

REVISTA
DE LA
REAL ACADEMIA
DE CIENCIAS
Exactas
Físicas
Químicas y
Naturales
DE
ZARAGOZA



Serie 2.^a
Volumen 60

2005

ÍNDICE DE MATERIAS

Biogénesis y Patología Mitocondrial JULIO MONTOYA	7
Oligómeros metálicos lineales CRISTINA TEJEL	29
Holografía, Ciencia y Arte MANUEL QUINTANILLA MONTÓN	57
Estudio de la relación riesgo-lesión mediante análisis factorial JUAN CARLOS CONTE SOLANO Y EMILIO RUBIO CALVO	65
An extension of the bilateral generating functions of modified Hypergeometric polynomial ARABINDA DAS AND A.K. CHONGDAR	87
Normal cones and strictly real algebra structure A. EL KINANI M. A. NEJJARI AND M. OUDADESS	91
About Gevrey- L^2 -estimates of pseudo-differential operators associated to the Gevrey symbols MOHAMMED HAZI	99
The Arzéla-Ascoli theorem for non-locally convex weighted spaces L.A. KHAN AND L. OUBBI	107
The action of the Commission in the field of hydrogen: A future alternative to contribute to the security of supply of the European Union and to combat climate change. ANTONIO TRICAS AIZPÚN	117
Citas criptopaleontológicas en la obra “Plantas y remedios medicinales” de Dioscórides (siglo I) ELADIO LIÑÁN	133

El género <i>Lolium</i> . Claves dicotómicas LUIS A. INDA ARAMENDÍA	143
Nota necrológica: Prof. Dr. Klaus Sdzuy ELADIO LIÑÁN	157
VIDA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA EN EL AÑO 2005	159
Instrucciones a los autores	165
Intercambio de Publicaciones	167

Biogénesis y Patología Mitocondrial*

Julio Montoya

Departamento de Bioquímica y Biología Molecular y Celular

Universidad de Zaragoza. C/ Miguel Servet 177. 50013 Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2005. Sección de Naturales

Abstract

Mitochondria are subcellular organelles devoted mainly to energy production in form of ATP. They contain their own genetic system that codifies a small, but essential, number of proteins of the oxidative phosphorylation system. The other mitochondrial proteins are encoded in the nucleus. Therefore, mitochondrial biogenesis require the coordinated expression of nuclear and mitochondrial genetic systems. The gene organization in human mitochondrial DNA is compact and without introns. The basic mechanisms of replication, transcription of mitochondrial DNA and the main elements involved in these processes have been determined. The mitochondrial coded mRNAs are translated into proteins by a mitochondrial specific protein-synthesizing machinery.

The genetics of the mitochondrial DNA differs from that of the nuclear DNA in several features. In particular, the mitochondrial genome is inherited exclusively from the mother that transmit their mitochondrial DNA to all her offsprings. In the last years, mutations in the human mitochondrial DNA, originating well defined clinical syndromes caused by defects in the oxidative phosphorylation system have been described. The clinical features of these diseases are very heterogeneous affecting in most cases to a great variety of organs and tissues.

Our research group has participated deeply in the generation of knowledge on mitochondrial gene expression and in the study of mitochondrial diseases.

KEY WORDS: Mitochondria; Mitochondrial DNA; Gene Expression; Maternal Inheritance; Mitochondrial Diseases

*En la elaboración del presente artículo han participado también Manuel J. López-Pérez, Carmen Díez-Sánchez, Abelardo Solano, Ester López-Gallardo, Yahya Dahmani, María Dolores Herrero y Eduardo Ruiz-Pesini

Resumen

Las mitocondrias son orgánulos subcelulares cuya misión principal es la producción de energía en forma de ATP. Estos orgánulos contienen su propio sistema genético que codifica un número pequeño de proteínas que forman parte del sistema de fosforilación oxidativa. El resto de las proteínas mitocondriales están codificadas en el núcleo. La biogénesis de la mitocondria requiere la expresión coordinada de los dos sistemas genéticos celulares, el nuclear y el mitocondrial. Los genes están dispuestos en el DNA mitocondrial humano de una forma compacta y no contienen intrones. Se conocen bastante bien los mecanismos básicos de replicación y transcripción del DNA mitocondrial, así como los elementos y proteínas implicadas. La mitocondria posee, asimismo, su propia maquinaria para la síntesis de las proteínas codificadas en su genoma.

La genética del DNA mitocondrial difiere de la del DNA nuclear en una serie de propiedades. En particular, el genoma mitocondrial se hereda exclusivamente de la madre que lo transmite a todos sus hijos. En los últimos años, se han descubierto mutaciones en el DNA mitocondrial que originan enfermedades causadas por defectos en el sistema de fosforilación oxidativa.

Nuestro grupo de investigación ha tenido una participación muy intensa y definitiva en la obtención del conocimiento básico sobre la expresión del genoma mitocondrial y en el estudio de las enfermedades mitocondriales.

PALABRAS CLAVE: Mitocondria; DNA mitocondrial; Expresión Genética; Herencia Materna; Enfermedades mitocondriales

1 Introducción

Con motivo de la concesión del Premio de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza en su Sección de Naturales, se me ha pedido que escriba una revisión del campo de conocimiento en el que desarollo mi labor investigadora, la genética mitocondrial. Este campo ha crecido enormemente en un corto espacio de tiempo y es realmente difícil resumirlo. Aquí, nosotros trataremos los aspectos genéticos básicos del DNA mitocondrial (mtDNA), su participación en la patología humana y la introducción y desarrollo de esta disciplina en nuestro país.

Las mitocondrias son orgánulos intracelulares derivados de la endosimbiosis de un organismo del grupo de las α -proteobacterias con un ancestro de las células eucariotas que contenía un núcleo. En ellas se llevan a cabo numerosas reacciones importantes en el metabolismo celular, tanto anabólico como catabólico. Sin embargo, la mayor parte de los genes de la protomitochondria original se transfirieron al núcleo y, en los animales, los únicos genes que han permanecido en la mitocondria están asociados a la función de síntesis de energía en forma de ATP, a través del sistema de fosforilación oxidativa (sis-

tema OXPHOS). Desde el punto de vista de su biogénesis, el sistema OXPHOS representa un caso único en la célula ya que requiere la contribución de los dos genomas celulares, nuclear y mitocondrial, para su formación. La mayoría de las proteínas componentes de la mitocondria, incluidas aquellas necesarias para la expresión de su genoma, están codificadas en el núcleo, se sintetizan en el citoplasma, generalmente en forma de precursores, y finalmente se importan y procesan en el interior del orgánulo. Por el contrario, el genoma mitocondrial codifica solamente un pequeño número de polipéptidos componentes del sistema OXPHOS y los RNAs necesarios para la síntesis de los mismos.

El genoma mitocondrial presenta una serie de características únicas como son la utilización de un código genético modificado, una alta velocidad de mutación, el estar presentes en poliploidía, y el tener un modo de organización y expresión muy específico. Sin embargo, lo que más llama la atención es el modo de transmisión del mismo. Así, el genoma mitocondrial se hereda exclusivamente por vía materna. Las mitocondrias de los espermatozoides se degradan selectivamente en los primeros estados del desarrollo embrionario permaneciendo solamente las mitocondrias derivadas del óvulo que se utilizan para repoblar el nuevo individuo. Este modo de herencia impide la recombinación de los genomas mitocondriales paternos. Este hecho parece haber contribuido, junto con la tasa de producción de especies de oxígeno reactivas (ROS) en el interior de la mitocondria, a la migración de genes mitocondriales al núcleo, donde podrían sufrir recombinación y eliminar más fácilmente variantes deletéreas.

2 El sistema genético mitocondrial humano y la fosforilación oxidativa

En 1949, trabajando con levaduras, se sugirió la existencia de DNA extracromosómico al observar una serie de fenotipos metabólicos que se transmitían a través de un factor citoplásmico mediante herencia no mendeliana (1). Los indicios más tempranos apuntando la existencia del mtDNA en vertebrados se obtuvieron en 1962 y el propio mtDNA se descubrió en 1963 (2). Con el término de DNA mitocondrial se definen moléculas de DNA circulares, cerradas y superenrolladas presentes en la matriz mitocondrial. El mtDNA humano, tomado como modelo de todos los mamíferos, consta de 16.569 pares de bases, cuya secuencia se conoce en su totalidad (3), y codifica 37 genes: 2 RNA ribosómicos (rRNAs), 22 RNA de transferencia (tRNAs) y 13 polipéptidos integrantes de los complejos multienzimáticos del sistema OXPHOS, siete (ND1, 2, 3, 4L, 4, 5 y 6) de los 46 polipéptidos del complejo I o NADH:ubiquinona oxidoreductasa; uno (cytb) de los 11 polipeptidos del complejo III o ubiquinol:citocromo c oxidoreductasa; tres (COI, II, III) de los 13 del complejo IV o citocromo c oxidasa; y dos (ATP6 y 8) de los 16 de la ATP sintasa (complejo V) (Figura 1). Una zona no codificante de aproximadamente 1.100 bp contiene el origen de replicación de la cadena H (O_H), los promotores de la transcripción

y los elementos reguladores de la expresión del mtDNA.

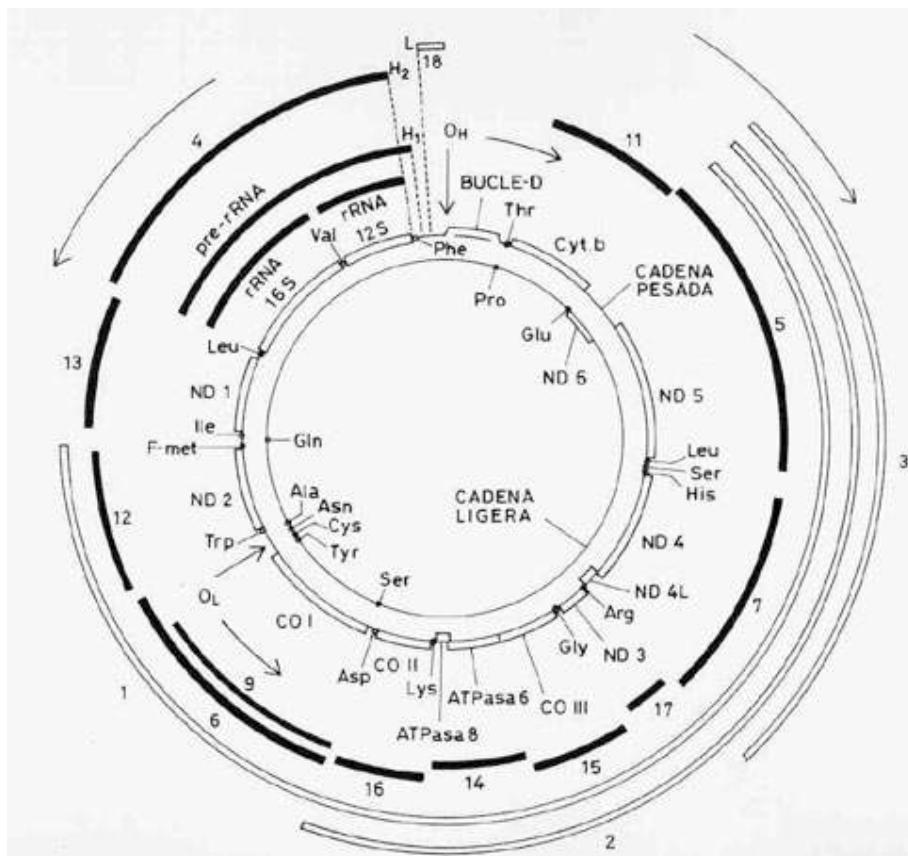


Figura 1.— Mapa genético y de transcripción del DNA mitocondrial humano. Los dos círculos interiores representan las dos cadenas del DNA mitocondrial en las que se indica los genes que codifican: rRNAs (rRNAs 12 S y 16 S), tRNAs, mostrados con la abreviatura del aminoácido que les corresponde, y secuencias codificadoras de proteínas (ND: subunidades de NADH deshidrogenas; cyt b: apocitocromo b; CO: subunidades de la citocromo C oxidasa). Los RNAs que se transcriben se representan en los círculos exteriores con barras negras (transcritos de la cadena pesada) y con barras abiertas (transcritos de la cadena ligera). H₁, H₂ y L indican los lugares de iniciación de la transcripción de la cadena pesada y ligera, respectivamente. OH y OL simbolizan el origen de replicación de la cadena pesada y ligera, de acuerdo con el modelo de desplazamiento de hebra. Las flechas exteriores indican la dirección de la transcripción de la cadena pesada y ligera, respectivamente, y las que están al lado de OH y de OL muestran la dirección de síntesis de la cadena pesada y ligera del DNA.

En general, cada mitocondria contiene varias moléculas de mtDNA y este no se encuentra como moléculas aisladas sino en asociación con proteínas formando unos complejos conocidos como nucleoides que contienen entre 2 y 10 moléculas de mtDNA (4). El factor de transcripción mitocondrial A (mtTFA o TFAM), la proteína de unión al DNA de hebra única (mtSSB), la helicasa Twinkle y la DNA polimerasa gamma (POLG), además de otras proteínas todavía no identificadas, son parte de estos nucleoides (5). Los nucleoides

de levaduras contienen proteínas que pueden agruparse en cuatro categorías funcionales: metabolismo del mtDNA, importe y biogénesis mitocondrial, oxidación de piruvato-ciclo del ácido cítrico y metabolismo de aminoácidos. Así, numerosas rutas metabólicas celulares podrían interaccionar con el mantenimiento del mtDNA.

La existencia de varias moléculas de mtDNA por mitocondria y de numerosas mitocondrias por célula origina una situación particular, diferente de aquella encontrada en el núcleo, para la dosis de variantes alélicas. Así, un mutación en un mtDNA creará una población mezclada de moléculas de tipo salvaje y mutante. Una situación conocida como heteroplasmia. El porcentaje de mtDNAs mutantes puede variar entre 0% (homoplásico tipo salvaje) a 100% (homoplásico mutante). En principio, el reparto de mitocondrias a las células hijas en la división celular es al azar y esto puede provocar variaciones en los porcentajes de mutación a lo largo de las líneas celulares radiantes (segregación replicativa), lo que representa la base de la multisistemia característica de las enfermedades mitocondriales.

¿Por qué ha permanecido un DNA en la mitocondria? No se tiene respuesta a esta pregunta pero se ha sugerido una serie de causas: 1) las proteínas que están codificadas en el genoma mitocondrial presentan un alto grado de hidrofobicidad lo que dificultaría su importe a la mitocondria; 2) estas proteínas podrían ser tóxicas en el citoplasma; 3) la existencia de un genoma en la mitocondria permitiría una regulación local, rápida y más fina de la expresión de los genes que codifica; y 4) es posible que no se haya terminado todavía de transferir toda la información que contiene al núcleo, posiblemente por el código genético diferente que utiliza.

Como se ha mencionado anteriormente, todas las proteínas que codifica el mtDNA forman parte del sistema OXPHOS compuesto por la cadena respiratoria acoplada a la fosforilación oxidativa. La cadena respiratoria transporta electrones entre los complejos respiratorios para finalmente reducir el oxígeno a agua. A la vez, los protones se translocan desde la matriz mitocondrial al espacio intermembrana, creando un gradiente electroquímico que será utilizado por la ATP sintasa, reconduciendo estos protones a la matriz, para producir ATP. Parte de la energía producida por el transporte de electrones se libera en forma de calor y una fracción de los electrones reacciona tempranamente con el oxígeno produciendo ROS. Así, una cadena estrechamente acoplada produciría ATP con mucha eficacia y poco calor. Un cierto desacoplamiento provocado por la filtración de protones por lugares diferentes del canal protónico de la ATP sintasa o por deslizamiento de electrones (cuando el transporte de electrones a través de la cadena no se acompaña de translocación de protones), disminuirá el gradiente electroquímico, lo que se traducirá en una perdida en la eficacia de producción de ATP y en la necesidad de consumir más sustratos para producir la misma cantidad de ATP. Esto llevará a un aumento en el calor liberado. Además, un cierto desacoplamiento facilita el transporte de electrones a lo largo

de la cadena respiratoria y los intermediarios implicados se encuentran en un estado menos reducido, lo que lleva a una menor producción de ROS.

3 Replicación del DNA mitocondrial

3.1 *El modelo de desplazamiento de hebra*

Este modelo, según el cual la replicación del mtDNA es unidireccional y asimétrica, fue propuesto para explicar los datos obtenidos a partir de estudios de microscopía electrónica (6). El modelo sugiere que las dos hebras del mtDNA se replican, de forma continua, a partir de dos orígenes de replicación (O_H y O_L) ampliamente separados y requiere un desplazamiento extenso de una de las hebras del DNA parental durante la síntesis de la hebra H. Este proceso comenzaría con la síntesis de un RNA cebador por la RNA polimerasa (RNAPol). Para que esta pueda acceder al DNA molde y comience la replicación del mtDNA, se requiere un cambio conformacional en la molécula de DNA que consiste en su inclinación y desenrollado inducido por la unión del factor de transcripción mtTFA (TFAM) al duplex de DNA. La topoisomerasa de tipo I, específica de organelo, relaja entonces el DNA superenrollado rompiendo temporalmente enlaces en el esqueleto del DNA y la helicasa mitocondrial desenrolla la doble hebra, rompiendo los enlaces de hidrógeno que mantienen ambas cadenas juntas, para producir moldes de hebra única. Una proteína de unión al DNA de hebra única (mtSSB) mantiene la integridad de los intermediarios replicativos previniéndole su renaturalización y acelera la velocidad de síntesis de DNA. Recientemente, se han descrito dos nuevos factores de transcripción (TFMB1 y 2), que forman heterodímeros con la RNAPol activándola (7). Para el cebado de la replicación, RNAPol transcribe un fragmento empezando en el promotor de la hebra L. La transición de RNA a DNA tiene lugar en el origen de replicación de la hebra H (O_H) donde el cebador precursor se escinde por una endonucleasa procesadora del RNA mitocondrial (RNase MRP). La elongación de la hebra naciente de DNA se lleva a cabo por la DNA polimerasa gamma (DNAPol gamma - POLG) que consta de dos subunidades, una catalítica con actividades de polimerización 5'-3' y exonucleolítica 3'-5', y una segunda, la subunidad accesoria pequeña (b), que se une al DNA de doble hebra, incrementando la afinidad de la enzima por el DNA confiriéndole procesividad a la subunidad catalítica y, además, está implicada en el reconocimiento del cebador.

La mayoría de eventos de inicio de la síntesis de la hebra H terminan prematuramente después de aproximadamente 700 nucleótidos y tras una secuencia conocida como secuencia asociada a la terminación (TAS). Así, parece que los niveles de terminación de la replicación juegan un papel importante en la regulación del número de copias de mtDNA. La terminación prematura de la replicación provoca la aparición de una estructura conocida como bucle de desplazamiento (D-loop) que consiste de la porción de DNA duplex

recién sintetizada más la hebra H parental desplazada. Cuando la hebra H naciente es capaz de pasar a través de la región de terminación prematura, su elongación continúa de forma unidireccional hasta que, después de recorrer dos tercios de la molécula, desplaza una secuencia de la hebra H parental capaz de establecer una estructura lazo-tallo que constituye el origen de replicación de la hebra L (O_L) y sirve como región de reconocimiento de una DNA primasa, específica de mitocondrias, que sintetizará un cebador corto de RNA y después la POLG elongará la cadena de forma unidireccional y en sentido contrario al de la hebra H naciente (8,9). Al final del proceso de replicación, la topoisomerasa de tipo II introduce los superenrollamientos que mantendrán la molécula en un estado funcional (figura 1). En este modelo de replicación asimétrica, la síntesis de DNA es continua en ambas hebras y carece de fragmentos de Okazaki.

3.2 El modelo de replicación bidireccional y simétrica

La investigación sobre los procesos fundamentales que tienen lugar en la mitocondria no se pueden dar por concluidos. Una prueba importante es que, recientemente, se ha puesto en duda el modelo de replicación de desplazamiento de la hebra y que ahora, basándose en una técnica que utiliza geles bidireccionales, se ha propuesto que el mtDNA se replica de un modo bidireccional y simétrico desde un único origen de replicación, a semejanza con el DNA bacteriano (10,11). Este nuevo modelo, que está tomando bastante fuerza, no explica la mayoría de datos que hasta ahora se habían obtenido explicando el modelo anterior.

4 Niveles e integridad del mtDNA en la patología mitocondrial

Las células en cultivo pueden crecer y multiplicarse en ausencia de mtDNA. Estas células se conocen como células rho0 (ρ_0). La carencia del sistema OXPHOS en estas células hace que sean dependientes de piruvato y uridina para su crecimiento. El primero es necesario porque se utilizan grandes cantidades en la regeneración de NAD⁺ para que continúe la glicólisis, sustrayéndole de procesos anabólicos, y, el segundo, porque la síntesis de novo de uridina requiere de una cadena respiratoria funcional. Sin embargo, la ausencia de mtDNA es incompatible con la vida humana y ya en 1991 se describieron los primeros ejemplos de un tipo nuevo de patología mitocondrial, el síndrome de depleción de mtDNA en el que el número de copias de mtDNA está muy disminuido. Desde entonces, se han descrito más de cien pacientes con esta patología. Muchos se presentan en el periodo neonatal con fallo hepático progresivo y encefalopatía, otros en la infancia presentan miopatía y un tercer grupo sufren de una enfermedad que afecta múltiples tejidos como cerebro, corazón y riñón. En los tres casos, el pronóstico es muy grave y la mayoría de los pacientes suelen morir en el primer año de vida. Estas enfermedades se suelen transmitir

como rasgos autosómicos recesivos y de ahí que probablemente sean debidas a mutaciones en genes nucleares.

Como se ha indicado, en la replicación del mtDNA están implicadas numerosas proteínas y mutaciones en muchas de ellas provocarán un fenotipo molecular de depleción. Así, un defecto en el homólogo de levadura de la RNAPol se ha asociado con depleción de genomas mitocondriales intactos y los ratones que carecen de Tfam mueren de depleción de mtDNA in útero. Otro fenotipo de depleción de mtDNA es el síndrome de Alpers-Huttenlocher, causado por mutaciones en la POLG (12). Además, en levadura se ha observado la pérdida completa del mtDNA debida a mutaciones en genes no requeridos para la replicación del mtDNA.

Interesantemente, un 15% de los pacientes con síndrome de depleción portan mutaciones que alteran la deoxiguanosina kinasa (dGK) o la timidina kinasa 2 (TK2), las dos enzimas limitantes de la velocidad en la ruta de salvamento de nucleótidos mitocondrial. La primera es específica para las purinas y la segunda para las pirimidinas. La depleción de mtDNA es también común en la encefalomiotía neurogastrointestinal mitocondrial (MNGIE) y se debe a mutaciones en la enzima citosólica timidina fosforilasa (TP), también implicada en el metabolismo de nucleótidos (13). Asimismo, se ha visto que mutaciones deletéreas en la subunidad b de la succinil-CoA sintetasa formadora de ADP causan también depleción de mtDNA. Esta enzima del ciclo de Krebs está asociada a la última enzima en la ruta de salvamento de nucleótidos, la nucleósido difosfato kinasa (NDPK), y quizás esta interacción medie en el mecanismo patogénico (14).

Los análogos de nucleósidos utilizados en la terapia antiviral y anticancerosa son prodrogas que necesitan ser activadas por fosforilación y pueden causar daño al mtDNA. Por ejemplo, pacientes que reciben zidovudina (AZT) pueden desarrollar acidosis láctica y disfunción mitocondrial. En tejidos no mitóticos el AZT es activado por TK2. El acúmulo de nucleótidos de AZT resulta en depleción de mtDNA, ya que la DNA polimerasa es particularmente vulnerable a este análogo que, además, compite con la fosforilación de timidina. La toxicidad aumenta posteriormente por la baja eficiencia de defosforilación por la dNT2. Otro análogo de nucleósido, la fialuridina (FIAU), se fosforila eficientemente por TK2 y se incorpora al mtDNA. Las pruebas terapéuticas con este agente antiviral tuvieron que suspenderse a causa de la severa toxicidad mitocondrial y fallo hepático (13).

La identificación a finales de los 80 de delecciones en pacientes con miopatías mitocondriales abrió el campo de la patología mitocondrial (15). Los fenotipos más comunes asociados a delecciones son la oftalmoplejia externa progresiva y crónica (CPEO); síndrome médula/páncreas de Pearson; síndrome de Kearns-Sayre y MNGIE. A veces se ha observado la presencia de delecciones múltiples y depleción en el mismo síndrome. Mutaciones en algunos de los genes anteriormente citados (POLG, helicasa, TP) pueden ser también responsables de las delecciones múltiples, así como en otros implicados en el control de

los niveles mitocondriales de nucleótidos como el translocador de nucleótidos de adenina (ANT). Parece pues que cualquier condición que afecta la velocidad de replicación puede ser causante de estos dos fenotipos moleculares.

5 Expresión del mtDNA

5.1 Transcripción del mtDNA

El modelo de expresión de la información codificada en el mtDNA fue establecido a comienzos de los 80, fundamentalmente en el laboratorio del Dr. Giuseppe Attardi en el Instituto de Tecnología de California (Caltech). En 1979, uno de nosotros (JM) se trasladó a dicho laboratorio para realizar una estancia postdoctoral y allí se encargó del aislamiento y análisis fino de los transcritos mitocondriales concluyendo con el establecimiento del modelo de transcripción y de procesamiento de RNA, denominado por puntuación por tRNAs. De acuerdo con este modelo, la transcripción del mtDNA se inicia a partir de tres promotores diferentes, uno para la cadena ligera (L) y dos para la cadena pesada (H_1 y H_2), que darán lugar a tres moléculas policistrónicas largas que se procesarán por cortes endonucleolíticos precisos delante y detrás de los tRNAs, que actuando como señales de reconocimiento para las enzimas de procesamiento, al adquirir la configuración en hoja de trébol en las cadenas nacientes de RNA, dan lugar a los rRNAs, tRNAs y mRNAs maduros (16-20) (figura 1).

La cadena ligera se transcribe mediante una única unidad de transcripción que empieza en el lugar de iniciación L, cerca del extremo 5' del RNA 7S (poli(A)-RNA 18) (21), dando lugar a 8 tRNAs y al único mRNA (ND6) codificado en esa cadena. Como se ha indicado en el apartado 3.1., el inicio de la síntesis de DNA depende también de la actividad de esta unidad de transcripción que sintetiza el cebador de la replicación. La poliadenilación de este corto RNA quizás pueda participar en la regulación de la frecuencia de inicio de la síntesis de mtDNA. La cadena pesada se transcribe mediante dos unidades de transcripción solapadas en la región de los rRNAs (19). La primera, que se transcribe muy frecuentemente, comienza en el lugar de iniciación H_1 , situado por delante del gen tRNA^{Phe}, termina en el extremo 3' del gen para el rRNA 16S y es responsable de la síntesis de los rRNAs 12S y 16S, del tRNA^{Phe} y del tRNA^{Val}. Un factor de terminación (mTERF) actúa uniéndose en el gen del tRNA^{Leu} en una secuencia inmediatamente posterior al gen del rRNA 16S (22-25). El segundo proceso de transcripción, mucho menos frecuente que el anterior, comienza en el punto de iniciación H_2 , cerca del extremo 5' del gen rRNA 12S, se extiende más allá del extremo 3' del gen rRNA 16S y produce un RNA policistrónico que corresponde a casi la totalidad de la cadena pesada. Los mRNAs de los 12 péptidos y 14 tRNAs, codificados en esta cadena, se originan por procesamiento de este RNA policistrónico. Para llevar a cabo este proceso de transcripción se necesita una RNA

polimerasa específica (h-mtRPOL), codificada en el DNA nuclear (nDNA) (26,27), dos factores de transcripción implicados en la iniciación (mtTFA y mtTFB) (28,29), y uno de terminación (mTERF) (22,24,25), todos ellos codificados en el nDNA.

El modelo de transcripción descrito muestra como la iniciación juega un papel muy importante en la regulación de la expresión génica y explica el modo de síntesis diferencial de rRNAs y mRNAs (19). En esta regulación parece jugar también un papel muy importante la fosforilación del factor de terminación mTERF (25,30).

Como se deduce del modelo anterior, las dos cadenas del DNA se transcriben completa y simétricamente (Figura 1) y los productos de transcripción del DNA mitocondrial humano aislados incluyen los 2 rRNAs (rRNA 12S y 16S), su precursor, los tRNAs y 18 RNAs poliadenilados en el extremo 3' (poli(A)-RNAs), la mayoría de los cuales corresponden a los RNA mensajeros (mRNAs) (19). La mayor parte de los RNAs maduros corresponden a un único gen. Sin embargo dos de ellos, los mRNAs de los genes para las subunidades 6 y 8 de la ATP sintasa y ND4 y 4L, contienen dos genes cada uno con el marco de lectura solapado. Los tres poli(A)-RNAs mayores (RNAs 1, 2 y 3) y el menor (RNA 18), así como 8 tRNAs, son productos de transcripción de la cadena ligera del DNA mitocondrial mientras que el resto lo son de la cadena pesada (Figura 1).

El análisis estructural de los RNAs mitocondriales mostró unas características muy únicas. Así, los rRNAs se caracterizan por estar metilados, aunque el grado de metilación es más bajo que el de los rRNAs citoplásmicos, y por estar oligoadenilados en su extremo 3' con 1 a 10 adeninas no codificadas en el DNA (21). Los tRNAs, en general más pequeños que sus homólogos del citoplasma, tienen un tamaño que varía entre 59 y 75 nt y su estructura presenta numerosas desviaciones con respecto al modelo considerado como invariable de los sistemas no mitocondriales. Así, la mayoría de los tRNAs carecen de los nucleótidos constantes y el tamaño del bucle "DHU" varía considerablemente llegando incluso a desaparecer en el tRNA^{Ser(AGY)}. Aparte del CCA del extremo 3', no codificado en el DNA, la única región que ha conservado las características generales de los tRNAs es la región del anticodón. Con la excepción del tRNASer(AGY), todos los tRNAs mitocondriales pueden plegarse en la característica hoja de trébol. Sin embargo, parece que estos tRNAs se estabilizan con menos interacciones terciarias que los tRNAs citoplásmicos.

Los 13 polipéptidos codificados en el mtDNA tienen un tamaño que varía entre 70 y 610 aminoácidos. Los mRNAs que los codifican contienen exclusivamente la secuencia del patrón de traducción y una cola de unos 55 adeninas en el extremo 3'. Los mRNAs mitocondriales humanos comienzan directamente por el codón de iniciación AUG, AUA o AUU o tienen muy pocos nucleótidos (1 a 3) delante de los mismos. Carecen por tanto de uno de los caracteres típicos de los mRNA de otros sistemas, como es la presencia de un tramo no codificante en el extremo 5' (17). Tampoco contienen la capucha en el extremo

5'. Asimismo, el extremo 3' de la mayor parte de los mRNAs carecen de una región no codificante y finalizan U o UA generándose el codón de terminación completo (UAA) por la poliadenilación postranscripcional (16). Estos mRNAs carecen de una secuencia indicadora de poliadenilación.

5.2 Traducción de los mRNAs mitocondriales

Los mRNA mitocondriales se traducen en el interior de las mitocondrias. Estos orgánulos contienen ribosomas específicos con los componentes proteicos (78 proteínas ribosómicas) codificados en el nDNA y los RNA en el mtDNA. La economía genética del mtDNA también ha propiciado otras características especiales en los sistemas de traducción. Los rRNAs son más pequeños que los citosólicos o procarióticos y se han reclutado nuevas proteínas para sustituir las funciones perdidas con los segmentos de rRNA eliminados. Así, los ribosomas mitocondriales son especialmente ricos en proteínas. Por otra parte, el código genético utilizado por la mitocondria es algo diferente del código universal. Así, en la mitocondria humana el codón UGA codifica triptófano en lugar de ser uno de los codones de terminación, los codones AUA y AUU se utilizan, al igual que AUG, como codones de iniciación, y AGA y AGG, codones de arginina en el código universal, son señales de terminación.

Los polipéptidos sintetizados en la mitocondria interaccionan con los componentes del sistema OXPHOS codificados en el nDNA, sintetizados en ribosomas del citosol e importados a la mitocondria para producir el sistema OXPHOS. Así, la biogénesis de este sistema depende de la expresión coordinada de los genomas mitocondrial y nuclear.

Muchas proteínas de localización mitocondrial se traducen en polisomas unidos a la membrana externa mitocondrial. Las secuencias 3'-UTR de estos genes contienen señales que dirigen estos mRNAs a la mitocondria. Curiosamente, estos genes tienen mayoritariamente un origen procariótico mientras que los genes traducidos en polisomas libres son de origen eucariótico. De un modo análogo, los mRNAs mitocondriales también parecen que se traducen en ribosomas unidos a la membrana interna mitocondrial. Se ha demostrado que el dominio carboxi terminal de la proteína Oxa1 se une al ribosoma mitocondrial y acopla físicamente el aparato de traducción mitocondrial al complejo de inserción en la membrana interna.

6 Patología mitocondrial por mutaciones en genes implicados en la expresión del mtDNA

La primera mutación en genes de los tRNAs o de los rRNAs se describió en 1988. Esta mutación en la posición 8344 en el tRNA^{Lys} causa el syndrome MERRF (epilepsia mioclónica y fibras rojo rasgadas). Desde entonces, se han descrito decenas de mutaciones

patológicas en los mt-tRNAs (www.mitomap.org). Aunque en menor número, también se han descrito mutaciones en el rRNA 12S. En particular, mutaciones en las posiciones 1494 o 1555, que se encuentran enfrentadas inmediatamente adyacentes a una estructura tallo del rRNA, provocan sordera no sindrómica. Esta sordera mitocondrial está asociada al uso de antibióticos aminoglicósidos. La razón parece ser debida a que cualquiera de estas mutaciones reconstruye un par de bases Watson-Crick, alargando el tallo del rRNA y haciéndolo más similar a la estructura bacteriana y por lo tanto más sensible a dichos antibióticos.

Recientemente se han descrito mutaciones en genes nucleares implicados en la expresión de la información del mtDNA (31). Así, un paciente con agénesis del cuerpo calloso, dismorfismo y acidosis láctica neonatal fatal, que presenta una disminución marcada de las actividades del complejo I y IV, de los niveles de rRNA 12S y de la traducción mitocondrial, portaba en homozigosis una mutación sin sentido en el gen para la proteína mitocondrial MRPS16. Dos hermanos con hepatoencefalopatía y un defecto severo en la traducción mitocondrial y niveles reducidos de los complejos respiratorios con subunidades codificadas en el mtDNA, tenían una mutación en el dominio de unión del GTP al factor de elongación G1, un factor de la traducción mitocondrial y mutaciones en la pseudouridina sintasa (PUS1) encargada de la pseudouridilación de los tRNAs se ha asociado con miopatía mitocondrial y anemia sideroblástica (MLASA).

7 Regulación de la expresión del mtDNA

A pesar del gran conocimiento que se ha llegado a obtener sobre el mtDNA y su expresión, se tiene muy poca información acerca de la regulación de su expresión y de la coordinación con la expresión del genoma nuclear. Con el fin de avanzar en este conocimiento, al regreso de Estados Unidos, creamos un laboratorio, en el Departamento de Bioquímica y Biología Molecular y Celular de la Universidad de Zaragoza, para el estudio de la regulación de la expresión del genoma mitocondrial. Para ello, se puso a punto una metodología de trabajo consistente en utilizar a las mitocondrias aisladas como modelo de trabajo *in vitro*. Esta técnica permitía trabajar con mitocondrias libres de la influencia del núcleo-citoplasma y, por tanto, poder estudiar la acción directa de distintos efectores sobre la transcripción mitocondrial. En primer lugar se comprobó que las mitocondrias aisladas transcriben el mtDNA y procesan el RNA de un modo similar a como sucede *in vivo*. Con este modelo se ha demostrado que las mitocondrias son capaces de mantener su capacidad transcripcional durante varias horas después de ser aisladas de su entorno celular, y de modular la transcripción en respuesta a situaciones fisiológicas tales como la demanda energética celular, la falta de aporte de factores citoplásmicos, u hormonas (32,33). En particular se ha demostrado que las hormonas tiroideas tienen

un efecto directo sobre la transcripción mitocondrial regulando los niveles de mRNA y rRNA mediante la selección del lugar de iniciación de la transcripción en H₁ o H₂ (33). Asimismo, se ha visto que la regulación posttranscripcional de la expresión génica mitocondrial incluye el procesamiento de los transcritos primarios (32,34) y la estabilidad diferencial de los transcritos maduros (32,35). Como se ha indicado, la regulación transcripcional puede realizarse a nivel de iniciación pero también a nivel de terminación del proceso. En este último aspecto, recientemente hemos demostrado que el control de la síntesis de rRNA se verifica también por fosforilación del factor de terminación mTERF y su posible unión a la zona de los promotores (25,30). Así, el factor estaría siempre unido a su secuencia de unión en el tRNA^{Leu}, justo después de la región del rDNA, y provocaría la terminación de la unidad de transcripción pequeña cuando estuviera fosforilado, sintetizando fundamentalmente los rRNAs. La desfosforilación del mismo permitiría a la RNA polimerasa avanzar y transcribir la cadena H completa. La unión simultánea, o a través de otras proteínas, de mTERF a la zona de los promotores formando un bucle en el DNA, haría que, en su forma fosforilada, provocase la iniciación en H₁ y terminación en el extremo 3' de la zona de los rRNAs, de este modo, la frecuencia de eventos de la unidad de transcripción pequeña sería más elevada que cuando comienza en H₂ (25,30).

8 Enfermedades causadas por mutaciones en el DNA mitocondrial

Como hemos visto anteriormente la biogénesis del sistema OXPHOS así como la replicación y expresión del sistema genético mitocondrial dependen de genes codificados tanto en el genoma mitocondrial como en el nuclear. A lo largo de esta revisión, en la descripción de los procesos que llevan al mantenimiento del mtDNA y a su expresión, se ha hecho hincapié en diversas mutaciones en genes nucleares que causan enfermedades mitocondriales. Sin embargo nada se ha mencionado sobre mutaciones en el genoma mitocondrial. El mtDNA codifica solamente proteínas componentes del sistema OXPHOS y los RNAs necesarios para su expresión. Por tanto, las enfermedades mitocondriales originadas por mutaciones en el mtDNA son un grupo de patologías que tienen en común el estar producidas por un defecto de síntesis de ATP. De este modo, dentro de las enfermedades producidas por defectos del metabolismo mitocondrial, son enfermedades originadas concretamente por defectos de los componentes de los complejos multienzimáticos I, III, IV y/o V del sistema OXPHOS. Las primeras mutaciones en el mtDNA asociadas a enfermedades humanas se describieron en 1988 y desde entonces el número de mutaciones y el espectro de enfermedades por ellas producidas ha crecido enormemente.

Una de las características de la patología mitocondrial es su complejidad. Así, en general son multisistémicas, muchos órganos o tejidos se ven afectados y no es raro que una misma mutación de lugar a fenotipos muy diferentes o que distintas mutaciones

producen el mismo fenotipo. A pesar del gran avance conseguido en estos 17 años en el diagnóstico de las mitocondriopatías, muy poco se conoce todavía sobre los mecanismos patogenéticos y menos aun sobre las terapias a emplear.

Las síntomas de estas enfermedades son muy variados y en muchos casos están solapados entre diversos síndromes. Además, muy frecuentemente afectan a niños en los que la determinación de la patología que padecen es, muy a menudo, muy complicada porque no han desarrollado todavía la mayoría de los síntomas que hacen que se puedan encuadrar en un tipo de síndrome determinado. Por ello, es bastante habitual que estas enfermedades se clasifiquen en base a las características genético-moleculares de las mutaciones más que con respecto a los síntomas clínicos, a pesar de que, en algunos casos, como ya se ha mencionado, una misma mutación pueda dar lugar a fenotipos clínicos diferentes. De este modo, las enfermedades producidas por daños en el mtDNA se pueden dividir en tres grandes grupos según estén asociadas a: 1) mutaciones puntuales tanto en genes codificantes de proteínas como en tRNAs y rRNAs; 2) reorganizaciones (deleciones y duplicaciones); y 3) depleción de mtDNA (disminución de número de copias).

Entre las enfermedades causadas por mutaciones puntuales en genes codificantes de proteínas nos encontramos con la neuropatía óptica hereditaria de Leber (LHON), los síndromes de Leigh de herencia materna (MILS), de neuropatía periférica, ataxia y retinitis pigmentosa (NARP), de intolerancia al ejercicio, y otros. Las mutaciones puntuales en genes de tRNAs causan mayoritariamente los síndromes de MELAS (encefalomiopatía mitocondrial con acidosis láctica y accidentes cerebro-vasculares), MERRF (Encefalomiopatía mitocondrial con fibras rojo-rasgadas), cardiomielopatías, diabetes de herencia materna con sordera, etc. En los genes codificantes de rRNAs también se han encontrado mutaciones puntuales asociadas fundamentalmente a sordera inducida por aminoglicósidos y sensoneural. Todas estas mutaciones son habitualmente de herencia materna.

Deleciones del mtDNA se han encontrado en síndromes como CPEO (oftalmoplegia, crónica progresiva externa), de Kearns-Sayre, en el de médula y páncreas de Pearson, MNGIE (encefalopatía neurogastrointestinal mitocondrial), etc. Se desconoce como se producen estas deleciones si bien, en algunos casos, se han encontrado de herencia materna y, en otros, parece que se deben a mutaciones en genes nucleares que afectan al metabolismo de nucleótidos mitocondriales.

La disminución del número de copias del mtDNA se ha encontrado en los síndromes de depleción de los que se han descrito fundamentalmente dos tipos, la forma hepatocerebral y la miopática. En ambos casos, como se ha citado en un apartado anterior, parece que esta disminución del número de copias del mtDNA se debe a mutaciones recesivas en genes nucleares que afectan al metabolismo de nucleótidos. Sin embargo, también se han encontrado en el síndrome de Alpers causadas por mutaciones en la DNA polimerasa

gamma que replica el mtDNA.

En la tabla 1, se muestran las mutaciones más importantes asociadas a los síndromes indicados anteriormente.

Las enfermedades mitocondriales, tomadas en su conjunto, son uno de los tipos de enfermedades genéticas más frecuentes. En algún estudio realizado, se ha encontrado que uno de cada 8.000 habitantes padece o es portador de una mutación en el mtDNA. Este número es, posiblemente, muy bajo debido a que estas enfermedades solo se pueden diagnosticar bien en centros especializados y, por tanto, pasan desapercibidas en muchas centros sanitarios. Además, como se ha mencionado en apartados anteriores, las enfermedades del sistema OXPHOS, pueden estar causadas también por mutaciones en genes nucleares, ya que una gran parte de las proteínas de este sistema están codificadas en el genoma nuclear. Así, mutaciones en genes nucleares codificantes de proteínas mitocondriales, de proteínas que participan en el ensamblaje de los complejos respiratorios, de las proteínas implicadas en el importe de las mismas a la mitocondria, etc., pueden dar lugar también a enfermedades mitocondriales y todas estas no están contabilizadas en las cifras de prevalencia antes mencionadas. Por todo ello, se deduce que estas enfermedades genéticas pueden contarse entre las más frecuentes de las enfermedades genéticas metabólicas. De todas las maneras, hay que mencionar que, cada una de ellas, tomadas por separado, presentan una prevalencia baja.

9 La patología mitocondrial en España

En 1988 se describieron las primeras mutaciones en el mtDNA, consistentes en delecciones, mutaciones puntuales en los genes codificantes de proteínas y en tRNAs. Un poco más tarde, en 1991, se describieron los primeros casos de depleción. En 1990, y anticipando la importancia futura de este campo en la medicina, creamos en nuestro laboratorio la primera unidad en España de diagnóstico genético-molecular de enfermedades mitocondriales en la Universidad de Zaragoza. Desde entonces, este servicio ha crecido mucho y, actualmente, se reciben muestras de diversos hospitales que abarcan una amplia zona geográfica de España, de Italia y de diversos países de América latina. En él se realiza el diagnóstico de rutina en patología mitocondrial analizando las mutaciones más comunes asociadas a cada una de las enfermedades. Cuando los resultados son negativos y se tienen todos los indicios de que se trata de una mitocondriopatía, se lleva a cabo un estudio de investigación con el fin de poder encontrar mutaciones nuevas que originen la enfermedad. El hallazgo de una mutación nueva implica que hay que determinar si realmente es patológica. Como el índice de mutación del mtDNA es muy alto, es bastante posible encontrar un gran número de mutaciones puntuales. Sin embargo, la mayoría son mutaciones silenciosas, polimorfismos, que no van a causar ningún tipo de defecto. Para

Tabla 1.— Mutaciones en el DNA mitocondrial y enfermedades asociadas. Una lista actualizada de mutaciones asociadas a distintos fenotipos puede encontrarse en MITOMAP: A Human Mitochondrial Genome Database, 2005 <http://www.mitomap.org>

Enfermedad	Mutación	Gen
LHON	G3460A	ND1
	G11778A	ND4
	T14484C	ND6
NARP	T8993G	ATP6
	T8993C	ATP6
Leigh	T8993G	ATP6
	T8993C	ATP6
MELAS	A3243G	tRNA ^{Leu(UUR)}
	Diversas	tRNA ^{Leu(UUR)}
MERRF	A8344G	tRNA ^{Lys}
	G8363A	tRNA ^{Lys}
	Diversas	tRNA ^{Lys}
Diabetes y Sordera	A3243G	tRNA ^{Leu(UUR)}
Cardiomiopatía (MICM)	A4269G	tRNA ^{Ile}
	A4300G	tRNA ^{Ile}
Sordera inducida por aminoglicósidos	A7445G	tRNA ^{Ser(UCN)}
	7471insC	tRNA ^{Ser(UCN)}
Sordera sensoneural	T7510C	tRNA ^{Ser(UCN)}
	T7511C	tRNA ^{Ser(UCN)}
Lipomatosis múltiple simétrica	A8344G	tRNA ^{Lys}
CPEO	A3243G	tRNA ^{Leu(UUR)}
	G5920A	COI
	G11832A	ND4
Intolerancia al ejercicio	G12334A	tRNA ^{Leu(CUN)}
	Diversas	Citocromo b
Necrosis Bilateral del estriado	T9176C	ATPase 6
	T14487C	ND6
Pearson	Deleción única	
Kearns-Sayre	Deleción única	
MNGIE	Delecciones múltiples	

que una mutación pueda ser considerada como patogénica requiere que cumpla los siguientes criterios: 1) estar presente solamente en pacientes y nunca en individuos controles; 2) afectar a poblaciones étnicas diferentes; 3) encontrarse en líneas mitocondriales diferentes; 4) existencia de una correlación entre el porcentaje de la mutación y el fenotipo; 5) segregar junto con el fenotipo; 6) afectar a una base muy conservada evolutivamente; 7) afectar a dominios funcionales importantes; 8) presencia de un porcentaje mayor de la mutación en fibras cox negativas (ver más adelante); y 9) trasmisión del defecto molecular a líneas celulares transmitocondriales. Sin embargo, no siempre se cumplen todos estos criterios y puede tratarse de mutaciones patológicas.

En muchos casos, para poder demostrar que la mutación tiene un efecto fenotípico, se procede a la utilización de modelos celulares con cíbridos transmitocondriales. Estas líneas celulares se construyen mediante fusión de células rho cero, que carecen de mtDNA, con plaquetas del paciente que portan mitocondrias con el mtDNA mutado. Después de una selección de las líneas de interés, se realizan estudios de medida de respiración, de actividades de los complejos del sistema de fosforilación oxidativa, de crecimiento, etc, para ver si la mutación ha originado una deficiencia de actividad. Una mutación en un gen codificador de proteínas suele crear líneas celulares con defectos en el complejo del cual forma parte el polipéptido mutado. En el caso de mutaciones en tRNAs, es la síntesis de proteínas mitocondriales lo que se ve afectada, con una disminución de la síntesis total de las mismas y la consiguiente disminución de la actividad de varios complejos respiratorios. Esta disminución de la síntesis de proteínas por mutaciones en tRNAs puede estar originada por muchas causas, entre ellas se ha descrito una disminución de la aminoacilación de los tRNAs, es decir, de unión del aminoácido al extremo 3' del tRNA. Las mutaciones en los rRNAs también afectarán a la síntesis de proteínas, pero esto está menos estudiado.

A pesar del gran avance conseguido en estos 17 años en el diagnóstico de las mitocondriopatías, muy poco se conoce todavía sobre los mecanismos patogenéticos y menos aún sobre las terapias a emplear.

En estos años, nuestro servicio ha analizado más de 1.700 muestras, entre pacientes y familiares relacionados por vía materna, y se ha encontrado que solamente alrededor de un 16% de los mismos presentan alguna de las mutaciones conocidas. Se trabaja intensamente en la búsqueda de nuevas mutaciones asociadas a enfermedades o nuevas enfermedades que puedan estar causadas por mutaciones en el mtDNA. Así, en nuestro laboratorio se ha encontrado numerosas delecciones nuevas asociadas a los clásicos síndromes de CPEO, Kearns-Sayre y Pearson (36), y mutaciones puntuales nuevas como la T14487C asociada a necrosis bilateral del estriado y distonía, o mutaciones en el tRNA^{Lys} asociadas a lipomatosis múltiple simétrica (37-39) o a otras enfermedades que cursan con esta sintomatología como una más de las características de las mismas. Con todos estos resultados se han

presentado cuatro Tesis Doctorales sobre patología mitocondrial y se han publicado más de 50 artículos en revistas científicas.

