac{E_{CC}}{RT \ln[A^-]} \quad [17]$$

Bajo condiciones electroquímicas y térmicas constantes:

$$\alpha = K + \frac{E_{CC}}{RT \ln[A^-]} \quad [18]$$

que nos describe el incremento lineal del orden de la reacción con la energía de empaquetamiento conformacional del reactivo macromolecular, tal y como se ha obtenido en los resultados experimentales (figura 11i) con distintos polímeros conductores y distintos medios electrolíticos. Si el estado de reducción inicial no alcanzó el potencial de cierre, al no haber compactación conformacional  $E_{cc}=0$  y el orden de reacción es constante, tal y como está descrita en los libros de texto de Química y Bioquímica.<sup>17,18</sup>

### ***La cinética química estructural incluye la cinética química.***

Podemos concluir esta breve presentación del estudio cinético que para cualquier reacción, química, electroquímica o bioquímica, que provoque cambios conformacionales o alostéricos en los reactivos macromoleculares la

energía de activación, los órdenes de reacción y el coeficientes de reacción dejan de ser, como los definen los libros de texto actuales, constantes. Todos ellos contienen información cuantitativa de los cambios conformacionales, de los cambios en las interacciones del polímero con el electrolito y de los cambios estructurales macroscópicos del material. La Cinética Química (CQ) se transforma en Cinética Química Estructural (CQS). Cuando el estado inicial del reactivo macromolecular no es un estado compactado (la energía de compactación,  $E_{cc}$ , es cero) las ecuaciones de la CQS se transforman en las de la CQ: La cinética química estructural es más amplia y contiene a los modelos de cinética química descritos en los libros de texto actuales.<sup>17,18</sup>

***La cinética química estructural describe reacciones biológicas funcionales.***

La siguiente cuestión estaría relacionada con la capacidad del nuevo modelo de CQE para describir el comportamiento de reacciones bioquímicas que originan funciones biológicas. La ecuación 16 establece que la velocidad de una reacción que produzca cambios conformacionales es tanto mas lenta cuanto mayor es la energía de compactación conformacional de la macromolécula reactiva. Como ejemplo de la transcendencia que tiene en procesos biológicos imprescindibles para la vida fijémonos en la respiración. En los pulmones el oxígeno reacciona con los cuatro grupos hemo que contiene la hemoglobina de los glóbulos rojos. En esta reacción se produce una paradoja química. Cuando los cuatro grupos están reducidos el coeficiente cinético ( $k$ ) de la reacción con la primera molécula de oxígeno es más bajo que el de la segunda, a su vez menor que el de la tercera, siendo la reacción de la cuarta

molécula de oxígeno con el cuarto grupo hemo la que tiene el coeficiente cinético más alto. El efecto, bastante usual en distintas reacciones bioquímicas, se conoce como cooperativo o alostérico. Es una paradoja química porque la cinética química predice la mayor velocidad de una reacción de oxidación cuanto mayor es la concentración de la especie reducida: cuando los cuatro grupos hemo de la macromolécula están reducidos. El modelo de CQS describe los hechos experimentales: la molécula de hemoglobina está tanto más empaquetada cuanto mayor es el estado de reducción. Los grupos hemo están en el interior de la macromolécula, por lo que están tanto más protegidos e inaccesibles cuanto mayor es el estado de reducción-compactación. La primera molécula de oxígeno tiene grandes dificultades estructurales para alcanzar el primer grupo hemo y reaccionar con él. Pero la reacción induce una pequeña relajación conformacional de la macromolécula: la segunda molécula de oxígeno difunde más rápido originando un mayor coeficiente cinético de la reacción, que induce otra pequeña relajación conformacional de la estructura. El proceso se repite para la reacción con el tercer y el cuarto grupo hemo. De acuerdo con la ecuación 15 el coeficiente cinético aumentará exponencialmente al disminuir la energía de compactación ( $E_{cc}$ ) de la molécula con las reacciones sucesivas.

Las ecuaciones 15, 16 y 18 nos dan también información para poder explicar la catálisis enzimática, o para describir y construir nuevas memorias electroquimiomecánicas que sirvan de posible modelo para intentar explicar y describir el mecanismo de la memoria de los seres vivos.

