

Estudio cinético de la reacción entre la cisteamina y el benzaldehído

P. Ruipérez*, J. Vera, F. Martínez Ortiz y F. J. Zapata
Dpto. de Química Física. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad de Murcia

Recibido: 31-10-85

Aceptado: 16-12-85

Kinetic study on the reaction between cysteamine and benzaldehyde

Summary: The kinetics of the reaction between cysteamine and benzaldehyde, in a medium formed by 50 % of dimethylformamide and Britton & Robinson buffers, with a 0.5 M constant ionic strength, has been studied. Through polarographic methods, and working at several values of pH and temperature, the reaction is found to be irreversible of second order, with a different stoichiometry in acidic zone than in basic one. The experimental rate constants have been evaluated at all the pH and temperature values and, later on, the kinetic and thermodynamic parameters also have been obtained, from which a reaction mechanism is proposed.

Key-words: kinetics reaction cysteamine benzaldehyde.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la cinética de la reacción entre la cisteamina y el benzaldehído, dentro del esquema general de la reacción entre tioles y compuestos carbonílicos (1). Este tipo de reacción ha sido estudiado por diferentes autores, debido al gran interés que presentan desde el punto de vista bioquímico, principalmente como reacciones previas en procesos enzimáticos de los organismos vivos (2, 3, 4).

En el caso de la reacción entre un amino-tiol y un grupo carbonilo el producto que se obtiene es, normalmente, una tiazolidina, realizándose la ciclación mediante los dos grupos funcionales, amino y tiol (5). La citada formación de tiazolidinas ha sido comprobada investigando los equilibrios para las reacciones entre el formaldehído con la cisteína y derivados de ésta (6) así como entre la cisteína y ciertos aldehídos (7).

Con respecto a la reacción que aquí se estudia, sobre la que no se ha encontrado referencia bibliográfica alguna, se ha investigado la influencia del pH, temperatura y concentración de los reactivos, con el fin de calcular los parámetros cinéticos y las magnitudes termodinámicas de activación, llegando a proponer un mecanismo de reacción acorde con los resultados obtenidos.

La cinética del proceso se ha seguido por Polarografía, teniendo en cuenta que los dos compuestos presentan actividad polarográfica (8, 9), con ondas de intensidad proporcional a la concentración y potenciales de onda media suficientemente separados entre sí como para poder registrar simultáneamente ambas sustancias (10). Los datos cinéticos se obtuvieron siguiendo la corriente anódica de la cisteamina, que resulta mucho más fácil de medir que la correspondiente al benzaldehído, aunque a veces también se medía circunstancialmente ésta para contrastar los resultados obtenidos a partir de la del tiol.

El medio de reacción estaba formado, al 50 %, por dimetilformamida (DMF) y disoluciones reguladoras Britton & Robinson, debido a que el benzaldehído es relativa-

* Autor a quien dirigir la correspondencia.



mente poco soluble en agua. Para conseguir la disolución instantánea se eligió la DMF por sus buenas propiedades como disolvente, así como porque no altera sustancialmente la morfología de las ondas polarográficas (11,12).

PARTE EXPERIMENTAL

Los registros polarográficos se han obtenido con un multipolarógrafo AMEL, modelo 471, con sistema de tres electrodos, empleando una célula de tipo convencional conectada a un ultratermostato COLORA -NB, fijando la temperatura con una precisión de ± 0.1 °C. Para temperaturas inferiores a la ambiente se utiliza un criostato de la misma marca, modelo TAUCHKÜHLER.

Trabajando con una columna de mercurio de 25 cm de altura, el capilar empleado tiene como características las de un tiempo de goteo de 4.15 segundos y un flujo de mercurio de $1.81 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$, a -0.1 voltios frente al ECS, en una disolución reguladora Britton & Robinson de $\text{pH} = 7.0$.

Se trabaja en atmósfera inerte, eliminando el oxígeno de las disoluciones mediante nitrógeno del tipo N_2U . Tanto para la preparación de las disoluciones reguladoras como para la fijación de la fuerza iónica del medio, 0.5 M , se han empleado productos de la casa MERCK, de la calidad «Reactivo de análisis». El benzaldehído (MERCK, del tipo «Síntesis») es del 98 % de riqueza y densidad $1.044 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y la cisteamina, de igual marca, se encuentra en la forma de clorhidrato, con un 98 % de riqueza.

Para realizar el estudio cinético se procede colocando en la célula de trabajo la DMF junto con la disolución reguladora, la cual se mantiene en atmósfera de nitrógeno con la cisteamina previamente disuelta; después de efectuar los registros a tiempo cero, se añade el benzaldehído con una microjeringa. La concentración de ambos reactivos, en la mayoría de las experiencias, es $8.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. El cálculo de los volúmenes necesarios de disoluciones de ácidos acético, bórico y fosfórico y de NaOH para preparar las disoluciones reguladoras, así como el KCl calculado para mantener constante la fuerza iónica del medio, se hace en base a los datos aportados por Mongay y Cerdá (13), con las oportunas correcciones. Todas las medidas de pH se han realizado en un RADIOMETER del tipo pH METER 26, con capacidad para apreciar teóricamente la centésima de unidad de pH .