El apogeo de las enfermedades mitocondriales ha llevado a otros grupos en España a establecer otros centros de diagnóstico, fundamentalmente en Madrid y Barcelona, si bien nuestro servicio es el que más muestras recibe. Desde hace tres años, estos y otros centros se han reunido en una red temática de investigación cooperativa sobre enfermedades del sistema OXPHOS (Red Mitoespaña) con el fin de aunar esfuerzos, unificar protocolos de diagnóstico clínico, histoquímico, bioquímico y genético, y de, si es posible, enfrentar una terapia de las mismas.

Además, desde finales de los años 90, se viene observando que la variación genética poblacional en el mtDNA es un factor importante en el desarrollo de las enfermedades multifactoriales asociadas a la edad y en la longevidad y recientemente se están acumulando evidencias acerca del papel de las mutaciones en el mtDNA y el desarrollo del cáncer. Nuestro grupo también ha sido pionero en el desarrollo de este campo. Así a mediados de los 90, se comenzó a estudiar la influencia de estos polimorfismos mitocondriales en distintos fenotipos y se pudo detectar que el haplogrupo T está sobre representado en la astenozoospermia moderada (40).

Nuestro trabajo de más de 15 años en mitocondriopatías y fenotipos multifactoriales nos esta permitiendo plantearnos retos más ambiciosos como la farmacogenómica mitocondrial y el sistema OXPHOS como diana farmacológica en las enfermedades multifactoriales y el cáncer.

Agradecimientos

Parte de los trabajos aquí descritos han sido subvencionados por el Fondo de Investigaciones Sanitarias (PI04-0009), Ministerio de Ciencia y Tecnología (BMC 2001-2421), Diputación General de Aragón (Grupo Consolidado B33)) y por Redes de Enfermedades Mitocondriales (Mitoespaña) y de Ataxias del Instituto de Salud Carlos III (G03-011 y G03-056.)

Referencias

- [1] Ephrussi, B, Hottinguer, H, Tavlitzki, J: 1949 "Action de l'acriflavine sur les levures. II. Etude génétique du mutant "petite colonie"." Ann. Ins. Pasteur **76**, 351-367.
- [2] Nass, MMK, Nass, S: 1963 "Intramitochondrial fibers with DNA characteristics". J. Cell. Biol. **19**, 593-629.
- [3] Anderson, S, Bankier, AT, Barrell, BG, de-Bruijn, MHL, Coulson, AR, Drouin, J, Eperon, IC, Nierlich, DP, Roe, BA, Sanger, F, Schreier, HP, Smith, AJH, Stader, R, Young, IG: 1981 "Sequence and organization of the human mitochondrial genome". Nature **290**, 427-465.
- [4] Legros, F, Malka, F, Frachon, P, Lombes, A, Rojo, M: 2004 "Organization and dynamics of human mitochondrial DNA". J Cell Sci **Pt.**
- [5] Garrido, N, Griparic, L, Jokitalo, E, Wartiovaara, J, van der Bliek, AM, Spelbrink, JN: 2003 "Composition and dynamics of human mitochondrial nucleoids". Mol Biol Cell **14**, 1583-1596.
- [6] Robberson, DL, Kasamatsu, H, Vinograd, J: 1972 "Replication of mitochondrial DNA. Circular replicative intermediates in mouse L cells." Proc. Natl. Acad. Sci. USA **69**, 713-741.
- [7] Shoubridge, EA: 2002 "The ABcs of mitochondrial transcription". Nat Genet **31**, 227-228.
- [8] Kasamatsu, H, Vinograd, J: 1974 "Replication of circular DNA in eukaryotic cells". Ann. Rev. Biochem. **43**, 695-719.
- [9] Clayton, DA: 1982 "Replication of animal mitochondrial DNA". Cell **28**, 693-705.
- [10] Bowmaker, M, Yang, MY, Yasukawa, T, Reyes, A, Jacobs, HT, Huberman, JA, Holt, IJ: 2003 "Mammalian mitochondrial DNA replicates bidirectionally from an initiation zone". J Biol Chem
- [11] Yasukawa, T, Yang, MY, Jacobs, HT, Holt, IJ: 2005 "A bidirectional origin of replication maps to the major noncoding region of human mitochondrial DNA". Mol Cell **18**, 651-662.
- [12] Davidzon, G, Mancuso, M, Ferraris, S, Quinzii, C, Hirano, M, Peters, HL, Kirby, D, Thorburn, DR, Dimauro, S: 2005 "POLG mutations and Alpers syndrome". Ann Neurol **57**, 921-923.
- [13] Saada, A: 2004 "Deoxyribonucleotides and disorders of mitochondrial DNA integrity". DNA Cell Biol **23**, 797-806.

- [14] Elpeleg, O, Miller, C, Hershkovitz, E, Bitner-Glindzicz, M, Bondi-Rubinstein, G, Rahman, S, Pagnamenta, A, Eshhar, S, Saada, A: 2005 “Deficiency of the ADP-Forming Succinyl-CoA Synthase Activity Is Associated with Encephalomyopathy and Mitochondrial DNA Depletion”. *Am J Hum Genet* **76**, 1081-1086.
- [15] Holt, IJ, Harding, AE, Morgan-Hughes, JA: 1988 “Deletions of muscle mitochondrial DNA in patients with mitochondrial myopathies”. *Nature* **331**, 717-719.
- [16] Ojala, D, Montoya, J, Attardi, G: 1981 “tRNA punctuation model of RNA processing in human mitochondria.” *Nature* **290**, 470-474.
- [17] Montoya, J, Ojala, D, Attardi, G: 1981 “Distinctive features of the 5'-terminal sequences of the human mitochondrial mRNAs.” *Nature* **290**, 465-470.
- [18] Montoya, J, Christianson, T, Levens, D, Rabinowitz, M, Attardi, G: 1982 “Identification of Initiation Sites for Heavy Strand and Light Strand Transcription in Human Mitochondrial DNA.” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **79**, 7195-7199.
- [19] Montoya, J, Gaines, GL, Attardi, G: 1983 “The Pattern of Transcription of the Human Mitochondrial rRNA Genes Reveals Two Overlapping Transcription Units.” *Cell* **34**, 151-159.
- [20] Fernández-Vizarraga, E, Fernandez-Silva, P, López-Pérez, MJ, Montoya, J: 2005. Advances in mammalian mitochondrial DNA transcription. En: (Eds) Advances in mammalian mitochondrial DNA transcription Villarroya, F. Kerala, India Research Signpost 1-19
- [21] Dubin, DT, Montoya, J, Timk, KD, Attardi, G: 1982 “Sequence Analysis and Precise Mapping of the 3'-ends of HeLa Cell Mitochondrial Ribosomal RNAs.” *J. Mol. Biol.* **157**, 1-19.
- [22] Kruse, B, Narasimhan, N, Attardi, G: 1989 “Termination of transcription in human mitochondria: identification and purification of a DNA binding protein factor that promotes termination.” *Cell* **58**, 391-397.
- [23] Daga, A, Micol, V, Hess, D, Aebersold, R, Attardi, G: 1993 “Molecular Characterization of the Transcription Termination Factor from Human Mitochondria”. *J Biol Chem* **268**, 8123-8130.
- [24] Fernandez-Silva, P, Martínez-Azorin, F, Micol, V, Attardi, G: 1997 “The human mitochondrial transcription termination factor (mTERF) is a multizipper protein but binds to DNA as a monomer, with evidence pointing to intramolecular leucine zipper interactions”. *EMBO J* **16**, 1066-1079.
- [25] Prieto-Martin, A, Montoya, J, Martínez-Azorin, F: 2004 “Phosphorylation of rat mitochondrial transcription termination factor (mTERF) is required for transcription termination but not for binding to DNA”. *Nucleic Acids Res* **32**, 2059-2068.

- [26] Tiranti, V, Savoia, A, Forti, F, DApolito, MF, Centra, M, Racchi, M, Zeviani, M: 1997 "Identification of the gene encoding the human mitochondrial RNA polymerase (h-mtRPOL) by cyberscreening of the expressed sequence tags database". *Hum Mol Genet* **6**, 615-625.
- [27] Prieto-Martín, A, Montoya, J, Martínez-Azorín, F: 2001 "A study on the human mitochondrial RNA polymerase activity points to existence of a transcription factor B-like protein". *Febs Lett* **503**, 51-55.
- [28] Fisher, RP, Clayton, DA: 1985 "A transcription factor required for promoter recognition by human mitochondrial RNA polymerase". *J Biol Chem* **260**, 11330-11338.
- [29] Falkenberg, M, Gaspari, M, Rantanen, A, Trifunovic, A, Larsson, NG, Gustafsson, CM: 2002 "Mitochondrial transcription factors B1 and B2 activate transcription of human mtDNA". *Nat Genet* **31**, 289-294.
- [30] Prieto-Martín, A, Montoya, J, Martínez-Azorín, F: 2004 "New DNA-Binding Activity of Rat Mitochondrial Transcription Termination Factor (mTERF)". *J Biochem (Tokyo)* **136**, 825-830.
- [31] Jacobs, HT, Turnbull, DM: 2005 "Nuclear genes and mitochondrial translation: a new class of genetic disease". *Trends Genet* **21**, 312-314.
- [32] Enríquez, JA, Fernandes-silva, P, Pérez-martos, A, López-pérez, MJ, Montoya, J: 1996 "The synthesis of mRNA in isolated mitochondria can be maintained for several hours and is inhibited by high levels of ATP". *Eur J Biochem* **237**, 601-610.
- [33] Enríquez, JA, Fernandez-Silva, P, Garrido-Pérez, N, López-Pérez, MJ, Pérez-Martos, A, Montoya, J: 1999 "Direct regulation of mitochondrial RNA synthesis by thyroid hormone". *Mol Cell Biol* **19**, 657-670.
- [34] Enríquez, JA, López-pérez, MJ, Montoya, J: 1991 "Saturation of the Processing of Newly Synthesized rRNA in Isolated Brain Mitochondria". *FEBS Lett* **280**, 32-36.
- [35] Ostronoff, LK, Izquierdo, JM, Cuevva, JM: 1995 "mt-mRNA stability regulates the expression of the mitochondrial genome during liver development". *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **217**, 1094-1098.
- [36] Solano, A, Gámez, J, Carod, FJ, Pineda, M, Playán, A, López-Gallardo, E, Andreu, AL, Montoya, J: 2003 "Characterisation of repeat and palindrome elements in patients harbouring single deletions of mitochondrial DNA". *J Med Genet* **40**, e86.
- [37] Gámez, J, Playán, A, Andreu, AL, Bruno, C, Navarro, C, Cervera, C, Arbós, MA, Schwartz, S, Enríquez, JA, Montoya, J: 1998 "Familial multiple symmetric lipomatosis associated with the A8344G mutation of mitochondrial DNA". *Neurology* **51**, 258-260.

- [38] Solano, A, Roig, M, Vives-Bauza, C, Hernández-Pena, J, García-Arumí, E, Playan, A, López-Pérez, MJ, Andreu, AL, Montoya, J: 2003 "Bilateral striatal necrosis associated with a novel mutation in the mitochondrial ND6 gene". *Ann Neurol* **54**, 527-530.
- [39] Pineda, M, Solano, A, Artuch, R, Andreu, AL, Playan, A, Vilaseca, MA, Colomer, J, Briones, P, Casademont, J, Montoya, J: 2004 "Peripheral Neuropathy with Ataxia in Childhood as a Result of the G8363A Mutation in Mitochondrial DNA". *Pediatr Res* **56**, 55-59.
- [40] Ruiz-Pesini, E, Lapeña, AC, Díez-Sánchez, C, Pérez-Martos, A, Montoya, J, Álvarez, E, Diaz, M, Urries, A, Montoro, L, López-Pérez, MJ, Enríquez, JA: 2000 "Human mtDNA haplogroups associated with high or reduced spermatozoa". *Am J Hum Genet* **67**, 682-696.

Oligómeros metálicos lineales

Cristina Tejel

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
CSIC-Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias, 50009-Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2005. Sección de Químicas

Resumen.- En el presente artículo se ofrece una visión del estado del arte en la síntesis de compuestos que contienen cadenas lineales de átomos de metales de transición discretas (oligómeros metálicos) y se revisan los escasos compuestos con cadenas infinitas unidimensionales de rodio e iridio. Dentro de los oligómeros metálicos se encuentran dos tipos de compuestos. En uno de ellos, la estructura metálica está soportada por ligandos puente que envuelven y alojan a los metales. En el otro, los metales están unidos por un enlace metal-metal policéntrico, deslocalizado a lo largo de la cadena y no soportado por ligandos puente. La visión se enmarca en un panorama más general de búsqueda de sistemas con propiedades físicas anisotrópicas y de miniaturización de conductores eléctricos de posible utilidad como componentes electrónicos.

1 Introducción

Los materiales mono-dimensionales y “pseudo” mono-dimensionales han fascinado durante años a físicos y químicos tanto por sus curiosas propiedades como por sus posibles aplicaciones, en particular, en la industria electrónica. El estudio de estos materiales tiene, además, la ventaja de ser más fáciles de tratar mediante modelos teóricos que los sistemas bi- o tri-dimensionales.

La característica estructural fundamental de los sistemas mono-dimensionales consiste en un apilamiento de moléculas o motivos a lo largo de una dirección privilegiada, que conlleva una conductividad eléctrica notablemente anisotrópica y máxima en la dirección del apilamiento. Sin embargo, estos compuestos presentan una

inestabilidad intrínseca debido a su carácter monodimensional, y sufren, a una temperatura más o menos baja, una distorsión estructural periódica que se traduce en una transición hacia un estado semiconductor o aislante descrito por Peierls.^[1]

Mediante el dopado de algunos sistemas que han sufrido dicha transición pueden crearse estados solitónicos capaces de interaccionar entre sí dando lugar a estados superconductores. Por otra parte, si dicha inestabilidad de tipo estructural puede evitarse, el sistema puede llegar también a ser superconductor, si bien por otros mecanismos (BSC).^[2]

Durante el periodo 1960-80 tuvo lugar una explosión en este campo con la aparición de numerosos trabajos en la literatura. Físicos y químicos reconocieron que tanto las cadenas de valencia mixta orgánicas como inorgánicas, mostraban propiedades eléctricas poco usuales y, de hecho, el término “molecular metal wires” (cables metálicos moleculares) ha llegado a ser de uso común en las últimas décadas. La principal meta en éste área ha sido preparar “metales sintéticos”, sin descartar la posibilidad de estabilizar el estado superconductor en materiales de baja dimensionalidad. Este interés fue alimentado a lo largo de los años por la teoría de superconductividad propuesta por W.A. Little en 1964,^[3] y por el trabajo sobre fluctuaciones superconductoras en el compuesto, que actúa como un metal monodimensional, (TTF)(TCNQ) (TTF = tetratiafulvaleno, TCNQ = tetracianoquinolidato) descrito en 1973^[4] por Heeger y colaboradores. La teoría de Little, que está basada en un mecanismo de acoplamiento electrón-polarización (excitón), predice que se pueden conseguir materiales superconductores con un valor de la temperatura crítica próxima a la temperatura ambiente en sistemas monodimensionales formados por un esqueleto conductor y cadenas laterales activas fotoquímicamente. Sin embargo, la teoría aún no ha sido demostrada debido a la ausencia de un sistema químico adecuado^[5] y gradualmente ha ido cayendo en la oscuridad.

La contribución de la Química de la Coordinación en esta época encuentra su principal exponente en las denominadas sales de Krogmann.^[6]

Su estructura se caracteriza por columnas de aniones tetracianoplatinato (figura 1) donde la configuración plano-cuadrada del átomo de platino unida a la pequeña demanda estérica de los ligandos cianuro permite la interacción de los centros metálicos

a través de los orbitales d_{z^2} y p_z en la dirección perpendicular al plano formado por los ligandos cianuro.

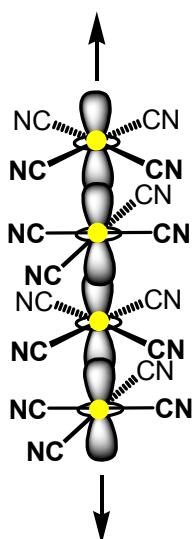


Figura 1. Pt (●).

Las distancias Pt-Pt en este tipo de compuestos es del orden de 2.88 Å, ligeramente más larga que la distancia Pt-Pt en platino metal (2.77 Å). La sugerencia de que este tipo de compuestos podría presentar nuevas propiedades eléctricas basadas en su estructura y quizás, a su brillo metálico, fue confirmada por Zeller.^[7] La conductividad eléctrica a lo largo de la cadena es del orden de 300 S cm⁻¹, altamente anisotrópica (en la dirección perpendicular a la cadena la conductividad eléctrica es 10⁵ veces menor que en la dirección de la cadena), y su dependencia con la temperatura es consistente con una estructura de bandas metálica.

En estos compuestos, de formulación general $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3} \cdot (H_2O)_n$ (X = Cl, Br) el comportamiento metálico es consecuencia de la deslocalización electrónica sobre los orbitales $5d_{z^2}$ solapados de los átomos de platino y por la formación de una banda de valencia parcialmente llena inducida por la oxidación parcial de los centros metálicos. Estos materiales representan los primeros “wires” sintéticos basados en moléculas inorgánicas y han sido objeto de numerosas modificaciones químicas así como de múltiples estudios físicos y teóricos.^[6c] Sin embargo, y hasta la fecha, ninguno de estos compuestos ni de sus modificaciones químicas, tales como las sales derivadas del anión bis(oxalato)platinato,^[9] mantienen el comportamiento metálico a bajas temperaturas. A pesar de ello, merece la pena señalar que, en los últimos años, una nueva familia de cadenas de platino basadas en cationes y aniones alternativos del tipo $[Pt(CNR)_4]^{2+}$ (R = *i*-Pr, *c*-C₁₂H₂₃, *p*-(C₂H₅)C₆H₄ y $[Pt(CN)_4]^{2-}$ están siendo estudiadas como nuevos sensores vapocrómicos.^[9]

Tras el aparente fracaso de los materiales basados en cadenas de átomos de platino se inició el desarrollo de una ruta alternativa basada en compuestos puramente orgánicos. En este campo, el primer metal orgánico conductor es el compuesto (TTF)(TCNQ) comentado anteriormente. Este material presenta dos tipos de columnas

monodimensionales, una de moléculas de TTF y otra de moléculas de TCNQ (figura 2), produciéndose una transferencia de carga parcial entre ambas desde el donor (TTF) al aceptor (TCNQ), lo que produce la formación de las bandas de valencia parcialmente llenas.

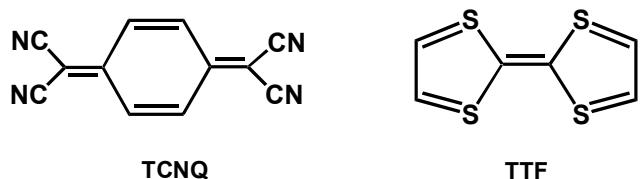


Figura 2.

Este resultado fue el inicio de un importante esfuerzo en la preparación de compuestos relacionados^[10] pero hasta 1980 ninguno de ellos retuvo las propiedades metálicas a baja temperatura. Como en el caso de las sales de Krogmann, todos ellos sufren una transición metal-aislante al disminuir la temperatura. En 1980, Bechgaard utilizó una molécula derivada del TTF, el TMTSF (tetrametiltetraselenofulvaleno, figura 3) para preparar sales radicales del tipo $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- , etc). Por lo menos, el objetivo inicial se vio realizado y la especie $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6^-$ fue el primer compuesto molecular que es superconductor bajo presión^[11] mientras que el compuesto $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4^-$ representa el primer “superconductor molecular” a presión atmosférica.^[12] Posteriormente, otra modificación química del TTF, el BEDT-TTF (bis(etilenoditio)tetratiafulvaleno, figura 3) también dio lugar a superconductores a temperatura ambiente del tipo $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ donde X es el anión triyoduro^[13] o aniones inorgánicos del tipo $[\text{Cu}(\text{NCS})_2]^-$ ^[14] o $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{CN})_2\}][\text{Y}]^-$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^-),^[15] siendo la fase κ de este último ($\text{Y} = \text{Cl}^-$) uno de los metales moleculares superconductores de mayor temperatura crítica ($T_c = 12.8 \text{ K}$, 0.3 Kbar).^[16]

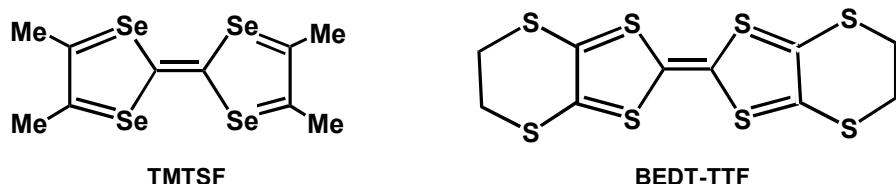


Figura 3.

A partir de finales de los 90 se observó un declive del área. Una posible explicación a esta tendencia es, sin duda, el hecho de que el interés en esa época se centró en la búsqueda de materiales que mostraran superconductividad a alta

temperatura y ordenación magnética, una propiedad que, como hemos comentado anteriormente no parece asociada a los materiales unidimensionales y el tema evolucionó hacia el estado sólido y la síntesis de óxidos metálicos mixtos. No obstante, como en muchas tendencias de la ciencia, esta situación es cíclica y, en la actualidad, nos encontramos ante un resurgimiento de la investigación en la preparación y caracterización de nuevos materiales con alta anisotropía y dimensionalidad restringida, que constituyen una vía de entrada a una nueva era de nanociencia y tecnología. La razón para ello es muy simple: pequeños fragmentos de materia presentan propiedades ópticas, magnéticas y conductoras poco comunes debido a su tamaño miniaturizado. De hecho, gran parte de la atención en el área de nanociencia está dirigida al estudio de “pequeños dominios” en la forma puntos cuánticos, nanotubos y moléculas eléctrica o magnéticamente biestables. En este sentido, un excelente trabajo, recientemente publicado, por Schön y colaboradores sobre la superconductividad de películas del polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno) ha despertado la especulación sobre la teoría de Little y sobre las propiedades de los polímeros monodimensionales en general. [17]

2 Oligómeros y cadenas metálicas

En este apartado describiremos el reciente renacimiento del área de oligómeros 1-D basados en centros metálicos sobre la que existe un esfuerzo sistemático en varios laboratorios encaminado el diseño de cadenas lineales de átomos metálicos de metales de transición, que podrían considerarse como pequeñas piezas “nanowires” de un cable molecular (“molecular wire”).[18] En términos generales podemos suponer que un hilo de átomos puede proporcionar un camino de conducción para los electrones y, en consecuencia, el interés obvio en estos compuestos proviene de la posibilidad de utilizarlos como conductores en nanocircuitos.[19] Además, si consideramos la posibilidad de controlar su resistencia, aparecen otras aplicaciones como resistores reostatos o interruptores.

En el mundo macroscópico, un “wire” sería un cable metálico, es decir, una pieza larga y estrecha de un metal recubierta de un aislante. Con el objetivo de la miniaturización en mente, la máxima reducción en tamaño de este cable consistiría en una cadena de átomos metálicos rodeados de una, proporcionalmente fina, capa de aislante, que estaría formada por los ligandos que mantienen la estructura metálica. Esta miniaturización implica un factor de reducción de 10^{-7} (figura 4).

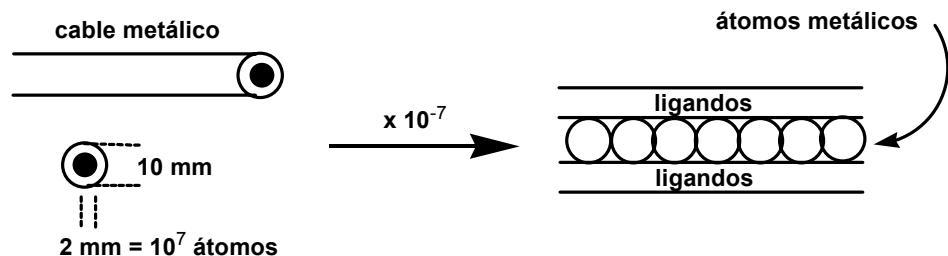


Figura 4.

Amén de la cuestión evidente de cómo conseguirlo, la simple existencia de este objetivo en el mundo científico lleva implícita otras cuestiones y consideraciones. Por ejemplo, ¿cuál es el comportamiento estereoelectrónico de una cadena simple de átomos metálicos?. Para el caso de una cadena infinita esta cuestión ya fue apuntada por Peierls, como hemos comentado en la introducción, y una cadena infinita es más estable cuando las distancias entre los átomos que constituyen la cadena son, alternativamente, corta y larga, lo que en general conlleva a una transición desde el estado conductor al estado aislante. Aunque a primera vista esta situación parece indicar la presencia de una “enfermedad” inherente a la hora de construir “wires”, como los recogidos en la figura 4, ésta podría ser inefectiva, ya que el resurgimiento del que hemos hablado al principio está dirigido hacia la preparación de oligómeros, y no de cadenas infinitas, por lo que las condiciones de contorno pueden ser diferentes. Sin embargo, el planteamiento mostrado en la figura 4 es más complicado de lo que pudiera parecer a primera vista ya que la capa aislante (ligandos) son moléculas orgánicas con su propio comportamiento químico (incluido el relacionado con el transporte de electrones) que puede modificar el comportamiento de la cadena metálica. En otras palabras, la capa de aislante no es exactamente “inocente”. En este contexto se sitúa el desarrollo y estudio de las cadenas de átomos metálicos extendidas (“extended metal atom chains, EMACs de aquí en adelante) que comentaremos a continuación.

Para conseguir este nuevo objetivo existen, de forma general, dos tipos de aproximaciones sintéticas. Una de ellas tiene como fundamento para la colocación de átomos metálicos en una disposición lineal la utilización de ligandos polidentados específicamente diseñados con esta finalidad. Mediante esta metodología se ha demostrado que es posible preparar oligómeros metálicos formados por un número predeterminado de centros metálicos. La segunda aproximación se basa en una idea completamente diferente: unir pequeñas piezas mediante la formación de enlaces metal-metal no soportados por ligandos puente.

2.1 Oligómeros metálicos basados en ligandos polidentados.

El descubrimiento en los años 90 de que el anión derivado de bis(α -piridil)amina (Hdpa, figura 5) podía servir para estabilizar cadenas lineales de tres centros metálicos, con distancias intermetálicas que sugerían la presencia de interacciones enlazantes entre los centros metálicos, fue el punto de partida para el desarrollo de esta línea. Este tipo de compuestos presenta la formulación general $[M_3(\mu\text{-dpa})_4(X)_2]$ (figura 5) donde X es un monoanión y el átomo metálico es Co,^[20] Cr,^[21] Cu,^[22] Ni,^[23] Rh^[24a] y Ru^[24] y representan el prototipo más simple de los EMACs.

En estos compuestos los centros metálicos pueden interaccionar de dos maneras, ya sea formando una ordenación simétrica con las dos distancias intermetálicas similares, o bien formando una ordenación asimétrica con una distancia corta y otra larga (figura 5). Parece razonable suponer que los primeros presenten un sistema de enlace metal-metal deslocalizado entre los tres centros metálicos mientras que los segundos pueden ser considerados como complejos que presentan un enlace metal-metal y una unidad aislada X-MN₄.

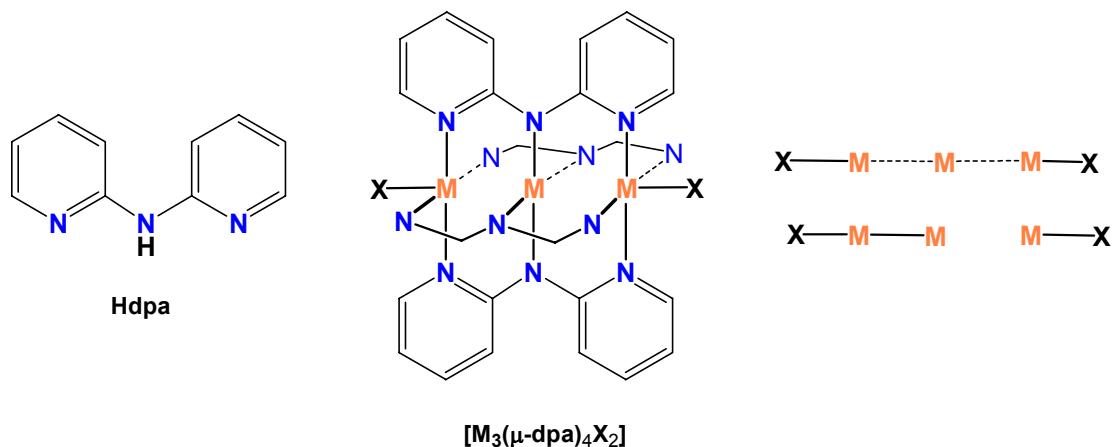


Figura 5.

La diferencia de energía entre ambas situaciones debe de ser pequeña y de hecho, pequeñas perturbaciones en el cristal, cambios en los ligandos auxiliares o en el índice de oxidación de los metales producen transiciones de una a otra. Por ejemplo, el complejo de cobalto $[Co_3(\mu\text{-dpa})_4(Cl)_2]$ (**1**) cristaliza de disoluciones de diclorometano como dos tipos de cristales diferentes: **1**·CH₂Cl₂ y **1**·2CH₂Cl₂. El primero de ellos presenta una disposición de los metales simétrica, mientras que en el segundo la disposición es asimétrica con un enlace sencillo Co-Co y el tercer átomo de cobalto sin

participación en el enlace. Esta pareja de compuestos representa un elegante ejemplo de los denominados “bond-strech isomers” y pone de manifiesto que sutiles cambios en la composición del cristal (en este caso el número de moléculas del disolvente de cristalización) afectan de manera considerable la distribución electrónica de la cadena.[25]

Otro ejemplo lo constituyen los complejos relacionados de cromo $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ y $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})(\text{BF}_4)]$, donde el paso de idénticos ligandos axiales (Cl, Cl) a dos diferentes (Cl, BF_4) conlleva un cambio drástico en las características estructurales y electrónicas de la cadena de tres átomos de cromo, desde una estructura simétrica (ordenes de enlace metal-metal 2 y 2) a una muy asimétrica (ordenes de enlace metal-metal 0 y 4).[26]

La tendencia del ión Cr(II) a formar la ordenación asimétrica puede atribuirse la favorable formación de un enlace cuádruple entre dos iones $\text{d}^4\text{-Cr}$ dejando al tercero en un entorno pentacoordinado de pirámide de base cuadrada.

Con respecto a cambios en el estado de oxidación de los metales existe una gran diversidad de comportamientos. Así, la oxidación de $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ a $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2](\text{BF}_4)$ produce solamente especies asimétricas[27] en las que el tercer átomo de cromo se encuentra aislado de la unidad Cr-Cr enlazada, mientras que la oxidación del complejo $[\text{Ni}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ a $[\text{Ni}_3(\mu\text{-dpa})_4](\text{PF}_6)_3$ conlleva un cambio profundo en la estructura de enlace del esqueleto Ni_3 . El compuesto no oxidado contiene tres átomos de Ni(II), los externos de alto spin y diamagnético el central, mantenidos próximos por los cuatro ligandos puente. Tras el proceso de oxidación con intercambio de un electrón se obtiene una unidad Ni_3 con un sistema de enlaces metal-metal deslocalizado sobre los tres átomos de níquel.[28] Si bien en este caso el proceso de oxidación va acompañado con una reducción de la distancia intermetálica, en el caso de cobre la oxidación de $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ a $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2](\text{SbCl}_6)$ se acompaña con un alargamiento de las distancias Cu-Cu, un comportamiento explicable como consecuencia de un aumento en la carga electrostática entre iones metálicos no enlazados cargados positivamente.[29]

En el caso del complejo de níquel este comportamiento sugiere la posibilidad de crear “nanointerruptores” mediante la manipulación de los potenciales en el electrodo.

Aunque en este caso particular el hecho de que el potencial de oxidación sea alto unido a la baja estabilidad química de la especie oxidada hace que la propuesta sea inviable, un reciente estudio^[30] ha mostrado que la incorporación de grupos etilo al ligando dpa disminuye el potencial de oxidación y, más importante, la especie oxidada es estable.

La incorporación de una función fenilamina en la posición orto de uno de los anillos de piridina en Hdpa conduce al ligando N-fenildipiridildiamina ($H_2\text{Phdpa}$) que presenta una disposición de átomos dadores apropiada para la preparación de complejos tetranucleares lineales (figura 6). Dentro de esta familia, el único representante hasta la fecha es el compuesto de níquel $[\text{Ni}_4(\mu\text{-Phdpa})_4]$ ^[31] con cuatro ligandos puente.

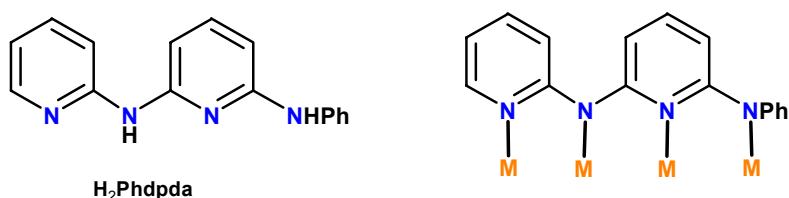


Figura 6.

La síntesis en 1997 del compuesto N,N'-bis(α -piridil)-2,6-diaminopiridina,^[32] más comúnmente llamado tripiridildiamina ($H_2\text{tpda}$, figura 7) abrió la puerta a la preparación de cadenas de cinco átomos metálicos (figura 7) siempre y cuando el ligando dideprotonado se coordine con la conformación syn-syn-syn. En este sentido, la preparación de este tipo de compuestos se complica porque la conformación anti-anti-anti produce complejos mononucleares del tipo recogido en la figura 7. En la actualidad se conocen cadenas pentanucleares de Cr,^[33] Ni^[34] y Co.^[35]

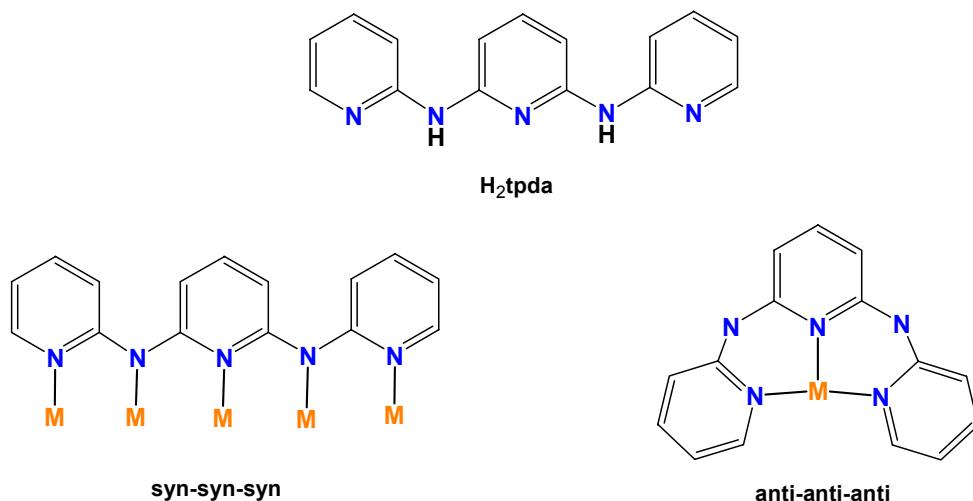


Figura 7.

El complejo de cromo $[\text{Cr}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{Cl})_2]$ ^[33] presenta distancias alternadas corta/larga que se corresponden con dos enlaces metal-metal cuádruples entre el primer y segundo, tercero y cuarto átomos de cromo, quedando el quinto sin interaccionar con los restantes. Los derivados de níquel^[34] descritos se corresponden con una formulación $[\text{Ni}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCS}$). Todos ellos son isoestructurales con los cinco átomos de níquel en una disposición prácticamente lineal envueltos helicoidalmente por los cuatro ligandos y, de acuerdo con un estudio de orbitales moleculares,^[32] no existen interacciones de enlace entre los átomos de níquel. En estos compuestos existen dos tipos de distancias Ni-Ni, las terminales son mas largas y varían en función de los ligandos auxiliares mientras que las internas son más cortas y permanecen aproximadamente constantes en todos ellos. Los átomos de níquel de los extremos son de alto spin mientras que los tres centrales son de bajo spin, existiendo un acoplamiento antiferromagnético en los dos átomos de níquel terminales. Para las especies pentanucleares de cobalto, de formulación $[\text{Co}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCS}, \text{OTf}$)^[35] la disposición de la cadena es simétrica, con distancias Co-Co similares, si bien la distancia central Co-Co es ligeramente más corta (en unos 0.06 Å) que las otras. A diferencia del sistema trinuclear de cobalto, para el que existen las estructuras simétrica y asimétrica, en los complejos pentanucleares caracterizados cristalográficamente sólo se ha descrito la distribución simétrica que es coherente, de forma cualitativa, con un modelo de enlace deslocalizado.

En lo que respecta al estudio de las reacciones de transferencia de un electrón, la oxidación del compuesto $[\text{Cr}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{F})_2](\text{BF}_4)$ a $[\text{Cr}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{F})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ^[33a] está asociada a la oxidación de uno de los centros de Cr(II) a Cr(III), permaneciendo los otros cuatro como Cr(II). De acuerdo con distancias encontradas en el complejo oxidado la estructura queda descrita por la presencia de dos enlaces cuádruples entre los átomos de cromo adyacentes y el quinto, mas alejado, sin interaccionar con los otros. Para el complejo de cobalto, el proceso de oxidación da lugar a compuestos con una estructura^[35] que no difiere significativamente de los complejos sin oxidar. Por último, la oxidación de los compuestos pentanucleares de níquel^[36] conduce en unos casos a una disposición asimétrica, en la que uno de los átomos de níquel terminales es de alto spin estado ($S = 1$) y los otros cuatro son de bajo spin,^[36a] y en otros a una disposición

simétrica con una estructura electrónica deslocalizada, un electrón desemparejado y enlaces níquel-níquel parciales que no presentan los compuestos sin oxidar. [36b]

La preparación de los ligandos tetrapiridiltriamina ($H_3\text{tepta}$) y pentapiridiltetramina ($H_4\text{pepta}$) ha permitido la preparación de dos nuevos compuestos heptanucleares $[\text{Ni}_7(\mu\text{-tepta})_4(\text{Cl})_2]$ ^[31] y $[\text{Cr}_7(\mu\text{-tepta})_4(\text{Cl})_2]$ ^[37] y del nonanuclear $[\text{Ni}_9(\mu\text{-pepta})_4(\text{Cl})_2]$ ^[38] (figura 8) que representa el oligómero más largo preparado hasta la fecha mediante esta metodología.

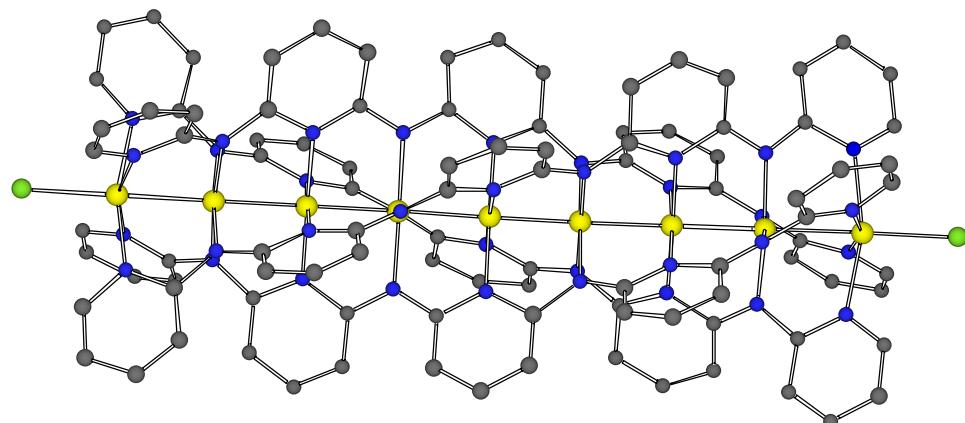


Figura 8. Ni (●), Cl (●), N (●), C (●).

2.2 Oligómeros metálicos basados en polienos conjugados.

Otra alternativa para la preparación de este tipo de materiales consiste en acoplar sistemas con electrones π deslocalizados, como es el caso de los polienos, con cadenas de átomos metálicos, de tal manera que la parte orgánica haga de sandwich de la parte metálica. Esta metodología, que combina las propiedades de las cadenas metálicas de metales de transición con las de compuestos como poliacetileno, ha permitido la preparación de modelos simples de tres, cuatro y cinco átomos de paladio. Una cadena desnuda de Pd_n^{2+} , hipotética y que no se ha aislado como tal, sería una cadena discreta con $(n-1)$ enlaces Pd-Pd y $2(n-1)$ electrones de enlace.^[39] En teoría, ésta sería accesible por una combinación de átomos de paladio(0) y paladio(II) $\{1\text{Pd(II)} + (n-1)\text{Pd(0)}\}$, ya que el Pd(II) puede ser visto como un contribuyente de 0 electrones y el Pd(0) con un contribuyente de dos electrones a los enlaces Pd-Pd en la dirección de la cadena. La figura 9 muestra la hipótesis de partida para el ensamblaje de sustratos de

paladio mononucleares, portando el número correcto de electrones, junto con el polieno correspondiente para estabilizar la cadena de átomos de paladio.

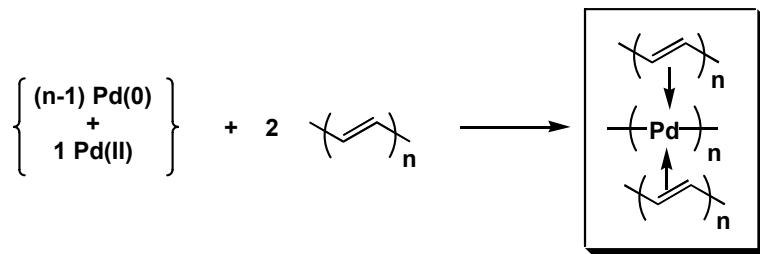


Figura 9.

El desarrollo de esta idea ha conducido a la preparación de un compuesto de cuatro átomos de paladio^[40] mantenidos en proximidad mediante dos unidades *trans*-1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraeno (DPOT), cuya estructura cristalina se muestra en la figura 10 junto con el polieno que hace de sandwich de los átomos de paladio. En este compuesto, el dieno presenta una coordinación $\eta^3:\eta^2:\eta^2:\eta^3$ en estado sólido. Sin embargo, se trata de una especie fluxional en disolución, lo que podría implicar un camino fácil hacia un tipo de coordinación $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$. De hecho, la adición de piridina al complejo anterior conduce al derivado con dos moléculas de piridina coordinadas en posiciones axiales a cada uno de los átomos de paladio de los extremos de la cadena, en el que los dienos presentan el segundo tipo de coordinación.^[40]

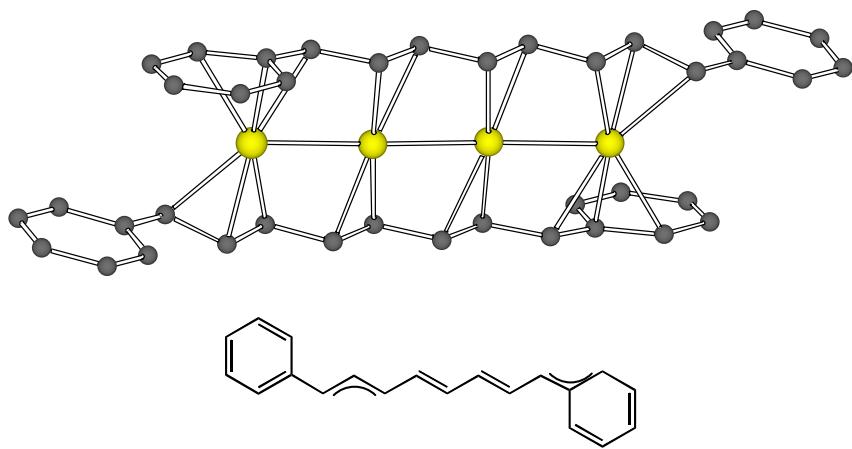


Figura 10. Pd (●), C (●).

Este tipo de compuestos es relevante como posibles materiales para comprobar la teoría de Little, puesto que la cadena orgánica podría ser fotoactiva, y en el ámbito de los catalizadores metálicos soportados sobre carbono así como en el conocimiento de cómo agregados polinucleares de metales enlazados podrían acomodarse en fragmentos

formados por carbonos sp² tales como grafito, carbón o nanotubos de carbono.^[41] En este sentido, merece la pena destacar un compuesto preparado recientemente^[42] que incorpora perileno formando un sandwich con cuatro átomos de paladio (figura 11).

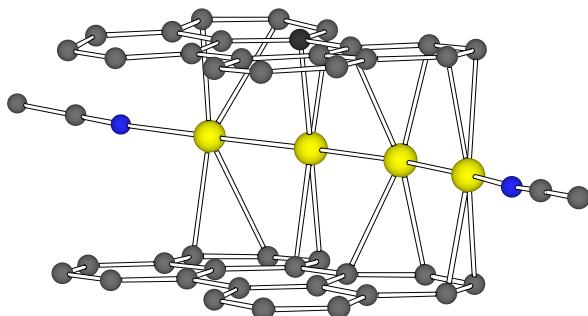


Figura 11. Pd (●), N (●), C (●).

2.3 Oligómeros metálicos basados en enlaces metal-metal no soportados por ligandos puente

Dentro de este grupo, tal vez los más conocidos tanto por ser los primeros que se describieron como por las propiedades que presentaban, sean un conjunto de compuestos de platino conocidos como “azules de platino”. A principios del siglo pasado, en 1908, Hofman y Bugge^[43] describieron la transformación de *cis*-[PtCl₂(NCMe)₂] en un compuesto de un intenso color azul marino al tratarlo con agua y nitrato de plata. Este material intrigante, inicialmente por su color anómalo en compuestos de platino, fue llamado “platinblau” por sus autores y formulado como el complejo [Pt(NHCOMe)₂(H₂O)]. Curiosamente, el ligando acetamidato resulta como consecuencia de la hidratación de acetonitrilo. A pesar de numerosos intentos de conocer la naturaleza de los “platinum blues” preparados con diferentes amidas,^[44] tanto su estructura molecular como su estructura electrónica fueron desconocidas durante muchos años y objeto de una gran controversia.^[45] A mediados de 1970, tuvo lugar un acontecimiento que revitalizó el área y que fue el descubrimiento por parte del grupo de Rosenberg^[46] de las propiedades antitumorales de algunos “azules de platino” que incorporan bases pirimidínicas, como timina o uracilo, que carecían de la fuerte nefrotoxicidad de *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], más conocido como *cis*-platino. Sin embargo la ausencia de muestras cristalinas para su estudio por difracción de rayos-X y la ausencia de rutas de síntesis reproducibles paralizó el desarrollo de este tema. Afortunadamente,

usando ligandos amidato más sencillos como α -piridonato (C_5H_4NO) el grupo de Lippard^[47] consiguió aislar el complejo $[Pt_4(C_5H_4NO)_4(NH_3)_8](NO_3)_5$, bautizado como “ α -piridonato-azul de platino”, que representa el primer complejo completamente caracterizado que se supone es un análogo de los “azules de platino”. La figura 12 muestra la estructura esquemática de α -piridonato y del correspondiente compuesto de platino.

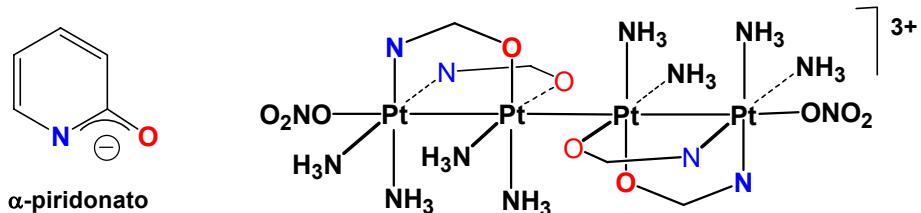


Figura 12.

Este compuesto presenta una cadena lineal de cuatro átomos de platino consecuencia de la formación de un enlace platino-platino entre dos unidades binucleares y es paramagnético con electrón desparejado. En cada una de las unidades binucleares los ligandos α -piridonato adoptan una configuración cabeza-cabeza (HH en adelante), lo que genera entornos de coordinación diferentes de los átomos de platino, unos coordinados a dos nitrógenos y otros coordinados a dos oxígenos. El enlace platino-platino central, no soportado por ligandos puente, se produce entre los platino O,O-coordinados, esto es, entre aquellos menos impedidos para su aproximación desde un punto de vista estérico. La preparación posterior de otros “azules de platino”^[48] que, sistemáticamente, presentaban esta configuración dio lugar a la creencia generalizada de que los isómeros cabeza-cola (HT en adelante) eran inapropiados para la formación de cadenas metálicas.^[49] En todos ellos los átomos de platino presentan un estado de oxidación formal de +2.25, que se corresponde con un enlace metal-metal deficiente en electrones de 1-electrón/4-centros por lo que, la reacción clave para obtener estos compuestos, es el proceso de oxidación de las unidades binucleares. Desde un punto de vista simplificado, una combinación lineal de cuatro orbitales atómicos d_{z^2} debería dar lugar a cuatro orbitales moleculares donde los tres primeros estarían llenos mientras que el cuarto tendría un solo electrón. Esta visión proporciona una explicación sencilla del paramagnetismo así como del intenso color azul observado en estos compuestos, consecuencia de una excitación del electrón de uno de los orbitales llenos al último semiocupado. De acuerdo con esta visión, la abstracción

de un electrón sobre estos compuestos debería dar lugar a una cadena con cuatro átomos de platino con un estado de oxidación formal de +2.5 y, en consecuencia, a un reforzamiento de los enlaces platino-platino de la cadena, la cual fue preparada por el grupo de Matsumoto.^[50]

Algunos resultados recientes, relevantes en el crecimiento de este tipo cadenas mediante el proceso de oxidación antes comentado, incluirían la interesante cadena octanuclear^[51] de platino $[\text{Pt}_8(\text{MeCONH})_8(\text{NH}_3)_{16}](\text{NO}_3)_{10}$ y la cadena infinita^[52] $\{[\text{Pt}_2(\text{MeCO}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_{2.4}\}_{\infty}$. En la primera de ellas los átomos de platino presentan un estado de oxidación formal de +2.25 mientras que en la segunda el estado de oxidación promedio es de +2.20.