Resumiendo, la cinética química estructural abre la puerta hacia espacios inexplorados de las funciones biológicas, incluidas la cerebrales, un campo

científico para ser recorrido por las futuras generaciones de científicos, ingenieros y emprendedores.

***Limitaciones para el desarrollo de herramientas y robots mucho más inteligentes.***

No tenemos químicos, ni físicos, ni ingenieros, ni diseñadores de dispositivos y robots que tengan experiencia con los nuevos materiales blandos, húmedos y reactivos. Para poder desarrollar las nuevas tecnologías, los nuevos dispositivos o los nuevos robots, más inteligentes, silenciosos, amigables y bioreplicantes necesitamos formar una generación entera de científicos y tecnólogos capaces de entender la química estructural, de dominar las nuevas propiedades bioreplicantes que cambian con la composición, de implementar los nuevos modelos teóricos que las describan y aplicar todo ello al desarrollo de nuevos dispositivos, productos industriales y robots zoomorfos y antropomorfos.

***Ventajas sociales***

Algunos de ellos crearán las nuevas empresas y multinacionales que darán puestos de trabajo de calidad, generarán riqueza y la esparcirán durante el siglo XXI y XXII. Ello tendrá enormes implicaciones sociales y políticas.

***Últimas cuestiones.***

Tanto los modelos científicos, como los primeros dispositivos se crearon en la Región de Murcia. Ello nos conduce a las últimas cuestiones de hoy: ¿quién está formando a los nuevos graduados, doctores y emprendedores que dominen estas tecnologías?, ¿dónde se están formando?, ¿dónde se están creando las primeras empresas, los puestos de trabajo y los primeros

productos?, ¿se está dando oportunidad en Murcia para que se formen ingenieros-emprendedores, monten las nuevas empresas y generen puestos de trabajo de alta calidad?, ¿participará la región de Murcia de ese bienestar?, ¿tendrán que emigrar nuestro ingenieros, químicos y físicos para encontrar trabajo en esas empresas creadas fuera de España?. Cuando en el próximo futuro compren alguno de los múltiples productos que generarán estas tecnologías, miren, por favor, su origen y recuerden estas preguntas.

He compartido con ustedes los humildes desarrollos de uno de los mas pequeños grupos de investigación de la región de Murcia. Afortunadamente la región dispones de decenas de grupos de investigación altamente productivos en cuanto a ciencia básica y desarrollo de nuevos dispositivos que transformarán la industria del siglo XXI y XXII. Pero pasar del laboratorio al mercado es un proceso largo, complejo y costoso que requiere gran organización política y social, muchas personas muy bien formadas y grandes inversiones. Ello nos suscita una última cuestión: ¿tendremos algún día en la región empresas que los exploten? Desgraciadamente el **síndrome Isaac Peral** parece haber echado profundas raíces aquí: botó el primer submarino del mundo con capacidad para lanzar torpedos en 1888 pero todos sabemos que en 1898 los americanos solo encontraron en Cuba y Manila barcos de madera, viejos y podridos, para oponerse a sus destructores metálicos que estaban armados con las últimas tecnologías. Mientras, los presupuestos del ejército español se distraían en un camino plagado de corruptos sin llegar a los que deberían ser sus destinatarios.

Como nuevo miembro de la academia he tratado de compartir con ustedes mi visión, seguramente parcial, sobre el estado de la Ciencia y de la Tecnología

actuales, hacia dónde nos dirigimos y cuáles pueden ser algunas de las cuestiones (siempre relativas al estrecho ámbito de mi campo de trabajo) que condicionarían el futuro de nuestros hijos y de la riqueza y estabilidad de nuestra región. Ello responde, espero, a los fines de esta ilustre Academia de Ciencias de la Región de Murcia. Las preguntas que quedan pendientes quizás podrían ser discutidas entre especialistas durante distintas jornadas de esta academia. En la estructural social y política actual corresponde a quienes hemos elegido y dado el poder de controlar los presupuestos y nuestros impuestos (los equipos rectorales y demás políticos universitarios, los políticos científicos de las corporaciones municipales, del gobierno y de la asamblea de Murcia, de los gobiernos y parlamentos de España y de los de Europa) tomar las decisiones, planificar, legislar, financiar y supervisar para conseguir que la Ciencia, la Tecnología, las nuevas empresas de tecnología punta, la riqueza generada y los nuevos puestos de trabajo empujen a Murcia hacia la vanguardia del siglo XXI y XXII.