Un tipo de compuesto de platino diferente de los anteriores y más próximo a las cadenas de paladio basadas en polienos conjugados (Sección 2.2) lo constituyen los compuestos homo y heterometálicos $[\text{Pt}_4\text{M}_2(\mu\text{-dpmp})_4(\text{XylNC})_2](\text{PF}_6)_4$ ($\text{M} = \text{Pt, Pd}$; dpmp = bis(difenilfosfanilmetil)fenilfosfina) descritos recientemente.^[53] La cadena hexametálica (figura 13) está formada por dos unidades trinucleares soportadas por ligandos tridentados puente y unidas por un enlace central M-M no soportado por ligandos y con metales en estados de oxidación 0 y II. Evidentemente, el tipo de átomos dadores de los ligandos propicia la estabilidad de estas cadenas con metales en bajo estado de oxidación, a diferencia de las anteriores.

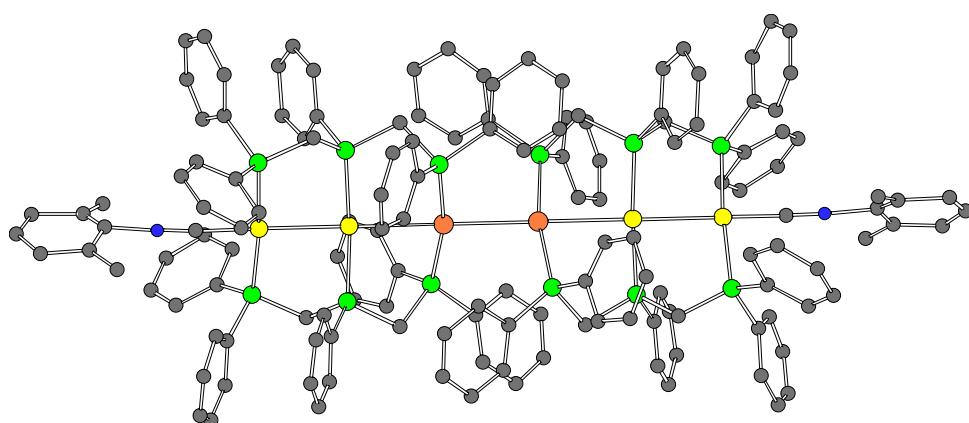


Figura 13. Pt (●), Pd (●), P (●), N (●), C (●).

A pesar de que las cadenas metálicas tienen su mayor exponente en el platino como metal base,^[49a] sus vecinos en la Tabla Periódica son metales con los que también se podría acceder a este tipo de compuestos, por sus propiedades químicas y estructurales.

Con respecto a iridio, un precedente que se adelantó a su época es la sorprendente cadena de cuatro átomos de iridio (figura 14), con un estado de oxidación formal de los metales de +1.5, obtenida mediante la oxidación con yodo del complejo dinuclear $[\text{Ir}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{CO})_4]$ en tolueno, que cristaliza como un sólido de aspecto y brillo metálico aunque es dicroico púrpura/azul marino/verde cuando está finamente pulverizado^[54]

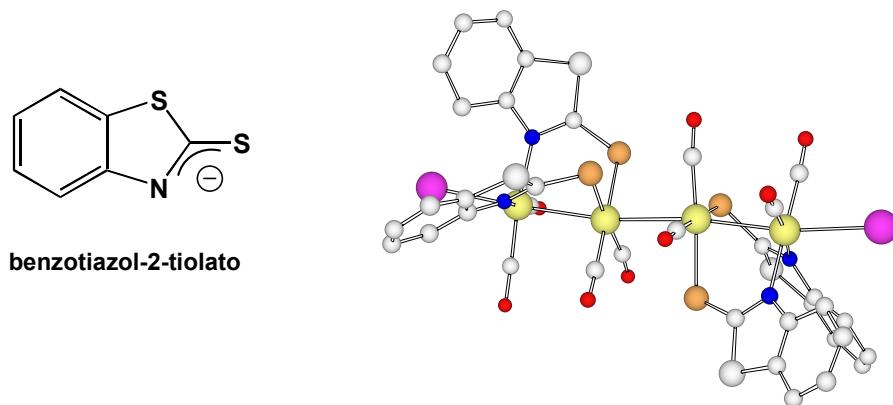


Figura 14. Ir (●), I (●), S (●), N (●), C (●).

La elección de las condiciones de reacción fue fundamental para el aislamiento de este compuesto diamagnético de formula HH,HH-[$\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_4(\text{CO})_8$], puesto que si la reacción se efectúa bajo la luz solar y en diclorometano se obtiene el compuesto de iridio(II) $[\text{Ir}_2\text{I}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{CO})_4]$ también diamagnético. La estructura del primer “azul de iridio” es similar a la descrita para los “azules de platino” donde el enlace iridio-iridio no soportando por ligandos puente tiene lugar a través de los átomos de iridio S,S-coordinados, es decir la cara menos impedida estéricamente para la aproximación axial de dos entidades dinucleares.

Una clave para la preparación de compuestos con cadenas metálicas está en los requerimientos espaciales de los ligandos puente en los materiales de partida. Parece evidente que éstos no deben presenten impedimentos estéricos en la aproximación de unidades dinucleares a lo largo del eje metal-metal para que pueda formarse la cadena metálica. Un ligando con estas características, el α -piridonato ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$, O-N en la figura 15), ha permitido abordar con éxito la preparación de compuestos de iridio con cadenas lineales mediante la oxidación controlada de complejos dinucleares de iridio(I). Así, la oxidación de $[\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{CO})_4]$, un compuesto muy sensible al oxígeno, con yodo no solamente da lugar a la cadena tetranuclear HH,HH-[$\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4(\text{CO})_8$],

con dos unidades cabeza-cabeza enlazadas por un enlace iridio-iridio sin soportar, sino también a su isómero HH,HT-[Ir₄I₂(C₅H₄NO)₄(CO)₈]^[55] demostrando así que los isómeros cabeza-cola pueden participar en la formación de este tipo de cadenas en contra de la opinión establecida antes comentada.

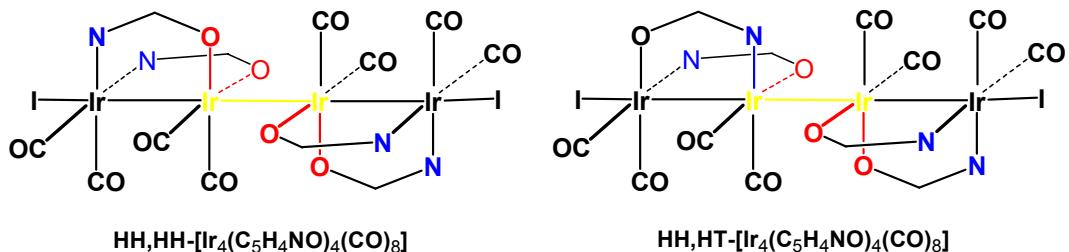


Figura 15.

Por otra parte, el propio complejo dinuclear de partida, [Ir₂(C₅H₄NO)₂(CO)₄], presenta en estado sólido una estructura, que es un esbozo de la cadena tetranuclear. Está formada por un dímero de complejos dinucleares de configuración HH, que se aproximan por los átomos de iridio coordinados al oxígeno en la dirección de los ejes Ir-Ir, como se muestra en la figura 16. La interacción entre los átomos de iridio de dos unidades dinucleares, que es suficiente para mantener el dímero en estado sólido, no se puede atribuir a un enlace metal-metal y, de hecho, la separación entre los átomos de iridio (2.989 Å) está fuera del rango de distancias de enlace Ir-Ir. No obstante, el compuesto de iridio(I) [Ir₂(C₅H₄NO)₂(CO)₄] existe en disolución como una mezcla equimolecular de los isómeros HH y HT en equilibrio, de la que cristaliza solamente el dímero de unidades HH debido probablemente a esta interacción metal-metal.^[56]

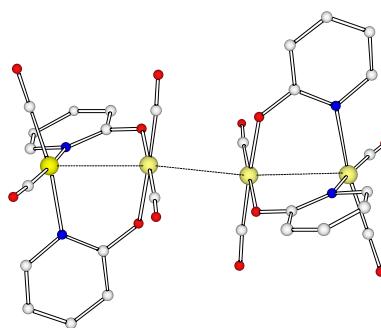


Figura 16. Ir (●), N (●), O (●), C (●).

Como consecuencia de la formación de enlaces metal-metal debida a la oxidación, todas las distancias Ir-Ir se acortan unos 0.2 Å, como se observa al compararlas con su correspondiente especie oxidada. El isómero HH,HT-

$[\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4(\text{CO})_8]$ es el producto cinético de la reacción de oxidación del complejo dinuclear $[\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{CO})_4]$ con yodo, que puede ser aislado puro. Este se transforma en el producto termodinámico, el isómero HH,HH- $[\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4(\text{CO})_8]$, por calentamiento de disoluciones del primero a temperaturas próximas a la ambiente.^[56]

La elección cuidadosa de las condiciones de reacción, teniendo en cuenta el equilibrio entre especies del material de partida, y la metodología de oxidación con yodo de entidades dinucleares de iridio(I) también ha permitido la preparación del compuesto HH,HT,HH- $[\text{Ir}_6\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_6(\text{CO})_{12}]$, que presenta la única cadena hexanuclear hecha con átomos de iridio (figura 17) y que se aisló como un sólido cristalino con aspecto de cobre metálico.^[57]

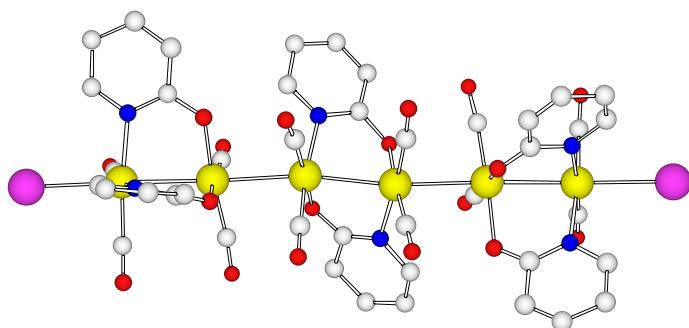
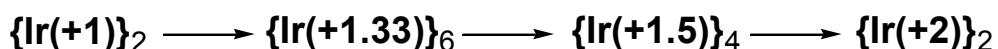


Figura 17. Ir (●), I (●), O (●), N (●), C (●).

La pieza clave en esta cadena es sin duda el eslabón central, un dímero con la configuración cabeza-cola. Esta configuración HT no solamente puede implicarse en la formación de cadenas tetranucleares, para lo que se había declarado inadecuada, sino que, como se muestra en la estructura, es la base para unir dos unidades HH. Este oligómero unidimensional es un fragmento molecular de un “cable metálico” que tiene una estrecha relación con las cadenas metálicas infinitas de valencia mixta. La estabilidad del complejo hexanuclear, que tiene un enlace de 2-electrones/6-centros es destacable. Otro aspecto destacable del compuesto es el estado de oxidación de los átomos de iridio (+1.33) que suministra una nueva unión en la secuencia electrónica mostrada en el esquema 1.



Esquema 1. Estados de oxidación y composiciones de compuestos que contienen enlaces iridio-iridio.

Puesto que esta metodología para el crecimiento de cadenas no tiene otra limitación que la estabilidad termodinámica de las mismas, parece plausible imaginar la preparación de oligómeros de mayor nuclearidad por incorporación sucesiva de unidades dinucleares. Sin embargo, a medida que crece el número de átomos de la cadena decrece el estado de oxidación promedio de los metales, llegando en el extremo a un estado de oxidación entero (I), como en el complejo dinuclear, que únicamente muestra interacciones iridio-iridio sin ninguna otra estabilización adicional para la cadena infinita. En este sentido, estudios teóricos sobre este tipo de compuestos, sugieren que la estabilidad de los mismos disminuye a medida que crece la cadena.^[56] Sin embargo, la interacción metalofílica observada en el complejo dinuclear es de efecto opuesto a la disminución del índice de oxidación de los metales en este crecimiento y podría compensar la inestabilidad termodinámica predicha para cadenas largas. Ello abre un rayo de esperanza para su síntesis en contra de las predicciones teóricas. Además, la experiencia indica que las predicciones en química son hipótesis de trabajo y tengo la convicción de que la cinética también puede jugar su papel favorable en este proyecto.

Es interesante indicar que la accesibilidad de estas cadenas de átomos no está restringida al uso de ligandos puente del tipo N-C-X (X = O, piridonato; S, benzotiazol-2-tiolato) ni al metal iridio, sino que otros complejos dinucleares, aunque aparentemente a priori poco apropiados, permiten acceder a la estabilización de enlaces iridio-iridio o rodio-rodio no soportados. Tal es el caso de los complejos dinucleares $[M_2(C_3H_3N_2)_2(CNBut^t)_4]$ ($M = Rh, Ir$) con ligandos pirazolato ($C_3H_3N_2$) puente. En particular, la reacción de oxidación con ferrocincio del complejo de rodio da lugar al “azul de rodio” $[Rh_4(C_3H_3N_2)_4(MeCN)_2(CNBut^t)_8](PF_6)_2$ cuya estructura cristalina se muestra en la figura 18. De igual manera se puede preparar el correspondiente compuesto de iridio $[Ir_4(C_3H_3N_2)_4(MeCN)_2(CNBut^t)_8](PF_6)_2$, que es más estable frente a reacciones con nucleófilos que el de rodio. La oxidación del compuesto de rodio conlleva una tremenda contracción de la distancia Rh-Rh de aproximadamente 1.2 Å, que pasa de ser la más larga en complejos dinucleares de rodio con pirazolatos puente (3.8996 Å) a una distancia típica de enlaces Rh-Rh (2.722 Å). En la estructura del compuesto de rodio cabe destacar también la distorsión que experimentan los entornos plano-cuadrados de los átomos centrales (y los ligandos pirazolato y terc-butilisocianuro) para permitir la formación del enlace rodio-rodio no soportado, lo que

indica que, si la termodinámica lo permite, en los casos posibles los efectos electrónicos superan los posibles impedimentos estéricos que puedan interferir en la formación de determinados compuestos.^[58]

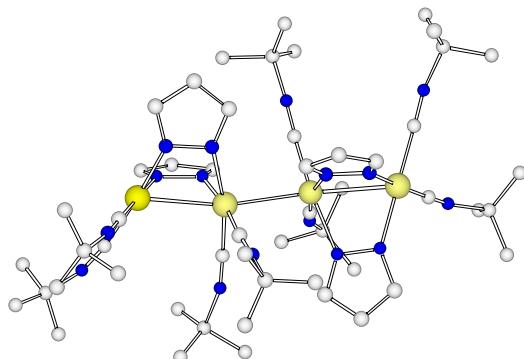


Figura 18. Rh (●), N (●), C (●).

Los compuestos de rodio e iridio con cadenas metálicas lineales conocidos, que con una excepción^[59] todos ellos han sido preparados en nuestro laboratorio, son diamagnéticos, a diferencia de la mayoría de los azules de platino, y sus disoluciones en disolventes orgánicos son suficientemente estables para poder ser caracterizados y estudiar su comportamiento por diferentes espectroscopias (IR, V-UV, RMN).

2.4 *El enlace en oligómeros metálicos basados en enlaces metal-metal*

Los compuestos con cadenas metálicas de rodio, iridio y platino tienen varias singularidades comunes que permiten definirlos como una clase de compuestos llamados “blues” o “azules” independientemente de su color: una disposición aproximadamente lineal de un número par de átomos metálicos en estado de oxidación fraccionario y enlaces metal-metal no soportados por ligandos puente.^[60] El enlace entre los átomos metálicos de la cadena puede interpretarse fácilmente mediante un esquema cualitativo de cálculo de orbitales moleculares Extended Hückel (EHMO) con todas las combinaciones posibles de orbitales d_z^2 procedentes de los metales. El número de orbitales moleculares frontera σ deslocalizados de una cadena de m átomos metálicos es justamente m . Su energía aumenta con el número de nodos en la cadena y todos ellos están doblemente ocupados excepto el de mayor energía, que tiene un carácter antienlazante entre cada par de metales adyacentes. Por ejemplo, la figura 19 representa los orbitales moleculares frontera σ para las cadenas de iridio y rodio. La vacante de este orbital molecular σ es responsable del enlace de la cadena metálica. Para cadenas

tetranucleares, este esquema suministra un enlace σ deslocalizado (de 2-electrones/4-centros) y soporta una distribución uniforme la carga formal +6 a lo largo de la cadena que produce el estado formal de oxidación de los metales de 1.5. Para la cadena hexametálica los seis OM σ están doblemente ocupados excepto el de mayor energía que está vacío, lo que proporciona un enlace σ de 2-electrones/6-centros.

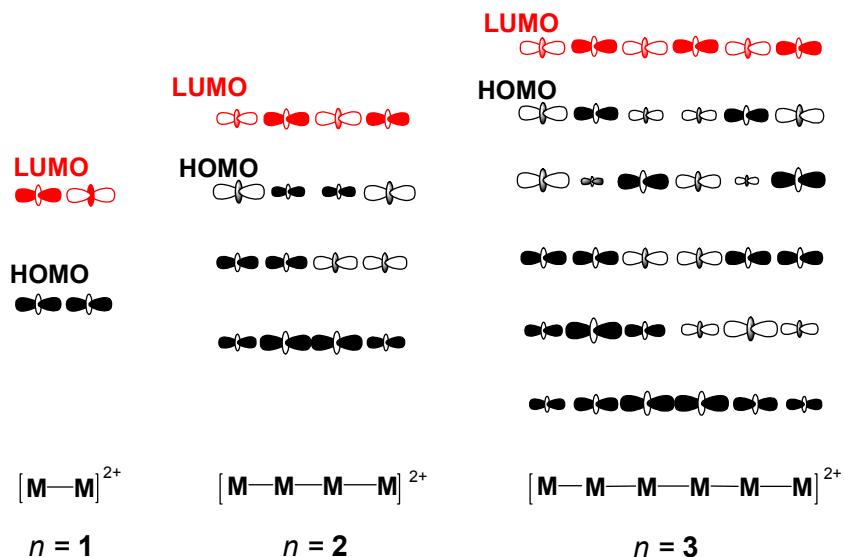


Figura 19. Orbitales frontera σ deslocalizados de cadenas de Ir y Rh.

En general, para un hipotético compuesto de rodio o iridio de $2n$ -átomos, la carga formal positiva de la cadena metálica será $2n+2$, lo que corresponde a un total de $16n-2$ electrones de los metales. Puesto que todos los orbitales procedentes del set t_{2g} están ocupados, los $4n-2$ electrones que restan se acomodarán en los OM σ deslocalizados de la cadena. Si hubiera $4n$ electrones disponibles para el enlace, todos los OM σ estarían ocupados y la cadena se rompería o, al menos, experimentaría un importante aumento de las distancias M-M debido a la desaparición del enlace deslocalizado. Por tanto, en cadenas de este tipo reales o imaginarias, el enlace deslocalizado que las soporta se debe a la eliminación de dos electrones del conjunto.^[56] Es lógico suponer que, con estas previsiones, este enlace es tanto más débil cuanto mayor sea el número de átomos metálicos que es del orden 2-electrones/ $2n$ -centros.

Por otra parte, una fuente del enlace metal-metal en la cadena debe esperarse de la transferencia de densidad $5d \rightarrow 6sp$ para iridio y $4d \rightarrow 5sp$ para rodio, un proceso de donación mutua/retrodonación, que es responsable, en parte, de la interacción metalofílica entre átomos metálicos con una configuración de capa cerrada. Esta

transferencia de densidad es activa a lo largo del eje z y debe incrementar con la población de los orbitales dadores d_z^2 , por lo que es máxima en los precursores en estado de oxidación I. En las especies oxidadas la población de los orbitales d_z^2 individuales de los metales aumenta con el tamaño de la cadena metálica como consecuencia de la mayor proporción de OM σ doblemente ocupados y el correspondiente descenso del estado de oxidación de los metales. Por tanto, es esperable que las interacciones metalofílicas contrarresten en parte la esperada disminución de la fortaleza del enlace deslocalizado 2-electrones/2n-centros.^[56]

2.5 Cadenas metálicas infinitas de rodio

Si bien todos los olígomeros descritos en el apartado anterior 2.3 se han preparado mediante reacciones de oxidación sobre precursores adecuados de rodio(I), iridio(I) o platino(II) otra alternativa, particularmente útil en el caso de rodio, es la reducción de compuestos de Rh(II). Tal vez por la metodología o tal vez por la naturaleza intrínseca del precursor, el hecho es que el resultado de esta estrategia conduce a la formación de cables metálicos. El primero de ellos fue preparado por Dunbar^[61] en 1996 por reducción electrolítica del complejo dinuclear de rodio(II) $[\text{Rh}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ que conduce al primer compuesto de rodio con una cadena monodimensional infinita, $\{[\text{Rh}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_{1.5}\}_\infty$. Sin embargo, este compuesto se descompone al disolverse y no puede ser recuperado de sus disoluciones. La misma estrategia sintética aplicada a precursores adecuados de rodio(II), tales como $[\text{Rh}_2(\mu-\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bipy})_2](\text{BF}_4)_2$ y utilizando reductores químicos, como el etanol, ha permitido la preparación de los posteriores cables moleculares^[62] de rodio de formula $[\text{Rh}_2(\mu-\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{N-N})_2](\text{BF}_4)$ (N-N = bipiridina o fenantrolina). La figura 20 muestra la estructura cristalina de uno de ellos, $\{[\text{Rh}_2(\mu-\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bipy})_2](\text{BF}_4)\}_\infty$, un compuesto que, como los de esta familia, presenta los metales en estado de oxidación +1.50 y muestra un comportamiento de semiconductor cuando se mide la resistencia del sólido en polvo.^[63]

Los compuestos de esta familia de carboxilatos de rodio con cadenas metálicas unidimensionales son sensibles al aire, particularmente en disolución, pero pueden cristalizarse como sólidos dicroicos muy oscuros, a diferencia de la cadena de Dunbar.

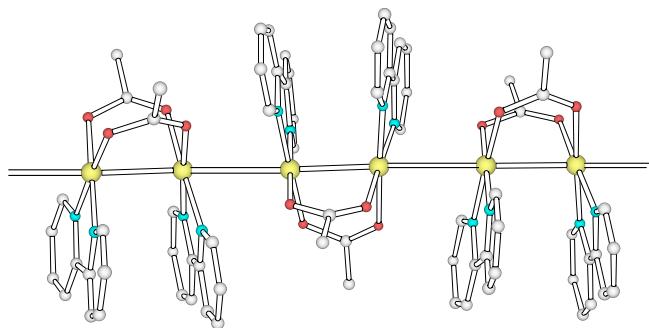


Figura 20. Rh (●), O (●), N (●), C (●).

Es sorprendente que todavía no se conozcan compuestos de iridio de composición definida que presenten cadenas metálicas unidimensionales. Realmente, hay descritos carbonilos de iridio parcialmente oxidados de composición indefinida y pobemente caracterizados que podrían pertenecer a la misma clase de compuestos. Sin embargo, los datos adicionales para establecer su naturaleza son escasos.[64]

3. Conclusión

El tema de los materiales unidimensionales se ha revitalizado motivado por la intención de preparar metales sintéticos, establecer el estado semiconductor en materiales de baja dimensionalidad o miniaturizar componentes electrónicos. En este resurgimiento, los químicos preparativos han dado los primeros pasos para establecer las síntesis racionales de compuestos que poseen cadenas de átomos metálicos unidimensionales desde distintas aproximaciones. En la actualidad, las síntesis se enfrentan al problema del crecimiento de las cadenas, o al problema del control del crecimiento infinito. Entre ambas situaciones aparecen resultados inesperados en ocasiones que indican nuevas posibilidades sintéticas.[65] Alternativamente, los químicos preparativos pueden modificar sus sistemas acoplando las cadenas a otras especies con electrones deslocalizados para buscar nuevas propiedades. En cualquier caso, se han marcado unas pautas que pueden llevar a la construcción de materiales con nuevas condiciones de contorno intermedias entre las de especies moleculares y las de la materia a tamaño macroscópico. Cabe esperar que el avance en esta experimentación en el futuro produzca el desarrollo de un campo que posiblemente se encuentra en sus comienzos.

Referencias

- 1 R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London **1955**, p. 108.
- 1 (a) P. B. Allen, D. Rainer, *Nature*, **1991**, *349*, 396; (b) J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schieffer, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175.
- 2 W. A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 1416.
- 3 L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.
- 4 S. Roth, *One-Dimensional Metals*, VCH, New York, **1995**.
- 5 (a) J. M. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 235; (b) K. Krogmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 35; (c) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, San Diego, **1987**, Cap. 4.
- 6 R. H. Zeller, A. Beck, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *35*, 77.
- 7 A. E. Underhill, D. W. Watkins, J. M. Williams, K. Carneiro, *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York, **1982**, Cap.1, p.120.
- 8 (a) C. E. Buss, C. E. Anderson, M. K. Pomije, C. M. Lutz, D. Britton, K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7783; (b) J. W. Grate, L. K. Moore, D. E. Janzen, D. J. Veltkamp, S. Kaganove, S. M. Drew, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1058; (c) C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031.
- 9 J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, San Diego, **1987**, Cap. 1.
- 10 D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, 95.
- 11 K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, H. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. Pederse, J. E. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440.
- 12 J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Copps, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2558.
- 13 H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 55.

- 14 A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thomson, D. L. Stupka, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2555.
- 15 H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, A. J. Schultz, J. M. Williams, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, U. Welp, K. G. Vandervoort, S. J. Boryschuk, A. V. Strieby, J. M. Kommers, D. M. Watkins, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 1983.
- 16 J. H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, Ch. Clock, O. Schenker, B. Batlogg, *Nature* **2001**, *410*, 189. (b) D. Jerome, K. Bechgaard, *Nature* **2001**, *410*, 162.
- 17 J. K. Bera, K. R. Dunbar *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4453.
- 18 (a) J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435; (b) G. Treboux, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9823; J. M. Tour, A. M. Eawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118.
- 19 (a) E.-C. Yang, M.-C. Cheng, M.-S. Tsai, S.-M- Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2377; (b) F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3327; (c) F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10377; (d) R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2272.
- 20 (a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223; (b) L.-P. Wu, P. Field, T. Morrissey, C. Murphy, P. Nagle, B. Hathaway, C. Simmons, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3835
- 21 (a) G. J. Pyrka, M. El-Mekki, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 84; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 377.
- 22 (a) R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2655; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3595.
- 23 (a) J.-T. Sheu, C.-C. Liu, I. Chao, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 315; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3847

- 24 R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, K. Kirschbaum, C. A. Murillo, A. A. Pinkerton, A. J. Schultz, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6226.
- 25 R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 748.
- 26 J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, B. K. Roberts, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7082.
- 27 J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3212.
- 28 J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2418.
- 29 J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4425.
- 30 S.-Y. Lai, T.-W. Lin, Y.-H. Cheng, C.-C. Wang, G.-H. Lee, M.-H. Yang, M.-K. Leung, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 250.
- 31 S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M- Peng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 56.
- 32 (a) H.-C. Chang, J.-T. Li, C.-C. Wang, T.-W. Lin, H.-C. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1243; (b) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 2461; (c) J. F. Berry, F. A. Cotton, C. S. Fewox, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Trans.* **2004**, 2297.
- 33 C.-C. Wang, W.-C. Lo, C.-C. Chou, G.-H. Lee, J.-M. Chen, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4059.
- 34 C.-Y. Yeh, C.-H. Chou, K.-C. Pan, C.-C. Wang, G.-H. Lee, Y. O. Su, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2670.
- 35 (a) C.-Y. Yeh, Y.-L. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4096; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3534.
- 36 Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wang, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1999**, 1667.

- 37 S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *209*, 80.
- 38 R. F. Schramm, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 898.
- 39 T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10660.
- 40 (a) C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2453. (b) J. Kong, M. Chapline, H. Dai, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1384.
- 41 T. Murahashi, T. Uemura, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8436-8437.
- 42 K. A. Hofmann, G. Bugge, *Ber. Dtch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 312.
- 43 A. I. Stetsenko, L. S. Tikhonova, *Sov. J. Coord. Chem.* **1989**, *15*, 515.
- 44 (a) R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2835. (b) B. Lippert, “Platinum Blues: On the way toward unraveling a Mystery” en *Cisplatin Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, B. Lippert (ed.), VHCA Zürich y Wiley-VCH Weinheim, **1999**, part 5, 379.
- 45 B. Rosenberg, *Cancer Chemother. Rep. Part 1*, **1975**, *59*, 589.
- 46 K. Barton, H. N. Rabinowitz, D. J. Szalda, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2827.
- 47 T. V. O’Halloran, P. K. Mascharak, I. D. Williams, M. M. Roberts, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1261 y referencias allí incluidas.
- 48 (a) K. Matsumoto, K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *49*, 375. (b) B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 263. (c) K. Sakai, Y. Tanaka, Y. Tsuchiya, K. Hirata, T. Tsubomuro, S. Ijima, A. Bhattacharjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8366.
- 49 (a) K. Matsumoto, F. Fuwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 897. (b) K. Matsumoto, H. Takahashi, F. Fuwa, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4086.
- 50 K. Matsumoto, K. Sakai, K. Nishio, Y. Tokisue, R. Ito, T. Nishide, Y. Schichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8110.
- 51 K. Sakai, E. Ishigami, Y. Konno, T. Kajiwara, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12088.

- 52 E.Goto, R. A. Begum, S. Zhan, T.Tanase, K. Tanigaki, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5029.
- 53 M. A. Ciriano, S. Sebastián, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 402.
- 54 C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, R. Gelpi, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4084.
- 55 B. E. Villarroya, C. Tejel, M.-M. Rohmer, L. A. Oro, M. Bénard, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6536.
- 56 C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 529.
- 57 C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1542.
- 58 K. R. Mann, M. J. DiPierro, T. P. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3965.
- 59 C. Tejel, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1132.
- 60 (a) G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2772. (b) M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finniss, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, E. Canadell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8005.
- 61 (a) F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 726. (b) F. P. Pruchnik, A. Jutarska, Z. Ciunik, M. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 609. (c) F. P. Pruchnik, A. Jutarska, Z. Ciunik, M. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3019.
- 62 F. P. Pruchnik, P. Jajimowicz, Z. Ciunil, K. Stanislawek, L. A. Oro, C. Tejel, M. A. Ciriano, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *2*, 19.
- 63 G. J. Leigh, R. L. Richards, “Iridium” en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol 5, Cap.36, p. 619.
- 64 K. Uemura, K. Fukui, H. Nishikawa, S. Arai, K. Matsumoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5459.

Holografía, Ciencia y Arte*

Manuel Quintanilla Montón

Departamento de Física Aplicada

Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza

1 Introducción

Deseo comenzar mi disertación agradeciendo profundamente, al Sr. Decano de la Facultad de Ciencias y a su equipo de gobierno, al haberme invitado a participar en este solemne acto. Celebramos la festividad de nuestro patrono San Alberto Magno. Con ese motivo honremos a los profesores que se jubilan. Honores a los estudiantes y graduados premiados. Ánimos a los estudiantes que se incorporan a nuestra Facultad. Sé que ha sido la incorporación, por vez primera, de los alumnos de Óptica y Optometría lo que ha propiciado mi elección para esta disertación, bienvenidos todos.

Muchas gracias Señor Rector por el decidido apoyo que ha otorgado a la implantación de los estudios en Óptica y Optometría

Un patrono como San Alberto enorgullece y anima con su ejemplo, escribió sobre casi todas las Ciencias Naturales, incluso sobre óptica. Realizó una experiencia sobre dispersión cromática, descrita de la siguiente forma: “Si en un interior tomamos un cristal de roca y lo sostenemos ante nosotros de modo que esté en parte a la luz del sol y en parte a la sombra, lanzará sobre la pared un bello arco iris”¹.

Otra observación tiene que ver con la propagación rectilínea de la luz, es una argumentación sobre la esfericidad de la Tierra, dice: “La sombra siempre redondeada que la Tierra proyecta sobre la luna sólo se puede explicar por su figura esférica”. Está claro que en sus más de setenta libros y tratados hay una gran aportación a las ciencias naturales, dejó constancia de su curiosidad científica, contrastando con experiencias propias el saber transmitido, lo que da testimonio de su afán investigador.

*Conferencia leída en el Paraninfo de la Universidad de Zaragoza, el 14 de noviembre de 2005, con motivo de la festividad de San Alberto Magno.

¹Brigit Steib y Roland Popp. “Alberto Magno, el gran curioso” Investigación y Ciencia, 68-75, junio. 2004.

Son muchos los gratos recuerdos que asocio a este edificio. Aquí empecé, hace ahora cincuenta y un años, mis estudios de Física. Disfruté del magisterio de mis Profesores y de la amistad de mis compañeros. Un recuerdo especial para mi maestro el Profesor Justiniano Casas, que se incorporó a nuestra Facultad en el mismo año que yo comencé, trajo nuevas formas de ser y estar en la Universidad y nos animó a desarrollar la investigación. Recuerdo a mis compañeros Profesores Lacasta, Moneo, Javier Goñi y José M^a Savirón, con quienes comencé la tarea de investigación, y a quienes guardo una gran admiración y cariño.

2 HOLOGRAFÍA, CIENCIA Y ARTE

En julio de 1970 asistí al Symposium Internacional sobre Aplicaciones de la Holografía en Besançon (Francia), participaron más de cuatrocientos investigadores de todo el mundo con aplicaciones muy diversas e interesantes. Al año siguiente, en diciembre de 1971, Dennis Gabor recibía el premio Nobel de Física “por la invención y desarrollo del método holográfico”.

La observación de una escena reproducida de un holograma causa asombro y admiración, tanto por la exacta reproducción tridimensional como por la bella reproducción cromática. Se hacen retratos holográficos de personas, se hizo uno del profesor Dennis Gabor y son muchos los personajes famosos que han querido ser registrados por este método.

Hay curiosidad por conocer los fundamentos y aplicaciones de esta técnica, no es inusual la pregunta ¿y esto cómo se hace?. Pretendo responder en esta disertación.

3 MOTIVACIÓN PARA INVENTAR LA HOLOGRAFÍA

En 1947 Gabor estaba muy interesado en la microscopía electrónica, que había mejorado en cien veces el poder resolutivo de los mejores microscopios con luz y se había llegado muy cerca de resolver las estructuras atómicas. La longitud de onda de Louis de Broglie asociada a los electrones rápidos, alrededor de una décima de Angstron, era suficientemente corta, pero la óptica no lo suficientemente perfecta.

El límite teórico, en aquel tiempo, se estimaba en 4 Å justo el doble del necesario para resolver las estructuras atómicas, mientras que el límite práctico lo era de 12 Å.

Ante este problema, inherente a las características de los objetivos del microscopio electrónico, tuvo la idea de soslayar la dificultad, de la siguiente forma: ¿por qué no tomar una mala imagen electrónica, pero una que contenga la información “total”, reconstruir la onda y corregirla por métodos ópticos?.

Conocía que la información “total” sólo la podía obtener con haces de electrones coherentes y no mediante la toma de una exposición simple, sino añadiendo un fondo coherente. La interferencia de la onda objeto y el fondo coherente u “onda de referencia” produciría franjas de interferencia, serán máximos donde las fases de ambas ondas coincidan y mínimos donde estén en contrafase. Si se hace un registro positivo, de modo que sólo transmita en los máximos, cuando el registro se ilumine con una onda como la de referencia, onda de reconstrucción, en esos lugares se tendrán máximos como cuando estaban superpuestas las dos ondas. Si nos atenemos al principio de Huygens, detrás aparecerán dos ondas como si la distribución de intensidad proviniese de la superposición de ambas, tendremos reconstruida la onda objeto.

El proceso propuesto sería de dos-etapas: la primera, con el microscopio electrónico, para producir la figura interferencial entre el haz objeto y el fondo coherente, es decir, la parte no difractada del haz de iluminación. Al interferograma así obtenido lo llamó “Holograma”, de la palabra griega “holos”, el todo, ya que contiene la información total (la amplitud y la fase). En la segunda etapa, utilizando luz, reconstruiría el frente de onda y lo corregiría para obtener una buena imagen.

3.1 *Fundamentos*

Los fundamentos se encuentran en la naturaleza ondulatoria de la luz, que fue demostrada por Thomas Young con uno de los experimentos más bellos de la Física. Cuando se superponen las ondas provenientes de dos fuentes puntuales, iluminadas con la luz de una llama que contiene pequeñas cantidades de sal común, sobre una pantalla colocada paralela a la línea de unión de los dos orificios, se producen franjas claras y oscuras regularmente espaciadas. Este es el primer experimento en el que se demuestra que la superposición de luz puede producir oscuridad. A este fenómeno es lo que llamamos interferencias.

Con este experimento se corroboraban las ideas intuitivas de Christian Huygens respecto al carácter ondulatorio de la luz. Proponía que la luz monocromática presentaba oscilaciones regulares sinusoidales que se propagaban en el medio, necesariamente sólido e intangible, que constituía el ether.

Para que se produzcan interferencias la luz tiene que ser coherente, es decir, muy monocromática, ello permite que en los experimentos interferenciales aparezcan muchas franjas de interferencia. Coherencia es una medida adecuada de la diferencia de camino, entre dos rayos de la misma fuente, para que se puedan producir interferencias con un contraste apreciable. A esta propiedad se le llama longitud de coherencia y fue Albert Michelson quien entendió que era una medida recíproca de la anchura espectral de una raya de emisión.

La idea de utilizar el fondo coherente de luz transmitida, aparece en el trabajo de Frits Zernike sobre “el microscopio de contraste de fase”. Mostrando como podía utilizar, para objetos de fase débilmente absorbentes, el fondo coherente e invertir su fase en $\frac{1}{2}$ antes de añadirla a la luz difundida. Esta idea permite ver muestras de seres microscópicos en todos sus detalles sin necesidad de pigmentarlos.

El experimento que realizó Gabor con luz no fue fácil, el mejor compromiso entre coherencia e intensidad lo encontró en las lámparas de alta presión de mercurio, que presentaba para la raya verde una longitud de coherencia de sólo 0,1 mm. suficiente para producir 200 franjas. La coherencia espacial suficiente la obtenía iluminando un orificio de 3 micras de diámetro. En estas condiciones tenía luz suficiente para hacer hologramas de objetos de alrededor de 1 cm. de diámetro, con exposiciones de algunos minutos, en las emulsiones fotográficas más sensibles de que disponía.

La baja longitud de coherencia le obligó a realizar un montaje en línea. La reconstrucción no resultó perfecta y ello estaba causado por el registro cuadrático en amplitud. Cada punto objeto junto al fondo coherente produce una figura interferencial en forma de zonas circulares de Fresnel. Lo que se conoce como lentes de Soret. Una tal lente posee dos focales una positiva y otra negativa, por lo que en el proceso de reconstrucción aparecen dos imágenes en línea “imágenes gemelas” que sólo se separan por enfoque y esta separación nunca es perfecta. El primer holograma resulta un homenaje a Huygens, Young y Fresnel, utilizó estos nombres como objeto. Después de estos trabajos y algunos otros prácticamente se paró la investigación en el tema.

3.2 *El láser un revulsivo*

La holografía se reactivó de forma explosiva en 1963, con la publicación sobre el primer holograma realizado con luz láser por Emmet N. Leith y Juris Upatnieks, quienes habían trabajado en el “radar de observación lateral”.

La técnica del “radar de observación lateral” es holográfica, se realiza con ondas electromagnéticas, longitud de onda 100.000 veces mayor que las de la luz. En el proceso de registro se ilumina el terreno con el haz radar desde un avión que lleva velocidad uniforme, la señal de vuelta se recoge y mezcla con un oscilador local con lo que registra información de la amplitud y fase.

Con esta señal demodulada se emplea por un procedimiento original, para modular la intensidad del haz de barrido de un tubo de rayos catódicos. Esta señal luminosa se emplea para generar un holograma sobre una película que se desplaza horizontalmente. El proceso de reconstrucción se hace con luz y utiliza óptica anamorfica adecuada para producir imágenes del terreno con resolución mejor que un metro. Se utiliza en cartografía de alta precisión.

Con la luz láser Leith y Upatnieks propusieron la técnica de “haz de referencia inclinado”, con el que soslayaron el problema de la doble imagen y ello gracias a la alta coherencia longitudinal, un factor del orden de miles de veces respecto a la luz de la lámpara de mercurio. Pudieron separar el haz de referencia del haz de iluminación. El resultado fue que las dos imágenes reconstruidas no sólo estaban separadas en profundidad, sino también angularmente por dos veces el ángulo del haz de referencia. También la intensidad de la luz láser excedía a la de la lámpara de mercurio en varios cientos de miles de veces. Con ello se conseguía iluminar objetos mayores, utilizar emulsiones de grano más fino y emplear tiempos de exposición muy cortos que reducen los problemas de estabilidad durante el registro.

Con esta técnica, utilizando ondas de referencia de diferente inclinación y procesos de blanqueo de las emulsiones, se consiguen registrar varias escenas sobre la misma placa y reproducir las escenas sin mezcla alguna con las otras. A esta propiedad se la llama selectividad angular y es la base de las memorias ópticas holográficas.

Otra propiedad fue la del registro con láseres pulsantes, pulsos del orden del nanosegundo, lo que permite registrar eventos ultrarrápidos y reproducir estas imágenes tridimensionales congeladas en el proceso de registro. Es la utilización de láseres pulsantes la que permite el registro de hologramas retratos, pues la alteración de la escena a registrar es prácticamente nula durante el tiempo de duración del pulso.

3.3 Interferometría holográfica

Una aplicación menos espectacular, pero científicamente más interesante, ha sido la interferometría-holográfica que permite obtener información a escala interferencial óptica de deformaciones de objetos que no presentan calidad óptica. Mediante estas técnicas se pueden visualizar las deformaciones correspondientes a los modos de vibración de instrumentos musicales o de complicadas estructuras.

El primer resultado positivo de la holografía con electrones se producía en 1979, aparecía publicado un trabajo de Endo, Matsuda y Tonomura en el que aplicaban la interferometría holográfica, y la técnica de amplificación de diferencias de fase, para medir espesores de partículas de berilio de hologramas tomados con un microscopio electrónico.

Mientras la interferometría holográfica permite la detección de muy pequeñas deformaciones, del orden de una décima de longitud de onda (unas 50 m). Esta técnica es demasiado fina para el estudio de piezas de trabajo mecánico. Otra técnica “la de generación de líneas de nivel es más apropiada y produce franjas con diferencias en posición de 25 m. Se puede realizar, utilizando para el registro dos longitudes de onda muy próximas, o modificando ligeramente el índice de refracción del medio ambiente, variando la densidad por aumento de presión, entre dos exposiciones consecutivas.

3.4 *Holografía arte*

Frente a las aplicaciones técnicas, en 1962 aparece otra importante aplicación de la holografía, en ese año el físico soviético Yu N. Denisyuk publicó un trabajo en el que unía las técnicas holográficas con el original método de fotografía en color de Gabriel Lippmann (Premio Nobel 1908). La técnica de Lippman consistía en proyectar la imagen creada por el objetivo fotográfico sobre una emulsión de grano muy fino a la que había adosado una superficie de mercurio como espejo. La luz reflejada en el espejo junto a la incidente producía ondas estacionarias. Los granos de plata se precipitaban en los máximos de intensidad y se formaban superficies separadas aproximadamente la mitad de la longitud de onda. Después de reveladas, al iluminar con luz blanca, las complejas superficies reflejaban sólo luz en una banda estrecha alrededor del color original, ya que sólo para este color las ondas difundidas en las superficies de Lippman se añaden en fase.

Quiero indicar que esta técnica fotográfica la practicó y desarrolló, con gran éxito, el gran científico y Premio Nobel Santiago Ramón y Cajal. Queda recogido en el capítulo Método Interferencial de su libro “Fotografía de los colores”, editado en Madrid en 1912. Hace un análisis claro del fundamento y un trabajo experimental concienzudo sobre las láminas de Zenker, que observa al microscopio (lo que hemos llamado superficies de Lippman). Este estudio le lleva a indicar que, una buena emulsión, debe inscribir por lo menos de seis a ocho ondas estacionarias, para reproducir bien los colores. Fabricó sus propias placas, en su libro da consejos y el método utilizado para obtener placas de espesor uniforme y buena sensibilidad.

Después de este inciso, sigamos con la holografía de Denisyuk. La onda objeto y la referencia inciden por las caras opuestas de la emulsión, las superficies de Lippmann se producen, pero ahora son bisectoras del ángulo formado por los dos frentes de onda. Si ahora, como indica Denisyuk, la emulsión revelada es iluminada por la onda de reconstrucción de luz blanca, el objeto aparece en posición original y del mismo color (siempre que no haya contracción de la gelatina).

Esta técnica, utilizando tres láseres con longitudes de onda en las zonas de los tres primarios, ha permitido el registro y reconstrucción de imágenes de objetos de arte con una calidad impensada. La técnica de Denisyuk se utiliza para sustituir a los objetos originales por hologramas en exposiciones itinerantes. La fidelidad en la reproducción de formas, colores y brillos es tan espectacular que, difícilmente puede decidirse si lo que se ve es el objeto mismo, detrás de una ventana de vidrio, o una reproducción holográfica.

El Museo de Holografía de París contiene colecciones de una riqueza y diversidad únicas, contiene hologramas gigantes, visibles tanto con luz blanca como con luz láser y una importante colección de representaciones holográficas del Museo del Hermitage y del

3.5 *Memorias Ópticas*

La posibilidad de utilizar el registro holográfico para almacenar información óptica ha ganado en los últimos años. La selectividad angular, que aumenta con el espesor del medio de registro, permite almacenar la información de varias páginas de datos en un solo holograma. Esta multiplexación se realiza cambiando el ángulo del haz de referencia en cada toma. La lectura se realiza cambiando la dirección del haz de reconstrucción, de esta manera se han registrado y leído, sin intromisión de datos, unas 10.000 páginas en un cristal de Niobato de Litio de seis milímetros de espesor. La fabricación de moduladores espaciales de luz, utilizando las propiedades de las pantallas de cristal líquido, para la presentación de datos binarios de 1024x1024 pixel, y la consecución de matrices de detectores para la lectura del mismo número de pixel, ha relanzado la experimentación en estas técnicas.

En 1995 la compañía Holoplex anunció la aplicación de un aparato, con memoria holográfica, para la identificación de huellas digitales. Los hologramas se registraron en un medio polimérico y el conjunto de hasta cien huellas digitales, podían compararse ópticamente en un segundo. Este dispositivo se ha empleado como llave de entrada en instalaciones de alta seguridad.

El que esta tecnología pueda aplicarse a las memorias de las computadoras, depende de los materiales de registro. Tienen que poseer: gran capacidad de almacenamiento, alta sensibilidad acompañada de tiempos de lectura y grabado muy bajos, baja volatilidad (es deseable años), amplio rango dinámico, reversibilidad, estar libres de deformaciones en el proceso de formación y muy baja relación de error.

Se ha investigado en un amplio número de medios de registro. Uno de los materiales que ha dado una alta productividad de investigación lo constituyen los cristales fotorrefractivos, materiales en los que cambia el índice de refracción en función de la exposición.

El Niobato de Litio ha sido el que más se ha utilizado en las demostraciones de almacenamiento holográfico, pero no es lo suficientemente sensible para aplicaciones prácticas. Está sujeto a borrado parcial de la información durante la lectura. La utilización de dos longitudes de onda distintas en el registro, elimina la volatilidad durante la lectura.

Los fotopolímeros orgánicos son prometedores como medios irreversibles de almacenamiento. Pueden ser muy sensibles, permitiendo adquirir datos con rapidez y tienen un amplio rango dinámico. Como problemas presentan una alta producción de luz difusa,

lo que dificulta utilizar espesores mayores de una décima de milímetro y se producen distorsiones ópticas por la contracción del material.

La investigación de nuevos materiales es una faceta de la investigación actual, de la que se espera ese medio de registro ideal. Si bien son muchas las aportaciones que se han realizado en este campo de la óptica, aun hoy sigue habiendo contribuciones interesantes, como la holografía digital. Donde se ha sustituido el medio de registro por las matrices de sensores ópticos y la propagación de la luz, en el proceso de reconstrucción, por una recreación matemática.

Para terminar quisiera indicar que, en la Facultad de Ciencias de Zaragoza, hay tres grupos de trabajo que mantienen una investigación fundamental y aplicada en el campo de la Holografía.

1. El dirigido por el profesor Rafael Alcalá, que trabaja sobre nuevos materiales, como los polímeros cristal líquido y polímeros funcionales, para su utilización como materiales ópticos holográficos.
2. El liderado por la profesora M^a Pilar Arroyo, que desarrolla técnicas de interferometría de moteado y de holografía digital para el estudio experimental en dinámica de fluidos y deformaciones en sólidos.
3. Y el que llevo yo mismo, que realiza aportaciones en el diseño y construcción de elementos holográficos, para su incorporación a diferentes dispositivos ópticos.

Referencias

- [1] Stroke, G.W., “An Introduction to Coherent Optics and Holography” (Academic Press. New York:1966)
- [2] Applications de L’Holographie. Comptes Rendus du Symposium International. Besançon, juillet 1970, France. Edité para J. Viento, J. Bulabois, J. Pasteur.
- [3] Holography, 1948-1971. Nobel Lecture, December 11, 1971 by Dennis Gabor. Imperial Colleges of Science and Technology, London.
- [4] J.W. Goodman. Introduction to “Fourier Optics”, (McGraw-Hill 1968)
- [5] S. Ramón Cajal. “Fotografía de los Colores”. Bases Científicas y Reglas Prácticas. (Imprenta y Librería de Nicolás Moya, Madrid 1912)
- [6] Holographic Data Storage. H.J. Coufal, D. Psaltis, G. T. Sincerbos (Eds.) (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2000)
- [7] Thomas Kreis. “Handbook of Holographic Interferometry”. Optical and Digital Methods. (Wiley-VCH 2005)

Estudio de la relación riesgo-lesión mediante análisis factorial

Juan Carlos Conte Solano y Emilio Rubio Calvo

Departamento de Microbiología, Medicina Preventiva y Salud Pública

Cátedra de Bioestadística. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza

Abstract

The present study tries to establish, for human populations in a job environment, the relations between two variables (19 risk categories and 19 injury categories); they are the components that we have defined to characterize the labour accident. The object in establishing these relations focusses on distinguishing groups of related categories, which contributes distinctive criteria for both the occurrence and the inter-group relations. The diverse obtained associations individual-environment characterize the system, distinguishing these two elements components of the same one. We have distinguished three groups of risks and three groups of injuries.

Key words: Labour Accidentability, Factor Analysis, Risks, Injuries, Classification.

1 Introducción

Los estudios teóricos existentes hasta la actualidad sobre el accidente en poblaciones laborales, no han pasado de la fase empírica. La observación directa y el estudio primario de los registros obtenidos, son los únicos elementos considerados para el análisis y el control del problema. Los esfuerzos invertidos en el desarrollo legislativo, de normas técnicas y de sistemas de gestión preventivos, no están alcanzando el grado de eficacia deseado. La poca fiabilidad y acierto de las anteriores acciones con respecto al control y minimización del accidente, se explica por el elevado grado de subjetividad de las mismas y porque en su diseño no se han incluido aquellas características biológicas propias de las poblaciones humanas.

Se ha intentado abordar la previsión del accidente en poblaciones a partir del desarrollo de unos modelos filosóficos deterministas, modelos de contraste entre lo subjetivamente observado y unas “categorías” ponderadas mediante un valor, cuya finalidad es identificar riesgos potenciales y asociarlos con posibles lesiones de una forma subjetiva y aleatoria.

En este sentido el modelo más difundido y utilizado ha sido el de Fine(1), denominado como “método de evaluación del riesgo”, que no representa la realidad del mismo. Al fenómeno natural, que es el accidente, se debe asociar una componente aleatoria que es preciso identificar, analizar y reducir, y cuyo comportamiento va a ser clave a la hora de establecer las previsiones para su control.

El presente estudio trata de establecer las relaciones existentes entre los elementos secuenciales que consideramos(2) son los componentes básicos del accidente laboral, los riesgos y las lesiones. Esta caracterización, de tipo matemático, la hacemos mediante el análisis factorial, aspecto no considerado en la literatura.

Estas relaciones permiten obtener los posibles resultados asociados a la materialización del accidente laboral, pudiendo distinguir además tres grupos de riesgos y otros tres de lesiones, que representan una clasificación del fenómeno. Esta clasificación se establece según un valor medio de materialización de las categorías asociadas al grupo y de su distribución, del origen del riesgo en su caso, o del tipo de lesión resultante en el suyo.

Esta caracterización la habíamos obtenido previamente (3,4) mediante análisis factorial de correspondencias, técnica estadística que utilizada de forma única no deja suficientemente claros los límites, qué categorías pertenecen a cada grupo, entre la segunda y la tercera de las tres agrupaciones anteriores. Utilizamos el análisis factorial como un método complementario y aleatorio al de correspondencias, que emplearemos para optimizar el proceso de dilucidación de las categorías pertenecientes a cada grupo, posibilitando estudiar mediante análisis separados, por un lado, los riesgos y, por otro, las lesiones, realizando así un doble análisis.

La aplicación final de estas ideas es el desarrollo de un nuevo método de “tipo de contraste” (5) que hemos denominado ACSOM (“accidents soma” o “cuerpo de accidentes”) con el que poder prever situaciones futuras, basándonos en los datos de accidentes reales ocurridos.

2 Material y Métodos

Este estudio trata de relacionar “riesgos materializados” con lesiones materializadas, conceptos que caracterizan a los accidentes laborales ya ocurridos. No se trata pues de relacionar “riesgos potenciales” con “posibles lesiones”. La diferencia como se puede deducir, estriba en la referencia temporal, en el pasado, en el caso del estudio que presentamos, o en el futuro, en el caso de la potencialidad de materialización de riesgos y lesiones, objeto este último de los estudios actuales de prevención denominados “evaluaciones de riesgos”.

Partimos inicialmente de “tablas de contingencia” (matrices bidimensionales) que recogen las distribuciones de frecuencias riesgo-lesión; 11 tablas que representan los registros anuales de los períodos comprendidos entre los años 1990 y 2000, ambos incluidos. Estas tablas están deducidas de los registros individuales, en donde a cada individuo registrado (accidentado con “baja laboral”) se le ha identificado un solo riesgo, el riesgo principal productor de la lesión observada y consecuentemente la lesión principal causante de la “baja laboral”. Así es como se presentan los resúmenes oficiales de “accidentalidad laboral” en España, cuya elaboración se establece en base a los “partes de accidente de trabajo” (los modelos de “parte de accidente” a partir de los que se han elaborado las tablas resumen base para este estudio, son los definidos en la O.M. 16-12-87, MTSS), documento este último que sigue la filosofía antes indicada. En este sentido, cada individuo registrado estará caracterizado por un solo riesgo y una sola lesión, obteniéndose de esta manera una tabla formada por dos variables nominales con “categorías” mutuamente excluyentes y exhaustivas. Para el caso de que exista más de una lesión de gravedad suficiente como para considerarla también causa de la “baja laboral”, existe la categoría denominada en este estudio L_{19} y definida como lesiones múltiples, que resuelve esta situación.

Consecuentemente pretendemos identificar las relaciones de máxima afinidad de riesgos y de lesiones, caracterizando parejas riesgo-lesión que nos ayuden a comprender la realidad física del accidente laboral; obviamente este modelo es una representación sencilla del modelo real que debería abarcar todas las relaciones individuo-entorno; pero, por lo menos se ha rebajado en su interpretación, la componente aleatoria asociada a la inicial interpretación teórica.

Para facilitar el análisis de los datos, definimos el “año medio” (tabla 1), como los valores medios de las frecuencias poblacionales obtenidas a partir de los registros de los períodos indicados. Estos valores medios son valores cuantitativos (se caracterizan individualmente por representar el valor medio de los registros que componen la serie temporal seleccionada para el estudio, y por establecer una desviación de cada período considerado con respecto a este valor medio). Los presentamos según una métrica discreta mediante el redondeo de los valores medios obtenidos en una métrica continua. Se ha verificado la representatividad e idoneidad del año medio como sustituto de la serie temporal inicial de 11 años, mediante el estudio de la estabilidad temporal de las frecuencias de registro(6). La estabilidad se ha confirmado mediante la aplicación del análisis de correspondencias al estudio de las relaciones de interdependencia riesgo-lesión para cada período considerado, obteniendo para cada uno de ellos modelos factoriales reducidos y puntuaciones factoriales casi idénticas.

Al representar las variables según una métrica cuantitativa, ya que el “año ficticio” no representa las variables nominales originales sino los valores numéricos medios obtenidos

a partir de ellas, se ha creído oportuno el verificar las hipótesis de normalidad, linealidad y homocedasticidad. Para ello se han analizado las distribuciones de riesgos y de lesiones respecto al “año medio”. Estas distribuciones para cada riesgo y para cada lesión, características de la población de accidentes, presentan coeficientes de variación elevados, lo que plantea el alejamiento de la normalidad indicando además, que no se verifican las condiciones de linealidad y homocedasticidad; el incumplimiento de estas dos últimas condiciones se podría resolver adoptando una representación logarítmica de las variables(7).

No obstante, hemos preferido utilizar “métodos blandos” de análisis (métodos multivariantes aplicables a “conjuntos de datos” que incumplen las anteriores hipótesis(8)), para el estudio de las variables riesgo y lesión, ya que en este caso, no se exigen unas condiciones estrictas en cuanto a las condiciones de distribución los datos, incumplimiento que se traduce en una ligera disminución de las correlaciones observadas(9).

2.1 Análisis de Componentes Principales

Como el objetivo de este estudio no es el obtener un modelo inicial y único riesgo-lesión a partir del análisis factorial, sino complementar el obtenido a partir del análisis de correspondencias, se ha seleccionado el métodos de extracción de factores más convencional, el de componentes principales (el que por defecto aplica SPSS), y el procedimiento ortogonal de rotación de ejes más utilizado, varimax, que trata de minimizar el número de variables (categorías) que hay con los pesos o saturaciones elevadas en cada factor. Además, el modelo factorial obtenido mediante componentes principales presenta un 15% (para los riesgos) y un 14% (para las lesiones) de los residuales calculados superiores a 0'05, lo que nos indica una buena representación factorial de las observaciones.

Utilizamos el análisis de componentes principales como un método exploratorio, al igual que se hizo previamente con el análisis de correspondencias. La finalidad no es el replicar de una forma exacta los resultados de correspondencias mediante componentes principales, sino el obtener a partir de este último método unos resultados, que junto con los obtenidos por análisis de correspondencias, permitan establecer con claridad cada grupo y justificarlo además desde el punto de vista físico-natural, llegando a representar mediante su uso conjunto las características generales del fenómeno en estudio.

Para valorar la idoneidad de aplicación del análisis factorial, se han aplicado dos de los cinco filtros clásicos(10): la matriz de correlación y el valor del determinante de la misma. El test de esfericidad de Barlett no se ha aplicado porque el objeto del mismo es averiguar que la matriz de correlaciones no es una matriz identidad. Como el determinante de la matriz de correlaciones es aproximadamente cero, se desestima que la matriz de correlaciones pueda ser una matriz identidad.

La prueba KMO y los valores MSA representados en la diagonal principal de la matriz antiimagen, están planteados para averiguar el grado de dependencia existente entre las diversas variables (categorías en nuestro caso) a analizar. Dado el carácter complementario de nuestro análisis y dados los valores obtenidos en la matriz de correlaciones y de su determinante que manifiestan claramente la dependencia existente entre las diversas categorías a analizar, no hemos considerado de interés la realización de las mismas. Además la aplicación informática utilizada (SPSS) para su realización tampoco las calcula, por las razones anteriormente indicadas.

Las variables que consideramos (Riesgo (R) y Lesión (L)) son las que aparecen detalladas en la página siguiente.

Como hemos aplicado el análisis de componentes principales de manera doble a riesgos y lesiones hemos denominado con 2 y 3 las matrices de correlación de Pearson, nomenclatura que hemos seguido a lo largo del análisis.

Finalmente, las puntuaciones factoriales rotadas, se han proyectado en un gráfico de dispersión, utilizando para ello una hoja de cálculo (EXCEL). Se han contrastado todos los pares posibles de factores (ejes o dimensiones factoriales) correspondientes al modelo factorial reducido, habiendo seleccionado aquellas representaciones, para riesgos y para lesiones, que mayor dispersión presentaban para las categorías analizadas.

El número de factores lo tomamos igual a los que tengan valores propios mayor que 1 (tablas 4 y 6). Posteriormente, obtendremos la matriz de los nuevos factores con sus correspondientes pesos factoriales (tablas 5 y 7). La correlación obtenida entre los diversos factores y las categorías, puede ser utilizada para estimar la correlación entre las categorías. Estos coeficientes de correlación así estimados, son los que presentaremos en la parte inferior de correlaciones reproducidas (tablas 8 y 9). La diferencia entre estos coeficientes de correlación y los coeficientes de correlación observados, es la que aparece en la parte superior de la diagonal principal de la matriz reproducida (residuales).

2.2 Caso de las Variables Riesgo y Lesión

En la tabla 2 se observa la existencia de valores superiores a 0,3 (correlación mínima aceptable), excepto para R_{10} y R_{14} . Estas “categorías” estarán mal representadas por lo que tendremos que contrastar los resultados de las mismas con su realidad empírica. El valor del determinante de la matriz da un valor aproximadamente cero ($-5,6 \times 10^{-34}$), lo que indica la viabilidad del análisis. La tabla 3 presenta valores superiores al antes indicado, excepto para L_{17} y L_{18} . Con las oportunas precauciones interpretativas el análisis es igualmente viable para este grupo. En este caso el determinante es $3,6 \times 10^{-23}$, lo que indica también la viabilidad de su análisis.

- R_1 Caídas de Personas a Distinto Nivel
- R_2 Caídas de Personas al Mismo Nivel
- R_3 Caídas de Objetos por Desplome
- R_4 Caídas de Objetos en Manipulación
- R_5 Caídas de Objetos Desprendidos
- R_6 Pisar sobre Objetos
- R_7 Choques contra Objetos Inmóviles
- R_8 Choques contra Objetos Móviles
- R_9 Golpes, Cortes por Objetos o Herramientas
- R_{10} Proyección de Fragmentos o Partículas
- R_{11} Atrapamiento por o entre Objetos
- R_{12} Acc. con Maquinaria Móvil y de Tráfico
- R_{13} Sobreesfuerzos
- R_{14} Exposición y/o Contactos Térmicos
- R_{15} Contactos Eléctricos
- R_{16} Interacción con Sustancias Agresivas
- R_{17} Exposición a Radiaciones
- R_{18} Explosiones e Incendios
- R_{19} Acc. causados por Seres Vivos

- L_1 Fracturas
- L_2 Luxaciones
- L_3 Torceduras, Esguinces, Distensiones
- L_4 Lumbalgias
- L_5 Hernias Discales
- L_6 Conmociones y Traumatismos Internos
- L_7 Amputaciones y Pérdida Globo Ocular
- L_8 Otras Heridas
- L_9 Traumatismos Superficiales
- L_{10} Contusiones y Aplastamientos
- L_{11} Cuerpos Extraños en los Ojos
- L_{12} Conjuntivitis
- L_{13} Quemaduras
- L_{14} Envenenamientos e Intoxicaciones
- L_{15} Efectos Ambientales
- L_{16} Asfixias
- L_{17} Efectos Eléctricos
- L_{18} Efectos por Radiaciones
- L_{19} Lesiones Múltiples

Tabla 1.— Año Medio. Distribución Bidimensional de “Valores Medios”

Total	Lesión	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19
Riesgo	683615	63688	14766	184772	62701	995	10282	2569	118680	33253	127549	35781	5107	14591	1024	299	237	586	185	6550
R1	59243	11496	2013	21362	1012	45	1518	44	3441	3114	13174	155	32	137	15	17	23	8	2	1635
R2	67195	9431	2207	29058	1184	46	1205	44	4524	3562	14937	126	27	204	10	21	3	5	2	599
R3	9478	1612	197	1112	179	7	278	24	1614	690	3404	96	18	48	2	3	6	1	0	187
R4	44618	9018	819	4756	293	34	714	128	8969	3346	14908	488	95	804	8	10	3	4	2	219
R5	4863	724	83	500	41	2	129	12	944	418	1649	205	21	54	1	1	1	1	0	77
R6	39361	2068	544	27370	320	13	268	28	5185	791	2505	65	15	98	3	10	1	3	1	73
R7	28452	2407	665	4727	226	16	815	47	7499	2731	8686	325	62	99	6	10	2	2	3	124
R8	16512	1468	349	2414	111	11	420	112	5378	1428	4289	209	38	89	2	6	1	1	1	185
R9	131419	11837	1632	13566	693	66	1882	503	51294	10141	37011	1552	334	361	18	35	3	10	6	475
R10	42887	221	42	327	76	7	133	27	5357	677	768	31064	2549	1503	18	0	7	35	14	62
R11	45490	7778	561	3273	112	22	414	1510	13938	2582	14651	123	23	221	4	22	10	3	2	241
R12	18776	2896	447	3889	287	16	657	68	1478	1352	5420	79	20	96	1	11	4	5	3	2047
R13	153039	2236	5097	71552	58099	706	1613	0	6286	2026	5075	0	0	0	0	50	12	0	0	287
R14	6677	0	0	0	0	0	43	2	458	0	0	0	0	6064	0	75	3	0	9	23
R15	2181	16	8	52	14	1	7	3	84	12	32	102	380	935	4	2	2	502	12	13
R16	7178	0	0	0	0	0	33	2	1074	78	0	1098	1054	2783	867	0	134	0	14	41
R17	704	0	0	0	0	0	6	1	84	10	0	0	402	82	1	3	0	0	112	3
R18	1314	32	4	42	5	0	25	6	115	27	51	45	21	851	19	6	15	6	1	43
R19	4228	448	98	772	49	3	122	8	958	268	989	49	16	162	45	17	7	0	1	216

Valor del Año Medio = 683612; Valor del Redondeo = 683615; Error de Redondeo = +3

Tabla 2.— Matriz de Correlaciones, Variable Riesgo

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19
R1	1,000																		
R2	,9829	1,000																	
R3	,7221	,6537	1,000																
R4	,7015	,6252	,9890	1,000															
R5	,6752	,6137	,9907	,9869	1,000														
R6	,8250	,9003	,3205	,3046	,2979	1,000													
R7	,6923	,6777	,9286	,9269	,9493	,4657	1,000												
R8	,6041	,5910	,8669	,8869	,9019	,4286	,9793	1,000											
R9	,4909	,4723	,8360	,8651	,8794	,3117	,9495	,9887	1,000										
R10	-,1183	-,1042	-,0513	-,0348	,0448	-,0586	-,0085	,0188	,0394	1,000									
R11	,5583	,4975	,9320	,9588	,9517	,2371	,9396	,9483	,9559	-,0133	1,000								
R12	,8876	,8328	,8994	,8612	,8624	,5521	,8165	,7228	,6414	-,1240	,7399	1,000							
R13	,5872	,6590	,1482	,1065	,1038	,7518	,2378	,1953	,1022	-,1074	,0373	,3430	1,000						
R14	-,1260	-,1109	-,1038	-,0637	-,0868	-,0693	-,0896	-,0716	-,0583	-,0197	-,0716	-,1359	-,1006	1,000					
R15	-,1799	-,1543	-,1784	-,1434	-,1598	-,0891	-,1635	-,1502	-,1303	,0372	-,1510	-,2152	-,1395	,8224	1,000				
R16	-,2357	-,2059	-,1331	-,0748	-,0685	-,1095	-,0510	,0094	,0518	,3335	-,0203	-,2454	-,1944	,8280	,7671	1,000			
R17	-,1849	-,1633	-,1298	-,1059	-,1117	-,0934	-,0793	-,0452	-,0117	,0015	-,0581	-,2007	-,1479	,1223	,3826	,3912	1,000		
R18	-,0716	-,0594	-,0385	,0018	-,0169	-,0306	-,0200	-,0020	,0079	,0190	-,0071	-,0685	-,0876	,9954	,8156	,8455	,1221	1,000	
R19	,7714	,7520	,9025	,9085	,9139	,5715	,9713	,9598	,9172	-,0304	,9093	,8605	,3136	-,0065	-,1091	,0063	-,0933	,0680	1,000

Tabla 3.— Matriz de Correlaciones, Variable Lesión

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19
L1	1,000																		
L2	,4420	1,000																	
L3	,2795	,9460	1,000																
L4	-,0429	,8494	,8576	1,000															
L5	,0494	,8900	,8824	,9952	1,000														
L6	,7818	,8164	,6714	,4521	,5320	1,000													
L7	,4411	,0108	-,0787	-,0924	-,0553	,1429	1,000												
L8	,6204	,2570	,1324	,0099	,0880	,6227	,4624	1,000											
L9	,8241	,4272	,2612	,0443	,1368	,8207	,3759	,9275	1,000										
L10	,8886	,3821	,2071	-,0263	,0681	,7859	,4831	,8964	,9835	1,000									
L11	-,1578	-,1411	-,1342	-,0674	-,0744	-,1438	-,0648	,0240	-,0704	-,1204	1,000								
L12	-,2297	-,2202	-,2133	-,1120	-,1251	-,2285	-,1013	,0185	-,1100	-,1630	,9202	1,000							
L13	-,2790	-,2728	-,2568	-,1352	-,1615	-,3349	-,1352	-,1485	-,2481	-,2529	,1268	,2180	1,000						
L14	-,1871	-,1559	-,1415	-,0706	-,0892	-,2032	-,0943	-,1003	-,1623	-,1699	-,0149	,3219	,3290	1,000					
L15	,1904	,4664	,4296	,4351	,4549	,3802	,1307	,2570	,2628	,2443	-,1991	-,2962	,5377	-,2026	1,000				
L16	-,1316	-,0751	-,0742	-,0069	-,0233	-,1387	-,0665	-,1220	-,1607	-,1611	-,0175	,3020	,3130	,9830	-,1717	1,000			
L17	-,1850	-,1535	-,1390	-,0694	-,0862	-,2112	-,0903	-,1157	-,1658	-,1679	,0038	,1014	,0293	-,0699	-,1860	-,0917	1,000		
L18	-,2360	-,2074	-,1917	-,0992	-,1212	-,2657	-,1094	-,1231	-,1953	-,2023	,0360	,1918	-,0006	,0318	-,1631	-,0106	,0181	1,000	
L19	,4699	,2598	,1635	-,0109	,0283	,4866	,0058	,0454	,2612	,2895	-,1256	-,2031	-,2484	-,1322	,0400	-,0544	-,1397	-,1844	1,000

Variable-R (Categorías)	Comunalidad (VAR. Condensada)	Factor (Eje)	Valor Propio (Eigenvalue)	Proporción VAR. Explicada	Proporción VAR. Acumulada
R_1	1,00000	0,93281	1	9,76389	51,4
R_2	1,00000	0,96671	2	3,67739	19,4
R_3	1,00000	0,95379	3	2,30273	12,1
R_4	1,00000	0,96300	4	1,08837	5,7
R_5	1,00000	0,96997	5	0,99195	5,2
R_6	1,00000	0,92372	6	0,56009	2,9
R_7	1,00000	0,96851	7	0,26749	1,4
R_8	1,00000	0,92743	8	0,18612	1,0
R_9	1,00000	0,90405	9	0,07070	0,4
R_{10}	1,00000	0,83144	10	0,04720	0,2
R_{11}	1,00000	0,97499	11	0,03524	0,2
R_{12}	1,00000	0,87208	12	0,00611	0,0
R_{13}	1,00000	0,77141	13	0,00134	0,0
R_{14}	1,00000	0,95075	14	0,00088	0,0
R_{15}	1,00000	0,83936	15	0,00039	0,0
R_{16}	1,00000	0,94683	16	0,00009	0,0
R_{17}	1,00000	0,21114	17	0,00001	0,0
R_{18}	1,00000	0,94949	18	0,00000	0,0
R_{19}	1,00000	0,97491	19	0,00000	0,0

Tabla 4.— Obtención del Modelo Factorial Reducido, “Categorías-R”

3 Resultados

3.1 Variable Riesgo

La tabla 4 muestra que el número de factores a extraer son cuatro. Estos cuatro factores explican el 88,6% de la varianza total de las categorías, valor muy aceptable. La tabla 6 representa la matriz de los cuatro factores, aproximando la agrupación de categorías que realiza. Queda por debajo de 0,5 la categoría R_{17} correspondiente al factor de menor comunalidad de la tabla 4.

En la tabla 8, parte superior de la diagonal principal, contabilizamos 26 residuales superiores a 0,05 lo que representa el 15% de todos los residuales calculados, situación que indica un buen ajuste del modelo resumido a los datos de partida. Se advierte, que la categoría R_{17} tiene un valor de comunalidad muy bajo, aspecto que nos indica su independencia con respecto al resto de las categorías; está por lo tanto mal representada por este modelo.

Como la interpretación del significado de los factores en la matriz de pesos factoriales anteriormente obtenida no está clara (tabla 5), para interpretarla obtenemos la matriz de factores rotados (tabla 10). Así, el primer factor agrupa los riesgos R_{11} , R_5 , R_4 , R_3 , R_7 ,

Categorías-R	Factor-1	Factor-2	Factor-3	Factor-4
R_{19}	0,97362	0,16216	0,00552	0,02561
R_7	0,96698	0,11467	-0,13713	0,03890
R_3	0,94825	0,07328	-0,19651	-0,10312
R_5	0,94378	0,12212	-0,25326	-0,01407
R_4	0,94194	0,12837	-0,22654	-0,08917
R_8	0,92602	0,15572	-0,19641	0,08424
R_{12}	0,91342	-0,06309	0,12894	-0,13090
R_{11}	0,90620	0,16522	-0,35380	-0,03628
R_9	0,87285	0,19525	-0,31061	0,08712
R_1	0,83467	-0,12469	0,46952	-0,01174
R_2	0,80270	-0,11959	0,55298	0,04790
R_{16}	-0,16443	0,92586	0,05281	0,24453
R_{18}	-0,08288	0,92472	0,24205	-0,17008
R_{14}	-0,15277	0,90631	0,24993	-0,20869
R_{15}	-0,23511	0,85380	0,22501	-0,06695
R_{17}	-0,15493	0,34899	-0,07363	0,24478
R_{13}	0,34877	-0,23582	0,75703	0,14517
R_6	0,57172	-0,11991	0,73628	0,20090
R_{10}	-0,05324	0,15241	-0,17790	0,87962

Tabla 5.— Matriz de Factores, “Categorías-R”

R_9, R_8, R_{19}, R_{12} ; el segundo factor agrupa a $R_{18}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$; el tercer factor a R_6, R_{13}, R_2, R_1 ; finalmente el cuarto factor agrupa R_{10}, R_{17} .

3.2 Variable Lesión

En la tabla 6 vemos que el número de factores a extraer son seis, que explican el 84,7% de la varianza total de las “categorías”. La tabla 7 nos representa la matriz con los seis factores, quedando por debajo de 0,5 las “categorías” L_7, L_{17} y L_{18} , factores de menor communalidad (tabla 6).

En la tabla 9 y en la parte superior de la diagonal principal contabilizamos 25 residuales superiores a 0,05 lo que representa el 14% de todos los residuales calculados, planteando esta situación un buen ajuste del modelo resumido a los datos de partida. Se advierte, que las “categorías” L_{17} y L_{18} tienen valores de communalidad muy bajos, aspecto que nos indica su independencia con respecto al resto, estando por lo tanto mal representadas por este modelo.

Para interpretar la matriz de pesos factoriales (tabla 7) rotamos los factores (tabla 11). Así, el primer factor agrupa las lesiones L_2, L_3, L_4, L_5 ; el segundo factor $L_1, L_6, L_7, L_8, L_9, L_{10}$; el tercer factor L_{14}, L_{16} ; el cuarto factor L_{11}, L_{12} ; el quinto factor L_{17}, L_{18}, L_{19} ; finalmente el sexto factor L_{13}, L_{15} .

Variable-L (Categorías)	Comunalidad (VAR. Condensada)	Factor (Eje)	Valor Propio (Eigenvalue)	Proporción VAR. Explicada	Proporción VAR. Acumulada
L_1	1,00000	0,86577	1	6,13595	32,3
L_2	1,00000	0,98101	2	3,31724	17,5
L_3	1,00000	0,92409	3	2,22169	11,7
L_4	1,00000	0,96689	4	1,77156	9,3
L_5	1,00000	0,97146	5	1,53722	8,1
L_6	1,00000	0,95693	6	1,10388	5,8
L_7	1,00000	0,48732	7	0,97913	5,2
L_8	1,00000	0,89580	8	0,84922	4,5
L_9	1,00000	0,94866	9	0,63779	3,4
L_{10}	1,00000	0,98432	10	0,28909	1,5
L_{11}	1,00000	0,97726	11	0,09004	0,5
L_{12}	1,00000	0,99183	12	0,03419	0,2
L_{13}	1,00000	0,94482	13	0,01548	0,1
L_{14}	1,00000	0,99058	14	0,01327	0,1
L_{15}	1,00000	0,96295	15	0,00301	0,0
L_{16}	1,00000	0,98928	16	0,00097	0,0
L_{17}	1,00000	0,17996	17	0,00024	0,0
L_{18}	1,00000	0,30051	18	0,00001	0,0
L_{19}	1,00000	0,76900	19	0,00000	0,0

Tabla 6.— Obtención del Modelo Factorial Reducido, “Categorías-L”

4 Discusión

4.1 Análisis de los Riesgos

Como se observa en la gráfica 1, se distinguen tres grupos de riesgos. Un primer grupo próximo al origen del mapa perceptual (triángulos), que proyecta un conjunto de riesgos de valores bajos, como puede comprobarse en la tabla 1. Estos riesgos son R_{14} (exposición y/o contactos térmicos), R_{15} (contactos eléctricos), R_{16} (interacción con sustancias agresivas) y R_{17} (exposición a radiaciones). Representan los procesos de interacción ambiental “población-entorno”. Estos entornos presentan anomalías energéticas o materiales positivas, con carácter puntual (puntos de emisión de calor, conductores eléctricos, recipientes con productos químicos agresivos y fuentes puntuales de emisión de radiación no ionizante o ionizante) o disperso (campos de radiación infrarroja, campos electromagnéticos intensos, dispersiones coloidales agresivas y radiación de fondo ultravioleta o ionizante). Configuran puntos, áreas o espacios inhóspitos por exceso de concentración algún agente físico y/o químico, capaces de producir una lesión a un individuo en un breve espacio de tiempo. Aunque la accidentalidad asociada a estas exposiciones es baja, la gravedad de las lesiones resultantes de las mismas suele ser elevada. En este grupo distinguimos unos

Categorías- <i>L</i>	Factor-1	Factor-2	Factor-3	Factor-4	Factor-5	Factor-6
L_6	0,95094	-0,03273	0,12309	0,03687	-0,14095	-0,12327
L_2	0,83597	0,50603	0,09784	0,07256	-0,10162	0,00509
L_9	0,80183	-0,50352	0,20273	0,05999	0,05085	0,07017
L_{10}	0,78781	-0,57435	0,16060	-0,00390	0,04387	0,07793
L_1	0,76395	-0,49465	0,07037	-0,07943	-0,11855	-0,11033
L_3	0,71760	0,62373	0,05202	0,08185	-0,10055	0,02433
L_8	0,64973	-0,52598	0,28565	0,12227	0,21025	0,23716
L_4	0,52509	0,80166	0,09652	0,12518	0,01461	0,15268
L_5	0,60179	0,74798	0,11050	0,12785	0,00974	0,14551
L_7	0,31017	-0,46631	0,05825	-0,06771	0,20351	0,35252
L_{16}	-0,25954	0,12416	0,77229	-0,45394	-0,31047	0,08736
L_{14}	-0,32032	0,08119	0,76745	-0,44273	-0,27765	0,13898
L_{12}	-0,36672	-0,05882	0,65834	0,63938	-0,00285	-0,10805
L_{11}	-0,24093	-0,06045	0,44058	0,79323	0,09564	-0,28825
L_{15}	0,48769	0,28482	0,05455	-0,26061	0,73339	-0,18771
L_{13}	-0,34790	0,11607	0,38975	-0,31034	0,69531	-0,28043
L_{19}	0,38772	-0,14990	-0,12593	-0,13829	-0,43329	-0,61113
L_{18}	-0,29998	0,01308	-0,03836	0,18850	-0,01155	0,41619
L_{17}	-0,22972	0,01945	-0,17544	0,19442	0,02455	0,24006

Tabla 7.— Matriz de Factores, “Categorías-L”

máximos en los valores medios de distribución de las lesiones, y que son para cada riesgo indicado las siguientes: quemaduras para R_{14} , quemaduras y efectos eléctricos para R_{15} , quemaduras y heridas para R_{16} , y conjuntivitis para R_{17} .

También dentro de este grupo-1 hemos incluido los riesgos R_{10} (proyección de fragmentos o partículas) y R_{18} (explosiones e incendios). El hecho de incluirlos en el mismo se justifica porque si en vez de tomar un hiperplano 4-dimensional para representar la estructura latente de las categorías asociadas a la variable riesgo, tomamos un hiperplano 3-dimensional, obtenemos también un grado de explicación de la varianza del conjunto de las categorías riesgo muy aceptable (82,9 % de la varianza total). En este modelo de representación más reducido, estas dos categorías comentadas se asocian a los anteriores riesgos, por lo que hemos optado por incluirlas en este grupo al ser el más afín a las mismas. En este caso los valores medios pertenecientes a cada categoría riesgo son mayores y están más distribuidos con respecto a las lesiones que producen, aunque por otro lado tienen un máximo muy bien definido, R_{10} con cuerpos extraños en los ojos y R_{18} con quemaduras.

Los valores medios asociados a las categorías riesgo consideradas en este grupo son bajos, con un máximo que se asocia al menos, a una “categoría” lesión, siendo esta la que concentra la principal masa de toda la distribución. Las lesiones comunes mayoritaria-

Tabla 8.— Matriz de Correlaciones Reproducidas, “Categorías-R”

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19
R1	0,9328	,0389	,0308	,0366	,0214	-,0104	-,0356	-,0561	-,0663	,0389	-,0117	,0552	-,0869	-,0053	,0162	-,0049	,0253	-,0027	-,0233
R2	,9439	0,9667	,0149	,0140	,0115	,0102	-,0107	-,0290	-,0373	,0129	-,0127	,0270	-,0746	-,0081	,0152	-,0041	,0317	-,0080	-,0143
R3	,6912	,6387	0,9537	,0327	,0356	-,0473	-,0196	-,0525	-,0580	,0437	-,0125	,0497	-,0014	,0022	,0192	-,0094	,0023	,0023	-,0288
R4	,6648	,6112	,9563	0,9630	,0236	-,0337	-,0261	-,0423	-,0446	,0338	,0006	,0265	-,0072	,0018	,0134	-,0050	,0003	,0008	-,0258
R5	,6537	,6022	,9551	,9632	0,9699	-,0376	-,0114	-,0396	-,0456	,0437	-,0138	,0389	-,0027	,0069	,0138	-,0096	-,0233	,0072	-,0229
R6	,8354	,8900	,3679	,3384	,3356	0,9237	,0198	,0455	,0472	-,0556	,0066	-,0462	-,0623	-,0154	-,0045	,0075	,0420	-,0164	,0251
R7	,7279	,6885	,9482	,9531	,9608	,4459	0,9685	,0357	,0371	-,0331	-,0026	-,0367	,0257	-,0035	-,0006	-,0005	,0108	-,0061	,0110
R8	,6603	,6201	,9194	,9292	,9415	,3830	,9435	0,9274	,0817	-,0646	,0170	-,0768	,0455	-,0046	-,0156	,0073	,0088	-,0073	,0318
R9	,5573	,5097	,8940	,9098	,9250	,2644	,9123	,9070	0,9040	-,0757	,0259	-,0921	,0663	-,0061	-,0160	,0097	,0111	-,0102	,0352
R10	-,1572	-,1172	-,0950	-,0687	,0010	-,0029	,0246	,0834	,1151	0,8314	-,0213	,0723	-,0459	,0620	-,0065	-,0219	-,2883	,0664	-,0248
R11	,5700	,5102	,9446	,9581	,9655	,2305	,9423	,9313	,9299	,0079	0,9749	-,0364	,0333	-,0021	-,0019	,0032	,0074	-,0053	,0031
R12	,8323	,8057	,8496	,8347	,8235	,5984	,8532	,7996	,7335	-,1963	,7764	0,8720	-,0690	,0012	,0155	-,0116	,0042	,0120	-,0158
R13	,6742	,7337	,1497	,1138	,1066	,8142	,2120	,1497	,0358	-,0614	,0039	,4120	0,7714	,0074	-,0167	,0057	,0085	,0007	,0043
R14	-,1207	-,1028	-,1060	-,0655	-,0938	-,0539	-,0861	-,0670	-,0522	-,0817	-,0695	-,1371	-,1081	0,9507	-,0574	,0016	-,1481	,0487	-,0007
R15	-,1962	-,1696	-,1976	-,1568	-,1736	-,0845	-,1629	-,1346	-,1142	,0437	-,1491	-,2308	-,1227	,8799	,0,8393	-,0574	,0811	-,0592	-,0182
R16	-,2307	-,2017	-,1236	-,0698	-,0589	-,1170	-,0505	,0021	,0421	,3555	-,0235	-,2338	-,2002	,8264	,8246	0,9468	-,0133	,0045	,0097
R17	-,2102	-,1950	-,1321	-,1062	-,0884	-,1354	-,0901	-,0540	-,0228	,2898	-,0655	-,2050	-,1565	,2704	,3014	,4045	0,2111	-,1539	-,0050
R18	-,0688	-,0514	-,0408	,0009	-,0242	-,0142	-,0139	0,053	,0182	-,0473	-,0017	-,0805	-,0884	,9467	,8748	,8409	,2761	0,9494	,0018
R19	,7947	,7664	,9313	,9343	,9369	,5464	,9603	,9279	,8819	-,0055	,9062	,8764	,3092	-,0057	-,0909	-,0034	-,0883	,0662	,0,9749

Tabla 9.— Matriz de Correlaciones Reproducidas, “Categorías-L”

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19
L1	0,8657	,0410	,0334	-,0258	-,0207	,0031	,0271	-,0954	-,0331	,0048	,0078	,0135	,0435	-,0090	,0004	,0104	,0573	,0618	-,0213
L2	,4009	0,9801	,0091	-,0129	-,0113	,0096	,0055	-,0366	-,0076	,0027	,0013	,0055	,0157	-,0011	,0036	,0043	,0329	,0235	-,0069
L3	,2460	,9368	0,9240	-,0366	-,0347	-,0111	,0039	-,0152	-,0121	-,0055	,0051	,0022	,0022	,0027	-,0011	-,0018	,0035	-,0093	-,0319
L4	-,0171	,8624	,8943	0,9668	,0306	-,0165	,0646	,0082	-,0115	-,0071	,0083	,0006	-,0116	-,0033	-,0039	,0032	-,0088	-,0355	,0347
L5	,0701	,9014	,9171	,9646	0,9714	-,0147	,0556	,0066	-,0098	-,0053	,0067	,0007	-,0083	-,0029	-,0041	,0029	-,0032	-,0307	,0319
L6	,7787	,8068	,6825	,4687	,5467	0,9569	-,0998	,0069	,0304	,0141	-,0222	-,0000	,0266	,0038	,0089	,0008	,0553	,0673	-,0027
L7	,4140	,0052	-,0826	-,1570	-,1110	,2427	0,4873	-,1191	-,1504	-,0750	,0919	,0285	-,0595	-,0242	,0084	,0285	-,0762	-,1397	,1172
L8	,7158	,2936	,1476	,0016	,0813	,6158	,5815	0,8958	,0491	,0093	-,0257	-,0141	-,0144	,0108	-,0034	-,0086	,0079	-,0297	,0036
L9	,8573	,4348	,2733	,0559	,1466	,7903	,5263	,8783	0,9486	,0226	-,0292	-,0097	,0131	,0106	-,0043	-,0098	,0339	,0196	-,0263
L10	,8837	,3793	,2126	-,0192	,0735	,7718	,5582	,8870	,9609	0,9843	-,0147	-,0026	,0153	,0053	-,0035	-,0043	,0333	,0164	-,0157
L11	-,1657	-,1425	-,1393	-,0757	-,0811	-,1216	-,1567	,0498	-,0412	-,1057	,09772	,0002	-,0228	-,0075	-,0059	,0020	-,0603	-,0469	-,0107
L12	-,2432	-,2257	-,2156	-,1126	-,1259	-,2284	-,1299	,0326	-,1003	-,1604	,9200	0,9918	,0108	,0012	,0119	,0045	,0355	,0323	,0343
L13	-,3226	-,2885	-,2591	-,1235	-,1531	-,3615	-,0756	-,1340	-,2613	-,2682	,1496	,2072	0,9448	,0037	,0096	,0068	,1261	,0916	,0399
L14	-,1781	-,1548	-,1442	-,0673	-,0863	-,2071	-,0700	-,1111	-,1730	-,1753	-,0074	,3206	,3253	0,9905	,0029	-,0021	,0490	-,0134	,0041
L15	,1899	,4627	,4308	,4391	,4590	,3713	,1223	,2604	,2671	,2479	-,1931	-,3081	,5281	-,2055	,09629	,0031	,0077	,1172	,0675
L16	-,1421	-,0795	-,0724	-,0102	-,0263	-,1395	-,0950	-,1134	-,1509	-,1567	-,0196	,2975	,3062	,9852	-,1748	,09892	,0566	-,0148	,0181
L17	-,2422	-,1865	-,1425	-,0606	-,0830	-,2665	-,0140	-,1237	-,1998	-,2012	,0642	,0659	-,0967	-,1190	-,1937	-,1483	0,1799	-,1940	,1143
L18	-,2978	-,2309	-,1823	-,0637	-,0904	-,3331	,0302	-,0934	-,2149	-,2188	,0830	,1595	-,0923	,0453	-,2803	,0042	,2121	0,3005	,2044
L19	,4912	,2668	,1955	-,0456	-,0035	,4894	-,1114	,0418	,2876	,3052	-,1148	-,2374	-,2883	-,1364	-,0274	-,0725	-,2541	-,3888	,0,7690

Categorías-R	Factor-1	Factor-2	Factor-3	Factor-4
R_{11}	0,98682	-0,03224	0,00944	-0,00722
R_5	0,97538	-0,05492	0,12439	-0,01073
R_4	0,96798	-0,03369	0,13142	-0,08715
R_3	0,95232	-0,07790	0,16661	-0,11423
R_7	0,95133	-0,04139	0,24777	0,01934
R_9	0,94261	-0,00254	0,05400	0,11230
R_8	0,94205	-0,01740	0,18161	0,08173
R_{19}	0,91605	0,04051	0,36607	-0,01026
R_{12}	0,77700	-0,11912	0,45706	-0,21273
R_{18}	0,02951	0,97196	-0,00220	-0,06244
R_{14}	-0,03930	0,96875	-0,02733	-0,09985
R_{15}	-0,12084	0,90618	-0,04519	0,03931
R_{16}	0,00904	0,88892	-0,11971	0,37716
R_6	0,22423	-0,01785	0,93413	0,02293
R_{13}	-0,00757	-0,09125	0,87266	-0,03860
R_2	0,50592	-0,07342	0,83265	-0,10983
R_1	0,56614	-0,09636	0,76052	-0,15691
R_{10}	0,01532	0,00932	-0,02905	0,91120
R_{17}	-0,05290	0,30538	-0,13412	0,31159

Tabla 10.— Matriz de Factores Rotados, “Categorías-R”

mente producidas por los riesgos asociados al grupo son dos: quemaduras (R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{18}) y lesiones oculares (R_{17} , R_{10}).

El segundo grupo, distinguido en la matriz rotada de puntuaciones factoriales, está gráficamente próximo al factor-3 (cuadrados). Representa unos riesgos de valores elevados pero con una distribución de frecuencias muy heterogénea (asimetría). Los riesgos que componen este grupo son: R_1 (caídas de personas a distinto nivel), R_2 (caídas de personas al mismo nivel), R_6 (pisar sobre objetos) y R_{13} (sobreesfuerzos). Representan aquellos riesgos en los que el individuo es el elemento principal y la parte dinámica de la interacción. Los máximos en las frecuencias de registro de distribución de las lesiones, corresponden con los siguientes riesgos: torceduras, contusiones y fracturas para R_1 , torceduras, contusiones y fracturas para R_2 , torceduras, heridas y contusiones para R_6 , y torceduras y lumbalgias para R_{13} . Las lesiones comunes a este grupo y que mayoritariamente producen los riesgos componentes del mismo son dos: torceduras (R_1 , R_2 , R_6 , R_{13}) y lumbalgias (R_{13}).

El tercer grupo está más próximo del factor-1 (círculos). Es un grupo que también presenta valores elevados, pero en este caso están más homogéneamente distribuidas. Los riesgos de este grupo son: R_{11} (atrapamientos), R_{12} (accidentes con maquinaria móvil y de tráfico), R_{19} (accidentes causados por seres vivos), R_3 (caídas de objetos por desplome), R_4

Categorías-L	Factor-1	Factor-2	Factor-3	Factor-4	Factor-5	Factor-6
L_5	0,98308	0,00078	-0,01126	-0,02666	-0,01289	0,06340
L_4	0,97516	-0,08407	-0,00176	-0,02694	-0,05282	0,07321
L_3	0,93430	0,08630	-0,05318	-0,07822	0,11846	-0,02672
L_2	0,91960	0,24323	-0,04919	-0,07081	0,25875	-0,03001
L_{10}	0,07811	0,94780	-0,07370	-0,04950	0,26484	-0,04341
L_8	0,07992	0,93487	-0,03179	0,09895	0,00102	0,06809
L_9	0,15368	0,92418	-0,07280	0,01898	0,25321	-0,03417
L_1	0,08140	0,77655	-0,07812	-0,10927	0,47055	-0,12911
L_7	-0,12359	0,64352	-0,02082	-0,14521	-0,18283	0,05464
L_6	0,56641	0,61893	-0,08860	-0,04417	0,48252	-0,10203
L_{16}	-0,01569	-0,09555	0,98628	0,05927	0,04641	0,03849
L_{14}	-0,07801	-0,08893	0,98465	0,06496	-0,02717	0,04577
L_{11}	-0,05842	-0,04941	-0,08321	0,98105	-0,04239	0,01499
L_{12}	-0,10084	-0,04648	0,24736	0,94343	-0,16724	-0,01662
L_{19}	0,02066	0,06639	-0,09076	-0,08051	0,82608	-0,25892
L_{18}	-0,08617	-0,08546	0,02134	0,05770	-0,50510	-0,16391
L_{17}	-0,08180	-0,12391	-0,14426	0,02902	-0,34759	-0,12426
L_{13}	-0,20639	-0,19638	0,24583	0,13727	-0,01014	0,88560
L_{15}	0,40927	0,19732	-0,17995	-0,18345	0,15863	0,81567

Tabla 11.— Matriz de Factores Rotados, “Categorías-L”

(caídas de objetos en manipulación), R_5 (caídas de objetos desprendidos), R_7 (choques contra objetos inmóviles), R_8 (choque contra objetos móviles), R_9 (golpes, cortes con objetos o herramientas). En este caso se observa que el factor principal en la producción de la lesión es compartido, ya que influye tanto el individuo como el entorno. Este grupo se caracteriza por los efectos mecánicos como factor principal de producción de lesiones.

Distinguimos los valores máximos de las categorías lesión, asociadas a los siguientes riesgos: contusiones, heridas y fracturas con R_{11} , contusiones y torceduras y fracturas con R_{12} , contusiones, heridas y torceduras con R_{19} , contusiones, heridas y fracturas con R_3 , contusiones, fracturas y heridas con R_4 , contusiones, heridas y fracturas con R_5 , contusiones, heridas y torceduras con R_7 , heridas, contusiones y torceduras con R_8 , y heridas, contusiones y torceduras con R_9 . Las lesiones comunes al grupo son: contusiones (heridas y torceduras) para R_{11} , R_{12} , R_{19} , heridas (contusiones y torceduras) para R_7 , R_8 , R_9 , y contusiones (heridas y fracturas) para R_3 , R_4 , R_5 .

4.2 Análisis de las Lesiones

Como se observa en la gráfica 2, se distinguen tres grupos de lesiones. Un primer grupo, que gráficamente comparte los factores-1 y 2 (triángulos), y que proyecta un conjunto de lesiones de valores bajos, como puede comprobarse en la tabla 1. Estas lesiones

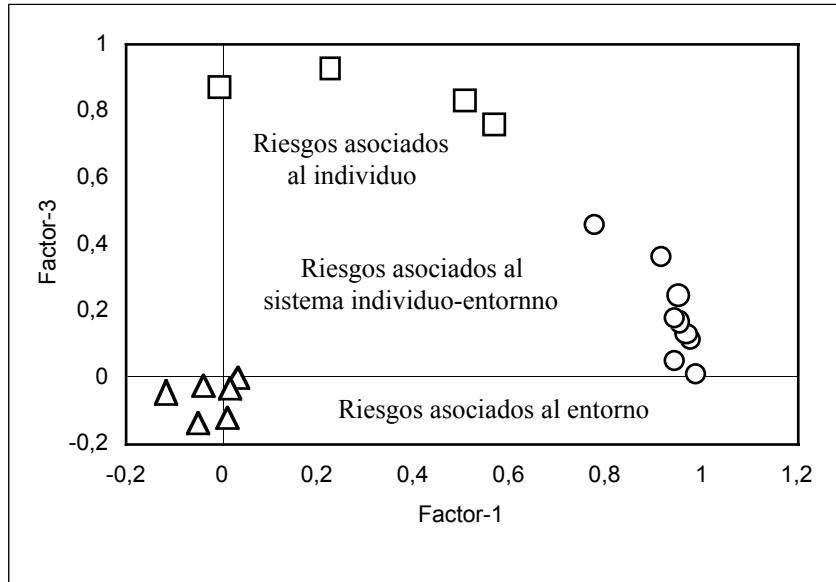


Figura 1.— Distribución de las “Categorías” Riesgo

son: L_{11} (cuerpos extraños en los ojos), L_{12} (conjuntivitis), L_{13} (quemaduras), L_{14} (envenenamientos e intoxicaciones), L_{15} (efectos ambientales), L_{16} (asfixias), L_{17} (efectos eléctricos), L_{18} (efectos por radiaciones). Representan los resultados de la interacción ambiental “población-entorno”. Este grupo-1 de lesiones se relaciona con el grupo-1 de los riesgos antes indicado. Distinguimos para el grupo unos valores máximos de registro en la distribución de los riesgos, y que son para cada lesión indicada las siguientes: proyección de fragmentos o partículas para L_{11} , proyección de fragmentos o partículas e interacción con sustancias agresivas para L_{12} , exposición y/o contactos térmicos e interacción con sustancias agresivas para L_{13} , interacción con sustancias agresivas para L_{14} , exposición y/o contactos térmicos para L_{15} , interacción con sustancias agresivas para L_{16} , contactos eléctricos para L_{17} , exposición a radiaciones para L_{18} .