Desgraciadamente los objetivos de la universidad española siguen siendo del siglo XX (los componentes del sueldo del docente universitario, aquellos por lo que se le paga y que definen lo que de ella/él se espera, apenas han cambiado). Nadie en España ha definido, al menos, a qué centros internacionales nos queremos parecer (cuáles son las referencias). No hemos aprovechado la crisis para modernizarlas y corremos el riesgo de que la creciente velocidad de cambio político, social científico y tecnológico las borre del mapa.

Permítanme compartir con ustedes, a modo de resumen final esperanzador y positivo, que el futuro científico y tecnológico de la Región de Murcia, al menos,



nos pertenece y solo depende de nosotros mismos. Si elegimos gobernantes políticos y académicos que comprendan los retos en que esta inmerso nuestro mundo trabajarán para conseguir un futuro prometedor y estaremos construyendo entre todos el Silicon Valley del siglo XXI en el sureste de España.

## Referencias

- (1) Kaku, M. *La física del futuro: Cómo la ciencia determinará el destino de la humanidad y nuestra vida cotidiana en el siglo XXII*; Penguin Random House Grupo Editorial España, 2011.
- (2) Otero, T. F. Biomimetics, Artificial muSCLES & NANO-BIO 2007: Scientists Meet Doctors. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, 127 (1), 11001.
- (3) Marcus, R. Chemical + Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155-196.
- (4) Huxley, A.; Simmons, R. Proposed Mechanism of Force Generation in Striated Muscle. *Nature* **1971**, 233 (5321), 533-538.
- (5) The Nobel Prize in Chemistry 2016  
[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2016/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/) (accessed Jan 17, 2017).
- (6) Otero, T. F. *Conducting Polymers: Bioinspired Intelligent Materials and Devices*; Royal Society of Chemistry, 2015.
- (7) *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed.; Skotheim, T. A., Reynolds, J., Eds.; CRC Press: New York, 2006.
- (8) Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. Fullerene Derivatives: An Attractive Tool for Biological Applications. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38 (11–12), 913–923.
- (9) Kong, L.; Chen, W. Carbon Nanotube and Graphene-Based Bioinspired Electrochemical Actuators. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (7), 1025–1043.
- (10) Otero, T. F. Conducting Polymers, Electrochemistry, and Biomimicking Processes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; White, R. E., Bockris, J. O.,

Conway, B. E., Eds.; Modern Aspects of Electrochemistry; Springer US: New York, 1999; pp 307–434.

- (11) Otero, T.; Angulo, E.; Rodriguez, J.; Santamaria, C. Electrochemomechanical Properties from a Bilayer: Polypyrrole/Non-Conducting and Flexible Material—artificial Muscle. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *341* (1), 369–375.
- (12) Pei, Q.; Ingnas, O. Conjugated Polymers and the Bending Cantilever Method - Electrical Muscles and Smart Devices. *Adv. Mater.* **1992**, *4* (4), 277–278.
- (13) Otero, T. F.; Martinez, J. G.; Arias-Pardilla, J. Biomimetic Electrochemistry from Conducting Polymers. A Review Artificial Muscles, Smart Membranes, Smart Drug Delivery and Computer/Neuron Interfaces. *Electrochimica Acta* **2012**, *84*, 112–128.
- (14) Otero, T. F.; Martinez, J. G. Physical and Chemical Awareness from Sensing Polymeric Artificial Muscles. Experiments and Modeling. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *44*, 62–78.
- (15) Otero, T. F. Coulovoltammetric and Dynamovoltammetric Responses from Conducting Polymers and Bilayer Muscles as Tools to Identify Reaction-Driven Structural Changes. A Review. *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 440–457.
- (16) Otero, T. F.; Boyano, I. Nucleation and Nonstoichiometry in Electrochromic Conducting Polymers. *Chemphyschem* **2003**, *4* (8), 868–872.
- (17) Otero, T. F.; Martinez, J. G. Structural and Biomimetic Chemical Kinetics: Kinetic Magnitudes Include Structural Information. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (4), 404–416.
- (18) Otero, T. F. Reactions Driving Conformational Movements (Molecular Motors) in Gels: Conformational and Structural Chemical Kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**.