Los valores asociados a las categorías lesión consideradas en este grupo es baja, con un máximo que se asocia al menos, a una categoría riesgo, siendo esta la que concentra la principal masa o frecuencia de toda la distribución. Los riesgos comunes y de los que proceden mayoritariamente las lesiones asociadas al grupo son: proyección de fragmentos o partículas (L_{11} , L_{12}), exposición y/o contactos térmicos (L_{13} , L_{15}), interacción con sustancias agresivas (L_{14} , L_{16}), contactos eléctricos (L_{17}) y exposición a radiaciones (L_{18}).

El segundo grupo, está gráficamente próximo al factor-1 (cuadrados). Representa unas lesiones de valores elevados y con una distribución respecto a los riesgos, muy heterogénea (asimetría). Las lesiones que componen este grupo son: L_2 (luxaciones), L_3 (torceduras, esguinces y distensiones), L_4 (lumbalgias), L_5 (hernias discales), L_6 (conmociones y trau-

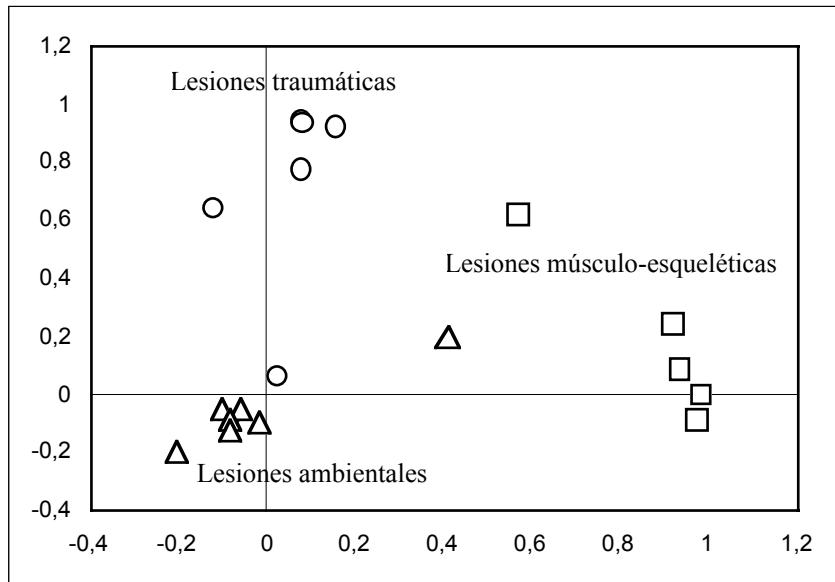


Figura 2.— Distribución de las “Categorías” Lesión

matismos internos). Representan principalmente aquellas lesiones asociadas a alteraciones de tipo músculo-esquelético. Los máximos en los valores de registro de distribución de los riesgos, corresponden con las siguientes lesiones: sobreesfuerzos y caídas de personas para L_2 , sobreesfuerzos, caídas de personas y pisar sobre objetos para L_3 , sobreesfuerzos y caídas de personas para L_4 , sobreesfuerzos para L_5 , y sobreesfuerzos, caídas de personas y golpes-cortes con objetos o herramientas para L_6 .

El grupo-3 se localiza gráficamente junto al factor-2 (círculos). Este grupo también presenta valores elevados, pero están más homogéneamente distribuidas. Las lesiones asociadas al grupo son: L_1 (fracturas), L_7 (amputaciones y pérdida del globo ocular), L_8 (otras heridas), L_9 (traumatismos superficiales), L_{10} (contusiones y aplastamientos), L_{19} (lesiones múltiples). Representan principalmente aquellas lesiones asociadas a alteraciones de tipo traumático. Los máximos en los valores de registro de los riesgos corresponden a las siguientes lesiones: caídas de personas y golpes-cortes por objetos o herramientas para L_1 , atrapamiento por o entre objetos para L_7 , golpes-cortes por objetos o herramientas y atrapamiento por o entre objetos para L_8 , golpes-cortes por objetos o herramientas y caídas de personas para L_9 , golpes-cortes por objetos o herramientas y caídas de personas para L_{10} , accidentes con maquinaria móvil y de tráfico para L_{19} .

5 Conclusiones

El estudio mediante análisis factorial de la distribución bidimensional media (año medio) de categorías riesgo-lesión para España, nos ha permitido verificar e identificar los resultados obtenidos anteriormente para los mismos mediante análisis de correspon-

dencias. Los tres grupos de riesgos y tres grupos de lesiones obtenidos, complementados con los distinguidos por el análisis de correspondencias, definen perfectamente las categorías asociadas a cada uno de los mismos, permitiendo establecer de una forma clara y contrastada la relación categoría-riesgo.

Para la variable riesgo distinguimos: un grupo-1, en el que el riesgo se localiza principalmente en el entorno y están representados por los factores 2 y 4; un grupo-2, en el que los riesgos se localizan principalmente en el individuo y están representados por el factor 3; un grupo-3, en el que los riesgos se comparten por los dos componentes del sistema, individuo y entorno, estando representados por el factor 1. Las principales lesiones que se asocian a estos grupos son: quemaduras y lesiones oculares para el grupo-1; torceduras y lumbalgias para el grupo-2; contusiones y heridas para el grupo-3.

Para la variable lesión, distinguimos: un grupo-1 de lesiones asociadas a efectos ambientales y que están representadas por los factores 3, 4, 5, 6; un grupo-2 de lesiones de tipo músculo-esquelético, que están representadas por el factor 1; un grupo-3 de lesiones de tipo traumático, que están representadas por el factor 2. Los principales riesgos que se asocian a estos grupos son: exposición a atmósferas “anómalas” y a campos de energía para el grupo-1; sobreesfuerzos y caídas de personas para el grupo-2; choques-golpes-cortes-atrapamientos para el grupo-3.

Agradecimientos

Queremos agradecer al Dr. Eladio Liñán Guijarro sus sugerencias así como los comentarios y subsecuentes discusiones con un *referee* anónimo, que han contribuido a mejorar la versión final de este artículo.

Referencias

- [1] Fine, W. (1973).- Mathematical Evaluations for Controlling Hazards. Ed. Academic Press. Col. Selected Reading in Safety. Georgia. 26pp.
- [2] Conte Solano, J.C.; Domínguez Gracia, A.I.; García Felipe, A.I.; Rubio García, B. (en prensa).- Interpretaciones Fenomenológicas Clásicas del Accidente Laboral: Planteamiento de una Orientación Alternativa. Arch. Fac. Med. Facultad de Medicina. Universidad de Zaragoza.
- [3] Conte Solano, J.C.; Rubio Calvo, E. (enviado, SEEIIO).- Estudio de la Asociación Riesgo-Lesión en Poblaciones Laborales mediante Análisis de Correspondencias. Madrid.
- [4] Conte Solano, J.C.; Rubio Calvo, E. (enviado, SEEIIO).- Estudio de las Características Intrínsecas del Accidente en Poblaciones Laborales por Iteración del Análisis de Correspondencias sobre el Conjunto Cúmulo-Centroide. Madrid.

- [5] Conte, J.C. (2004).- Teoría del Accidente en Poblaciones Laborales. Bases Matemáticas. Tesis Doctoral. Univ. de Zaragoza. 230pp. Inédita.
- [6] Conte Solano, J.C.; Bascuas Hernández, J.; Domínguez Gracia, A.I.; Rubio García, B. (en prensa).- Viabilidad de Sustitución de una Serie de Tiempo de Accidentalidad Laboral por un Periodo Medio. Rev. MAPFRE-Seguridad. Fundación MAPFRE. Madrid.
- [7] Rubio Calvo, E.; Rubio Aranda, E.; Martínez Terrer, T.; García Felipe, A.I.; Sánchez Oriz, E.; Salvador Oliván, J.A. (1995).- Regresión, Correlación y Series Temporales. Cuad. Bioest. Aplic. Infor., Col. Monografías Didácticas, No. 5, 408pp. Univ. de Zaragoza.
- [8] González López-Valcarcel, B. (1991).- Análisis Multivariante. Aplicación al Ámbito Sanitario. Ed. SG Editores. 247pp.
- [9] Hair, J.F.; Anderson, R.E.; Tatham, R.L.; Black, W.C. (1999).- Análisis Multivariante. Ed. Prentice Hall. 799pp.
- [10] Visauta Binacua, B. (1998).- Análisis Estadístico con SPSS para Windows. Mc Graw Hill. Vol. II Estadística Multivariante. 358pp.

An extension of the bilateral generating functions of modified Hypergeometric polynomial

Arabinda Das

Salt Lake School (English Medium)

CA-221, Salt Lake City, Calcutta 700 064. India

A.K. Chongdar

Dept. of Mathematics. Bengal Engineering and Science University

Shibpur, Howrah 711 103. India

Abstract

In this note we have obtained an extension of a bilateral generating function of modified Hypergeometric polynomial from the existence of a quasi bilateral generating relation by group-theoretic methods.

1 Introduction

In [1], the “quasi bilinear” generating function for the special function $p_n^{(\alpha)}(x)$ is given by

$$G(x, u, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n p_n^{(\alpha)}(x) p_m^{(n)}(u) t^n. \quad (1)$$

In this note we proceed to prove the existence of a more general generating relation from the existence of a quasi bilinear generating relation involving certain special function.

In [2], the following theorem on bilateral generating function involving Hypergeometric Polynomial has been obtained by group-theoretic method.

Theorem 1 *If*

$$G(x, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n {}_2F_1(-n, \beta; v; x) w^n,$$

then

$$(1-w)^{(v-1)}(1-xw)^{-\beta} G\left(\frac{x(1-w)}{1-xw}, wv\right) = \sum_{n=0}^{\infty} w^n \sum_{q=0}^n a_q \frac{-v+1}{(n-q)!} {}_2F_1(-n, \beta; v-n; x) v^q.$$

Here we have obtained the following extension of the above result from the concept of quasi-bilinear generating function by group-theoretic method.

Theorem 2 *If there exists a quasi bilinear generating relation of the form*

$$G(x, u, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n {}_2F_1(-n, \beta; v; x) {}_2F_1(-m, \beta; n; u) w^n,$$

then

$$\begin{aligned} & (1-w)^{\beta-m}(1+w)^{(v-1)}(1+xw)^{-\beta}G\left(\frac{x(1+w)}{1+xw}, u+(1-u)w, \frac{wv}{1-w}\right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_n \frac{w^{n+p+q}}{p!q!} v^q (-1)^q (-v+1)_q \times \\ & \quad \times \frac{(n+m)_p (n-\beta)_p}{(n)_p} {}_2F_1(-(n+q), \beta; v-q; x) {}_2F_1(-m, \beta; n+p; u). \end{aligned} \quad (2)$$

Proof

At first, we consider the following two linear partial differential operators R_1 and R_2 , [3, 4]:

$$R_1 = x(1-x)y^{-1}z \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial y} - (x\beta + 1)y^{-1}z,$$

$$R_2 = (1-u)t \frac{\partial}{\partial u} + t^2 \frac{\partial}{\partial t} + (m-\beta)t,$$

such that

$$R_1({}_2F_1(-n, \beta; v; x)y^v z^n) = (v-1) {}_2F_1(-(n+1), \beta; v-1; x)y^{v-1} z^{n+1},$$

$$R_2({}_2F_1(-m, \beta; n; u)t^n) = \frac{(n+m(n-\beta))}{n} {}_2F_1(-m, \beta; n+1; u)t^{n+1},$$

and

$$\begin{aligned} \exp(wR_1)f(x, y, z) &= (1+zw/y)^{-1}(1+zw/y)^{-\beta}f\left(x \frac{(1+zw/y)}{(1+xzw/y)}, y(1+zw/y), z\right), \\ \exp(wR_2)f(u, t) &= (1-wt)^{\beta-m}f\left(u+(1-utw), \frac{t}{(1-tw)}\right). \end{aligned}$$

Let

$$G(x, u, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n {}_2F_1(-n, \beta; v; x) {}_2F_1(-m, \beta; n; u) w^n. \quad (3)$$

Now replacing w by $wztv$ and then multiplying both sides of (3) by y^v , we get

$$y^v G(x, u, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n {}_2F_1(-n, \beta; v; x) y^v z^n {}_2F_1(-m, \beta; n; u) t^n (wv)^n. \quad (4)$$

On operating both sides of (4) by $\exp(wR_1)\exp(wR_2)$, we get

$$\begin{aligned} & \exp(wR_1)\exp(wR_1)(y^v G(x, u, wztv)) = \\ & = \exp(wR_1)\exp(wR_1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n {}_2F_1(-n, \beta; v; x) y^v z^n {}_2F_1(-m, \beta; n; u) t^n (wv)^n. \end{aligned} \quad (5)$$

The left member of (5) becomes

$$(1 + zw/y)^{-1+v} (1 + xzw/y)^{-\beta} (1 - wt)^{\beta-m} y^v G \left(x \frac{(1 + zw/y)}{(1 + xzw/y)}, u + (1 - u)tw, \frac{wztv}{1 - tw} \right). \quad (6)$$

On the other hand, the right member of (5) becomes

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_n \frac{w^{n+p+q}}{p!q!} v^n (-1)^q (-v+1)_q \frac{(n+m)_p (n-\beta)_p}{(n)_p} \\ & \times {}_2F_1(-(n+q), \beta; v-q; x) y^{v-q} z^{n+q} {}_2F_1(-m, \beta; n+p; u) t^{n+p}. \end{aligned} \quad (7)$$

Now, equation (6) and (7) then using $y = z = t = 1$, we get Equation (2), which is our desired result.

Particular Case: If we put $m = 0$, we notice from our theorem that $G(x, u, w)$ becomes $G(x, w)$ for ${}_2F_1(-m, \beta; n; u)$ at $m = 0$ becomes 1. Hence, from our theorem, we obtain

$$\begin{aligned} & (1 - w)^{\beta} (1 + w)^{(v-1)} (1 + xw)^{-\beta} G \left(\frac{x(1 + w)}{1 + xw}, \frac{wv}{1 - w} \right) \\ & \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_n \frac{w^{n+q}}{q!} v^n (-1)^q (-v+1)_q {}_2F_1(-(n+q), \beta; v-q; x) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(n-\beta)_p}{p!} w^p \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_n \frac{(-w)^{n+q}}{q!} (-v+1)_q {}_2F_1(-(n+q), \beta; v-q; x) \left(\frac{-v}{1 - w} \right)^n (1 - w)^{\beta}. \end{aligned}$$

At first we replace $(-v/(1 - w))$ by v and then w by $(-w)$, we get

$$\begin{aligned} & (1 - w)^{(v-1)} (1 - xw)^{-\beta} G \left(\frac{x(1 - w)}{1 - xw}, wv \right) \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_n \frac{(w)^{n+q}}{q!} (-v+1)_q {}_2F_1(-(n+q), \beta; v-q; x) v^n \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} w^n \sum_{q=0}^{\infty} a_q \frac{(-v+1)_{n-q}}{(n-q)!} {}_2F_1(-n, \beta; v-n+q; x) v^q, \end{aligned}$$

which is Theorem 1.

References

- [1] Chatterjea, S.K. and Chakravorty, S.P.: 1989, "A unified group theoretic method of obtaining a more general class of generating relations from a given class of quasi bilateral (or quasi bilinear) generating relations involving some special functions", *Pure Math. Manuscript* 8, 153–162.

- [2] Das, S.: 1982, “On partial differential operators for $F(-n, \beta; v; x)$ ”, *J. Pure Math.* **2**, 25–39.
- [3] Gosh, B.: 1988, “Some generating functions involving Hypergeometric polynomials by Lie-algebraic method”, *Bull. Inst. Math. Acad. Sinica* **16**(2), 149–155.
- [4] Das, S.: 1986, “Group-Theoretic study of certain generating functions for Hypergeometric polynomials-II”, *Pure Math. Manuscript* **5**, 71–76.

Normal cones and strictly real algebra structure

A. El Kinani, M. A. Nejjari, M. Oudadess

École Normale Supérieure

B.P.5118-Takaddoum, 10105 Rabat, Maroc.

Abstract

The notion of an s -normal cone, introduced here, allows different characterizations of strictly real Banach algebras. The normality of H_+ , the cone of positive elements, makes of the algebra a function algebra. The nuclearity of H_+ implies finite dimensionality.

Key words: Real Banach algebras, convex cone, s -normal cone, normal cone, nuclear cone

1 Introduction

Characterizations of strictly real algebras have been examined in [5]. The specificity of our approach lies in the use of properties of normal cones. We first show that a real Banach algebra with a convex cone which is s -normal (see Definition 2.1) and contains all squares is necessarily strictly real. As a consequence, a real Banach algebra is strictly real if, and only if, the cone K_0 of finite sums of squares is s -normal (Corollary 2.5). Other characterizations are obtained. The normality is stronger than the s -normality. As a matter of fact a real Banach algebra H is isomorphic to an algebra $\mathcal{C}(X, R)$, of continuous functions on a compact space X if, and only if, its cone H_+ of positive elements is normal (Theorem 3.1). In the commutative case, we have the same result with the cone K_0 . The strength of nuclearity of a convex cone is illustrated here by the fact that it implies finite dimensionality (Theorem 4.1). Different consequences are obtained.

Let $(E, \|\cdot\|)$ be a normed space. A subspace K , of E , is said to be a convex cone if $x + y \in K$ and $\alpha x \in K$ for every x, y in K and $\alpha \geq 0$; it is said to be salient if $K \cap (-K) = \{0\}$. A partial order, on E , is associated to K by $x \leq y$ if $y - x \in K$. A convex cone is said to be normal (respectively nuclear) if there is $\alpha > 0$ (respectively

a continuous real linear form f on E) such that $\|x\| \leq \alpha \|y\|$, whenever $0 \leq x \leq y$ (respectively $\|x\| \leq f(x)$, for every $x \in K$). Let now $(H, \|\cdot\|)$ be a real Banach algebra and designate by $H_C = H + iH$ the complexification of H . Recall that, by definition, $Sp_H x = Sp_{H_C} x$, for every $x \in H$, where Sp stands for the spectrum. In the sequel, we denote by ρ the spectral radius given by $\rho(x) = \sup \{|\lambda| : \lambda \in Sp_H x\}$. Also, $\mathcal{C}(X, R)$ stands for the algebra of real continuous functions on the compact space X with the usual operations and the norm defined by $\|f\| = \sup \{|f(t)| : t \in X\}$.

2 Spectrally normal cones and strictly real structure

The convex cone of positive elements, in a strictly real algebra, is not always normal as it is shown by the algebra $\mathcal{C}^1([0, 1], R)$, of class C^1 functions, with the usual operations and the norm defined by $\|f\|_1 = \|f\|_\infty + \|f'\|_\infty$. However one has $\rho(f) \leq \rho(g)$ whenever $0 \leq f \leq g$. This fact suggests the following definition which allows a characterization of strictly real algebras among real ones.

Definition 2.1. Let A be an algebra and K a convex cone in A . We say that K is spectrally normal (s -normal in short) if there is an $\alpha > 0$ such that $\rho(x) \leq \alpha \rho(y)$, whenever $0 \leq x \leq y$.

Proposition 2.2. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a strictly real algebra and K a convex cone in H which is stable by product. If K is normal, then it is s -normal.

Proof. K being normal, let $\alpha > 0$ such that $\|x\| \leq \alpha \|y\|$, if $0 \leq x \leq y$. But K is stable by product, hence it follows, by induction on n , that $0 \leq x^{2^n} \leq y^{2^n}$, for every $n \in N^*$, whenever $0 \leq x \leq y$. So $0 \leq x \leq y$ implies $\|x^{2^n}\|^{\frac{1}{2^n}} \leq \alpha^{\frac{1}{2^n}} \|y^{2^n}\|^{\frac{1}{2^n}}$, for every $n \in N^*$. Whence the conclusion by convergence.

Let $(H, \|\cdot\|)$ be a real Banach algebra with a convex cone K . We consider the following conditions which are satisfied by the cone of positive elements in a strictly real algebra.

(P_1) $h^2 \in K$, for every $h \in H$.

(P_2) The cone K is s -normal.

The following result is somehow a converse of this fact.

Theorem 2.3. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary real Banach algebra and K a (non void) convex cone in H . If K satisfies (P_1) and (P_2) , then $(H, \|\cdot\|)$ is strictly real.

Proof. Let H_C , the complexification of H , be endowed with the involutive anti-morphism $* : h + ik \mapsto h - ik$, for h, k in H . By (P_2) , there is $\alpha > 0$ such that $\rho(u+v) \geq \alpha\rho(u)$, for every u and v in K . If $x = h + ik \in H_C$, with $hk = kh$, then $xx^* = h^2 + k^2$ with h^2, k^2 in K . One, then, shows that there is $\beta > 0$ such that $\rho(xx^*) \geq \beta\rho^2(x)$. Writing this for x^n and using the normality of x , we obtain $\rho^2(x) \geq \rho(xx^*) \geq \beta^{\frac{1}{n}}\rho^2(x)$. Whence $\rho(xx^*) = \rho^2(x)$, for every normal element x in H_C . Now let $h \in H$. If $\alpha + i\beta \in Sp_H h$ with α and β real, put $a = h + it$ with t a real number. Then a is a normal element, of H_C , such that $\alpha + i(\beta + t) \in Sp_{H_C} a$. Since $aa^* = h^2 + t^2$, it follows that

$$\alpha^2 + (\beta + t)^2 \leq \rho(a)^2 = \rho(aa^*) \leq \rho(h)^2 + t^2.$$

Whence $\alpha^2 + \beta^2 + 2\beta t \leq \rho(h)^2$, for each $t \in R$. This implies that $\beta = 0$.

Remark 2.4. None of conditions (P_1) or (P_2) alone is sufficient. Indeed, in any real algebra, the cone $K_0 = \{\sum_{\text{finite}} h^2, h \in H\}$ satisfies (P_1) ; and in any commutative real algebra the cone $H_+ = \{x \in H : Sp_H x \subset R^+\}$ satisfies (P_2) . In fact we have the following.

Corollary 2.5. The algebra $(H, \|\cdot\|)$ is strictly real if, and only if, the cone K_0 is s -normal.

Corollary 2.6. The algebra $(H, \|\cdot\|)$ is strictly real if, and only if, $\overline{K_0} = H_+$; where $\overline{K_0}$ is the closure of K_0 .

Now, it is worth to establish a link between s -normality and real strictness for a convex cone, in general.

Proposition 2.7. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary real Banach algebra and K a closed convex cone, in H , satisfying (P_1) . The following assertions are equivalent.

- i) K is s -normal and stable by product.
- ii) $\rho(y) \geq \rho(x)$, whenever $y \geq x \geq 0$.
- iii) H is strictly real and $K = H_+$.

Proof. i) \Rightarrow ii) Since K is stable by product, one has $y^{2^n} \geq x^{2^n} \geq 0$, for every $n \in N^*$, if $y \geq x \geq 0$. But, K being s -normal, there is $\alpha > 0$ such that $\rho(x) \geq \alpha^{\frac{1}{2^n}}\rho(y)$, for every n in N^* , if $y \geq x \geq 0$. Whence ii) by convergence.

ii) \Rightarrow iii) By theorem 2.3, the algebra H is strictly real. By (P_1) , we obtain $H_+ \subset K$. Now, if $x \in K$ and $r > 0$ are such that $-r \in Sp_H x$, then $\rho(x) \geq \rho(x) + r$ which is absurd; the inequality follows from ii) for $\rho(x)$, $\rho(x) - x$ and $\rho(x) - (\rho(x) - x)$ are in K .

iii) \implies i) By theorem 4.8 of [7].

Combining (P_1) et (P_2) , one obtains characterizations of real strictness.

Theorem 2.8. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary real Banach algebra. The following assertions are equivalent.

- i) $(H, \|\cdot\|)$ is strictly real.
- ii) $\rho(h^2 + k^2) \geq \rho(h^2)$; $h, k \in H$.
- iii) There is $\alpha > 0$ such that $\rho(h^2 + k^2) \geq \alpha \rho(h^2)$; $h, k \in H$.
- iv) There is $\alpha > 0$ such that $\rho(h^2 + k^2) \geq \alpha \rho(h^2)$; $h, k \in H$ with $hk = kh$.

In [5], L. Ingelstam defines, in non unitary Banach algebras, a modified exponential function by $e^x = -\sum_{n \geq 1} \frac{x^n}{n!}$; and gives a sufficient, but not necessary, condition for a real Banach algebra to be strictly real. Here are some conditions which are necessary and sufficient.

Proposition 2.9. Let $(H, \|\cdot\|)$ be real Banach algebra. The following assertions are equivalent.

- i) H is strictly real.
- ii) $\rho(e^{-\alpha h^2}) \leq 1$; $h \in H$, $\alpha > 0$.
- iii) $(\forall h \in H) (\exists \beta > 0) : \rho(e^{-\alpha h^2}) \leq \beta$; $\alpha > 0$.

In the unitary case, i), ii) and iii) are also equivalent to

- iv) $\rho(h^2 - k^2) \leq \max(\rho(h^2), \rho(k^2))$; $h, k \in H$.
- v) $\exists \alpha > 0 : \rho(h^2 - k^2) \leq \alpha \max(\rho(h^2), \rho(k^2))$; $h, k \in H$.

3 Normal cones and function algebra structure

The cone of positive elements H_+ in a strictly real algebra H is not normal in general (cf section 2). It turns out that this condition is a strong one as the following result shows.

Theorem 3.1. A unitary and strictly real Banach algebra $(H, \|\cdot\|)$ is isomorphic to $\mathcal{C}(X, R)$ if, and only if, H_+ is normal.

Proof. Only sufficiency has to be shown. Since H is strictly real, one has $0 \leq h(\rho(h) + \frac{1}{n})^{-1} + e \leq 2e$, for any $h \in H$ and any $n \in N^*$. So, H_+ being normal, there is $\alpha > 0$ such that $\rho(h) \geq \alpha \|h\|$, for every $h \in H$; hence H is semi-simple. But then, it is commutative by theorem 4.8 of [7]. And so, its complexification $H_{\mathbb{C}}$, endowed with the

involution $* : h + ik \mapsto h - ik$, is a hermitian Banach algebra such that $\rho(h) \geq \alpha \|h\|$, for every $h \in H$. Hence, H_C is a C^* -algebra for an equivalent norm, by theorem 8.4 of [12]. We conclude by the well known Gelfand-Naïmark theorem.

Proposition 3.2. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary real Banach algebra and K a convex cone, in H , closed and stable by product. If K is normal and satisfies (P_1) , then H is isomorphic to an algebra $\mathcal{C}(X, R)$.

Proof. cf. propositions 2.2 and 2.7.

Corollary 3.3. Let H be a unitary and commutative real Banach algebra. It is isomorphic to an algebra $\mathcal{C}(X, R)$ if, and only if, the cone K_0 is normal.

Proof. It is sufficient to notice that the closure of K_0 is also normal and apply proposition 3.2.

Remark 3.4. In the three previous results, one can not expect the isomorphism between H and $\mathcal{C}(X, R)$ to be an isometry. Indeed, the normality of a convex cone does not depend on the norm defining the topology.

Now, we reconsider theorem 2.4 of [8]; it appears, in particular, that commutativity is implicitly contained in hypotheses.

Proposition 3.5. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary real Banach algebra. The following assertions are equivalent.

- i) H is isomorphic to an algebra $\mathcal{C}(X, R)$.
- ii) $(\exists \alpha > 0), (\exists \beta > 0) : \|h^2\| \geq \alpha \|h\|^2$ and $\|h^2 + k^2\| \geq \beta \|h^2\|$; $h, k \in H$.
- iii) H is strictly real and H_+ is normal.

Proof. All what we have to show is ii) \implies iii). Since $\|h^2\| \geq \alpha \|h\|^2$, for every h in H , one obtains, by iteration, and convergence that $\rho(h) \geq \alpha \|h\|$, for every h in H . Now $\rho(h^2 + k^2) \geq \alpha \|h^2 + k^2\| \geq \alpha \beta \rho(h^2)$, for every h and k in H . Hence H is strictly real, by theorem 2.9. On the other hand, for every $u \in H_+$, there is $v \in H_+$ such that $u = v^2$ ([9], theorem 2.2). Hence the relation $\|h^2 + k^2\| \geq \beta \|h^2\|$ is nothing else than the normality of H_+ .

Corollary 3.6. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary real Banach algebra. If $\|h^2 + k^2\| \geq \|h^2\|$, for every h and k in H . Then H is isometrically isomorphic to $\mathcal{C}(X, R)$.

4. Nuclear cones and finite dimensionality. The nuclearity of a convex cone, introduced in [6], is stronger than its normality. This fact is illustrated here by the following result.

Theorem 4.1. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary strictly real algebra. If the cone H_+ is nuclear, then H is of finite dimension.

Proof. The cone H_+ , being nuclear, is normal and hence H is isomorphic to an algebra $\mathcal{C}(X, R)$. Now, by theorem 3.4.3 of [11], the algebra H is nuclear; and hence finite dimensional for it is a normed space.

Corollary 4.2. Let H be a unitary strictly real algebra. If there is, on H , a real scalar product $\langle \cdot, \cdot \rangle$ such that $\|x\| \leq \langle x, e \rangle$, for every $x \in H_+$, then H is of finite dimension.

Finally, here, are some particular cases of normality and nuclearity which characterize the algebra R of real numbers.

Proposition 4.3. Let $(H, \|\cdot\|)$ be a unitary strictly real algebra of unit e such that $\|e\| = 1$. The following assertions are equivalent.

- i) H is isometrically isomorphic to R .
- ii) There is a real scalar product $\langle \cdot, \cdot \rangle$, on H , such that $\langle e, e \rangle = 1$ and $\|u\| \leq \langle u, e \rangle$, for every u in H_+ .
- iii) There is a real linear form f , on H , such that $f(e) = 1$ and $\|u\| \leq f(u)$, for every u in H_+ .
- iv) There is a real linear form f , on H , such that $f(e) = 1$ and $\|u\| = f(u)$, for every u in H_+ .
- v) $\|v\| > \|u\|$, whenever $v \geq u \geq 0$ and $u \neq v$.

References

- [1] F. F. Bonsall, J. Duncan. Complete Normed Algebra, *Ergebnisse der Mathematik*. Band 80, Springer Verlag (1973).
- [2] A. El Kinani, A. Ifzarne, M. Oudadess. Commutativité de certaines algèbres de Banach à anti-morphisme involutif. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 53 (1998), 165-173.
- [3] A. El Kinani, M. Oudadess. Banach algebras whose positif elements are totally ordered. *Maghreb Math. Rev*, Vol 3, No 2, 1994, 117-120.

- [4] A. El Kinani, M. Oudadess. Involution généralisée et structure de C^* -algèbre, Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza, 52 (1997), 15-16.
- [5] L. Ingelstam. Real Banach algebras. Ark. Mat. 5 (1964), 239-270.
- [6] G. Isac. Supernormal cones and fixed point theory, Rocky Mountain J. Math. 17, No 3, (1987), 219-226.
- [7] I. Kaplansky. Normed Algebras. Duke Math. J. 16 (1949), 399-418.
- [8] J. L. Kelly, R. L. Vaught. The positive cone in Banach algebras, Trans. Amer. Math. Soc. 74 (1953), 44-55.
- [9] J. B. Miller. The natural ordering on strictly real Banach algebras, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. (1989), 539-556.
- [10] M. Oudadess. Another version of Vidav-Palmer's theorem. Real Acad. Ciencias, Madrid. Vol 93, No 2, (1999), 167-169.
- [11] A. Ould-Bahya. Etude des cônes nucléaires, Ann. Sc. Math. Québec. 15 (2), (1991), 123-133.
- [12] V. Pták. Banach algebras with involution. Manuscripta Math. 6 (1972), 245-290.

About Gevrey- L^2 -estimates of pseudo-differential operators associated to the Gevrey symbols

Mohammed Hazi

Department of Mathematics. École Normale Supérieure

Kouba-Algiers. Algeria

Abstract

This paper deals with the Gevrey regularity of pseudo-differential operators in C^∞ . We prove that a result of Taylor [12], remains true in the Gevrey case.

Key words: L^2 -continuity, pseudo-differential operators

1 Introduction

Many authors have been interested in the generalisation of the fundamental theorems on the L^2 and H^s continuity of pseudo-differential operators in C^∞ and analytic classes. We can quote, Beals [1], Calderon and Vaillancourt [4], Coifman and Meyer [5], Hwang [8] and Rodino [11]. Boulkhemair [2] gave a survey of these results and improved several of them. To our knowledge, the Gevrey regularity of these operators is relatively slightly explored. Boutet de Monvel and Krée [3], Hazi [7] and Matsuzawa [10] have tackled it. The starting-point of this study is a result mentionned in Taylor [12]. More precisely, we have reconsidered it in the Gevrey case and see if it remains true. The answer is positive.

In the sequel, we will use the following conventions:

- \mathbb{R}^n is the n -dimensional vector space in which every point x is defined by its n coordinates x_1, x_2, \dots, x_n .
- Ω denote, unless expressed otherwise, an open set of \mathbb{R}^n .
- $x + y$ is the point of coordinates $x_1 + y_1, x_2 + y_2, \dots, x_n + y_n$.
- dx refers to the element of hypercube $dx_1 dx_2 \dots dx_n$
- The order of a system of integers $p = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ is $|p| = p_1 + p_2 + \dots + p_n$
- $D^\alpha = i^{-|\alpha|} \frac{\partial^{\alpha_1}}{\partial x_1^{\alpha_1}} \frac{\partial^{\alpha_2}}{\partial x_2^{\alpha_2}} \dots \frac{\partial^{\alpha_n}}{\partial x_n^{\alpha_n}}$.

- $\Delta_x = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2}$.
- $p! = p_1!p_2!\dots p_n!$
- \widehat{u} stands for the Fourier transform of u .
- A^* is the adjoint of the operator A .
- $\mathcal{E}(\mathbb{R}^n)$ is the space of indefinitely differentiable functions on \mathbb{R}^n .
- $\mathcal{D}(\Omega)$ is the space of indefinitely differentiable functions on \mathbb{R}^n , with compact support in Ω .

We set in ([7], [6]):

Definition 1 Let s a real number greater than or equal to 1. A real function f in $C^\infty(\Omega)$ is said of Gevrey class with order s if, for any compact subset $K \subset \Omega$, there exists a constant $C > 0$ such that $\forall \alpha \in \mathbb{N}^n \ \|D^\alpha f\| \leq C^{|\alpha|+1} (|\alpha|!)^s$.

Definition 2 Let $m \in \mathbb{R}$ and ρ, δ two real numbers such that $0 \leq \delta < \rho \leq 1$. We say that a real function $a = a(x, \xi)$ in $C^\infty(\Omega \times \mathbb{R}^n)$, is a Gevrey symbol with order s of type (m, ρ, δ) on Ω if, for any compact subset $K \subset \Omega$, there exist positive constants C_0, C_1, B such that

$$\sup_{(x, \xi) \in (\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n)} |D_x^\alpha D_\xi^\beta a(x, \xi)| \leq C_0 C_1^{|\alpha|+|\beta|} (|\alpha|!)^s (|\beta|!)^s (1 + |\xi|^2)^{\frac{1}{2}(m-\rho|\alpha|+\delta|\beta|)} \quad (1)$$

for any $\xi \in \mathbb{R}^n$ with $|\xi| \geq B |\alpha|^s$ and any $\alpha, \beta \in \mathbb{N}^n$.

The vector space of such symbols, sometimes called usual or classical symbols, is referred to as ${}_{\rho, \delta} S_{(G, s)}^m(\Omega \times \mathbb{R}^n)$.

We are concerned with the class of symbols $(m, 1, 1)$. Let us to point out here that the function $a(x, \xi) = a$ is taken of Gevrey class with order s in x and ξ whereas, often in the literature (see in particular [3]), it is taken of Gevrey class with order s in x and analytic ($s = 1$) in ξ (which amounts to take $s = 1$ in the factor $(|\alpha|!)^s$).

The following theorem gives the asymptotic extension of a symbol.

Theorem 1 Let a_j a symbol of ${}_{\rho, \delta} S_{(G, s)}^{m_j}(\Omega \times \mathbb{R}^n)$, where $(m_j)_j$ is a real sequence decreasing to $-\infty$. Then, there exists a symbol a of ${}_{\rho, \delta} S_{(G, s)}^{m_0}(\Omega \times \mathbb{R}^n)$ such that, for any $N > 0$, there holds

$$a - \sum_0^{N-1} a_j \in {}_{\rho, \delta} S_{(G, s)}^{m_N}(\Omega \times \mathbb{R}^n).$$

We also write in this case $a \sim \sum_0^\infty a_j$.

A pseudo-differential operator of class s , $A = a(x, D)$, associated to a symbol a of the space ${}_{\rho, \delta} S_{(G, s)}^m(\Omega \times \mathbb{R}^n)$ is defined, relatively to the standard quantization, by the formula

$$a(x, D)u(x) = (2\pi)^{-n} \int_{\mathbb{R}^n} e^{ix\xi} a(x, \xi) \widehat{u}(\xi) d\xi, \quad u \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^n).$$

We write $A = opa$ and say that A belongs to $Op_{\rho, \delta} S_{(G, s)}^m(\Omega \times \mathbb{R}^n)$.

The distribution-kernel T of $a(x, D)$ is defined by

$$T(x, y) = (2\pi)^{-n} \int_{\mathbb{R}^n} e^{i(x-y)\xi} a(x, \xi) d\xi.$$

2 Chronological recall of some results.

Among the considerable results devoted to the L^2 continuity of pseudo-differential operators in the case of C^∞ -quantizations, (see [2] in particular), we recall

Theorem 2 $A = a(x, D)$ sends continuously $L^2(\mathbb{R}^n)$ in itself whenever

$$\|D_x^\beta D_\xi^\alpha a(x, \xi)\| \leq C_{\alpha\beta} \quad (2)$$

for all multi-indices α, β such that $|\alpha|, |\beta| \leq 3n + 4$ ($C_{\alpha\beta}$ being a positive constant).

In addition, if we set

$$\|A\|_0 = \sup_{|\alpha, \beta| \leq 3n+4} C_{\alpha\beta}$$

where $C_{\alpha\beta}$ are given by (2), then

$$\|a(x, D)u\|_{L^2(\mathbb{R}^n)} \leq C \|A\|_0 \|u\|_{L^2(\mathbb{R}^n)}$$

where C is a positive constant depending only on n .

Theorem 3 $a(x, D)$ defines a bounded operator on $L^2(\mathbb{R}^n)$ whenever

$$D_x^\beta D_\xi^\alpha a(x, \xi) \in L^\infty(\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n)$$

for all multi-indices α, β such that $|\alpha|, |\beta| \leq [\frac{n}{2}]$ or $\alpha, \beta \in \{0, 1\}^n$. ($[u]$ denotes the integer part of the real u .)

In 1972, Calderón and Vaillancourt, [4], proved the following result :

Theorem 4 $a(x, D)$ is bounded in $L^2(\mathbb{R}^n)$ if there exists δ such that $0 \leq \delta < 1$ and

$$|D_x^\beta D_\xi^\alpha a(x, \xi)| \leq C |\xi|^{\delta(|\beta| - |\alpha|)}$$

for

$$|\alpha| \leq n + 2 \left[\frac{n}{2} \right] \quad \text{and} \quad |\beta| \leq 2N, \quad \text{with} \quad N \geq \frac{5n}{4(1 - \delta)}.$$

In 1978, Coifman and Meyer, [5], improved this result:

Theorem 5 *an opa is bounded in $L^2(\mathbb{R}^n)$ if there exists δ such that $0 \leq \delta < 1$ and*

$$|D_x^\beta D_\xi^\alpha a(x, \xi)| \leq C |\xi|^{\delta(|\beta|-|\alpha|)} \quad \text{for } |\alpha|, |\beta| \leq \left[\frac{n}{2} \right] + 1.$$

In 1987, Hwang, [8], proved that:

Theorem 6 *an opa is bounded in $L^2(\mathbb{R}^n)$ if there exists δ such that $0 \leq \delta < 1$ and*

$$|D_x^\beta D_\xi^\alpha a(x, \xi)| \leq C |\xi|^{\delta(|\beta|-|\alpha|)}$$

for $\alpha_j = 0$ or 1 and $\beta_j = 0$ or 1 if $n = 1$ and $\beta_j = 0, 1$ or 2 in general.

3 Our problem

In what follows, we will prove

Theorem 7 *Assume $a(x, \xi) \in_{\delta, \delta} S_{(G, s)}^m(\Omega \times \mathbb{R}^n)$, $m \leq 0$, $0 \leq \delta < 1$, and*

$$\sup_{x \in K} |D_x^\beta D_\xi^\alpha a(x, \xi)| \leq C_0 C_1^{|\alpha|+|\beta|} (|\alpha|!)^s (|\beta|!)^s (1 + |\xi|^2)^{m-\delta(|\alpha|-|\beta|)} \quad (3)$$

for any $\xi \in \mathbb{R}^n$ with $|\xi| \geq B|\alpha|^s$ and $|\alpha|, |\beta| \leq 3n + 4 = N$.

(B is the constant in the relation (1)).

Then, the operator $A = a(x, D)$ acts continuously from $L^2(\Omega)$ in itself.

Moreover, if

$$|A|_\delta = \sup_{|\alpha, \beta| \leq N} C_0 C_1^{|\alpha|+|\beta|} (|\alpha|!)^s (|\beta|!)^s$$

we get

$$\|a(x, D)u\|_{L^2(\mathbb{R}^n)} \leq C \|A\|_\delta \|u\|_{L^2(\mathbb{R}^n)}$$

where C is a positive constant depending only on δ .

Proof. It is sufficient to prove this theorem for $a \in_{\delta, \delta} S_{G^s}^0(\Omega \times \mathbb{R}^n)$. We make use of two results. The first of which is due to M. Cotlar and E. Stein, on sums of almost orthogonal operators.

Definition 3 (Almost orthogonal operators) *We will call a family of continuous operators $\{A_i : i \in \mathbb{Z}\}$ almost orthogonal, if they satisfy the following conditions:*

$$\|A_i^* A_j\| \leq a(i, j), \quad \|A_i A_j^*\| \leq b(i, j),$$

where $a(i, j)$ and $b(i, j)$ are non negative symmetric functions on $\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}$ which satisfy

$$\|a\|_{\infty, 1/2}^{1/2} = \sup_{i \in \mathbb{Z}} \sum_{j \in \mathbb{Z}} a^{1/2}(i, j) < \infty, \quad \|b\|_{\infty, 1/2}^{1/2} = \sup_{i \in \mathbb{Z}} \sum_{j \in \mathbb{Z}} b^{1/2}(i, j) < \infty.$$

Lemma 1 Let A_1, A_2, \dots, A_N be bounded operators from a Hilbert space H_1 to another H_2 such that

$$\sum_k \sqrt{\|A_j^* A_k\|} \leq M, \quad \sum_k \sqrt{\|A_j A_k^*\|} \leq M, \quad (4)$$

where M is a positive constant. Then, there follows that $\|\sum_k A_j\| \leq M$.

Proof If $A = \sum A_j$, we have $\|A\|^2 = \|A^* A\|$, and more generally, by the spectral theorem, $\|P\|^{2m} = \|(A^* A)^m\|$. We expand in a sum and use the fact that

$$\begin{aligned} & \|A_{j_1}^* A_{j_2} \dots A_{j_{2m-1}}^* A_{j_{2m}}\| \leq \\ & \min (\|A_{j_1}^* A_{j_2}\| \dots \|A_{j_{2m-1}}^* A_{j_{2m}}\|, \|A_{j_1}\| \|A_{j_2} A_{j_3}^*\| \dots \|A_{j_{2m-2}} A_{j_{2m-1}}^*\| \|A_{j_{2m}}\|) \end{aligned}$$

Taking the geometric mean of the two estimates and noting that $\|A_j\| \leq M$ by hypothesis, we obtain

$$\|A\|^{2m} \leq M \sum \sqrt{\|A_{j_1}^* A_{j_2}\|} \sqrt{\|A_{j_2} A_{j_3}^*\|} \dots \sqrt{\|A_{j_{2m-1}}^* A_{j_{2m}}\|}$$

The sum is taken over j_1, j_2, \dots, j_{2m} . If we use (4) to estimate successively the sum over j_{2m}, j_2, \dots, j_2 , then only the sum over j_1 is left over and we see that

$$\|A\|^{2m} = NM^{2m}.$$

Taking $2m$ -th roots and, letting m tends to ∞ , we get $\|A\| \leq M$, as expected. \square

We also need the following

Lemma 2 Let X be a measurable space. Assume $K(x, y)$ to be a kernel-distribution satisfying

$$\int_X \|K(x, y)\| dy \leq C_0, \quad \int_X \|K(x, y)\| dx \leq C_1,$$

with C_0 and C_1 being two positive constants.

Then $Pu(x) = \int K(x, y)u(y)dy$ defines a continuous operator on $L^2(X)$; moreover

$$\|P\| \leq \sqrt{C_0 C_1}$$

Proof We have

$$\begin{aligned} \|\langle Pu, v \rangle\| & \leq \int \|K(x, y)\| \|u(x)\| \|v(y)\| dx dy \\ & = \int \left(\sqrt{\|K(x, y)\|} \|u(x)\| \right) \left(\sqrt{\|K(x, y)\|} \|v(y)\| \right) dx dy \\ & \leq \sqrt{\int \|K(x, y)\| \|u(x)\|^2 dy dx} \sqrt{\int \|K(x, y)\| \|v(y)\|^2 dx dy} \\ & \leq \sqrt{C_0} \|u\|_{L^2} \sqrt{C_1} \|v\|_{L^2}, \end{aligned}$$

and the claim follows. \square

Let us turn back to the proof of our main theorem. We shall put the operator A under the form of a sum of quasi-orthogonal operators $A = \sum A_j$. To this end, we choose a

partition of the unity φ_j on $[0, \infty[$, $-1, 0, 1, 2, \dots$, such that φ_{-1} has support in $[0, 1[$, φ_j has support in $]2^{j-1}, 2^{j+1}[$, $j \geq 0$, and that

$$\varphi_j(t) = 1, \quad \text{if } |t - 2^j| \leq \frac{1}{4}2^j; \quad j \geq 0, \quad \text{and} \quad \varphi_j^{(k)}(t) \leq C_k 2^{jk}, \quad j \geq 0.$$

Such partition exists. Set

$$a_j(x, \xi) = \varphi_j \left(C (1 + |\xi|^2)^{\frac{\delta}{2}} \right) a(x, \xi),$$

for a certain constant $C > 0$.

We aim to apply lemma 1. Firstly, we estimate the norm of the operator $a_j(x, D)$. On the support of $a_j(x, \xi)$, we have

$$2^{j-1} \leq C (1 + |\xi|^2)^{\frac{\delta}{2}} \leq 2^j.$$

As a consequence, Eq. (3) yields

$$\sup_{x \in K} \|D_x^\alpha D_x^\beta a_j(x, \xi)\| \leq C_0 \tilde{C}_1^{\|\alpha+\beta\|} (\|\alpha\|!)^s (\|\beta\|!)^s (1 + \|\xi\|^2)^{j(\|\beta\| - \|\alpha\|)}, \quad (5)$$

where \tilde{C} is a positive constant depending on j . Now, let us consider U_j the unit operator on $L^2(\mathbb{R}^n)$, defined by

$$U_j \psi(x) = 2^{\frac{n_j}{2}} \psi(2^j x).$$

There follows that $B_j = U_j^* A_j U_j$ is a pseudo-differential operator of Gevrey symbol type $b_j(x, \xi) = a_j(2^{-j}x, 2^j \xi)$, of class s , and (2.3) implies

$$\sup_{x \in K} \|D_x^\alpha D_x^\beta b_j(x, \xi)\| \leq C_0 \tilde{C}_1^{\|\alpha+\beta\|} (\|\alpha\|!)^s (\|\beta\|!)^s \quad (6)$$

Theorem 2 yields $\|A_j\| \leq CH$, where

$$H = \sup_{|\alpha|, |\beta| \leq N} C_0 \tilde{C}_1^{|\alpha+\beta|} (|\alpha|!)^s (|\beta|!)^s.$$

Now, we give estimates of the norms of the operators $A_k^* A_j$ and $A_j A_k^*$, with $\|k - j\| \geq 4$. In each case, the symbols A_j and A_k have disjoint supports, and $A_k^* A_j$ and $A_j A_k^*$ admit regular kernels. Hence, we may expect to obtain convenient bounds for their norms by elementary tools.