**Discurso de contestación, de la Ilma Sra Profesora Dra.  
D<sup>a</sup> María Ángeles Molina Gómez, académica numeraria.**



Excelentísimas e ilustrísimas autoridades,

Ilustrísimos Señores Académicos,

Señoras y Señores,

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Sr. Presidente y a mis compañeros de la Academia de Ciencias de la Región de Murcia por otorgarme el honor y la inmensa satisfacción de dar contestación en el día de hoy al discurso de ingreso a esta Academia del profesor Toribio Fernández Otero, Catedrático de Química Física de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Si bien la entrada de un nuevo académico es siempre un motivo de regocijo, tanto para el académico entrante, como para todos los que formamos parte de esta Institución, debo manifestar que el pronunciar este Discurso, Contestación al que de forma tan brillante y clara ha pronunciado nuestro nuevo Académico, no es para mí en absoluto una obligación. Esto se debe tanto a la amistad que nos une, como a que su excelente trayectoria científica está fuera de todo juicio. En el

transcurso de este discurso dejaré constancia de su dilatada carrera investigadora y - con los necesarios indicadores de calidad- de como ésta, goza de contrastado prestigio nacional e internacional. Sin embargo, aunque más adelante daré cuenta de la labor científica, he preferido dedicar una parte importante de este discurso a dar a conocer algunos de sus más destacados aspectos biográficos.

Toribio nace en 1951 en un pequeño pueblo de la provincia de León llamado Palacios del Sil, muy cerca de Asturias entre las cuencas mineras de Villablino y Matarrosa. Es el mayor de cuatro hermanos dentro de una familia tradicional de esa zona fundamentalmente dedicada a la ganadería, con una economía de subsistencia en la cual, todas las manos eran pocas. En esas circunstancias, fue el empeño de su maestro D. José Escudero el que logró que sus padres accedieran, no sin dificultad, a que Toribio comenzara sus estudios de bachiller, que realizó como estudiante libre bajo la tutela de su maestro y compaginándolos con sus tareas pastoriles. El bachiller superior y preuniversitario lo realizó

en el instituto de Ponferrada y posteriormente, disfrutando de una beca salario, estudió Ciencias Químicas en la Universidad de Oviedo.

Toribio y su mujer, Ana, se conocieron cuando él estaba haciendo las milicias universitarias en Toledo y ella estudiaba primero de Químicas. Al año siguiente Ana continuó la Carrera de Química en la Universidad Complutense de Madrid. Al acabar su carrera Toribio obtuvo un contrato del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto Rocasolano, también en Madrid, para la realización del doctorado y se casaron en 1975. Cuando nació su primer hijo, Miguel, Ana decidió que la Química era difícil de seguir en esas circunstancias y que, sin embargo, había cursos nocturnos de Derecho. En Septiembre de 1976 se matriculó de Derecho asistiendo a clases nocturnas en la Complutense de Madrid. En enero de 1978 Toribio es contratado en la recién creada Facultad de Químicas de San Sebastián y Ana volvió a cambiar de ciudad y de facultad, terminando sus estudios, con tremendo esfuerzo, después del nacimiento de

su segundo hijo, Juan, comenzando, inmediatamente, a trabajar como procuradora de los tribunales y como abogado. Cuando ya se había creado un reputado bufete, dejaron San Sebastián, aburridos de la situación política, como posteriormente relataré. De nuevo Ana se llevó la peor parte. Después de 20 años de profesión libre (abogado y procuradora) tuvo que reciclarse, dar un giro de 180 grados y preparar unas oposiciones, con 55 años, para transformarse en funcionaria de la UPCT.

Volviendo de nuevo a Toribio, en Enero de 1978 se incorpora a la recién creada facultad de Ciencias Químicas de Universidad del País Vasco en San Sebastián en la que se encargó de poner en marcha la asignatura de Termodinámica y más tarde de los primeros cursos de doctorado y de la asignatura Química Física, impartiendo, también, Química Física Macromolecular. Fue profesor titular de Química Física en 1984 y Catedrático de Química Física y Macromoléculas en 1989, permaneciendo en San Sebastián hasta el año 2000. En ese periodo organizó y dirigió el Grupo de Investigación de



Electroquímica y Corrosión. Paralelamente inició, desde 1978, una nueva línea sobre polímeros conductores en la que conjugó su formación en electroquímica con su incorporación a la nueva facultad de Química de Polímeros. Estos plásticos conductores (plásticos que al doparlos aumentan su conductividad en 12 órdenes de magnitud, es decir, pasan de ser aislantes a convertirse prácticamente en metales) acababan de ser descubiertos, hallazgo que merecería posteriormente en el año 2000 el premio Nobel de Química. Las aportaciones de Toribio en este campo atrajeron la atención de Nobel MacDiarmid, invitándolo entre 1989 y 1998 a impartir conferencias en diversas reuniones científicas de Synthetic Metals, la ACS o la OTAN. A instancias de Toribio, el Prof. MacDiarmid fue propuesto por la UPCT como Doctor in Honoris causa, aunque no pudo ser investido al fallecer dos meses antes como consecuencia de un accidente.

A propósito del descubrimiento de los "Polímeros conductores" me vienen a la mente las frases de dos

personajes célebres en la Ciencia y en la Filosofía como Louis Pasteur y Claude Bernard:

Del primero:

" La ciencia aplicada no existe. Solo existen las aplicaciones de la Ciencia".

Y del segundo:

" El experimentalista que no sabe lo que está buscando, no comprenderá lo que encuentre".

Durante su periodo el S. Sebastián, Toribio fue financiado mediante numerosos proyectos científicos y tecnológicos, dirigió unas 50 tesinas de licenciatura y 19 Tesis Doctorales, publicando alrededor de unos 130 trabajos en revistas internacionales y alrededor e 20 capítulos de libro de Editoriales Internacionales. Dentro del contenido de esta línea de investigación podemos reseñar la primera publicación a nivel mundial sobre músculos artificiales y el desarrollo del modelo de estimulación electroquímica de las relajaciones conformacionales, de las cuales nos ha hablado extensamente en su brillante disertación.

Desde los años 90 estuvo profundamente involucrado en la creación de empresas tecnológicas, incitando también a ello a sus doctorandos. Así surgió CIDETEC en el año 1997 (fundación privada para la transferencia de tecnologías Electroquímicas) de la cual Toribio fue promotor y primer presidente de su patronato. En la actualidad en esta fundación trabajan 130 investigadores, 60 de los cuales son doctores habiendo derivado de ella ya cuatro nuevas empresas tecnológicas

Debido a su brillante trayectoria científica y a su capacidad emprendedora y formativa en el País Vasco, el Rector Comisario de la UPCT, entonces en sus comienzos, Juan Ramón Medina Precioso lo atrajo hacia la UPCT.

La incómoda situación política del país Vasco en aquella época (secuestros, atentados, huelgas generales con barricadas, durante los cuales algunos profesores de la Universidad eran duramente amenazados apareciendo a veces su nombre en el centro de una diana.....) le empujó a aprovechar la oportunidad de poder disfrutar de un clima

más fresco en el ámbito político y más cálido en el meteorológico.

Durante su estancia en Cartagena que alcanza ya los 16 años, se ha dedicado ala enseñanza de la Química Física y Materiales Inteligentes. Nos animó, al resto de los Electroquímicos Españoles, a la creación de un Programa de Doctorado Interuniversitario de “ Electroquímica Ciencia y Tecnología”. Consiguió rápidamente la mención de excelencia para el nuevo programa, que sigue disfrutando hoy en día. Del programa de doctorado derivó el Master Interuniversitario del mismo nombre. Además ha participado, y participa, en redes europeas Marie Curie de formación de excelencia.

Podría ser muy prolija dejando aquí constancia de todos los méritos de Toribio, si bien, por innecesario y por brevedad, solo haré mención, además de los anteriormente mencionados, a los siguientes:

**Indice h:** 40 (ISI, SCOPUS), 48 (Google-Scholar)

- Premio de Investigación la Fundación Domingo Martínez 1995-96.