For $k - j \geq 4$, if $a_k(x, \eta) a_j(y, \xi) \neq 0$, then

$$(1 + \|\eta\|^2)^{\frac{\delta}{2}} \sim 2^k \quad \text{and} \quad (1 + \|\xi\|^2)^{\frac{\delta}{2}} \sim 2^j$$

and simultaneously, this implies

$$\|\xi - \eta\| \geq C(2^j + 2^k)^{1+\gamma} (1 + \|\xi - \eta\|^2)^{\frac{\gamma}{2}}, \quad \text{with} \quad \gamma = \frac{1 - \delta}{\delta(1 + \delta)} \quad (7)$$

Now, $A_k^* A_j u(x) = \int F(x, y) u(y) dy$, where

$$F(x, y) = \int \overline{a_k(x, \xi)} a_j(z, \eta) e^{i(x\xi - z\xi + z\eta - y\eta)} dz d\xi d\eta.$$

An integration by parts gives

$$F(x, y) = \int b_L(x, y, z, \xi, \eta) e^{i(x\xi - z\xi + z\eta - y\eta)} dz d\xi d\eta, \quad (8)$$

with

$$\begin{aligned} b_L(x, y, z, \xi, \eta) &= (1 + \|x - z\|^2)^{-L} (1 + \|z - y\|^2)^{-L} \\ &\quad (1 - \Delta_\xi)^N (1 - \Delta_\eta)^L \|\xi - \eta\|^{2L} (-\Delta_z)^L \overline{a_k(z, \xi)} a_j(z, \eta). \end{aligned}$$

Then

$$\|b_L(x, y, z, \xi, \eta)\| \leq C \left[(1 + \|x - z\|^2)^{-\frac{L}{2}} (1 + \|z - y\|^2)^{-\frac{L}{2}} \|\xi - \eta\|^{-1} (2^j + 2^k) \right]^{2L}. \quad (9)$$

Hence, in $\text{Supp } (b_L)$, if $\|k - j\| \geq 4$, the relation (7) is plausible. Substituting into (9), yields

$$\|b_L(x, y, z, \xi, \eta)\| \leq C \left[(1 + \|x - z\|^2)^{-\frac{L}{2}} (1 + \|z - y\|^2)^{-\frac{L}{2}} (1 + \|\xi - \eta\|^2)^{-\frac{\gamma}{2}} (2^j + 2^k)^{-\gamma} \right]^{2L}. \quad (10)$$

If

$$L > \max \left(\frac{n}{2}, \frac{3}{2\gamma}, \frac{n}{2\gamma} \right),$$

we may make an integration in (10), and with (8), we deduce

$$\|F(x, y)\| \leq C (1 + \|x - y\|^2)^{-L - \frac{\gamma}{2}} (2^j + 2^k)^{-\gamma},$$

from which there follows

$$\|A_k^* A_j\| \leq C (2^j + 2^k)^{-\gamma}$$

provided $\|k - j\| \geq 4$. Now, for $\|k - j\| \leq 4$, we have

$$\|A_k^* A_j\| \leq \|A_k^*\| \|A_j\| \leq H^2.$$

Then, in all cases, we obtain

$$\|A_k^* A_j\| \leq C 2^{-\gamma \|j - k\|}. \quad (11)$$

Estimating $A_j A_k^*$ is easier. Indeed, $\widehat{A_j A_k^*} u(\xi) = \int \chi(\xi, \eta) \widehat{u}(\eta) d\eta$, where

$$\chi(x, \eta) = \int a_j(x, \zeta) \overline{a_k(y, \zeta)} e^{i(-x\xi + x\zeta - y\zeta + y\eta)} dx d\zeta dy.$$

Now, $\|k - j\| \geq 4$ implies $\chi(x, \eta) = 0$, then $A_j A_k^* = 0$ for $\|k - j\| \geq 4$. When $\|k - j\| \leq 4$, we make use the inequality

$$\|A_k^* A_j\| \leq \|A_k^*\| \|A_j\| \leq H^2$$

to get

$$\|A_j A_k^*\| \leq C 2^{-\gamma \|j-k\|}. \quad (12)$$

Combining (11) and (12) together with Cotlar-Knapp-Stein lemma, we deduce that the operator $A = a(x, D) = \sum A_j$ is bounded in $L^2(\mathbb{R}^n)$.

The second statement of the theorem is straightforward. \square

References

- [1] Beals, R., A general calculus of pseudo-differential operators. *Comm. Pure Appl. Math.* 27 (1974), pp. 1-24.
- [2] Boulkhemair, A. Opérateurs pseudo-différentiels, paradifférentiels et intégraux de Fourier non réguliers: continuité et applications aux équations non linéaires, Thèse d'habilitation, Université de Nantes, 1998.
- [3] Boutet De Monvel, L. and Krée, P. Pseudo-differential operators and Gevrey classes; *Ann. Inst. de Fourier, Grenoble*, 17.1, (1967), pp. 295 - 323.
- [4] Calderón, A. and Vaillancourt, R., A class of bounded pseudo-differential operators; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69 (1972), pp.1185-1187.
- [5] Coifman, R. and Meyer, Y., Au delà des opérateurs pseudo-différentiels, *Astérisque* 57 (1978), Société Mathématiques de France.
- [6] De Donno, G. and Rodino, L, Gevrey hypoellipticity for partial differential equations with characteristics of higher multiplicity, *Rend. Scien. Mat. Univ. Pol. Torino*, Vol.58, 4 (2000), pp. 435-448.
- [7] Hazi, M. About the Gevrey regularity of the solutions of Euler's equation; *Arab Gulf Journal of scientific research*, 16 (3), pp. 611-620 (1998).
- [8] Hwang, I.L., On the L^2 -boundedness of pseudo-differential operators, *Trans. Amer. Math. Soc.* 302 (1987), No. 1, pp. 55-76.
- [9] Marcolongo, P., On the solvability in Gevrey classes of linear operator in two variables, *Rend. Scien. Mat. Univ. Pol. Torino*, Vol. 60,2 (2002), pp. 401-414.
- [10] Matsuzawa, T., Journées d'équations aux dérivées partielles, Saint Jean de Monts, 7 Juin 1982.
- [11] Rodino, L., Linear partial differential operators in Gevrey classes, *World Scientific*, 1993, Singapour.
- [12] Taylor, M. E., Pseudo-differential operators, *Princeton University Press*, Princeton, New Jersey, 1981.

The Arzéla-Ascoli theorem for non-locally convex weighted spaces

L.A. Khan

Department of Mathematics, King Abdul Aziz University

P.O. Box 80203, Jeddah 21589, (Saudi Arabia)

E-mail: akliaqat@hotmail.com

and

L. Oubbi

Department of Mathematics. École Normale Supérieure de Rabat

BP 5118, Takaddoum, 10105 Rabat (Morocco)

E-mail: l_oubbi@hotmail.com

Abstract

We deal with Arzéla-Ascoli type theorems in non-locally convex weighted spaces $CV_0(X, E)$ and $CV_p(X, E)$.

Key words: Arzéla Ascoli theorem, Weighted spaces of continuous functions

1 Introduction and Preliminaries

In this paper we characterize the precompact subsets of the weighted spaces $CV_0(X, E)$ and $CV_p(X, E)$ for an arbitrary topological vector space (TVs) E . This extends to the non-locally convex setting Arzéla-Ascoli type theorems given in [12]. Whenever the space E happens to be quasicomplete, this turns out to be characterizations of relative compactness. The importance of Arzéla-Ascoli type theorems is evident. Their applications already in the case of scalar-valued functions are numerous, namely in differential equations, in finding extremal curves, in Mazure-Orlicz criterion for the consistency of systems involving certain inequalities etc. For example, by the Arzéla-Ascoli theorem, every bounded equicontinuous sequence in $C(X)$, with X compact, has a uniformly convergent subsequence. This observation is very useful in the existence of solutions of differential equations. In [12], W.M. Ruess and W.H. Summers used effectively the Arzéla-Ascoli theorem for the locally convex weighted spaces to obtain a solution of the Cauchy problem

concerning the asymptotic almost periodic behavior of motion solutions. Our results may then provide a framework for further applications in the non-locally convex setting. Throughout this paper, unless stated otherwise, X will denote a completely regular Hausdorff space and E a non-trivial Hausdorff topological vector space (TVS) with a base \mathcal{W} of closed balanced neighborhoods of 0. A *Nachbin family* V on X is a set of non-negative upper semicontinuous functions on X , called *weights*, such that given $u, v \in V$, $t \geq 0$ and $x \in X$, there exists $w \in V$ with $tu, tv \leq w$ (pointwise) and $w(x) > 0$. Let $C(X, E)$ be the vector space of all continuous E -valued functions on X , and $C_b(X, E)$ (resp. $C_p(X, E)$, $C_0(X, E)$) the subspace of $C(X, E)$ consisting of those functions which are bounded (resp. have precompact range, vanish at infinity). Further, let

$$\begin{aligned} CV_b(X, E) &= \{f \in C(X, E) : vf(X) \text{ is bounded in } E \text{ for all } v \in V\}, \\ CV_p(X, E) &= \{f \in C(X, E) : vf(X) \text{ is precompact in } E \text{ for all } v \in V\}, \\ CV_0(X, E) &= \{f \in C(X, E) : vf \text{ vanishes at infinity on } X \text{ for all } v \in V\} \end{aligned}$$

Clearly, $CV_0(X, E) \subset CV_p(X, E) \subset CV_b(X, E)$. The first inclusion is due to the upper semicontinuity of the weights. When $E = \mathbb{K}$, the above spaces are denoted by $C(X)$, $C_b(X)$, $C_p(X)$, $C_0(X)$, $CV_b(X)$, and $CV_0(X)$. If $\varphi \in C(X)$ and $a \in E$, then $\varphi \otimes a$ is the function in $C(X, E)$ defined by $(\varphi \otimes a)(x) = \varphi(x)a; x \in X$. The *weighted topology* w_V [11, 4] on $CV_b(X, E)$ is defined as the linear topology which has a base of neighborhoods of 0 consisting of all sets of the form

$$N(v, G) = \{f \in CV_b(X, E) : vf(X) \subset G\},$$

where $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$. We mention that, in the non-locally convex setting, the weighted function spaces $CV_0(X, E)$ and $CV_b(X, E)$ have been studied by several authors in recent years for a variety of problems; see e.g. [4, 5, 7, 8, 10, 13].

The following are some instances of weighted spaces.

1. If $V = K^+(X) = \{\lambda\chi_X : \lambda > 0\}$, the set of all non-negative constant functions on X , then $CV_b(X, E) = C_b(X, E)$, $CV_p(X, E) = C_p(X, E)$, $CV_0(X, E) = C_0(X, E)$, and w_V is the *uniform topology* σ .
2. If $V = S_0^+(X)$, the set of all non-negative upper semi-continuous functions on X which vanish at infinity, then $CV_b(X, E) = CV_p(X, E) = CV_0(X, E) = C_b(X, E)$ and w_V is the *strict topology* β_0 .
3. If $V = K_c^+(X) = \{\lambda\chi_K : \lambda > 0 \text{ and } K \subset X, K \text{ compact}\}$, then $CV_b(X, E) = CV_p(X, E) = CV_0(X, E) = C(X, E)$ and w_V is the *compact-open topology* k .
4. If $V = K_f^+(X) = \{\lambda\chi_A : \lambda > 0 \text{ and } A \subset X, A \text{ finite}\}$, then $CV_b(X, E) = CV_p(X, E) = CV_0(X, E) = C(X, E)$ and w_V is the *pointwise topology* p .

Clearly $p \leq k$ on $C(X, E)$ and $k \leq \beta_0 \leq \sigma$ on $C_b(X, E)$. Moreover, the conditions on a Nachbin family V imply that $p \leq w_V$.

Let $B(E, F)$ denote the algebra of all continuous linear mappings T from a TVS E into another F . For any collection \mathcal{A} of subsets of E , $B_{\mathcal{A}}(E, F)$ denotes the subspace of $B(E, F)$ consisting of those T which are bounded on the members of \mathcal{A} together with the topology $\tau_{\mathcal{A}}$ of uniform convergence on the elements of \mathcal{A} . This topology has a base of neighborhoods of 0 consisting of all sets of the form

$$M(A, U) := \{T \in B(E, F) : T(A) \subset U\},$$

where $A \in \mathcal{A}$ and U is a neighborhood of 0 in F .

Finally, we will say that a net $\{x_{\alpha} : \alpha \in I\}$ is a V -net if it is contained in $S_{v,1} := \{x \in X : v(x) \geq 1\}$ for some $v \in V$. Following Bierstedt [1], X is said to be a V_R -space if a function $f : X \rightarrow \mathbb{R}$ is continuous whenever, for each $v \in V$, the restriction of f to $S_{v,1}$ is continuous. If $V = K(X)$, then X is a V_R -space means that X is a k_R -space.

2 Main Results

For any $x \in X$, let $\delta_x : CV_b(X, E) \rightarrow E$ denote the evaluation map $\delta_x(f) = f(x)$ at x . Clearly, $\delta_x \in B(CV_b(X, E), E)$. Next, define the evaluation map $\Delta : X \rightarrow B(CV_b(X, E), E)$ by $\Delta(x) = \delta_x$, $x \in X$. If the subscript c in $B_c(CV_b(X, E), E)$ stands for the topology of uniform convergence on precompact subsets of $CV_b(X, E)$, then one has the following lemma given in [10], see also [1, 12]

Lemma 2.1 *The evaluation map $\Delta : X \rightarrow B_c(CV_b(X, E), E)$ is continuous if and only if every precompact subset of $CV_b(X, E)$ is equicontinuous. In particular, if X is V_R -space, then every precompact subset of $CV_b(X, E)$ is equicontinuous.*

The following theorem extends Theorem 2.1 of [12] to the general setting of TVS's.

Theorem 2.2 *Let A be a subset of $CV_0(X, E)$. Then A is precompact whenever the following conditions hold.*

- i. A is equicontinuous.
- ii. $A(x) = \{f(x) : f \in A\}$ is precompact in E for each $x \in X$.
- iii. vA vanishes at infinity on X for each $v \in V$. This is for each $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$, there exists a compact set $K \subset X$ such that $v(y)f(y) \in G$ for all $f \in A$ and $y \in X \setminus K$. If X happens to be a V_R -space, then the converse is also true.

Proof. Suppose i. – iii. hold. Since $CV_0(X, E) \subset C(X, E)$, by i., A is an equicontinuous subset of $C(X, E)$. Further, since, by ii., A is p -precompact, it follows from ([14],

p. 289) that A is a precompact subset of $(C(X, E), k)$. To show that A is precompact in $CV_0(X, E)$, let $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$. Choose a balanced $H \in \mathcal{W}$ such that $H + H \subset G$. By *iii.*, there exists a compact $K \subset X$ such that

$$v(y)f(y) \in H \text{ for all } f \in A \text{ and } y \in X \setminus K. \quad (1)$$

Since v is upper-semicontinuous, $\|v\|_K = \sup\{v(y) : y \in K\} < \infty$. But A is precompact in $(C(X, E), k)$. Then there exist $h_1, \dots, h_n \in A$ such that

$$A \subset \bigcup_{i=1}^n (h_i + N(\chi_K, (\|v\|_k + 1)^{-1}H)). \quad (2)$$

We claim that

$$A \subset \bigcup_{i=1}^n \{h_i + N(v, G)\}.$$

Let $f \in A$ and $y \in X$. If $y \in K$, by (2), there exists $j \in \{1, \dots, n\}$ such that

$$v(y)(f(y) - h_j(y)) \in v(y)(\|v\|_k + 1)^{-1}H \subset H.$$

If $y \in X \setminus K$, then, for any $i \in \{1, \dots, n\}$, (1) gives

$$v(y)(f(y) - h_i(y)) = v(y)f(y) - v(y)h_i(y) \in H - H \subset G.$$

This establishes our claim, and so A is precompact in $CV_0(X, E)$. Now, Suppose X is a $V_{\mathbb{R}}$ -space and that A is a precompact subset of $CV_0(X, E)$. Let us verify *i.* – *iii.* Since X is a $V_{\mathbb{R}}$ -space, by (2.1), A is equicontinuous whereby *i*. On the other hand, since $p \leq w_V$, H is p -precompact. Hence, for each $x \in X$, $A(x)$ is precompact in E . Whence *ii*. Finally, let $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$ and choose a balanced $H \in \mathcal{W}$ with $H + H \subset G$. Since A is precompact, there exist $h_1, \dots, h_n \in A$ such that

$$A \subset \bigcup_{i=1}^n (h_i + N(v, H)). \quad (3)$$

Put $K = \bigcup_{i=1}^n \{y \in X : v(y)h_i(y) \notin H\}$. Since $h_i \in CV_0(X, E)$ for each i , K is compact. Now, let $f \in A$ and $y \in X \setminus K$. By (3), there exists $i \in \{1, \dots, n\}$ such that $f \in h_i + N(v, H)$. Hence

$$v(y)f(y) = v(y)(f(y) - h_i(y)) + v(y)h_i(y) \in H + H \subset G.$$

Thus vA vanishes at infinity on X .

The following result is an extension of Theorem 2.2 of [12]. Following W.M. Ruess and W.H. Summers, we shall set, for any $A \subset CV_p(X, E)$, $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$,

$$T_x(A, v, G) = \{y \in X : v(y)f(y) - v(x)f(x) \in G \text{ for all } f \in A\}, \quad x \in X.$$

Theorem 2.3 Consider the following assertions:

- a.** (i) A is equicontinuous;
(ii) $A(x)$ is precompact in E for each $x \in X$,
(iii) given $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$, there exists a compact set $K \subset X$ such that $\{T_x(A, v, G) : x \in K\}$ covers X .
- b.** (i) $vA(X) = \{v(x)f(x) : x \in X, f \in A\}$ is precompact in E for each $v \in V$;
(ii) given $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$, there exists a finite set $F \subset X$ such that $\{T_x(A, v, G) : x \in F\}$ covers X .
- c.** (i) $A(x)$ is precompact in E for each $x \in X$;
(ii) given $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$, there exists a finite set $F \subset X$ such that $\{T_x(A, v, G) : x \in F\}$ covers X .
- d.** A is precompact.

Then $a. \implies b. \implies c. \implies d$. If X is in addition a $V_{\mathbb{R}}$ -space, then also $c. \implies d$.

Proof. $a. \implies b$. Suppose $a.$ holds. We first note that (i) and (ii) together imply, as in the proof of (2.2), that A is a precompact subset of $(C(X, E), k)$. We now verify $b.$ (i) and $b.$ (ii).

For $b.$ (i), let $v \in V, G \in \mathcal{W}$ and choose a balanced $H \in \mathcal{W}$ such that $H + H + H + H \subset G$. By $a.$ (iii), there exists a compact $K \subset X$ such that

$$X = \bigcup\{T_x(A, v, H) : x \in K\}. \quad (4)$$

Since A is precompact in $(C(X, E), k)$, there exist $h_1, \dots, h_n \in A$ such that

$$A \subset \bigcup_{i=1}^n (h_i + N(\chi_k, (\|v\|_k + 1)^{-1}H)). \quad (5)$$

Moreover, since each $vh_i(K)$ is precompact in E , there exist $\{x_{ij}\}_{j=1}^{n_i} \subset K$ such that

$$vh_i(K) \subset \bigcup_{j=1}^{n_i} (v(x_{ij})h(x_{ij}) + H). \quad (6)$$

Now, fix any $y \in X$ and $f \in A$. By (4), $y \in T_x(A, v, H)$ for some $x \in K$ and so

$$v(y)f(y) - v(x)f(x) \in H \text{ for all } f \in A. \quad (7)$$

By (5), there exists $i \in \{1, \dots, n\}$ such that

$$(f - h_i)(K) \subset (\|v\|_k + 1)^{-1}H. \quad (8)$$

By (6), there exists $j \in \{1, \dots, n\}$ such that

$$v(x)h_i(x) - v(x_i)h_i(x_{ij}) \in H. \quad (9)$$

By (7), (8) and (9)

$$\begin{aligned}
v(y)f(y) - v(x_{ij})h_i(x_{ij}) &= (v(y)f(y) - v(x)f(x)) + v(x)(f(x) - h(x)) \\
&\quad + (v(x)h_i(x) - v(x_{ij})h_i(x_{ij})) \\
&\in H + \frac{v(x)}{\|v\|_k + 1}H + H \subset G.
\end{aligned} \tag{10}$$

i.e. $vA(X) \subset \bigcup_{i=1}^n \bigcup_{j=1}^{n_i} (v(x_{ij})h_i(x_{ij}) + G)$ and $vA(X)$ is precompact in E .

For b. (ii), let $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$, and suppose these be same as in the proof of b. (i). Also, let h_i and x_{ij} be as above. Set $F = \bigcup_{i=1}^n \{x_{ij} : j = 1, \dots, n_i\}$. Then, for any fixed $y \in X$ and $f \in A$, (9) and (10) give

$$\begin{aligned}
v(y)f(y) - v(x_{ij})f(x_{ij}) &= (v(y)f(y) - v(x_{ij})h_i(x_{ij})) \\
&\quad + (v(x_{ij})h_i(x_{ij}) - v(x_{ij})f(x_{ij})) \\
&\in (H + H + H) + H \subset G;
\end{aligned}$$

that is, $y \in T_x(A, v, G)$ with $x \in F$. Hence $\{T_x(A, v, G) : x \in F\}$ covers X .

The implication $b. \implies c.$ is trivial.

c. \implies d. : Suppose that c. holds. Fix any $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$ and choose a balanced $H \in \mathcal{W}$ with $H + H + H \subset G$. By c. (ii) there exists a finite set $F \subset X$ such that $\{T_x(A, v, H) : x \in F\}$ covers X . By c. (i), A is p -precompact, and so there exists $h_i, \dots, h_n \in A$ such that

$$A \subset \bigcup_{i=1}^n (h_i + N(\chi_F, (\|v\|_F + 1)^{-1}H)). \tag{11}$$

We claim that $A \subset \bigcup_{i=1}^n (h_i + N(v, G))$. Fix any $f \in A$. By (11), there exists $i \in \{1, \dots, n\}$ such that

$$(f - h_i)(F) \subset (\|v\|_F + 1)^{-1}H.$$

Then, for any $y \in X$, $y \in T_x(A, v, H)$ for some $x \in F$ and so

$$\begin{aligned}
v(y)f(y) - v(y)h_i(y) &= (v(y)f(y) - v(x)) + v(x)(f(x) - h_i(x)) \\
&\quad + (v(x)h_i(x) - v(y)h_i(y)) \\
&\in H + \frac{v(x)}{\|v\|_F + 1}H - H \\
&\subset H + H + H \subset G.
\end{aligned}$$

This proves our claim; i.e., d. holds.

Now, assume that X is a $V_{\mathbb{R}}$ -space and let us show that d. \implies a. Since A is a precompact subset of $CV_p(X, E)$, just as in the proof of (2.2), a.(i) and a.(ii) follow. To prove a.(iii),

let $v \in V$ and $G \in \mathcal{W}$. Choose a balanced $H \in \mathcal{W}$ such that $H + H + H \subset G$. The precompactness of A gives $h_1, \dots, h_n \in A$ such that

$$A \subset \bigcup_{i=1}^n (h_i + N(v, H)). \quad (12)$$

Now, consider the function $h : X \rightarrow E^n$ defined by $h(x) = (h_1(x), h_2(x), \dots, h_n(x))$. This is a continuous function such that $(vh)(X)$ is precompact, for it is contained in the product $\prod_{i=1}^n (vh_i)(X)$ which is precompact. Hence for the neighborhood H^n , there exists a finite subset F of X such that

$$(vh)(X) = \bigcup_{x \in F} ((vh)(x) + H^n). \quad (13)$$

This gives

$$X \subset \bigcup_{x \in F} T_x(\{h_1, \dots, h_n\}, v, H). \quad (14)$$

We now show that $\{T_x(A, v, G) : x \in F\}$ covers X . Fix $y \in X$. By (14), $y \in T_x(\{h_i\}_{i=1}^n, v, H)$ for some $x \in F$ and so

$$v(y)h_i(y) - v(x)h_i(x) \in H \quad \forall i = 1, \dots, n. \quad (15)$$

Given $f \in A$. By (12), there exists $i \in \{1, \dots, n\}$ such that $f - h_i \in N(v, H)$; this is

$$v(z)(f(z) - h_i(z)) \in H \quad \forall z \in X. \quad (16)$$

So, by (15) and (16),

$$\begin{aligned} v(y)f(y) - v(x)f(x) &= (v(y)f(y) - v(y)h_i(y)) \\ &\quad + (v(y)h_i(y) - v(x)h_i(x)) \\ &\quad + (v(x)h_i(x) - v(x)h(x)) \\ &\in H + H + H \subset G. \end{aligned}$$

Hence $y \in T_x(A, v, G)$; i.e., a.iii) holds.

We mention that in the particular case of $V = S_0^+(X)$, (2.2) and (2.3) reduce to Theorem 3.6 of [3]. Further, the Corollaries 2.5.1(a), 2.5.2(a), 2.5.3, 2.5.4(a) of [12] remain valid in the above general setting and are stated as follows:

Corollary 2.4 ([2], p. 81) *Let X be a $k_{\mathbb{R}}$ -space and E a quasicomplete TVS. A subset A of $(C(X, E), k)$ is relatively compact if and only if the following conditions hold.*

- (i) *A is equicontinuous on each compact subset of X ,*
- (ii) *$A(x)$ is relatively compact in E for each $x \in X$.*

Corollary 2.5 Let X be a locally compact space and E a quasicomplete TVS. A subset A of $(C_0(X, E), u)$ is relatively compact if and only if the following conditions hold.

- (i) A is equicontinuous,
- (ii) $A(x)$ is relatively compact in E for each $x \in X$,
- (iii) A uniformly vanishes at infinity on X (i.e., for any $G \in \mathcal{W}$, there exists a compact set $K \subset X$ such that $f(y) \in G$ for all $f \in A$ and $y \in X \setminus K$).

Corollary 2.6 ([3], Theorem 3.6) Let X be a $k_{\mathbb{R}}$ -space and E a quasicomplete TVS. A subset A of $(C_b(X, E), \beta_0)$ is relatively compact if and only if the following conditions hold.

- (i) A is equicontinuous on each compact subset of X
- (ii) $A(x)$ is relatively compact in E for every $x \in X$,
- (iii) A is uniformly bounded (i.e., $A(X)$ is bounded in E).

Corollary 2.7 Let E be a quasicomplete TVS. A subset A of $(C_p(X, E), u)$ is relatively compact if and only if the following conditions hold.

- (i) $A(X)$ is relatively compact in E ,
- (ii) given $G \in \mathcal{W}$, there exists a finite open cover $\{K_i : i = 1, \dots, n\}$ of X such that, for any $i \in \{1, \dots, n\}$ and $x, y \in K_i$,

$$f(x) - f(y) \in G, \quad \forall f \in A.$$

Acknowledgement

We wish to thank Professor W. Ruess for his suggestions used in the proof of Theorem 2.3.

References

- [1] K.D. Bierstedt: Tensor product of weighted spaces, Bonner Math. Schriften 81 (1975), 25-58.
- [2] J. L. Kelley, I. Namioka and co-authors: *Linear Topological Spaces* (Van Nostrand, 1963).
- [3] L.A. Khan: The strict topology on a space of vector-valued functions, Proc. Edinburgh Math. Soc. 22 (1979), 35-4.
- [4] L.A. Khan : Weighted topology in the non-locally convex setting. Mat. Vesnik. 37 (1985), 189-195.
- [5] L.A. Khan and A.B. Thaheem : Multiplication operators on weighted spaces in the non-locally convex framework, Internat. J. Math. & Math. Sci., 20 (1997), 75-80.

- [6] L.A. Khan and A.B. Thaheem : Operator-valued multiplication operators on weighted function spaces, *Demonst. Math.* 25 (2002), 599-605.
- [7] K. Kour, B. Singh : Weighted composition operators on non-locally convex weighted spaces of continuous functions. *J. Indian Math. Soc.* 66 (1999), 1-4.
- [8] J.S. Manhas, R. K. Singh : Weighted composition operators on nonlocally convex weighted spaces of continuous functions, *Analysis Math.* 24 (1998), 275-292.
- [9] L. Oubbi: Multiplication operators on weighted spaces on continuous functions, *Portugalia Math. (N.S.)* 59 (2002), no.1, 111-124; Erratum, *Portugalia Math. (N.S.)* 60 (2003), no. 1, i.
- [10] L. Oubbi : Weighted composition operators on non-locally convex weighted spaces, *Rocky Mountain J. Math.* (to appear).
- [11] J.B. Prolla : Weighted spaces of vector-valued continuous functions. *Ann. Mat. Pura Appl.* 89 (1971), 145-158.
- [12] W.M. Ruess and W.H. Summers : Compactness in spaces of vector-valued continuous functions and assymptotic almost periodicity, *Math. Nachr.* 135 (1988), 7-33.
- [13] B. Singh and K. Kour : On weighted composition operators on non-locally convex function spaces. *Indian J. Appl. Math.* 28 (11) (1997), 1505-1512.
- [14] A. Wilansky, *Topology for Analysis* (Ginn, Waltham 1970).

The action of the Commission in the field of hydrogen:

A future alternative to contribute to the security of supply
of the European Union and to combat climate change.

Antonio Tricas Aizpún

European Commission

Direktorate-General for Energy and Transport

Unit D4. Clean Transport & Sustainable Development

Office DM24 3/35

BE-1049 Brussels, Belgium

Resumen

El hidrógeno, como la electricidad, es un vector de energía limpia, que puede producirse a partir de diferentes fuentes de energía primaria: combustibles fósiles y nucleares, y una extensa gama de fuentes de energía renovables tal como la energía eólica, la biomasa y la energía solar. Cualquiera que sea la opción elegida para producir hidrógeno, éste puede producirse sin emisiones de dióxido de carbono o con unas emisiones insignificantes.

La producción de energía a partir del hidrógeno se puede conseguir a través de tres tipos de convertidores energéticos: pilas de combustible, motores de combustión interna y turbinas.

En las pilas de combustible, el hidrógeno se combina con el oxígeno del aire produciendo electricidad, agua y calor. Los procesos de conversión electroquímica no están sujetos a las limitaciones termodinámicas que existen en la conversión de la energía térmica en energía eléctrica y ello permite obtener en determinadas pilas de combustibles unos rendimientos que podrían alcanzar valores del 80-90% con el aprovechamiento del calor residual en una turbina. Las pilas de combustible son generalmente alimentadas con hidrógeno pero también pueden utilizar gas natural, metanol o incluso carbón, sin embargo en la mayor parte de ellas es necesario la conversión previa de éstos combustibles en hidrógeno en un reformador o en un gasificador de carbón.

Aunque las pilas de combustible fueron descubiertas por el Sr. William Grove en 1839, todavía en la actualidad las pilas de combustible continúan siendo consideradas como una opción de futuro para la producción de electricidad, siendo el elevado

coste de los materiales para su fabricación y la falta de procesos de producción a escala dos, entre otras, de las razones que impiden su acceso al mercado. Otros problemas que podemos citar en relación con la utilización del hidrógeno son los de su almacenamiento por ser sus átomos los más pequeños de todos los elementos químicos y los de seguridad por su gran reactividad con el oxígeno.

La sustitución de los combustibles fósiles y en particular del petróleo por el hidrógeno y por las pilas de combustible es hoy en día uno de los objetivos prioritarios de la Investigación y Desarrollo de todos los países desarrollados.

La acción política de la Comisión en este campo se apoya a nivel comunitario en la actividades y proyectos realizados en el marco de la Plataforma del Hidrógeno y de las Pilas de combustible y en los proyectos financiados por la Comunidad en el sexto programa marco, próximamente séptimo, de Investigación y Desarrollo de la Unión Europea; y a nivel internacional en la participación de la Comunidad Europea en el Acuerdo Internacional sobre la Economía del Hidrógeno (IPHE).

La acción de la Comisión va dirigida a la consecución del objetivo anteriormente citado y a situar a la Unión Europea como líder mundial en las tecnologías del hidrógeno y de las pilas de combustible. El presente artículo trata de explicar la acción de la Comisión en este campo.

1 Introduction

Hydrogen, like electricity, is a clean energy vector. It can be produced from a wide variety of primary energy sources: fossil fuels, nuclear and through a range of renewable primary energy sources such as wind, biomass and solar energy

Depending on the means of production (it is possible to de-carbonise fossil fuels by carbon capture, allowing for the production of hydrogen from these traditional fuels with negligible carbon emissions), hydrogen can be produced with or without negligible carbon dioxide emissions.

Hydrogen should be the alternative energy vector of the future, gradually replacing fossil energy and in particular, oil, through three types of energy converters: fuel cells, internal combustion engines and turbines.

In fuel cells, hydrogen combines with oxygen from the air to produce water and electricity. The efficiency of the electrochemical conversion processes is not limited to the same thermodynamic constraints as the conversion of thermal energy in electric energy, and therefore a higher efficiency can be achieved. Fuel cells generally use hydrogen as a fuel but other fuels, such as natural gas and methanol, can also be used.

Although fuel cells were discovered by Mr William Grove in 1839, nowadays fuel cells still remain an option of the future. The aim at world level is that fuel cells in the long term (2050) will be the dominant technology in transport, in distributed power generation

and in micro applications.

The action of the European Commission in the field of the hydrogen is to achieve the above mentioned objective and to position the European Union as a world leader in hydrogen technologies.

The European Community started to finance research projects in the field of hydrogen and fuel cells in 1986 through the second Research and Demonstration Framework Programme. Nevertheless the political reflection on the role that hydrogen and the fuel cells could play to achieve a sure and sustainable energy started in the Community only at the beginning of the XXI century.

In this article I will discuss:

- A.- Energy policy in the European Union in the XXI century.
- B.- The Strategy of the Commission to implement the transition towards an economy based on hydrogen.
- C.- Hydrogen and fuel cells in the research and demonstration framework programmes of the European Union.
- D.- The Commissions proposal for the 7th RTD and in particular for Hydrogen in this programme.

2 Energy policy in the European Union in the XXI century

Until now there has not been a common energy policy except for coal and atomic energy in the European Union. European policy for coal was established by the European Community for Coal and Steel Treaty (which expired in 2002), and for atomic energy, by the EURATOM Treaty signed in 1957 which remains in force today.

Nevertheless, the political context as regards energy from the beginning of the XXI century has been defined by:

- A.1 The Commissions Communication adopted on 29 November 2000, entitled Green Paper Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply
- A.2 The Commissions Communication adopted on June 2005, entitled Green Paper Energy effectiveness or Doing More with Less And in indirect way by:
- A.3 Commissions Communication adopted on 12 September 2001entitled "White paper European transport policy for 2010: time to decide
- A.4 The Lisbon strategy launched in the Lisbon Council on 23-24 March 2000.

2.1 A.1. The Green Paper: "Towards a European strategy of security of energy supply"

The two main points of this communication were:

2.1.1 A.1.1. THE SECURITY OF SUPPLY OF THE EUROPEAN UNION

The level of energy dependence of the Union in 2000 was about a 50%. If nothing is undertaken this dependence will increase to up to 70% by 2030.

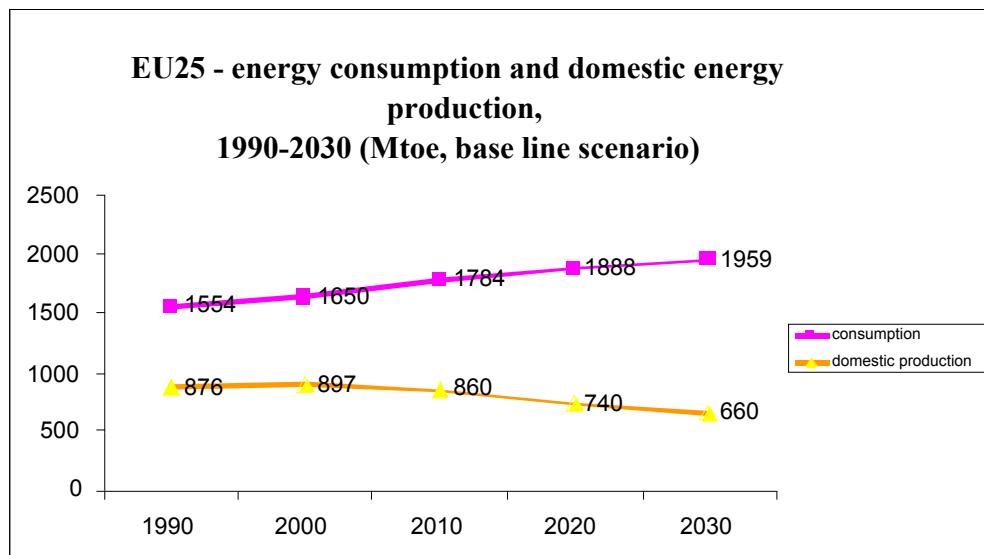


Figure 1.— Energy consumption and internal energy production

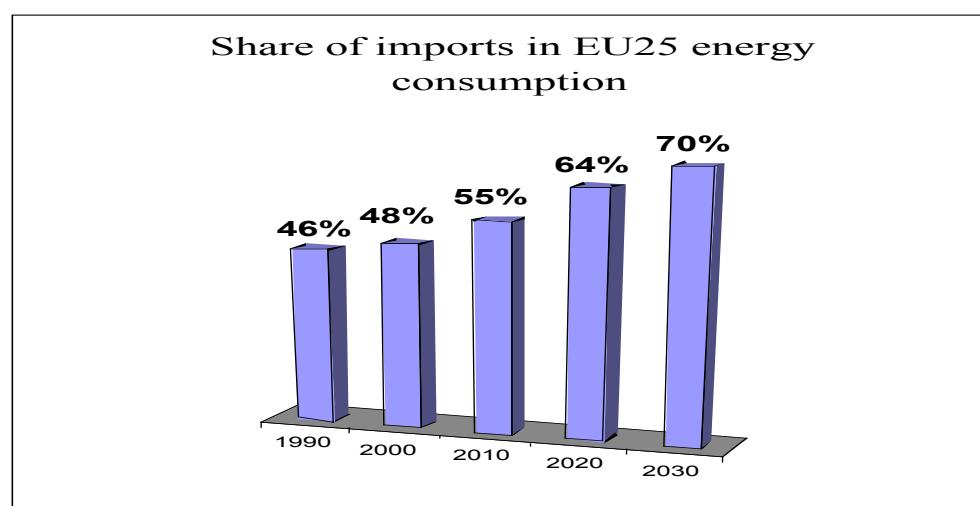


Figure 2.— Share of imports in the energy consumption of the UE25

The trend is to an increase in energy consumption of about 0.6% per year between

2006 and 2030. The reduction in production (of around 35 %), will be compensated with an increase in imports, mainly natural gas.

2.1.2 A.1.2. THE FIGHT AGAINST CLIMATE CHANGE AND IN PARTICULAR THE ACHIEVEMENT OF THE KYOTO TREATY, SIGNED ON 16 FEBRUARY 2005.

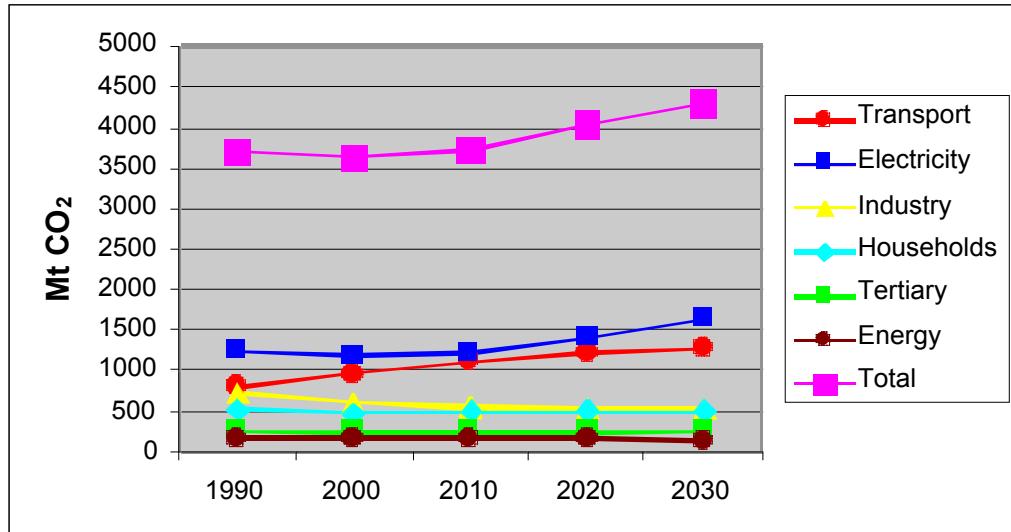


Figure 3.— UE25

The Kyoto protocol entered into force on 16 February 2005 following its ratification by the Russian Federation. The European Union committed itself under this protocol to reducing its emissions of greenhouse gases during the period 2008-2012 by 8% in relation to 1990 levels.

Today greenhouse gas has decreased by 2.9% in the European Union to 15 in compared with 1990. However the trends indicate that emissions will start to increase around about 2010 if no extra measures are taken.

It should be noted that the European Union has not waited for the Kyoto protocol to enter into force before putting legislation in place¹ which aims to reduce greenhouse gas emissions. The European market for the emission trading has been a reality since 1 January 2005. It covers in particular energy producers.

¹Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council at its meeting on 13 October 2003 establishing a system of exchange of quotas of emission of greenhouse gases in the Community and amending Council Directive 96/61/EC (presenting Text of the interest in the EEA) Official Journal No. L 275 of 25/10/2003 p. 0032 00461

2.2 Green Paper Energy effectiveness or Doing More with Less

The Green Paper on energy efficiency outlines an ambitious programme with the objective of harnessing cost-effective energy savings for Europe equivalent to 20% of the EU's current energy use. This means reducing the amount we spend on energy, mainly imported hydrocarbons, by € 60 billion per annum, equivalent to the present combined energy consumption of Germany and Finland. Instead, this money would be invested in energy efficient equipment and services, in which Europe is a world leader.

This Green Paper seeks to identify the bottlenecks presently preventing these cost-effective efficiencies from being captured lack of appropriate incentives, lack of information and lack of available financing mechanisms for example. It then seeks to identify options as to how these bottlenecks can be overcome, suggesting a number of key actions that might be taken.

2.3 The White Paper of the Commission on the transport policy

”The European transport policy by 2010: time to decide ” stressed that transport is a captive market for oil. 98% of the road transport market depends on oil, which is equivalent to 70% of final oil demand. The energy consumption of transport is responsible for 28% of CO2 emissions. If nothing is done, the increase in the CO2 emissions in this sector will be about 40% in 2010 compared to 1990. (From 794 Mtons in 1990 to 1,110 Mtons in 2010).

Reducing the dependence of oil and increasing energy efficiency of transport are therefore regarded as both an ecological need and a technological challenge.

2.4 A4. The Lisbon strategy

The Lisbon strategy was launched in March 2000 by the European Council of Lisbon and making the European Union the most competitive area of the world by 2010 was considered by President Barroso as the top priority, based on a sustainable economy and on knowledge. In this context energy is a determining growth factor and the deficiencies as regards energy can have a direct impact on the growth of the Union, and the stability and the well-being of the citizens of Europe. The Lisbon strategy is, in fact, the programme of the European Union which aims to find balance between economic growth, competitiveness and employment on the one hand, and durability at the social and environmental level on the other. Lisbon has as an objective the maintenance of the European model of society for the current and future generations, in a context of increasing world competition and an ageing population.

To conclude this section devoted to the energy in the European Union, I refer to article III-256 of the European Constitution which establishes that the policy of the Union in

the field of energy is:

- a) to ensure the operation of the market of energy,
- b) to ensure the security of energy supply in the Union, and
- c) to promote energy efficiency and energy saving and the development of new and renewable energy.

The Commission currently recommends the following set of measures in relation to energy:

- the control of demand;
- support for renewable sources;
- diversification of energy resources;
- dialogue with producing and consumer countries.

3 B. The Strategy of the Commission to implement the transition towards an economy based on hydrogen

3.1 B.1. Communication in 2001 to the European Parliament, the Council, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions

The Commission, made a Communication in 2001 to the European Parliament, the Council, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on alternative fuels for road transport and on a set of measures to promote the use of bio fuels. COM (2001) 547 final.

The communication proposed three main potential alternative fuels that could each be developed to up to 5% or more of the total automotive fuel market by 2020. These were:

- biofuels
- natural gas
- hydrogen

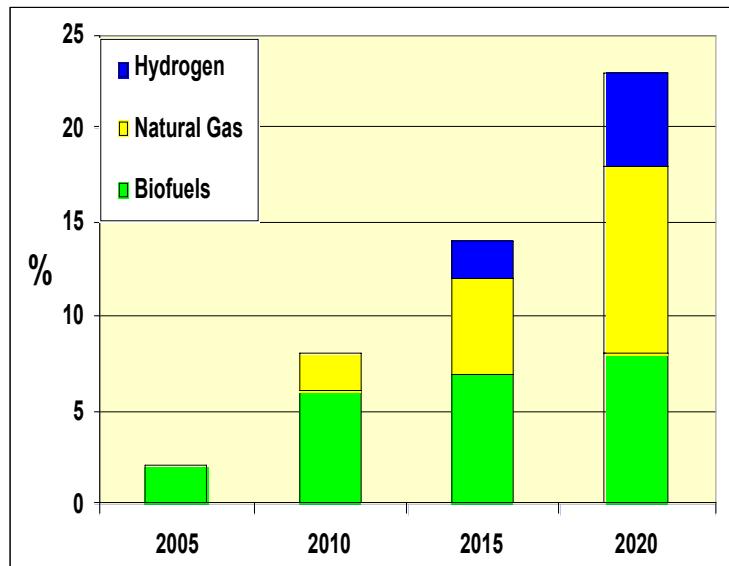


Figure 4.— The three main potential alternative fuels proposed by the communication

3.2 B.2. The High Level Group for Hydrogen and Fuel Cells technologies and the Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform

The High Level Group for Hydrogen and Fuel Cells technologies was created in October 2002 by the European Commission. The group was invited to formulate a collective vision on the contribution that hydrogen and fuel cells could make to the realization of sustainable energy systems in the future. In its report the high level group on hydrogen drew up five measures to make hydrogen the energy of the future.

The measures proposed should serve as a guide for the Community action in the field of hydrogen:

- To establish a political framework that enables new technologies to gain market entry within the broader context of future transport and energy strategies and policies;
- To elaborate a Strategic Research Agenda, at European level, guiding community and national programmes in a concerted way;
- To elaborate a deployment strategy to move technology from the prototype stage through demonstration to commercialisation, by means of prestigious lighthouse projects which would integrate stationary power and transport systems and form the backbone of a trans-European hydrogen infrastructure, enabling hydrogen vehicles to travel and refuel between Edinburgh and Athens, Lisbon and Helsinki;
- To establish a European roadmap for hydrogen and fuel cells which guides the transition to a hydrogen future, considering options, and setting targets and decision points for research, demonstration, investment and commercialisation;

- To create a European Hydrogen and Fuel Cell Technology Partnership, steered by an Advisory Council, to provide advice, stimulate initiatives and monitor progress as a means of guiding and implementing the above, based on consensus between stakeholders.

The Commission action aims at implementing these 5 measures. Two directives have been put in force² which support hydrogens production from bio fuels.

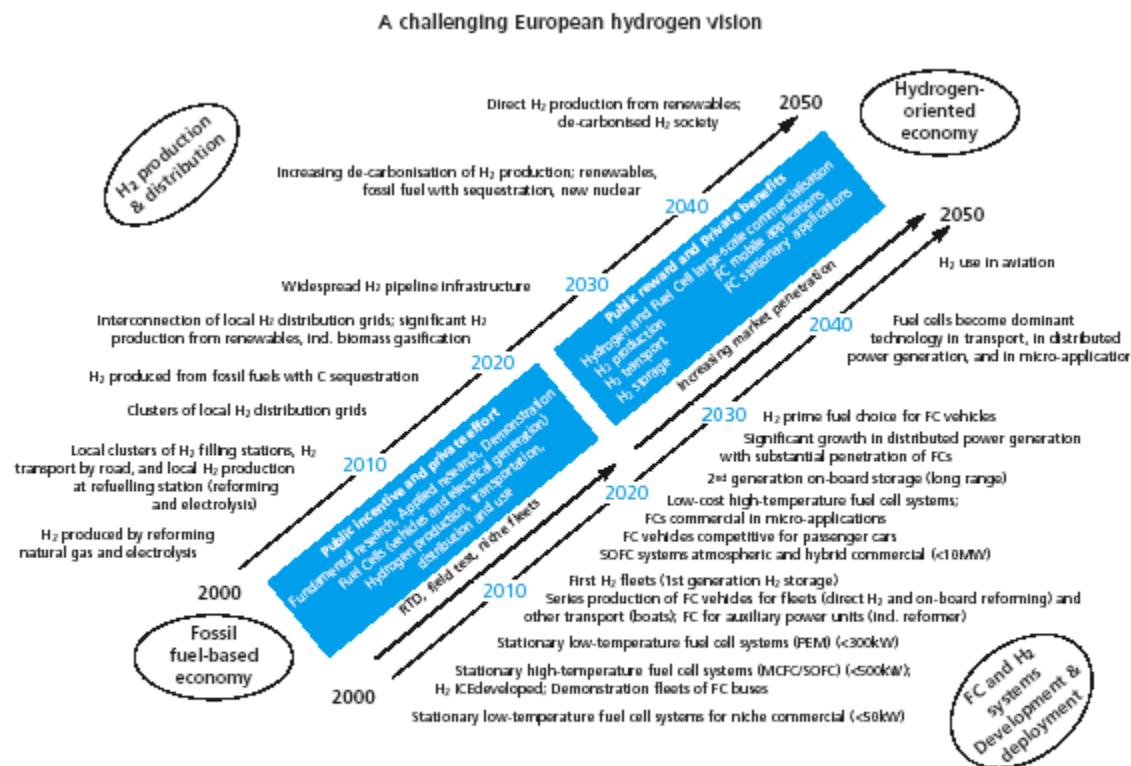


Figure 5.— Eskeleton proposal for European hydrogen and fuel cell roadmap

The concept of a platform of technology of hydrogen and of the fuel cell was approved by the European Commission on 2 September 2003 in the communication entitled "A European partnership for a sustainable economy based on hydrogen

In this communication it is stated that hydrogen is a promising energy vector, and fuel cells were identified as major means to help achieve security of supply, reduce effects on the environment, combat climate change and decentralize the energys production.

²Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of bio fuels or other renewable fuels for transport; and Council Directive 2003/96/EC of 27 October 2003 restructuring the Community framework for the taxation of energy products and electricity

The principal objective of the European partnership is to facilitate the development and the deployment of a European energy system based on hydrogen and fuel cells which are competitive on world scale, as well as the associated technologies for applications in transport and systems of fixed and mobile energy production.

The European partnership brings together all actors and all initiatives, public and private, interested in the formulation and the implementation of an integrated strategy for hydrogen. It is governed by an Advisory Board.

The first General Meeting of the European platform on hydrogen and fuel cell technology (HFP), took place in January 2004 in Brussels. The platform was responsible for delivering an integrated European strategy for hydrogen and fuel cells, which was subsequently presented to the second General HFP meeting on 17 on 18 March 2005 in Brussels.

The main goals fixed by the Integrated European Strategy for Hydrogen and Fuel Cells were:

- To reduce of the costs of fuel cell systems by a factor of 10 (and up to a factor 100 for transport applications).
- To increase the performance and the durability of fuel cell systems by a factor 2 or more for various applications.
- To reduce the costs of production and distribution of hydrogen by a factor of 3 or more.
- To obtain a density of storage of hydrogen which will allow vehicles the same autonomy as vehicles with fossil fuels.
- A financing level in the European Union for the RTD in the field of hydrogen and of the fuel cells similar at least to the current levels of the financing of RDT in the United States and Japan, which is about EUR 250 million/year. This figure would require at least a doubling of current financing.

3.3 B.3. The Commission initiative on Communication for Growth (COM (2003) 690)

In November 2003 the Commission launched the European Initiative for Growth to accelerate the economic recovery of the European Union. The Growth Initiative includes a "Quick Start Programme" of projects of public and private investment in infrastructure, networks and knowledge. The aim is to encourage the creation of public-private partnerships, in co-operation with the European Investment Bank.

This programme foresees a major ten year initiative for hydrogen-related research, production and use, with an indicative total budget of 2.8 billion of public and private

funding. The technology platform can help shape this initiative, which has already received the political backing of Member States at the highest level.

Two projects have been selected:

- Hypogen envisages the construction of a testing facility on a large scale intended for hydrogen and electricity production including the sequestration of coal. The estimated budget was 1.3 billion Euros.
- Hycom aims to establish throughout the Union a restricted number of "communities with hydrogen" which will use hydrogen as an energy resource for heating and electricity, and as a fuel for vehicles.

3.4 B.4. International agreements

In June 2003, hydrogen was discussed during the EU-US summit. In a joint statement with the United States, the European Union committed to collaborate on a global scale in accelerating the development of the hydrogen economy. Behind this collaboration is the aim to enhance security of energy supply, increase diversity of energy sources and improve local and global air quality.

With the aim of reinforcing this cooperation, the International partnership on the economy of the hydrogen - IPHE, was launched on the initiative of the United States. The partnership took practical form in the signature on 20 November 2003 of a protocol between 15 countries, including the European Community.

The Community has also signed bilateral cooperation agreements on hydrogen with the United States, Canada, Japan, Canada, Russia, China, Australia and Brazil. The Community also takes part in the activities of the International Energy Agency.

4 C. Hydrogen and fuel cells in the research and demonstration framework programmes of the European Union.

For a long time the Community has been supporting the development of hydrogen and fuel cells technologies. The Community financing for these technologies began with the 2nd RTD³ framework programme in 1986.

The principal aim of Community research is to identify and evaluate the technical, commercial, operational, organizational, and institutional existing obstacles, which pre-

³The title XVIII of the Treaty of the EU (Articles 163-171) envisage a research policy for the European Union and its financial instruments, in particular the multi-annual Research and Demonstration Framework Programme. The Council, taking a decision by a majority qualified on a proposal of the Commission and after consultation with the European Parliament and with the Economic and Social Committee, adopts the Research and Demonstration Framework Programme.

vent hydrogen technologies from appreciably entering the market; and the means to overcome these obstacles.

The principal areas of research in the field of hydrogen and fuel cells have been:

- Systems of hydrogen production, storage and distribution;
- Development of fuel cells (low and high temperatures) for fixed and portable applications, including transport.
- Demonstration of innovative vehicle and bus fleets.

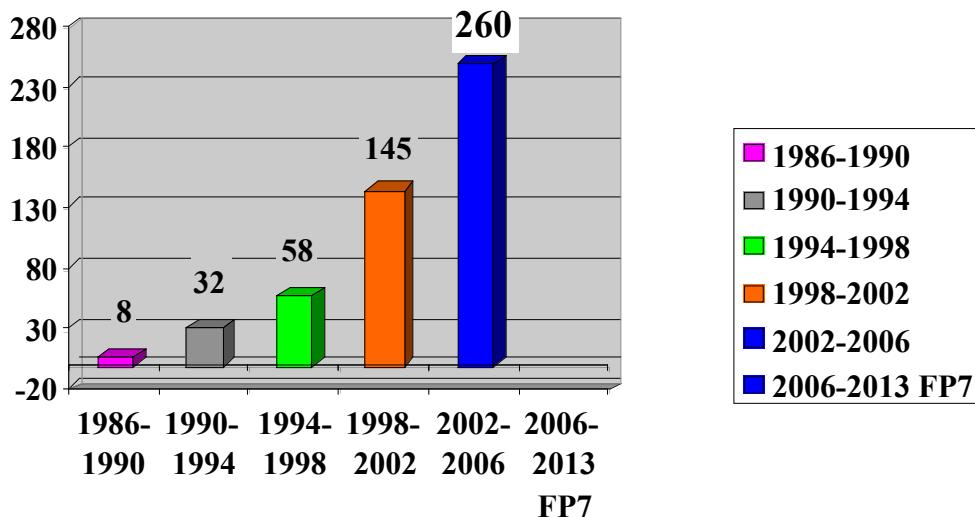


Figure 6.— Global Community funding 1986–2006

The 6th RTD framework programme (2002-2006) was endowed with 3.9% of the overall Community budget, i.e. approximately of EUR 17,500 million

Seven thematic priorities were defined, and one of them was "Sustainable development, energy and transport". Hydrogen and fuel cells were considered into the above mentioned priority under the following items:

- i) Development of alternative motor fuels.
- ii) Development of fuel cells and their applications, in particular for transport and hydrogen storage.
- iii) New technologies and concepts for surface transport, including novel propulsions systems, in particular fuel cells.

The priority "Sustainable development, energy and transport" was endowed with EUR 890 M€ of which 260 M€ were allocated to hydrogen and to fuel cells.

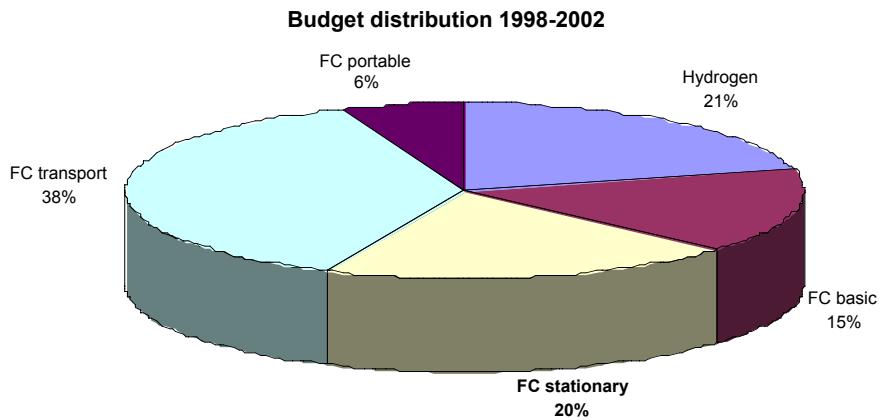


Figure 7.— The Community financing in the 5th RTD framework programme (1998-2002) in the field of hydrogen and of the fuel cells was of EUR 145 million, covering some 70 projects.

5 D. The Commissions proposal for the 7th RTD and in particular for Hydrogen in this programme

5.1 D.1. The 7th RTD framework programme

On 6 April 2005 the European Commission adopted a proposal for a RTD framework programme for the EU. The proposal provides new impetus to increase the growth and competitiveness of Europe, recognizing that knowledge is Europe's greatest resource.

The date envisaged for the adoption of the 7th framework programme by the Council is June 2006 and the date planned for the publication of the first call for proposals is November 2006.

The duration of the programme will be 7 years, from 2007-2013. The budget proposed by the Commission will be 73.2 billion euros, this budget amounts to 0.1% of the P.I.B. of the European Union and just under 10% of the public expenditure on research and development within the European Union.

The Commission proposes a new research framework programme articulated around four objectives, each one of which is supported by its own programme:

- Cooperation.
- Ideas.
- Persons.
- Capacities.

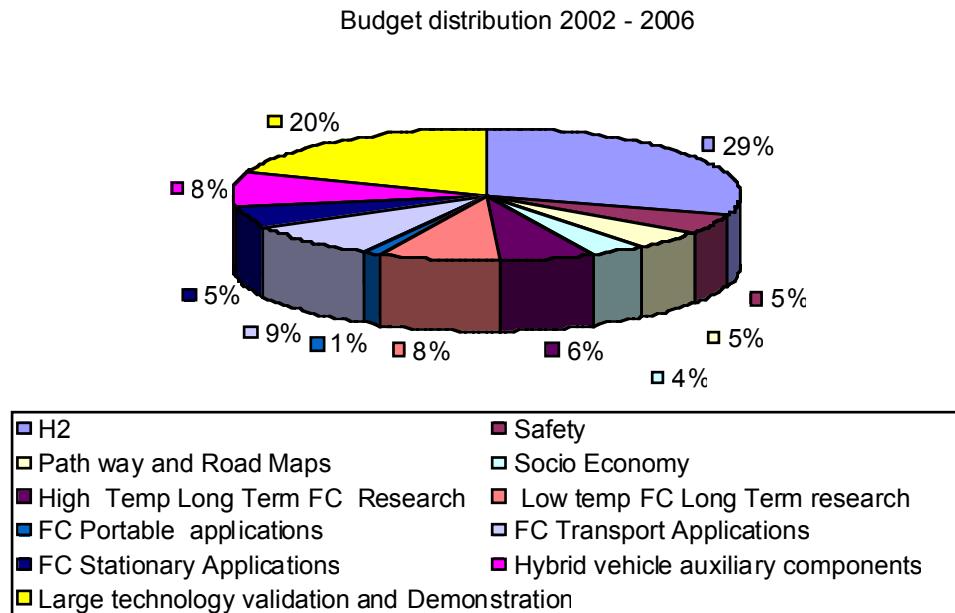


Figure 8.— The priority “Sustainable development, energy and transport” was endowed with EUR 890 M€ of which 260 M€ were allocated to hydrogen and to fuel cells.

The 7th framework programme is conceived to meet better the needs of industry; it will take as a starting point the strategic agendas of research and deployment developed by the technological platform of hydrogen.

5.2 D.2. Activities concerning Hydrogen in the Energy Cooperation programme

Hydrogen and fuel cells.— Integrated action to provide a strong technological foundation for competitive EU fuel cell and hydrogen industries, for stationary, portable and transport applications.

Electricity production from renewable energy resources.— Technologies to increase overall conversion efficiency, driving down the costs of electricity production from indigenous renewable energy resources, and the development and the demonstration of technologies suited to different regional conditions.

Renewable fuel production.— Integrated conversion technologies: to develop and drive down the unit cost of solid, liquid and gaseous fuels (including hydrogen) produced from renewable energy resources, aiming at the cost effective production and use of carbon-neutral fuels, in particular liquid biofuels for transport.

5.3 D.3. Activities concerning Hydrogen in the topic Transport of the Cooperation programme

The greening of surface transport.— Reduction of environmental and noise pollution; development of clean and efficient engines, including hybrid technology and the use of alternative fuels for transport applications; end of life strategies for vehicles and vessels.

Ensuring sustainable urban mobility.— Innovative organisation schemes, including clean and safe vehicles and non-polluting means of transport, new public transportation modes and rationalisation of private transport, communication infrastructure, integrated town planning and transport.

5.4 D.4. The Hydrogen Joint technology Initiative

In its proposal for the 7th Framework Programme, the Commission has introduced the concept of Joint Technology Initiatives as a new way of realising public-private partnerships at European level. The European Commission has defined such possible initiatives in six areas of high industrial and policy interest, one of them is Hydrogen and Fuel Cells.

The Joint Technology Initiative are considered by the Commission as key elements to create the necessary long-term public-private partnerships so as to develop and apply technologies and guide future large-scale investment; being the overall aim to create an industrial base at European level able to compete globally and capitalise on future opportunities for new job creation and economic growth.

The overall objective of the Hydrogen Joint Technology Initiative is to define and execute a target-oriented European programme of industrial research, technological development and demonstration on hydrogen and fuel cells in the most efficient manner, to prepare for the deployment of these technologies; being the specific objective to deliver hydrogen and fuel cell technologies developed to the point of commercial take-off in 2015, with a view to large-scale mass market roll-out by 2020, for transport applications; and to provide the technology base to initiate market growth for stationary fuel cell (domestic and commercial CHP) and portable applications from 2010-2015.

Citas criptopaleontológicas en la obra “Plantas y remedios medicinales” de Dioscórides (siglo I)

Eladio Liñán*

Área y Museo de Paleontología. Departamento Ciencias de la Tierra

Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza

Abstract

The Dioscorides' book “Plants and medical remedies (*De Materia medica*)” includes references to body fossils, chemical fossils and recent animals, in which fossils remains were also included. The body fossils are ivory (Arabic Stone), echinoids (Jewish Stone) and bivalvian mollusca (Ostracita Stone). Chemical fossils are asphalt, jet (Gagas Stone) and bituminous soil. Finally, recent animals are represented by river crabs, deer antlers and corals. These are some of the oldest fossil references which appear within the magical and curative context of the ancient tradition.

1 Introducción

Las referencias sobre fósiles son frecuentes en los escritos de autores presocráticos griegos. Muchos de estos fósiles, los más parecidos a seres vivos, fueron correctamente interpretados como organismos que vivieron en el pasado y que al morir quedaron enterrados, por alguna causa, entre el barro. Como se ha enfatizado recientemente, estas interpretaciones se dieron en las más diferentes culturas [1].

Sin embargo, existen fósiles que debieron ser difíciles de encuadrar dentro de los animales y plantas conocidos en la antigüedad. Aún hoy en día, y como ha venido sucediendo durante todo el siglo pasado, hay una gran reticencia a incluir como auténticos fósiles los grupos que aparecen por primera vez y cuyas morfologías se encuentran muy alejadas de la imagen que tenemos en nuestro cerebro de lo que debiera entenderse por un ser vivo. Para el estudio histórico de este tipo de fósiles, debemos buscar sus referencias e interpretaciones entre los textos de poesía, mitología, geografía, historia y dramaturgia

*Académico numerario

que se han conservado; pero también en las leyendas, cuentos y tradiciones populares que perviven en el folclor de los diversos pueblos y que, de una manera críptica, o si preferimos indirecta y sesgada, nos han transmitido nuestros antepasados.

La Criptopalontología es una disciplina a caballo entre la paleontología, la arqueología y la historia que investiga en los escritos antiguos tratando de encontrar referencias veladas sobre los fósiles y el significado que le dieron las sucesivas culturas [2]. Para emprender estudios criptopalontológicos son necesarios, además de buenos conocimientos históricos de la época en que se escribieron originalmente los textos, conocimientos amplios de paleontología y una cierta familiaridad con los diferentes grupos sistemáticos que aparecen en las sucesivas capas de la corteza terrestre desde hace 3.800 millones de años; grupos que fueron progresivamente evolucionando hasta nuestros días para dar el contenido de la biosfera actual. Cuando se piensa en los fósiles, lo normal es hacerse una imagen de cadáveres de organismos que han fosilizado por petrificación tras su enterramiento. Pero como sabemos, estos cuerpos fosilizados no son sino un tipo de fósiles, llamados fósiles corporales o cuerpos fósiles que incluyen individuos con o sin esqueleto mineralizado. Otros tipos de fósiles son las pistas fósiles, los fósiles químicos y los moldes. Las pistas fósiles son estructuras producidas por organismos del pasado que interaccionaron con un sustrato orgánico (como pueden ser las hojas) o inorgánico (sedimentos o rocas) durante su comportamiento vital. Los fósiles químicos son un tipo de sustancias biófilas, ya sea gaseosas, como por ejemplo los gases producidos durante la fotosíntesis y atrapados en rocas impermeables, ya líquidas como el petróleo o sólidas como el asfalto, el carbón o el ámbar. Esta distinción previa de los tipos de fósiles es sumamente útil en los estudios de Criptopalontología.

Uno de los campos menos estudiado de la Criptopalontología son los lapidarios o textos antiguos sobre las piedras a las que se les atribuye valor medicinal y, no pocas veces, poderes mágicos. Recientemente, han sido estudiados los diferentes manuscritos conservados sobre antiguos textos griegos, hoy perdidos, que fueron, a su vez, probables copias de remotos originales procedentes de Persia y Mesopotamia [3]. La obra de Dioscórides estudiada aquí, representa la originalidad de ser un compendio de plantas animales y fósiles que se usaron como remedios en Medicina en el imperio romano. En general, se diferencia de los lapidarios griegos en que son escasas las connotaciones mágico-religiosas que se encuentran en ella y por lo tanto con más o menos acierto recoge un compendio de medicina natural del área mediterránea.

El médico Pedanio Dioscórides Anazarbeo nació en fecha desconocida en la ciudad de Cilicia (hoy Tarsos, al Sur de Turquía). Los personajes que menciona en su obra, todos ubicados en el siglo I, el hecho de que Galeno (S. II d. C.) use su obra y que Eutíquio lo mencione en su obra escrita en torno al año 60 d.C., permite suponer que

Dioscórides escribiría su obra “Plantas y remedios Medicinales” unos años antes bajo el mando de Nerón [4]. Fue médico militar en la armada romana durante el tiempo de Claudio y Nerón, lo que le permitió viajar por los diferentes estados integrados en el Imperio romano y conocer aspectos médico-medicinales amplios que tendría ocasión de cotejar. Su obra lleva el mismo título que la de su predecesor Sexto Níger, actualmente perdida, y en la que supuestamente se basó.

La obra fue escrita en griego y compuesta en cinco libros. En el primero se menciona al asfalto que se incluye entre los fósiles químicos. El libro II contiene referencias a animales con concha y esqueleto como el erizo marino y terrestre, las caracolas, la almeja de mar, la concha de púrpura, el caracol terrestre, la piedra de golondrina (II 56), la limadura de marfil y la cornamenta de ciervo. El libro V es un tratado sobre el vino y los minerales donde se encuentran alusiones a fósiles químicos (la piedra de Gagas, la tierra bituminosa), a cuerpos fósiles de animales (la piedra judaica, la piedra ostracita y la piedra arábiga) y a animales pétreos como la esponja, el coral y el antipatés (un probable coral negro).

En la traducción española sobre la que se basa este estudio [4] destacaremos los distintos tipos de fósiles que según su conservación se reconocen en paleontología y la propuesta de Dioscórides sobre sus aplicaciones en medicina.

2 Relación de Fósiles corporales

LA PIEDRA ARÁBIGA (V 131). “*La llamada piedra arábiga se parece al marfil sin mancha. Molida y aplicada como cataplasma; seca las almorranas; quemada es un dentífrico*”. Coincide con la asignación de Plinio (XXVI 315,) a marfil fósil.

Dioscórides la separa de la LIMADURA DE MARFIL (II 57) que corresponde a marfil actual. “*La limadura de marfil que procede del colmillo, aplicada como emplasto, cura los panadizos, porque tiene virtud estíptica*”.

LA PIEDRA JUDAICA (V 137). Del Griego *Iudaikós lithos*. “*La piedra judaica procede de Judea. Tiene forma de bellota ‘glandis’, blanca, de bastante bella proporción, con unas líneas paralelas, como hechas con torno. Desleída queda desprovista de cualidad al gusto. Deshecha en la aguzadera como colirio, en cantidad de un garbanzo, y bebida con tres cíatos de agua caliente, tiene virtud de socorrer para la disuria (dolor al orinar) y de desmenuzar los cálculos de la vejiga*”.

Un grupo fósil parecido a una bellota alargada es el de los Belemnites. Estos fósiles se encuentran en Judea y, *a priori*, pudieran ser la piedra a la que se refiere Dioscórides. Tienen forma de bala en cuyo extremo puntiagudo pueden aparecer estriaciones paralelas, pero normalmente son lisos por lo que no parece exista una relación evidente. Las púas de erizo, llamadas **equinítes** [5] que pueden alcanzar un tamaño considerable, se ajustan más

a esta descripción morfológica y ornamental. Algunos autores recientes han relacionado *glans, glandis* con la cabeza del miembro viril que es parecida a los erizos fósiles de simetría bilateral. Los cruzados trajeron estos equinidos de Judea a occidente, a los que en la Edad Media se les llamó piedra judaica, término que perduró hasta el siglo XVIII en Europa. La traducción de *glandis* por glande estaría más relacionada, desde el punto de vista de la tradición de la medicina simpática, con el remedio que se le atribuye de eliminar cálculos en la vesícula. A este respecto, Plinio (XXXVII 184) la denomina *tēkólithos* (de *tekein* = disolver); es decir piedra de eliminar cálculos. Es citada también por Galeno XII 199) e Isidoro (XVI, 4, 12). En resumen, esta piedra parece corresponder a equinodermos de simetría bilateral y a grandes radiolas estriadas.

LA PIEDRA OSTRACITA (V 146). “*La piedra ostracita es semejante al barro cocido (óstrakon), fácil de hender y laminosa, la usan las mujeres en lugar de piedra pómez, para arrancar los pelos. Bebida con vino, en cantidad de un dracma, retiene los menstruos. Si se beben dos dracmas, durante cuatro días, después del periodo menstrual, produce esterilidad. Aplicada con miel, suaviza los pechos inflamados y ataja las llagas corruptivas*”.

Óstrakon, palabra griega de la que deriva ostracita significa tanto concha, caparazón o costra (de molusco, tortuga, huevo), como vajilla o vaso de tierra cocida. Este fue también el nombre que se dió, por su forma de concha y por estar hechos de arcilla, a los tejuelos que los atenienses utilizaban para condenar a uno de sus conciudadanos al destierro por el método conocido como ostracismo. *Lapis ostrachitis* se encuentra también en la “Historia Natural de Plinio” (XXXVI 139; XXXVII 151 y 157) y en las “Etimologías” de Isidoro (XVI, 4, 25). Aparece en el “*Lapidario Damigerón-Évax*” como ‘*lapis ostrakitis*’, en la carta inicial del rey Évax al emperador Tiberio, pero no se describen sus propiedades.

Ostracita fue el nombre científico dado a los ostreidos fósiles en el siglo XVIII por la escuela de Werner [6]. Sin embargo, todos los moluscos bivalvos son conchas laminadas, fácilmente hendibles con una navaja, a la vez que consistentes y de bordes lo suficientemente cortantes como para utilizarlos en depilación, por lo que en esta piedra se debieron de incluir las conchas fósiles y actuales de bivalvos. El interés despertado por las conchas fósiles desde tiempos remotos vendría a apoyar esta suposición. Así, en diversos yacimientos paleolíticos aparecen junto a conchas actuales, diferentes especies de conchas fósiles [7] y es frecuente verlas en las necrópolis ibéricas con un orificio para ser engarzadas. Su empleo en la farmacopea de la época imperial romana, sería retomado por la árabe. A este respecto, es significativo que en algunas fórmulas magistrales contenidas en el “*Libro de la disposición médica para aquéllos que no son capaces de saberlo por sí mismos*” del médico cordobés Abulcasís (siglo X), se utilicen conchas molidas o requieran una preparación y maceración sobre éstas [8]. Quizá una reminiscencia de su pasado mágico-medicinal.

Aunque es poco probable, no podemos descartar que además de conchas fósiles se

incluyera también algún otro grupo de animales fósiles en forma de plato, como por ejemplo las esponjas.

3 Relación de fósiles químicos

ASFALTO (I 73). Se citan yacimientos en Fenicia, Palestina, Sidón, Babilonia y Zante (isla del mar Jónico).

El mejor asfalto para Dioscórides es el de Judea que reluce como la púrpura y es de olor fuerte y pesado. También recoge asfalto líquido (petróleo) en Sicilia llamándolo “óleo siciliano” y en Apolonia, en la costa griega del mar Adriático, llamándolo “pisasfalto”. Fue uno de los materiales empleado, con el ladrillo, en la fortificación y adorno de Babilonia y sus jardines colgantes por Nabucodonosor y Nabonido (cf. Flavio Josefo, *Contra Apiano*, I, 111-112), reyes que fueron de Caldea y Babilonia, pero también de Egipto y Arabia.

El asfalto es una especie de panacea en el libro de Dioscórides quizá con reminiscencias mágicas debido a su virtud de arder. Así, tendría virtudes antiflogísticas, cicatrizantes, diaforéticas y molificativas. Sería eficaz contra las sofocaciones y desplazamientos de matriz cuando se aplica, se da a oler o se administra en sahumerios. Bebido con vino y con castóreo provoca los menstruos y es un socorro contra la tos crónica, para asmáticos, contra dipneas, mordeduras de serpientes, dolores de ciática y de costado. A los que tienen flujo de vientre se les administra en píldoras. Bebido con vinagre, disuelve los trombos de la sangre y, deshecho en una tisana, se echan clísteres contra las disenterías. En sahumerio cura los catarros y, aplicado en emplasto, mitiga las odontalgias. El asfalto seco, calentado por medio de una sonda, confirma los cabellos. Aplicado en cataplasma, con harina de cebada, con cecera y nitro, es útil contra la podagra y la artritis.

El pisasfalto posee para Dioscórides cuantas virtudes tiene la pez y el asfalto mezclados. Una secreción blanca del asfalto de Babilonia, porque también la hay negra, es llamada nafta. Es también citada por Plutarco (*Vida de Alejandro* 35) y se emplearía contra el leucoma y las cataratas. Tiene la virtud de atraer el fuego, de modo que incluso a distancia lo arrebata. Una descripción críptica del petróleo a través de sus propiedades ignífugas y emanaciones gaseosas que emite.

LA PIEDRA DE GAGAS (V 128). “*Del azabache debe ser preferido el que se enciende rápidamente y el que tiene olor a betún. Es comúnmente negro y seco, además de laminado y muy ligero. Tiene virtud molificativa y resolutiva. Aplicado en sahumerio descubre a los epilépticos. Reanima a las que sufren sofocaciones de la matriz. Su humo ahuyenta las serpientes. Se mezcla también en los medicamentos para la podagra. Se engendra en Licia y se halla en la desembocadura de un río en el mar. Se llama el lugar “Gagas”.*

LA TIERRA BITUMINOSA (V 160). “*La tierra bituminosa a la que algunos llaman*

‘pharmakîtis’ (de pharmakón = remedio) se engendra en Seleucia de Siria, debe elegirse la negra y la parecida a carbones largos de pino, un tanto astillosa y brillante; además, que no tarde en derretirse, cuando, una vez mojada, se enjuga con un poco de aceite. La fina, ceniciente, y la que no se deshace debe considerarse de inferior calidad”.

4 Relación de animales que se han entremezclado con fósiles

LOS CANGREJOS DE RÍO (II 10). *“La ceniza de los cangrejos de río quemados, en una cantidad de dos cucharaditas, con otra de raíz de genciana, bebida tres días con vino, socorre eficazmente a los mordidos por perro rabioso. Con miel cocida, mitiga las grietas de los pies y las del ano, los sabañones y los tumores. Los cangrejos, majados crudos y bebidos con leche de burra, son útiles contra las mordeduras de serpientes, punturas de tarántulas y de escorpiones. Cocidos, comidos con su caldo, son beneficiosos a los tísicos y a los que tomaron la liebre marina. Majados con albahaca y aplicados a los escorpiones, los matan. Los cangrejos marinos tienen las mismas virtudes, excepto que son menos eficaces que los de río”.*

Torrubia (XIII, p. 83) cita y figura como piedras de cangrejo de las Indias cangrejos fósiles de China y Filipinas que recogió él mismo (figs. 1 y 2) y que creía quedaban petrificados al meterse en el lodo de la parte de la isla de Hainán donde vivió el Santo apóstol San Francisco Xavier. Según él, los aborígenes tienen a estos cangrejos pétreos por milagrosos y no encuentra motivo para despojarlos de este ciego culto. También cita que los cangrejos fósiles de la Isla de Luzón son recogidos en la playa y llevados a las boticas de Manila por medición de los misioneros. En la página 108 les confiere propiedades medicinales *“La virtud, que en estos Cangrejos hemos experimentado, (fuera de ser notorios absorventes) es la de ser saxífragos. Pónense enteros en la agua que se bebe, y el que padece piedra, siente el efecto de disolución, que confirman las arenas, que diariamente se expelen. Yo he experimentado este beneficio, y el mismo publican en Cadiz dos hombres de entera fè, y verdad, quales son Don Santiago de Yrissarri, y Don Juan Joseph Arambide, que la han usado con felicidad, y los guardan con aprecio”*. También denomina piedra de cangrejos españoles a los primeros trilobites españoles procedentes del Ordovícico de Molina de Aragón (Guadalajara).

Las reminiscencias mágicas previas al empleo farmacológico de este animal y de las piedras que lo representan se encuentra en el relato de uno de los doce trabajos de Hércules, cuando Hera mandó contra el gigante un formidable cangrejo (Cárcino) que el héroe mató con una clava.

LA CORNAMENTA DE CIERVO (II 59). Aunque llamado en los lapidarios como cuerno de ciervo, hoy sabemos que las protuberancias craneales de cérvidos no son ni por

composición ni por origen auténticos cuernos, sino apófisis craneales; por eso se prefiere traducir como cornamenta o como cuerna que es en realidad como se la denomina en español, por su gran tamaño.

“La cuerna de ciervo, quemada y lavada, bebida la cantidad de dos cucharadas, con tragacanto, es adecuada a los hemópticos, disentéricos, celíacos, ictéricos, contra los dolores de vejiga; para los fluxos de la mujer, con algún licor conveniente para tal dolencia. Se quema en un horno, echada y majada en una cazuela de barro crudo, tapada alrededor con barro hasta que se vuelva blanca. Se lava como la cadmia. Así es conveniente contra las fluxiones de ojos y las llagas, y limpia los dientes, si se frotan con él. Quemada cruda, con sahumerio, ahuyenta las serpientes. Hecha hervir con vinagre y enjuagada, alivia los dolores de muelas”.

En los lapidarios orféricos se habla de la piedra cornamenta de ciervo y se diferencia bien de la de los ciervos actuales. Sin embargo, ésta piedra fósil desaparece en la farmacopea posterior, probablemente ante la falta de material fósil, y queda reemplazada por la cornamenta actual, pero ya con otras propiedades medicinales distintas [5, pág. 29] [9, págs. 108 y 289] [3], remedio medicinal que aún perdura en la farmacopea asiática.

EL CORAL (V121). *“Al coral algunos le llamaron árbol de piedra ‘Lithódendros’; parece que es una planta marina que se endurece, cuando sale de lo profundo del mar, al tocar nuestro aire circonfuso. Se encuentra abundantísimo en el promontorio de Siracusa, llamado Paquino. Es óptimo el de color rojo... Es frágil en sí mismo, igual en toda su constitución; además, de olor semejante al musgo y al de las algas marinas; hay que añadir, es poblado de ramos y semejante al cinamomo en la forma de las matitas. Se tiene por malo el que es como piedra en su constitución, sarnoso en la superficie, poroso y hueco.*

Tiene virtud estíptica y refrigerante con moderación. Reprime las excrecencias, limpia las cicatrices en los ojos, encarna las cavidades y cicatriza. Es bastante eficaz contra las expectoraciones de sangre. Es conveniente para los disúricos. Bebido con agua reduce el bazo”.

Es citado por todos los lapidarios sin excepción, con mención explícita a la creencia fantástica de su poder petrificante. Por eso se relaciona en los lapidarios orféricos con las Gorgonas, tres seres monstruosos de la mitología romana, hijas de Forcis y Ceto, capaces de petrificar con la mirada. Como en el caso de las conchas, en las regiones de interior debió utilizarse indistintamente el Coral actual y el fósil de yacimientos cercanos.

Aparece con frecuencia en los tratados árabes de medicina de entre los siglo IX y XI como componente de fórmulas magistrales para los problemas de digestivo y oftalmología, en especial en el *“Libro de la disposición médica para aquéllos que no son capaces de saberlo por sí mismos”* de Abulcasís (siglo X) [8].

EL ANTIPATHÉS (V122). Debe tenerse por coral, aunque tiene una diferencia específica. Es de color negro, también éste es arbóreo y bastante ramoso. Tiene igual virtud que el anterior.

5 Conclusiones

La obra de Dioscórides “Plantas y remedios medicinales” contiene algunas alusiones de fósiles tanto corporales (vertebrados e invertebrados) como químicos, de los que el autor se preocupa más por determinar sus teóricas propiedades medicinales que por dar una buena descripción con vistas a su posterior identificación. Esto indica que los diferentes tipos de fósiles fueron, como los minerales y las plantas, corrientemente utilizados como remedios medicinales en la farmacopea del mundo romano.

El texto, aunque hace énfasis en las supuestas propiedades medicinales, no pocas veces fantásticas (como que la raspadura de la piedra de afilar de Naxo, es decir un esmeril según Plinio XXXVI 54 y Galeno XII 206, tenga la propiedad de restituir el cabello e impedir que crezca el pecho de las jóvenes cuando se aplica en ungüento), presenta todavía alguna reminiscencia mágica del uso de piedras como amuleto o talismán que tan típicas son en los lapidarios. Este es el caso de las piedras encontradas en el estómago de los polluelos de golondrina que atadas a la muñeca o al cuello dentro de un pellejo de ternero o ciervo son útiles a la epilepsia; o la cornamenta de ciervo que quemada, como sahumerio, ahuyenta las serpientes; igual que la piedra ofites (V 143) o piedra de serpiente que llevada al cuello ahuyenta a los ofidios. Por todo ello, aunque ya es una obra moderna que, como la de Teofrasto, se aleja del mundo mágico-mitológico de los lapidarios clásicos, en un sentido lato puede ser considerada dentro de ellos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología (Proyecto BTE2003-04997) y realizado dentro del Grupo Consolidado de la Consejería de Investigación, Ciencia y Universidades del Gobierno de Aragón.

ABULCASIS

“Libro de la disposición médica para aquéllos que no son capaces de saberlo por sí mismos”.

TRATADO XVII: ACERCA DE LAS PASTILLAS LAXANTES Y NO LAXANTES.

TRATADO XX: ACERCA DE LOS REMEDIOS DEL OJO.

(XVII. 2.2. Pastillas de rosa astringentes y eficaces para las úlceras producidas en el estómago... medio *dirhem* de coral quemado).

(XVII 2.3. Pastillas de clario, astringentes y de fuerza fría, que benefician la disentería de estómago, el vómito y la diarrea causada por la bilis amarilla... un *dirhem* de coral quemado).

(XVII 2.6. Pastillas de fuerza fría y astringentes, beneficiosas para las úlceras de estómago y del intestino... un *dirhem* de coral quemado.)

(XVII 2.12: Pastillas de fuerza fría y extraordinario efecto astringente, desecador y nutritivo, que benefician toda clases de esputo de sangre, la diarrea biliosa y la disentería intestinal.... dos *dírhemes* de coral quemado).

(XVII 2.18. Pastillas de coral quemado que son eficaces contra el vómito de sangre y el vómito normal: se cogen dos *istáres* de coral quemado....)

(XVII 2.20. Pastillas de ámbar, según receta de Hunayn B. Ishâq [siglo IX], que benefician la hemorragia y la diarrea: se cogen cinco *dírhemes* de ... coral)

(XVII 2.28. Pastillas que compuso Ibn al-Yazzâr [m. 1004-05] de constitución suave pero de fuerte acción y muy eficaces. Han sido probadas en cortar hemorragias de arriba y de abajo, así como las causadas por haberse abierto o roto los orificios de las venas del pecho y de los pulmones. También han sido experimentadas en las disenterías, en las heridas del ano y de los intestinos, en las menstruaciones de las mujeres y en la orina con sangre. La componen veinte fármacos y sus ingredientes son ... tres *dírhemes* de ... coral quemado).

(XVII 3.32. Pastillas de *Colchicum autumnale* que compuso al-Yazzâr [siglo X] para el hipo causado por los gases rudos y por el frío en el estómago. También se han curado con ellas muchas clases de dolencias y enfermedades del estómago producidas por los gases, el frío y la humedad flemática: se coge.... Se trituran los medicamentos, se tamizan, se amasan con coral aromático y bueno y se hacen unas pastillas de un *dirhem* de peso cada una).

Referencias

- [1] Liñán, E., 1998: *Los fósiles y el pensamiento paleontológico. La interpretación histórica de los fósiles*. Discurso de ingreso en la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, 46 pp. (<http://www.unizar.es/acz/>)
- [2] Liñán, E., 2004: “Fósiles, mitos y leyendas: Criptopalaeontología”. *Revista de la Real Academia de Córdoba, de Ciencias, Bellas Letras y Nobles Artes*, **146**, 189-205.
- [3] Liñán, E., 2005: “La criptopalaeontología en los lapidarios griegos apócrifos. *Revista Española de Paleontología*, (En prensa) .
- [4] García Valdés, M., 1998: *Dioscórides. Plantas y remedios medicinales (De materia médica)*. Introducción, traducción y notas. Biblioteca clásica Gredos, Libros IV-V, 254, 362 pp.
- [5] Torrubia, J., 1754: *Aparato para la Historia natural española*. 204 p., Impr. de los herederos de D. Agustín de Gorjuela Sierra. Madrid. (Un facsímil fue editado por el Instituto de Geología Económica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad Complutense de Madrid en 1994 con estudio crítico de Francisco Pelayo).
- [6] Río, A. M. del, 1795: *Elementos de Oricognosia o del conocimiento de los fósiles dispuestos según los principios de A. G. Wegner. Primera parte que comprehende las tierras, piedras y sales*. Impreso en México por Don Mariano Joseph de Zúñiga y Ontiveros. Edición facsímil por José Luis Amorós: Elementos de Oricognosia. Editorial de la Universidad Complutense. Madrid, 1985.
- [7] Taton, R., 1966: *La Science antique et médiévale (Des origines à 1450)*. Presses universitaires de France. Paris (Traducción española: Historia General de las Ciencias, vol. 1: *Las antiguas ciencias del Oriente*, 223 p. Ediciones. Orbis. 1988. Existe una traducción previa al español por ediciones Destino en 1971).
- [8] Árvide Cambra, L.M., 1996: *Tratado de pastillas medicinales según Abulcasis*. Junta de Andalucía. 151 pp. Almería.
- [9] García Cabero, F., 1775: *Instituciones de Albeysteria, y examen de practicantes de ella; divididas en seis tratados, en los que se explican las materias mas esenciales para sus profesores*. Oficina de Jofeph de Orga Impresor, Madrid. (Facsimil de la Editorial Maxtor. Valladolid. 2001).

El género *Lolium*. Claves dicotómicas.

Luis A. Inda Aramendía

Departamento de Agricultura, Escuela Politécnica Superior de Huesca
Universidad de Zaragoza. Carretera de Cuarte s/n. 22071-Huesca.

Abstract

The genus *Lolium*, Gramineae widely distributed around the temperate areas and characterized by only bear upper glume, consists of about eight recognised species. The aim of this study is to review the morphologic relationship among the species, to provide a dichotomous key of the genus for use in the field.

1 Introducción

Lolium pertenece a la subfamilia Festucoideae de la familia de las gramíneas o Poaceae.

Las hierbas del género *Lolium* se caracterizan por su espiga. Las espiguillas se encuentran de lado, de forma alterna a lo largo del raquis. Todas las espiguillas, excepto la terminal tienen una única gluma. La espiguilla tiene de 2 a 22 flores. Las blumas son membranosas y tiene de 3 a 9 nervios (Stace y Cotton, 1980).

Este género está formado por ocho especies (Terrell, 1968) nativas de Europa, norte de África y Asia occidental, se han distribuido en área templadas de todo el planeta. Tres de estas especies tienen importancia económica. *Lolium perenne* y *L. multiflorum* son hierbas forrajeras europeas y *L. rigidum* puede convertirse en una mala hierba.

2 Divisiones del género *Lolium*

A lo largo de los dos últimos siglos el género *Lolium* ha sido dividido en diferentes subgéneros y secciones. En 1823 Dumortier publicó que el género estaba formado por tres secciones:

- sección *Ctenium* Dum. Flores sin aristas.
- sección *Dolathera* Dum. Raquilla flexulosa.

— sección *Craepalia* (Schrink) Dum. Éste fue descrito como un género por Schrank (1789). Para Dumortier esta sección tenía las flores con aristas rectas, pero no está de acuerdo con la descripción hecha por Schrank para el género *Craepalia*, en el cual todas las espiguillas llevan dos glumas. Schrank debió describir una planta del género *Festuca*, y la confundió con *Lolium temulentum* L.

Grenier y Gordon (1848) describieron dos secciones para el género *Lolium*:

— sección *Craepalia* (Scharnk) Gord. Sección caracterizada por la forma lanceolada de las espiguillas. Aquí estaría *L. temulentum*.

— sección *Eulolium*. Esta última sección se caracteriza por la forma elíptica de las espiguillas. A esta sección pertenecían *L. perenne* y *L. multiflorum*.

Döll (1857) divide este género en dos subgéneros, basándose en el ciclo vital:

— *Lobeter* contiene especies anuales.

— *Dasycholo* contiene especies perennes.

Ascherson y Graebner (1902) distinguen cuatro secciones: además de *Craepalia* y *Eulolium*, añaden:

— sección *Crypturus* (Link) Asch. & Grab. Esta sección se refiere al género introducido por Link en 1843 pero con el nombre de *Rottboellia*. En 1914, Handel-Mazzetti consideró *Rottboellia* sinónimo de *Lolium loliaceum*.

— sección *Monerma* (Beauv.) Asch. & Grab. En esta sección se identificaban las plantas que tuvieran una flor por espiguilla. Terrel (1968) consideró a esto un nombre supérfluo.

Nevski (1934) establece series dentro de las secciones. Dentro de la sección *Craepalia* hay una única sección: *Temulentae* Nev., que se caracteriza por tener glumas iguales o más largas que la espiguilla. En la sección *Eulolium* hay tres series: *Rigidae* Nev., *Multiflorae* Nev. y *Perennes* Nev. Estas tres series se separan de acuerdo a la longitud de su ciclo vital y de la presencia o ausencia de aristas.

El uso de estas divisiones es difícil ya que caracteres como la presencia o ausencia de aristas, la forma de la espiguilla y otros caracteres son muy variables dependiendo de las poblaciones de las especies de *Lolium*.

Estos sistemas de clasificación son debidos a dos razones:

— la adaptabilidad de las especies de *Lolium* al ambiente. Esta adaptabilidad causa una gran variación de formas que en el pasado fueron descritas como nuevas especies de *Lolium*.

— las especies pueden cruzarse y dar híbridos en la naturaleza.

3 Especies del género *Lolium*

Toda esta tendencia a crear divisiones, secciones y series se puede explicar en parte porque más de 480 nombres de taxones distintos han sido publicados en los dos últimos siglos dentro del género *Lolium*.

Terrel (1968) puso orden este género reconociendo sinomimias, nombres superfluos... Éste sólo reconoció ocho especies dentro del género *Lolium*. Estas son:

- L. perenne* L.
- L. multiflorum* Lam.
- L. rigidum* Gaud.
- L. remotum* Schrank
- L. temulentum* L.
- L. persicum* Boiss. & Hoh.
- L. subulatum* Vis.
- L. canariense* Steud.

Otras especies descritas dentro del género son:

- L. lowei* Menezes
- L. edwardii* Scholz, Stierstorfer & Gaisberg.
- L. grandispicum* Fei

Lolium perenne L. (rye-grass inglés)

Esta especie y *L. temulentum* fueron originalmente descritas por Linneo en *Species plantarum* (1753). Linneo diferenció las dos en base a la presencia de aristas. *L. perenne* no tenía aristas.

Se encuentra en campos, caminos y praderas. Cultivado en Inglaterra desde 1677. Distribuido por Europa del norte, Asia occidental hasta la India, norte y oeste de Siberia y norte de África. Se cree indígena de Europa, Asia y norte de África, ha sido introducida en todos los continentes y muchas islas.

Lolium temulentum L.

Fue descrita por Linneo en 1753. A pesar de ser descrita con aristas, Linneo conocía que podía presentarse con y sin aristas (por ejemplo *L. verum* sinónimo de *L. temulentum* (Morrison, 1699)). Existe la variedad *arvense* (With.) Junge sin aristas.

Mala hierba de campos de trigo y otros cereales. Presente en Europa y Asia templada, India, Nepal y China. También se encuentra en el este y norte de África.

Lolium multiflorum Lam.

En 1778 Lamark describió una tercera especie de *Lolium*, *Lolium multiflorum*. Se diferencia de las otras dos especies en el elevado número de flores en cada espiguilla y además era aristada.

Se cultiva y a veces se considera una mala hierba. Nativa de Europa, se comenzó a cultivar en Lombardía (Italia, s. XIII–XIV). Se encuentra en toda Europa, norte de África y Asia.

Lolium remotum Schrank

En 1789, Schrank describe una cuarta especie, *Lolium remotum*. La lejana posición de cada espiguilla en la espiga y las semillas cortas son usados como caracteres de diagnóstico. En posteriores descripciones, otros caracteres mencionados son la estructura compacta de la espiguilla y que esta contenga de 5 a 8 flores. Conocida como una mala hierba de campos de lino o campos yermos. Se encuentra en el norte de Europa, ausente o rara en la región de Mediterráneo (presente en el norte de España y Portugal; Creta y Sicilia; en el norte de África sólo en Marruecos y Canarias).

Lolium rigidum Gaud.

L. rigidum fue añadido al género por Gaudim en 1811. Los caracteres de diagnóstico para esta especie fueron: espiguillas con pocas flores, la longitud de las glumas y de la caña, su gran extensión y su ciclo anual. Otros caracteres fueron la caña rojiza, las espiguillas comprimidas y las flores no aristadas.

El grado de presión de sus glumas puede variar bastante. Para Terrel (1968) *L. rigidum*, *L. strictum* y *L. loliaceum* se deberían considerar la misma especie. Terrel (1968) describe dos variedades dentro de *L. rigidum*: *L. rigidum* var. *rigidum* y *L. rigidum* var. *rottbollioides* Heldr. Ex Boiss. (la cual es sinónima de *Rottboellia loliacea* Bory & Chaud., y según Terrel también es sinónima de *L. loliaceum* Hand-Mazz.). Según Terrel (1968) la diferencia entre ambas variedades está en el raquis más grueso, las cañas más cortas y de crecimiento postrados de *L. rigidum rottbollioides*.

Es una de las malas hierbas más comunes en el sur de Europa y del Mediterráneo.

Lolium subulatum Visiani

Este *Lolium* fue descrito por Visiani en 1842. Sus caracteres eran: espiguilla oblongolanceolada, tres flores por espiguilla sin aristas, la gluma presiona fuertemente contra el raquis y tiene planta es de crecimiento anual. Según Terrel (1968) es sinónimo pro parte de *L. loliaceum*.

Esta distinción de Terrel entre *L. rigidum rottbolliooides* y *L. subulatum* es cuestionada por otros autores (Loos, 1994). El que *L. rigidum rott.* y *L. subulatum* se diferencien en otros caracteres como que el primero tenga de 2 a 4 nudos por debajo de la espiga y el segundo de 1 a 2 o que la longitud de la espiga varíe de 3 a 11 (20) cm en el primero y de 16 a 25,5 cm en el segundo no son buenos criterios para Loos ya que estos caracteres se solapan en los pliegos que estudió.