- Premio de Investigación Brucker Española 2004 de Química-Física de la Real Sociedad Española de Química 2004.
- Premio a la trayectoria científica en Electroquímica, del grupo de Electroquímica del RSEQ.
- Premio de la Sociedad Europea de Polímeros Activos Electroquímicamente, Transductores y Músculos Artificiales (EuroEAP) “For fundamental Scientific Contributions in the field” (2016).
- Nature dedicó un artículo a su laboratorio: “Robot finger has feeling” Nature 3 March 2003
- Comité de nominación de candidatos a los Kyoto Prizes (segundo en importancia después de los Nobel) de la Inamori Foundation desde 1998-2016
- Comité de nominación de candidatos a los Premios: Chemistry for the Future Solvay Prize desde su creación en 2015.
- Invited Senior Scientist de RIKEN (Institución Japonesa para la Ciencia y la Tecnología) 2008-2014

Con relación a su actividad investigadora, dentro de su estancia en Cartagena, me gustaría destacar que hace ya más de dos años que su labor científica ha superado a toda la realizada en el País Vasco, a pesar del pequeño tamaño de su grupo de investigación.

Dentro de los hitos conseguidos en Cartagena, merece la pena subrayar sus trabajos pioneros a nivel mundial en músculos sensores y músculos táctiles, el desarrollo del modelo de cinética química estructural y el desarrollo del modelo teórico de propiocepción artificial, que permitirá escribir un software sencillo para controlar robots y equipamientos médicos inteligentes. Tendrán sentido del tacto y sentido de cada movimiento dentro de un cuerpo humano: como una extensión del dedo del cirujano, pero en cualquier tamaño, pudiendo cerrarse al derecho y al revés y con mucha mayor sensibilidad mecánica, térmica o química. Con el modelo de cinética química estructural nos ha abierto una ventana hacia la posibilidad de que algún día podamos

describir con ecuaciones químico físicas y electroquímicas, las funciones biológicas, entre ellas las cerebrales.

Tal y como nos ha explicado Toribio en su charla, los músculos artificiales resultan de la actuación cooperativa de máquinas moleculares electroquímicas. Éstas fueron descubiertas en los años 80 y merecieron el premio Nobel de química en el pasado año 2016. Es por ello que nuestro nuevo académico coincidió, como invitado, con los merecedores de este premio Nobel en numerosas reuniones científicas durante los últimos 15 años.. Destacaré aquí, por la gran importancia que ha tenido para la Ciencia de los últimos 100 años, a la prestigiosa y mundialmente conocida Reunión Solvay. La del año 2007 fue organizada por el Profesor Sauvage (Nobel 2016), que invitó a Toribio a presentar el único sistema allí mostrado en el que se podía ver directamente el resultado del trabajo de máquinas moleculares químicas: los músculos artificiales. Podríamos recordar aquí que sólo tres científicos españoles han sido

invitados a las reuniones Solvay en estos más de 100 años de existencia.

El producto de su vida académica durante el “corto” periodo cartagenero es elocuente: más de 140 publicaciones en revistas científicas internacionales, 6 tesis doctorales dirigidas, un libro editado por la Royal Society of Chemistry y más de 40 conferencias invitadas y plenarias en congresos internacionales.

Creo sinceramente que el trabajo de Toribio claramente desdice aquella frase de Robespierre que afirmaba a propósito de la muerte de Lavoisier que "la revolución no necesita químicos", sino que más bien hace buena la máxima de uno de sus contemporáneos, el químico Sir Humphrey Davy: "la ciencia en general y la química en particular dirigen hacia el futuro un tipo peculiar de energía moral y de anhelo imaginativo, y por ello consagran la creencia de que la humanidad puede alcanzar un mundo mejor".

Ha quedado pues patente el gran interés y la importancia de la extensa y brillante investigación del profesor Toribio



Fernández. Tengo el total convencimiento de que la Academia de Ciencias de la Región de Murcia se verá reforzada por la entrada del profesor Toribio Fernández, al que felicito de todo corazón.

Hago extensiva mi felicitación a su esposa Ana y a sus hijos Miguel y Juan, a sus nueras Miriam y Caroline y a toda su familia y amigos.

En nombre de mis compañeros de esta Academia le doy la bienvenida.