Otro carácter diferente son los hábitats de crecimiento (Terrel, 1968). *L. subulatum* se encuentra en campos de Chipre, Israel, Líbano, Siria, la exYugoslavia. *L. rigidum rottbolliooides* se encuentra por el Mediterráneo, Oriente Medio y Norte de Africa, en campos pero también en regiones costeras. Para Loos (1994) la delimitación de ambos taxa no está clara, este se cuestiona si *L. subulatum* y *L. rigidum rottbolliooides* no son simplemente la versión grande y pequeña del mismo taxón. De *Lolium* se sabe que tiene una gran variabilidad dependiendo de los distintos habitats de crecimiento. Hay autores (Bor, 1968, 1970; Kloot, 1983) que tratan ambos taxa con el mismo nombre *L. loliaceum* (Bory & Chaud.) Hand.-Mazz.

Von Handel-Mazzetti describió esta especie (*L. loliaceum*) en 1914, refiriéndose a *Rotthoellia loliacea* Bory & Chaud como basónimo y a *L. subulatum* como sinónimo. Sennen (1933) en su catálogo de la flora del Rif llama a *R. loliacea*, *L. lepturoides* Boiss., *L. rigidum rottboellioides* Heldr. con el nombre de *L. rigidum lepturoides*. Stace y Cotton (1980) en Flora Europea reconocen dos subespecies de *L. rigidum*: subsp. *rigidum* y subsp. *lepturoides*, dudando de que *L. subulatum* sea diferente de esta última subespecie.

Lolium persicum Boiss. & Hoh

L. persicum fue descrito en 1853 por Boissier y Hohenacker. Se describe como planta de crecimiento erecto, con 5-7 espiguillas dispersas en el raquis, flores aristadas y una gluma igual o casi igual a la espiguilla. El hábitat de esta planta son campos, lugares yermos, alrededores de tierras cultivadas, riveras y zonas embarradas. Aparecen desde Georgia, Turquía, Iraq, Irán hasta Afganistán.

Lolium canariense Steud.

Steudel (1854) describió la especie como anual, aristada, con glumas más cortas que la espiguilla y con un área muy restringida: las islas Canarias. Terrel (1968) añadió algunos caracteres más: flores largas y estrechas y aristas y glumas de gran longitud. El tamaño de las flores es muy variable. Caracteres distintivos son:

- glumas estrechas y largas que en la parte baja de la espiga son iguales o ligeramente más largas.
- aristas 1 o 2 veces más largas que las lemas que las llevan.

— espiguillas con 4–10 flores.

Otros *Lolium* que se pueden mencionar:

Lolium lowei Menezes

Descripción en Madeira como *Arthrocortus loliaceus* Lowe. Para Terrel (1968) es sinónima de *L. rigidum* y semejante a *L. subulatum*. Se distingue por tener unas largas (20–30 mm) y endurecidas glumas características y engrosados nudos en el raquis, muy parecidos a como los tiene *L. canariense*.

Lolium edwardii Scholz, Stierstorfer & Gaisberg.

Planta endémica de las Islas Canarias (Isla de El Hierro) descrita por Scholz et al. (2000). Es un *Lolium* que se encuentra en hábitats sombreados. La clave propuesta por sus descriptores es la siguiente:

— lemas 6–10 mm de largo, que en la base tienen un redondeado o agudo callo. Anteras de 2,5 a 4 mm. de longitud. *L. edwardii*.

— lemas de 4–6,5 mm de largo, que en la base tienen un truncado o inexistente callo. Anteras de 1,5–2,5 mm de largo. *L. canariense*.

Lolium grandispicum Fei

Descripción como nueva especie en Hubei (China) por Y.J. Fei (1999). Se trata de una planta con una espigas muy grandes (50–56 cm), con 5–11 flores por espiguilla (Podría tratarse de un híbrido con *Festuca*).

Se han descrito varios híbridos entre *Festuca* y *Lolium* que reciben el nombre de *x Festuca Lolium* (Asch. & Graebn.):

x Festulolium braunii (Richt.) Camus = *Festuca pratensis x Lolium multiflorum*

x Festulolium loliaceum (Huds.) P. Fourn. = *Festuca pratensis x Lolium perenne*

x Festulolium holmberg (Dörfel) P. Fourn. = *Festuca arundinacea x Lolium perenne*

4 Relaciones intraespecíficas del género *Lolium* en base a su morfología

L. perenne L., *L. multiflorum* Lam., *L. rigidum* Gaud. y *L. canariense* Steud. son polinizados por el viento, tienen reproducción cruzada (alogamia). *L. remotum* Schrank,

L. temulentum L., *L. persicum* Boiss. & Hoh. (*L. loliaceum* fue descrita como autogama) son especies que se autopolinizan (autogamia). Todas las especies son diploides ($2n=14$), pero en las especies cultivadas (ryegrass inglés o italiano) pueden existir especies tetraploides. Han sido descritos híbridos naturales entre las especies con reproducción cruzada. Experimentos de entrecruzamiento (Jenkin, 1954) han mostrado que los cruzamientos son fáciles de hacer, dando semillas que germinan sin problemas.

Híbridos de especies autogamas no han sido descritas en la naturaleza, pero son posibles (Jenkin, 1954). Híbridos naturales entre especies alógamas y autógamas no se conocen, pero su cruzamiento ha sido descrito (Jenkin, 1954).

El género *Lolium* puede ser dividido en dos grupos basándose en el sistema reproductivo (especies alógamas y especies autógamas). Dentro del grupo de las autógamas estas pueden ser separadas en base a sus diferencias morfológicas (Kloot, 1983) y bioquímicas (Bulinska-Radomska y Lester, 1985). Pero la distinción de especies dentro del grupo de los alógamas no es tan fácil ni morfológica (Vasek y Ferguson, 1963; Kloot, 1983) ni bioquímicamente (Bulinska-Radomska y Lester, 1985). Por eso algunos autores concluyen que las especies alógamas no deberían ser consideradas especies distintas (Essad, 1954; Naylor, 1960; Bulinska-Radomska y Lester, 1985).

Los análisis de los datos morfológicos de siete especies de *Lolium* conducen a reconocer dos grupos dentro del mismo género (Loos, 1993). Un grupo contiene dos especies autógamas (*L. temulentum* y *L. persicum*) claramente diferenciadas de las otras especies. Las especies alógamas (*L. perenne*, *L. rigidum* y *L. multiflorum*) forman otro grupo. Loos encontró pocas diferencias entre estas especies, pero puede distinguirlas. Dos especies autógamas, *L. remotum* y *L. loliaceum*, eran distintas una de la otra y de los grupos. *L. loliaceum* tenía una aislada posición y estaba más relacionada con *L. rigidum*. *L. remotum* tiene una posición intermedia entre alógamas y autógamas.

Las plantas autogamas son plantas más pequeñas (altura a los 30 días de salir la espiga: *L. temulentum* $49,4 \pm 14,5$ cm; *L. persicum* $46,9 \pm 11,1$ cm), tienen menos flores por espiguilla (*L. temulentum* $6,4 \pm 1,9$ flores/espiguilla; *L. persicum* $6,1 \pm 1,5$) y las espigas emergen antes (días a partir del 1 de mayo: *L. temulentum* $22,5 \pm 10,1$; *L. persicum* $22,1 \pm 7,2$).

Las especies alogamas son muy similares. Se pueden diferenciar en base al tamaño de la planta (altura a los 30 días de salir la espiga: *L. rigidum* $81,0 \pm 17,3$ cm; *L. multiflorum* $104,8 \pm 17,2$ cm; *L. perenne* $73,7 \pm 12,4$ cm; longitud de la espiga: *L. rigidum* $28,4 \pm 7,4$ cm; *L. multiflorum* $37,8 \pm 8,0$ cm; *L. perenne* $28,0 \pm 7,8$ cm), el número de flores por espiguilla (*L. rigidum* $10,7 \pm 1,8$; *L. multiflorum* $14,0 \pm 3,1$; *L. perenne* $12,9 \pm 2,2$) y la presencia o ausencia de aristas en la flor ($\pm 9,8$; *L. multiflorum* $55,2 \pm 33$; *L. perenne* $0,1 \pm 1,1$).

Entre las especies autogamas *L. loliaceum* se separa claramente de *L. temulentum* y *L. persicum* en base a es de menor tamaño, no es aristada y tiene un crecimiento postrado. *L. remotum* tiene caracteres intermedios entre *L. loliaceum* por un lado y *L. temulentum* y *L. persicum* por otro, respecto a la talla y al hábito de crecimiento, pero las flores no son aristadas o si lo son, son muy pequeñas.

Un estudio posterior (Bennett, 1997) separa claramente las especies autogamas (*L. perenne*, *L. multiflorum* y *L. rigidum*) de *L. temulentum* pero no de *L. remotum* ya que este tiene tan amplia la variación de caracteres que se solapa entre otras especies (*L. temulentum* y *L. multiflorum*). Para la autora *L. rigidum* tiene claramente dos subespecies: *L. rigidum rigidum* y *L. rigidum rottbollioides*. Esta última subespecie tiene las espiguillas hundidas en el raquis y más cortas las espigas. La longitud de las hojas maduras para *L. rig. rigidum* era de $10 \pm 3,6$ cm y la anchura de la espiguilla varia de 1,4 a 4 mm, para *L. rig. rottbollioides* la longitud de los hojas era de $6,7 \pm 2,5$ y la anchura de la espiguilla variaba entre 0,5–2 mm.

5 Claves para la determinación de las especies del género *Lolium*

Para la elaboración de estas claves se han tenido en cuenta la elaborada por Terrell (1968) y utilizadas por Stace y Cotton en Flora Europea (1980), los estudios de Loos (1993) y Bennett (1997) y las comparaciones de visu con los ejemplares conservados en el Herbario de Kew.

1. Planta perenne con espiguillas de 2 a 10 flores o planta anual (a veces bianual) con espiguillas de 11 a 22 flores.
 - (a) Planta perenne; espiguillas de 2 a 10 flores. Glumas que sobresalen $1/3$ la espiguilla. Lema generalmente sin arista. *Lolium perenne*
 - (b) Planta anual o bianual; espiguillas de 11 a 22 flores. Glumas que pueden llegar a la mitad de la espiguilla. Lema normalmente aristada. *Lolium multiflorum*
2. Planta anual con espiguillas de 2 a 11 flores.
 - (a) Cariópsides maduras gorditas y densas, solo de dos a tres veces más largas que anchas.
 - i. De 6 a 7 flores por espiguilla (± 2). Las flores más bajas de la espiguilla tiene una longitud de 5,2 a 8,5 mm y la lema de 4,6 a 8,2 mm, está generalmente aristada. *Lolium temulentum*

- ii. Unas 10 flores por espiguilla (\pm 2). Las flores más bajas de la espiguilla tienen un longitud de de 3,5 a 5,2 mm y la lema de 3,5 a 5,4 mm, pudiendo ser aristada o no. *Lolium remotum*
- (b) Cariópside madura tres veces más larga que ancha.
 - i. Lema sin aristas (y si las tiene de menos de 3mm de longitud). Generalmente el número de espiguillas por espiga superior a 13. *Lolium rigidum*
 - ii. Lemas con más de 3 mm de longitud. Número de espiguillas por espiga inferior a 13.
 - A. Flores más bajas de la espiguilla de 5 a 6.5 veces mas larga que anchas. Palea más larga que la lema o igual que ellas. Anchura de las hojas $2,3 \pm 1,2$ mm. *Lolium canariense*.
 - B. Flores más bajas de la espiguilla de 4 a 10 veces más largas que anchas. Palea de igual longitud que la lema. Anchura de las hojas $3,9 \pm 1$ mm. *Lolium persicum*.

Agradecimientos

A la Universidad de Zaragoza por financiar el proyecto para la promoción de jóvenes investigadores “Grados de parentesco filogenético del género *Lolium* y el subgénero *Schenodorus* de festucas”.

Referencias

- [1] Ascherson P.F.A. & Graebner K. (1902). Synopsis der mitteleuropäischen Flora. Leipzig
- [2] Bennett S.J. (1997). A phonetic analysis and lateral key of the genus *Lolium* (Gramineae). Genetic resources and Crop Evolution 44: 63-72.
- [3] Boissier P.E. (1853). Diagnoses Plantarum Orientalium novarum, ser. 1,2 (fasc.13): 66.
- [4] Bor N.L. (1968). Gramineae, en: Flora of Iraq, vol. 9. Ministerio de Agricultura. Bagdad.
- [5] Bor N.L. (1970). Gramineae, en: Flora Iranica, part 70. Akademische Druck, Graz.
- [6] Bulinska-Radomska Z. y Lester R.N. (1985). Relationships between five *Lolium* species (Poaceae)-Plant systematics and evolution 148: 169-176.
- [7] Bulinska-Radomska Z. y Lester R.N. (1985). Intergeneric relationships of *Lolium*, *Festuca* and *Vulpia* (Poaceae) and their phylogeny. Plant systematics and evolution 159: 217-227.
- [8] Döll J.C. (1857). Flora des Grossherzogthums Baden I: 1411-113. Karlsruhe

- [9] ormortier B.C.J. (1823). Observations sur les gramineés de la Flore belgique. Tournay
- [10] Essad S. (1954). Contribution a la systematique du gene *Lolium* . Annales de l'amélioration des plantes serie B, 3: 325-351.
- [11] Fei Y-j (1999). A new species of the genus *Lolium* L. (Poaceae) from Hubei (China). Guihaia 19: 205-206.
- [12] Gaudin J.F.A.P. (1811). Agrostographia Helvetica I: 334-339. Paris.
- [13] Grenier J.C.M. y Gordon D.A. (1848-1856). Flore de France 3: 612-614. Paris
- [14] Handel-Mazzetti H.F. von (1914). Annal. Naturhist. Hoffmus. Wien: 28-32
- [15] Jenkin T.J. (1954). Interespecific and intergeneric hybrids in herbage grasses IV-VIII. Journal of genetics 52: 239-331.
- [16] Kloot P.M. (1983). The genus *Lolium* in Australia. Austral. J. Bot. 31: 421-435.
- [17] Lamark J. (1778). Flore françoise III: 621. Paris.
- [18] Linneaus C. (1753) Species Plantarum I: 83. Stockholm.
- [19] Loos B.P. (1993). Morphological variation in *Lolium* (Poaceae) as a measure of species relationships. Plant Systematics and Evolution, 188:87-99.
- [20] Loos B.P. (1994). The genus *Lolium*: taxonomy and genetic resources. Wageningen.
- [21] Menezes (1906). Gram. Arch. Madeira 47.
- [22] Morrison R. (1699). Plantarum Historiae Universalis Oxoniensis, pars tertia. London.
- [23] Naylor B. (1960). Species differentiation in genus *Lolium*. Heredity 15: 219-233.
- [24] Nevski S.A. (1934). Flora of the URSS (series) II: 434-438.
- [25] Scholz H., Stierstorfer Ch. y Gaisberg M (2000). *Lolium edwardii* sp. Nova (Gramineae) and its relationship with *Schedonorus* sect. *Plantynia* Dumort. Feddes Repertorium 111: 561-565.
- [26] Schrank F. von Paula (1789). Baiersche Flora I: 382. Muenchen
- [27] Sennen F. (1933). Catálogo de la Flora del Rif Oriental y principalmente de las cabilas limítrofes con Melilla. Gráficas La Ibérica. Melilla.
- [28] Stace C.A. y Cotton R. (1980) *Lolium* L. En Flora Europea, tomo V, pag. 153-154.
- [29] Steudel E.G. von (1854). Synopsis Plantarum glumacearum I: 340. Stugartiae.
- [30] Terrel E.E. (1968). A Taxonomic Revision of the Genus *Lolium* . Technical Bulletin 1392, U.S. Dept. of Agriculture. Washington DC.

[31] Vasek F.C. y Ferguson J.K. (1963). A note on taxonomic characters in *Lolium*. Madrono 17: 79-83.

[32] Vasiani, R. De (1842). Flora Dalmatica I: 90. Lipsae.



Figura 1.— *Lolium multiflorum* Lam., pliego del Herbario de los Reales Jardines Botánicos de Kew (Reino Unido), procedente de Nápoles, 1906 (Fotografía de Manuel Pimentel).



Figura 2.— *Lolium loliaceum* (Bory & Chaud) Hand-Mazz. Pliego de plantas obtenidas a partir de semillas (Dr. Jenkin, Aberystwyth, 1937) conservado en los RJB de Kew (Foto de Manuel Pimentel).



Figura 3.— *Lolium lowei* Menezes. Ejemplares procedentes de Madeira, 1875. Herbario de R.T. Lowe, en los RJB-Kew (Foto de Manuel Pimentel).



Figura 4.— *Lolium persicum* Boiss & Hoh. Plantas obtenidas a partir de semillas, 1948. Herbario de los RJB de Kew (Foto de Manuel Pimentel).



Figura 5.— *Lolium canariense* Steud. Ejemplar procedente de La Gomera (Islas Canarias), 1993. Herbario de los Reales Jardines Botánicos de Kew.

Nota Necrológica
Prof. Dr. Klaus Sdzuy
(Berlín 1925- Gerbrunn 2005)

El Prof. Klaus Sdzuy había nacido el 21 de agosto de 1925 en Berlín. Entre 1947 y 1954 estudió Geología en una Alemania devastada por los acontecimientos bélicos; primero en la Universidad de Wamberg y luego en la de Wurzburgo donde se doctoró en Julio de ese último año con una Tesis sobre la fauna de trilobites y equinodermos del Frankelwald (Die Fauna der Leimitz-Schiefer (Tremadoc) publicada en el año 1955 en Abh. senckenberg. naturf. Ges. En 1955 es también nombrado asistente del Prof. Lotze en la Universidad de Münster y lo acompaña a su visita a España, De los paisajes, costumbres y ser de sus gentes quedaría fuertemente impresionado. En 1956 acepta una beca de la Deutsche Forschunge-gemeinschaft para trabajar con los esposos Richter en el Senckenberg-Museum de Frankfurt, con el fin de estudiar los importantes yacimientos Cárnicos de España que el trabajo del Prof. Lotze y sus discípulos estaban descubriendo. A final de 1958 decide cambiar un puesto estable en el Museo por una plaza como Profesor de la Universidad de Würzburg. En 1961 publica junto al Prof. Lotze "El Cárneo de España" un libro clásico que pone el conocimiento del Cárneo español a la máxima altura científica de la época.



Klaus Sdzuy y su esposa

Cuando en 1962 es huésped por siete meses de la Academia de Ciencias de la antigua Unión Soviética, conoce a su entrañable esposa Irmgard, a la sazón primera secretaria de la embajada alemana en Moscú y desde entonces su compañera inseparable. En 1964 obtiene la cátedra de la Universidad de Wurzburgo que obstenta hasta su jubilación

voluntaria en 1987, siendo Decano de la Facultad de Ciencias en 1974. Durante esos años forma en el Instituto de Geología y Paleontología de esa universidad uno de los mejores equipos de paleontología del Paleozoico, a cuyo renombre acuden numerosos estudiantes de diversos continentes. Los científicos españoles que acudimos a ampliar estudios nos encontramos con un rincón español en el corazón de Franconia y la más cálida acogida que pueda uno imaginarse.

Especialista de renombre mundial en trilobites y equinodermos cámbicos y miembro correspondiente de la Subcomisión Internacional de Estratigrafía del Cámbrico dependiente de la UNESCO y de la Unión Internacional de Ciencias Geológicas (IUGS), se siente desde su primera visita el 24 de Agosto de 1955 muy vinculado a Aragón donde desarrollará diferentes estudios sobre las faunas cámbicas, y donde potenciará que estudiantes de diversas universidades alemanas realicen hasta una veintena de tesis de Licenciatura y una decena de Tesis Doctorales de incalculable valor para el conocimiento de la Geología y la Paleontología del Paleozoico aragonés, cuyos resultados serán el punto de partida de los estudios modernos realizados por la Sección de Geología de la Universidad de Zaragoza a partir de 1974, año de su creación.

De su dedicación a la paleontología española es buena muestra las numerosas especies nuevas definidas en nuestro suelo entre las que cabe señalar nombres como *Badulesia paschi* (alusión al pueblo de Badules), *Hamatolenus ibericus*, *Pardailhania hispanica* o *Paradoxides mureroensis* (alusión al pueblo de Murero). También definió Edades geológicas en el Cámbrico con nombres españoles como son los de Ovetiense, Marianiense, Bilbiliense, Leoniense y Caesaraugustiense que hoy son aceptadas internacionalmente. En la historia de la paleontología del Cámbrico, sus trabajos en Europa le ponen a la misma altura que los de Charles D. Walcot en América o Pierre Hupé en África. En atención a sus relevantes méritos fue nombrado Miembro Honorario de la Real Sociedad Española de Historia Natural (1999) y Académico Correspondiente de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza (2001). Poco antes de su muerte donó al Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza sus colecciones españolas de paleontología.

Descanse en paz el gran científico, el maestro que enseñó a sus discípulos a conocer y a amar a esta tierra, y el hombre que donó una parte de su vida y su esfuerzo al conocimiento geológico de España.

Eladio Liñán Guijarro

Académico numerario.

VIDA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA EN EL AÑO 2005

Sesiones:

Durante el año 2005 la Real Academia de Ciencias de Zaragoza celebró ocho Sesiones. De ellas cuatro fueron Ordinarias y cuatro Extraordinarias, tres con motivo de Discursos de Ingreso de nuevos Académico Numerarios y una de Entrega de Premios de Investigación.

Las Ordinarias tuvieron lugar los días 7 de abril, 21 de abril, 6 de octubre y 15 de diciembre.

Las Extraordinarias con Discurso de Ingreso tuvieron lugar en las fechas que se indican junto con el título del correspondiente discurso:

- 12/5/2005. Discurso del Académico Numerario Ilmo. Sr. D. Manuel Tamparillas Salvador: *Progresos en genética Humana del Envejecimiento y Longevidad*. Le respondió en nombre de la Academia el Excmo. Sr. D. Horacio Marco Moll.
- 3/11/2005. Discurso del Académico Numerario Ilmo. Sr. D. Manuel Doblaré Castellano: *Sobre el modelado en Biomecánica y Mecanobiología*. Le respondió en nombre de la Academia el Ilmo. Sr. D. Antonio Elipe Sánchez.
- 24/11/2005. Discurso del Académico Numerario Ilmo. Sr. D. José Luis Marqués Insa: *Una visión complementaria sobre el futuro de Aragón*. Le respondió en nombre de la Academia el Ilmo. Sr. D. Luis Oro Giral.

Nuevos Académicos Numerarios:

- Ilmo. Manuel Tamparillas Salvador, Académico Numerario (Sección de Naturales) con la Medalla Nº 34.
- Ilmo. Sr. D. Manuel Doblaré Castellano, Académico Numerario (Sección de Exactas) con la Medalla Nº 19.
- Ilmo. Sr. D. José Luis Marqués Insa, Académico Numerario (Sección de Químicas) con la Medalla Nº 37.

Nuevos Académicos Correspondientes:

- Ilmo. Sr. D. José Angel Docobo Durández (Sección de Exactas).
- Ilmo. Sr. D. Sylvio Ferraz-Mello (Sección de Exactas).

Nuevos Presidentes de Sección:

- Ilmo. Sr. D. Rafael Núñez-Lagos Roglá, de la Sección de Físicas. Sustituye al Ilmo. Sr. D. Luis J. Boya Balet, quien cesa a petición propia por ser también Vicepresidente de la Academia.

Baja de Académico Correspondiente:

Por fallecimiento, causa baja como Académico Correspondiente:

- Ilmo. Sr. D. Klaus Sdzuy

Publicaciones de la Academia:

- Los tres Discursos de Ingreso citados en el apartado de Sesiones.
- Volumen 27 de la serie Monografías de la Academia de Ciencias con el título *Einstein y el Año Internacional de la Física*.
- Volumen 60 de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza.

Organización de Congresos y Conferencias:

La Academia ha colaborado en 2004 en la organización de los siguientes eventos:

- Año Internacional de la Física. en colaboración con la Facultad de Ciencias, sobre la vida y obra de Albert Einstein y problemas relacionados con sus teorías. En él, y bajo la dirección del Académico Profesor Boya se han impartido las siguientes conferencias:
 1. *Einstein y el Año Internacional de la Física.* Dr. José Gracia Bondía, de la Universidad Complutense de Madrid.
 2. *Albert Einstein, su vida su obra y su mundo.* Dr. José Manuel Sánchez Ron, de la Universidad Autónoma de Madrid.
 3. *Más allá de la relatividad especial.* Dr. José Luis Cortés, de la Universidad de Zaragoza.

4. *Einstein en España.* Prof. Javier Turrión, del IES V. Pilar de Zaragoza.
 5. *Einstein y la Física Estadística.* Dr. Luis Navarro, de la Universidad de Barcelona.
 6. *La teoría general de la relatividad.* Dr. Enrique Álvarez, de la Universidad Autónoma de Madrid.
 7. *Einstein y la Mecánica Cuántica.* Dr. Guillermo García Alcaine, de la Universidad Complutense de Madrid.
 8. *El legado de Einstein.* Dr. Antonio Fernández-Rañada, de la Universidad Complutense de Madrid.
- También ha colaborado en la organización del Ciclo de Conferencias *Cita con la Ciencia. Espacio Facultad 2004-2005* en la Facultad de Ciencias.
- A propuesta de la Academia y en colaboración con la Facultad de Ciencias, se ha iniciado un ciclo de conferencias *Origen y evolución de la vida*, bajo la dirección del Académico Profesor Boya cuya primera parte consta de las siguientes conferencias:
1. *Ochoa y el desarrollo de la Bioquímica en España.* Dra. Margarita Salas, del Instituto de España.
 2. *Geología de la Tierra primitiva y los fósiles del Precámbrico.* Dr. Eladio Liñán, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.
 3. *La vida como consecuencia de la Evolución del Universo.* Dr. Juan Pérez Mercader, Instituto de Astrobiología INTA-NASA.
 4. *El genoma, registro fósil de la vida.* Dr. Jaume Bertranpetit, Universidad Pompeu Fabra de Barcelona.
- La Academia ha colaborado con la CREA de Aragón y otros organismos en la organización del ciclo de conferencias *La Física en el Mundo Actual*.
- Dentro de la celebración mundial del Año Internacional de la Física, el Dr. Núñez-Lagos ha impartido varias conferencias de divulgación en distintas instituciones aragonesas:
1. *Einstein: La Paz y La Guerra.* Centro Ibercaja
 2. *Einstein y la Energía Nuclear.* Andorra (Teruel) Programa Ciencia Viva
 3. *La Fisión Nuclear y el Proyecto Manhattan.* Academia General Militar . Cátedra Miguel de Cervantes.

4. *La radiactividad que nos rodea.* Ámbito Cultural de El Corte Inglés.
 5. *Einstein y la Energía Nuclear.* Teruel.
- Se ha colaborado en la organización de las *IX Jornadas Zaragoza-Pau de Matemática Aplicada*.
 - También en la organización del Congreso *Groups, Geometry and Physics*, celebrado en Zaragoza los días 9 y 10 de diciembre.
 - La Academia participó en los Actos de Homenaje al Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievias, que fue Académico Numerario hasta su fallecimiento, con motivo de la creación de la Cátedra *Bernal-Castejón*.

Dentro de la habitual participación de Académicos en numerosos Congresos nacionales e internacionales, y en conferencias en el ámbito de la difusión de la ciencia, cabe destacar las siguientes actuaciones.

El Dr. Luis Oro fue conferenciante invitado en las siguientes reuniones científicas: *XXI International Conference on Organometallic Chemistry*, *XXXVI International Conference on Coordination Chemistry* y *14th International Symposium on Homogeneous Catalysis*.

El Dr. Eladio Liñán inauguró el *Ciclo de Conferencias de Primavera* celebrado en Madrid por la Real Sociedad Española de Ciencias Naturales y el Museo Nacional de Ciencias Naturales, y fue ponente invitado de las *XXI Jornadas de la Sociedad Española de Paleontología* celebradas en Sevilla.

El Dr. Mariano Gasca fue conferenciante plenario invitado del *Congreso Internacional 6th International Conference on Multivariate Approximation* celebrado en Bommerholz-Dortmund, Alemania.

El Dr. José Urieta ha sido conferenciante invitado en el *Curso Monográfico de Técnicas Experimentales para la Medida de Propiedades Termofísicas de fluidos* del “Centre d’Innovació Tecnològica en Revalorizació Energètica i Refrigeració” (CREVER) de la Universidad Rovira i Virgili.

El Dr. José Luis Viviente Matéu fue invitado especial del rectorado de la Universidad de Barcelona en el acto del nombramiento de Doctor Honoris Causa del Profesor Jean Pierre Serré, premio Abel 2003 de Matemáticas.

El Profesor Javier Sesma fue conferenciante invitado en la International Conference *Special Functions: Asymptotic Analysis and Computation*, celebrada en Santander.

El Profesor Carlos Gómez-Moreno Calera fue Presidente del Comité Organizador del *XXVIII Congreso de la Sociedad Española de Bioquímica y Biología Molecular*, celebrado en Zaragoza.

El Dr. D. Antonio Elipe fue miembro del Comité Científico de las *VIII jornadas de mecánica celeste* organizadas por la Universidad de Santiago de Compostela. También fue conferenciante invitado en el *The Malcolm D. Shuster Astronautics Symposium* en Grand Island, New York. Ha sido el director del Curso *Retos de la Física en el siglo XXI* de la Universidad Internacional Menéndez Pelayo.

La Profesora María Teresa Lozano Imízcoz fue Conferenciante invitada del *Ciclo Ciclo Ferrán Sunyer 2005* sobre Problemas del Milenio en Sabadell (Barcelona), con la conferencia *La Conjetura de Poincaré. Agujeros y esferas*.

El Profesor Mateo Gutiérrez Elorza organizó la *VI International Conference on Geomorphology* celebrada en Zaragoza. Fue también conferenciante invitado en la actividad de Promoción de la Cultura y en el Seminario *Cambio Climático y Riesgos Geológicos*, organizados por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. En este año ha sido publicado por la Editorial Elsevier el libro *Climatic Geomorphology*.

El profesor Rafael Núñez-Lagos Roglá participó como representante español en la Asamblea General de la Unión Internacional de Física Pura y Aplicada (IUPAP) celebrada en El Cabo (Sudáfrica).

El Profesor Manuel Doblaré Castellano fue miembro del Comité Científico del *Congreso de Métodos Numéricos en Ingeniería 2005* celebrado en Granada y de la *Second (Iasted) Internacional Conference on Biomechanics* celebrado en Benidorm. También fue miembro del Comité Organizador del *II Internacional Congreso on Computational Bioengineering* (Lisboa). Impartió una Conferencia Plenaria en el *Internacional Conference on Fracture and Damage and Damage Mechanics IV* celebrado en Mallorca.

Varios Académicos colaboran con cursos propios en la Universidad de la Experiencia que organiza la Universidad de Zaragoza

Premios de investigación 2005

Se convocaron los Premios de Investigación 2004-2005 de la Academia correspondientes a las secciones de Químicas y de Naturales, de acuerdo con las nuevas bases. En la primera, el Premio fue para la Dra. Cristina Tejel Altarriba, del ICMA de Aragón. En la sección de Naturales, le correspondió al Profesor Julio Montoya Villarroya, del Depto. de Bioquímica de la Universidad de Zaragoza. Los premiados expusieron sendos trabajos de investigación en la Sesión Extraordinaria de la Academia celebrada el 27 de octubre en

la que recibieron el Premio, con los títulos respectivos de *Oligómeros Metálicos Lineales* y *Biogénesis y Patología Mitocondrial*. Los trabajos se publican en el volumen 60 de la Revista de la Academia.

Se ha iniciado el proceso para los Premios 2005-2006 en las Secciones de Exactas y de Físicas.

Distinciones a Académicos.

El Dr. D. Luis Oro Giral ha sido nombrado *Doctor Honoris Causa* por la Universidad de Rennes (Francia).

El Dr. D. Rafael Núñez-Lagos Roglá ha recibido la *Medalla de la Real Sociedad Española de Física*, y ha sido elegido Vicepresidente del *Comité Español del Consejo Internacional de la Ciencia* (ICSU).

Otros datos.

La Real Academia de Ciencias de Zaragoza ha sido subvencionada exclusivamente por el Ministerio de Educación y Ciencia a través del programa de apoyo a las Reales Academias asociadas al Instituto de España, siendo la subvención para 2005 de 12.500 euros.

Se ha continuado poniendo al día la página web de la Academia, cuya dirección es <http://www.unizar.es/acz/>

Zaragoza, diciembre de 2005

REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA

Abstract

La Revista de la Real Academia de Ciencias publishes original research contributions in the fields of Mathematics, Physics, Chemistry and Natural Sciences. All the manuscripts are peer reviewed in order to assess the quality of the work. On the basis of the referee's report, the Editors will take the decision either to publish the work (directly or with modifications), or to reject the manuscript.

1. Normas generales de publicación

1.1 Envío de los manuscritos.

Para su publicación en esta Revista, los trabajos deberán remitirse a

Académico-Director de Publicaciones
Revista de la Academia de Ciencias
Universidad de Zaragoza
50009 Zaragoza

o bien electrónicamente a la cuenta `elipe@unizar.es`.

La Revista utiliza el sistema de *offset* de edición, empleando el texto electrónico facilitado por los autores, que deberán cuidar al máximo su confección, siguiendo las normas que aquí aparecen.

Los autores emplearán un procesador de texto. Se recomienda el uso de LaTeX, para el que se han diseñado los estilos `academia.sty` y `academia.cls` que pueden obtenerse directamente por internet en <http://www.unizar.es/acz/> o por petición a la cuenta de correo electrónico: `elipe@unizar.es`.

1.2 Dimensiones

El texto de los trabajos, redactados en español, inglés o francés, no deberá exceder de 16 páginas, aunque se recomienda una extensión de 6 a 10 páginas como promedio. El texto de cada página ocupará una caja de 16×25 cm., con espacio y medio entre líneas.

2. Presentación del trabajo.

Los trabajos se presentarán con arreglo al siguiente orden: En la primera página se incluirán los siguientes datos:

- a) *Título del trabajo*: Conciso, pero ilustrativo, con mayúsculas.
- b) *Autor*: Nombre y apellidos del autor o autores, con minúscula.
- c) *Centro*: Centro donde se ha realizado, con su dirección postal.
- d) *Abstract*: En inglés y con una extensión máxima de 200 palabras.
- e) *Texto*

A) Los encabezamientos de cada sección, numerados correlativamente, serán escritos con letras **minúsculas** en negrita. Los encabezamientos de subsecciones, numerados en la forma 1.1, 1.2, ..., 2.1, 2.2, ..., se escribirán en *cursiva*.

B) Las fórmulas estarán centradas y numeradas correlativamente.

C) Las referencias bibliogáficas intercaladas en el texto, deben ser fácilmente identificables en la lista de refencias que aparecerá al final del artículo, bien mediante un número, bien mediante el nombre del autor y año de publicación.

D) Las figuras y tablas, numeradas correlativamente, se intercalarán en el texto. Las figuras se enviarán en formato EPS, o que se pueda convertir a éste con facilidad. Los apéndices, si los hay, se incluirán al final del texto, antes de la bibliografía.

G) Las referencias bibliográficas de artículos deberán contener: Autor: año de publicación, “Título del artículo”, revista **número**, páginas inicial–final. En el caso de libros, deberá incluirse: Autor: año de publicación, *Título del libro*. Editorial, lugar de publicación.

3. Notas finales

Por cada trabajo publicado, se entregarán al autor o autores un total de 25 separatas. La Revista permite la inclusión de fotografías o figuras en color, con un coste adicional que correrá a cargo de los autores.

Antonio Elipe
Académico Editor

RELACIÓN DE REVISTAS NACIONALES QUE RECIBE EN INTERCAMBIO
LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

ACTA BOTANICA BARCINONENSIS

ACTA QUIMICA COMPOSTELANA - Departamento de Química Analítica

AFINIDAD - Revista Química Teórica y Aplicada

ANALES DE BIOLOGIA - Sección de Biología General (Murcia)

ANALES DEL JARDIN BOTANICO DE MADRID

ANALES DE LA REAL ACADEMIA DE DOCTORES

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA

ANALES DE CIENCIAS - Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas) (Murcia)

ANALES SECCION DE CIENCIAS - Colegio Universitario de Girona

ANUARIO DEL OBSERVATORIO ASTRONOMICO - Madrid.

BELARRA. SOCIEDAD MICOLOGICA. Baracaldo.

BLANCOANA - Col. Univ. "Santo Reino" Jaén

BOLETIN DA ACADEMIA GALEGA DE CIENCIAS - (Santiago de Compostela)

BOLETIN DE LA ASOCIACION HERPETOLOGICA ESPAÑOLA

BOLETIN GEOLOGICO Y MINERO

BOTANICA COMPLUTENSIS - Madrid

BUTLLETI DEL CENTRO D'HISTORIA NATURAL DE LA CONCA DE BARBARA

COLLECTANEA BOTANICA - (Barcelona)

COLLECTANEA MATEMATICA - (Barcelona)

ESTUDIO GENERAL - Revista Colegio Universitario (Girona)

EXTRACTA MATHEMATICAE - Universidad de Extremadura

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES DE JAEN. Monografías.

FOLIA BOTANICA MISCELANEA - Departamento de Botánica (Barcelona)

GACETA DE LA REAL SOCIEDAD MATEMÁTICA ESPAÑOLA

INDICE ESPAÑOL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA -

INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

INVESTIGACION E INFORMACION TEXTIL Y DE TENSIOACTIVIVOS (C.S.I.C.)

- Barcelona

LACTARIUS.- BOL. DE LA ASOCIACION MICOLOGICA - Jaen

LUCAS MALLADA - Inst. Est. Altoaragoneses.

MEMORIAS DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA
MISCELLANEA ZOOLOGICA - Museo Zoológico - Ayuntamiento de Barcelona
NATURALIA BAETICA - Jaen
PIRINEOS
PUBLICACIONES PERIODICAS DE LA BIBLIOTECA DEL MUSEU DE ZOOLOGIA
- (Barcelona)
REBOLL.- Bull. Centro d'Historia Natural de la Concha de Barbera.
REVISTA DE LA ACADEMIA CANARIA DE CIENCIAS
REVISTA REAL ACADEMIA GALEGA DE CIENCIAS
REVISTA DE BIOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO
REVISTA ESPAÑOLA DE FÍSICA
REVISTA ESPAÑOLA DE FISIOLOGIA - Pamplona
REVISTA ESPAÑOLA DE HERPETOLOGIA
REVISTA IBERICA DE PARASITOLOGIA
REVISTA MATEMATICA COMPLUTENSE - (Madrid)
REVISTA DE OBRAS PUBLICAS
REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES DE MADRID – Matemáticas
REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS - QUIMICA - Madrid
RUIZIA - Monograffías del Jardín Botánico (Madrid)
SCIENCIA GERUNDENSIS
STUDIA GEOLOGICA SALMANTICENSIA - Universidad de Salamanca
TRABAJOS DE GEOLOGIA - Universidad de Oviedo
TREBALLS DEL CENTRE D'HISTORIA NATURAL DE LA CONCA DE BARBERA.
TREBALLS DE L'INSTITUT BOTANIC DE BARCELONA
TREBALLS DEL MUSEU DE ZOOLOGIA DE BARCELONA
ZOOLOGIA BAETICA. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

RELACIÓN DE REVISTAS INTERNACIONALES QUE RECIBE EN
INTERCAMBIO LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS - Córdoba. Argentina
ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILADELFIA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCIEI - Notiziario
ACCADEMIA UDINESE DI SCIENZI LETTERS ED ARTI.
ACTA ENTOMOLOGICA MUSEI NATIONALIS PRAGAE
ACTA FAUNISTICA ENTOMOLOGICA MUSEI NATIONALIS - Pragae
ACTA GEOLOGICA POLONICA - Warszawa
ACTA MATHEMATICA HUNGARICA
ACTA MATEMATICA SINICA - New Series China
ACTA MUSEI NATIONALI PRAGAE
ACTA ORNITHOLOGICA - Polska Akademia Nauk Warszawa
ACTA PHYSICA - Academia Scientarum Hungaricae
ACTA SOCIETATIS ENTOMOLOGICA BOHEMOSLOVACA
ACTA UNIVERSITATIS - Series: Mathematics and Informatic – University of Nis –
Yugoeslavia
ACTA ZOOLOGICA FENNICA
AGRONOMIA LUSITANICA - Est. Agr. Nac. Sacavem - Portugal
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ANALES DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y
NATURALES DE BUENOS AIRES
ANALES DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLOGICAS. México
ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA
ANALES DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLOGICAS - México
ANIMAL BIODIVERSITY CONSERVATION
ANNALEN DES NATURHISTORICHEN MUSEUMS IN WIEN
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICA - Serie A - I Matematica - Helsinke
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICA - Serie A - II Chemica - Helsinke
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICA - III Geologica Geografica - Helsinke
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICA - Serie A - IV Physica - Helsinke
ANNALES HISTORICO NATURALES - Musei Nationalis Hungarici

ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER - Université de Grenoble
ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER - Gap
ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE - Serie I - Science Mathematiques Physiques
Bruxelles
ANNALES UNIVERSITATIS MARIA CURIE - Sectio A Mathemat. - Sklodowska
ANNALES UNIVERSITATIS MARIA CURIE - Sklodowska - Sectio AA Chemica. Lublin.
ANNALES UNIVERSITATIS MARIA CURIE - Sklodowska - Sectio AAA Physica. Lublin.
ANNALES ZOOLOGICI FENNICI - Helsinki
ANNALI DELLA FACOLTA DE AGRARIA - Universita de Pisa
ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE "Giacomo Doria"
ARBOLES Y SEMILLAS DEL NEOTROPICO - Museo Nac. de Costa Rica
ARCHIVIO GEOBOTANICO - Univ de Pavía.
ATTI DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI. RENDICONTI LINCEI - Matematica e Applicazioni - Roma
ATTI DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI. RENDICONTI LINCEI - Scienze Fisiche e Naturali - Roma
ATTI DELLA ACCADEMIA DI SCIENZE, LETTERE E ARTI DI UDINE
ATTI DELL'INSTITUTO BOTANICO E DEL LABORATORIO CRITTOGRAMICO
DELL'UNIVERSITA DI PAVIA
BAYERISCHE AKADEMIE DR WISSENSCHAFTEN - Munchen
BEITRAGE ZUR FORSCHUNSTECHOLOGIE - Akademie Verlag Berlin
BOLETIM DA SOCIEDADE PARANAENSE DE MATEMATICAS - Paraná
BOLETIM DA SOCIEDADES PORTUGUESA DE CIENCIAS NATURALES - Lisboa
BOLETIN DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS FISICAS, MATEMATICAS Y
NATURALES - Caracas
BOLETIN DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS - Córdoba. Argentina.
BOLETIN BIBLIOGRAFICO DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS - México
BOLETIN DEL MUSEO NAC. DE COSTA RICA.
BOLETIN DE LA SOCIEDAD MATEMATICA MEXICANA
BOTANY UNIV. OF CALIFORNIA PUBLICATIONS.
BRENESIA - Museo Nacional de Costa Rica
BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES - Scientific Information - CENTRE MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES
BULGARIAN JOURNAL OF PHYSICS
BULLETIN OF THE AMERICAN MATHEMATICAL SOCIETY - Providence

BULLETIN DE LA CLASSE DE SCIENCES - Academie Royale de Belgique - Bruxelles
BULLETIN OF THE GEOLOGICAL INSTITUTION OF THE UNIVERSITY UPSALA
BULLETIN OF THE JSME (Japan Society of Mechanical Engineers)
BULLETIN DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRETAGNE - Rennes
CALIFORNIA AGRICULTURE - University of California
CIENCIAS TECNICAS FISICAS Y MATEMATICAS. Academia de Ciencias. Cuba.
COLLOQUIUM MATHEMATICUM - Warszawa
COMMENTATIONES MATHEMATICAE - Ann. So, Mathematicae Polonese
COMPTES RENDUS DE L'ACADEMIE BULGARE DE SCIENCES - Sofia
DARWINIANA REV. INST. BOTANICA DARWINION - República Argentina
DORIANA - Supplementa agli Annali del Museo Civico di Storia Naturale "G. Doria" - Cenova
ESTUDOS, NOTAS E TRABALHOS DO SERVIC DE FOMENTO MINERO - Portugal
ESTUDOS, NOTAS E TRABALHOS, DIECCIÓN GERAL DE GEOLOGIA E MINAS - Porto
FILOMAT - FACTA UNIVERSITATIS - Univ. af Nis.
FÍSICA DE ONDAS ACÚSTICAS Y ELECTROMAGNÉTICAS LINEALES - Acad. Búlgara de las Ciencias
FOLIA ANATOMICA UNIVERSITATIS CONIMBRIGENSIS - Coimbra
FOLIA ZOOLOGICA - Czechoslovak Academy of Sciences
FUNCTIONS ET APPROXIMATIC COMMENTARI MATHEMATICI - Poznań
GLASNIK MATEMATICKI - Zagreb
IBC - INFORMAZIONI - Rivista Bimestrale Inst. Beni. Artistic. - Regione Emilis-Romagna
INSTITUTO DE MATEMATICA - Univ. Nac. del Sur - Bahia Blanca - Argentina
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇAO AGRARIA - Estaçao AGRONOMICA
NACIONAL OEIRAS INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO DE CIENFUEGOS
INTERNATIONAL TIN RESEARCH INSTITUTE
JAHRBUCH DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GÖTTINGEN.
JOURNAL OF THE AMERICAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES - Daedalus
JOURNAL OF THE BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES
JOURNAL OF THE LONDON MATHEMATICAL SOCIETY
JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS - Amsterdam
LESTURAS MATEMATICAS - Colombia
MATHEMATICA BALKANICA
MATHEMATICA MONTISNIGRA

MEMORABILIS ZOOLOGICA
MEMORANDA SOCIETATIS PROFAUNA ET FLORA FENNICA - Helsingfors
MEMORIAS DA ACADEMIA DAS CIENCIAS DE LISBOA (Classe de Ciencias)
MITTEILUNGEN AUS DEN ZOOLOGISCHEN MUSEUM IN BERLIN
MONOGRAFIAS DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FISI-
CAS Y NATURALES DE BUENOS AIRES
NACHRICHTEN DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GUTTINGEN - II
Matemáticas y Física
NATURAL HISTORY MUSEUM UNIV. OF KANSAS.
NEOTROPICO - Museo Nacional de Costa Rica
NETHERLANDS JOURNAL OF ZOOLOGY
NONLINEARITY - Inst. Physics and London Math. Soc
NOTAS DE ALGEBRA Y ANALISIS - Ins. de Matematica - Univ. Atac. del Sur. Bahia
Blanca
NOTULAE NATURAE
NUCLEAR ENERGY - Bulgarian Academy of Sciences
OCCASIONAL PAPERS OF THE CALIFORNIA ACADEMY OF SCIENCES - San
Francisco
PHILIPPINE JOURNAL OF SCIENCES - Manila
POLISH ACADEMY OF SCIENCES. INSTITUTE OF MATHEMATICA
POLSKA AKADEMIE NAUK-PRACE GEOLOGICZNE
POLSKA AKADEMIE NAUK-PRACE MINERALOGICZNE
PORTUGALIA PHYSICA - Sociedade Portuguesa de Física
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILADEL-
PHIA
PROCEEDINGS OF THE CALIFORNIA ACADEMY OF SCIENCES
PROCEEDINGS OF THE LONDON MATHEMATICAL SOCIETY
PROCEEDINGS OF THE ROCHESTER ACADEMY OF SCIENCES
PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON - A: Mathematical and
Physical Sciences
PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF EDINBURGH - Section A (Mathe-
matical and Physical Sciences)
PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF QUEENSLAND
PUBLICACIONES FUNDAMENTALES DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS DE SOFIA
PUBLICATION DE L'INSTITUT DE RECHERCHE MATHEMATIQUE AVANCEE -
Strasbourg

PUNIME MATEMATIKE - Prishtine
QUADERNI DELL' ACADEMIA UDINESA.
QUATERLY OF APPLIED MATHEMATICS
REVISTA CUBANA DE FISICA
REVISTA COLOMBIANA DE MATEMATICAS
REVISTA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA- Univ. del Litoral - Argentina
REVISTA TRIMESTRAL DEL INTERNATIONAL TIN RESEARCH INSTITUTE
REVISTA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA - Argentina
REVISTA DE LA UNION MATEMATICA ARGENTINA
REZIMEA ABSTRACS - POGDORICA
SCIENCE BULLETIN - University of Kansas
SCIENTIFIC PAPERS NAT. HISTORY MUSEUM. The University Kansas.
SEARCH AGRICULTURAL ITHACA NEW YORK
SENCKENBERGIANA BIOLOGICA - Frankfurt
SENCKENBERGIANA LETHAEA - Frankfurt
SMITHSONIAN CONTRIBUTIONS TO PALEONTOLOGY
SPECTRUM - Akademie der Wissenschaften der DDR
STUDIA GEOLOGICA POLONICA - Polska Akademy Nauk Warsovia
SUT JOURNAL OF MATHEMATICS - Science University of Tokio
T. KOSCIUSZKI TECHNICAL - Univesity of Cracow
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA - Notas del museo de la Plata
UNIVESITY OF THE STATE OF NEW YORK - Bulletin
UNIVERSITY OF KANSAS PALEONTOLOGICAL CONTRIBUTIONS
VERTEBRATOLOGICKE ZPRAVY CESKOLOVENSKA AKADEMIE BRNO
ZBORNIK RADOVA FILOZOFSKOG - Fakulteta u Nisu-Serija Matematika
ZBORNIK - Acta Musei Nationalis - Pragae
ZOOLOGICA POLONIAE
ZPRAVY USEB (Vertebralogy zpravy) - Brno - Checoslovaquia