Los tiempos que se introducen en los cálculos numéricos para obtener las constantes experimentales de velocidad, no son aquellos a los cuales se inicia el registro de una determinada onda polarográfica, sino el valor del tiempo correspondiente a la aparición del potencial de onda media, teniendo en cuenta la velocidad de barrido del aparato.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales de la cinética de la reacción entre la cisteamina y el benzaldehído se ajustan a un proceso irreversible de segundo orden, a todos los valores

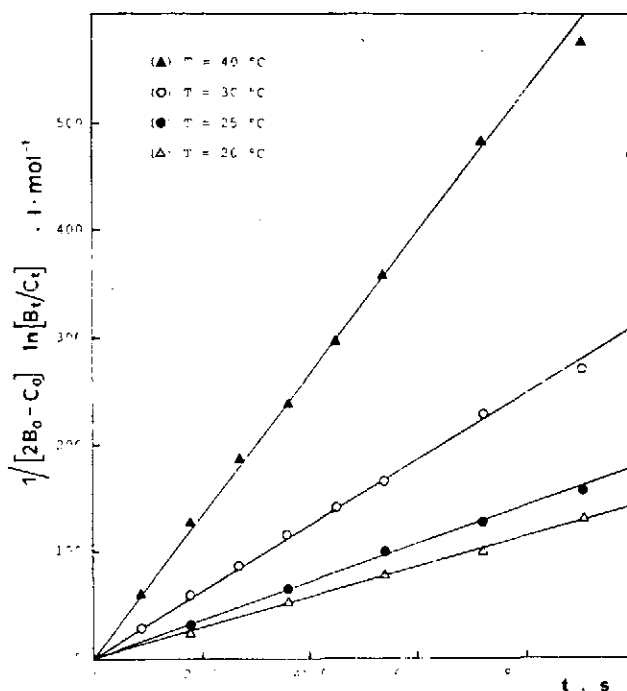


FIGURA 1. Variación del término inverso de concentración frente al tiempo, a $\text{pH} = 4.7$ y a las temperaturas que se indican. $(\text{Benzaldehído})_0 = (\text{Cisteamina})_0 = 8.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

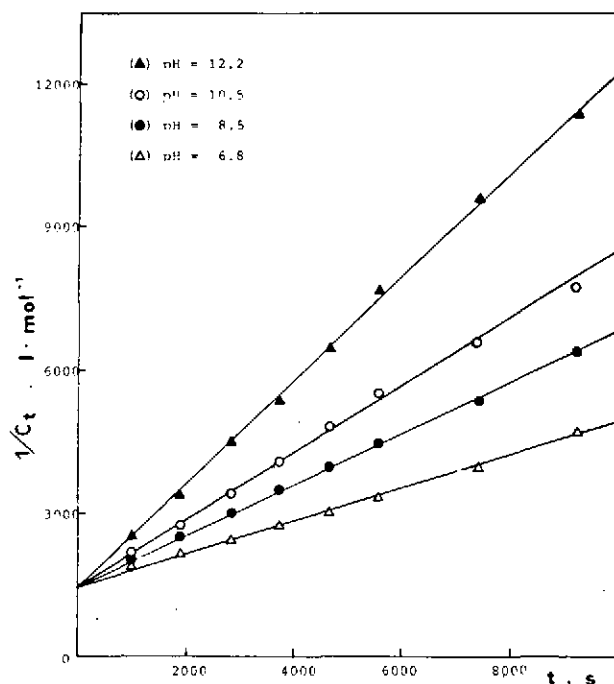


FIGURA 2. Variación de $1/Ct$ frente al tiempo, a la temperatura de 25°C y a los valores de pH que se indican. $(\text{Benzaldehído})_0 = (\text{Cisteamina})_0 = 8.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

de pH a los que se trabaja. Mientras en medio neutro y básico reaccionan una molécula de benzaldehído con otra de cisteamina (en una estequiometría del tipo «B + C»), en medio ácido la reacción se produce entre una molécula de benzaldehído y dos de cisteamina.

Las rectas que se obtienen representando el término de concentración frente al tiempo, confirman que la reacción es irreversible de segundo orden, aunque con la diferencia de estequiometría que acabamos de citar. En la figura 1 se representa la variación del término inverso de concentración frente al tiempo, a pH = 4.7 y a las diferentes temperaturas de trabajo, en tanto que la figura 2 muestra la variación del término $1/C_i$ frente al tiempo, a la temperatura de 25 °C y para todos los valores de pH en los que la estequiometría es del tipo «B + C».

Para todos y cada uno de los valores de pH y de temperatura de trabajo, se puede comprobar que las constantes experimentales de velocidad (CEV), calculadas para cada tiempo de reacción, se mantienen prácticamente iguales entre sí. Asimismo coinciden los valores medios con los obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados. Como sucede en el caso de la reacción entre la cisteína y el benzaldehído (1), a medida que aumenta el pH del medio también lo hace la CEV, pero dicho aumento de las constantes de veloci-

dad respecto al pH no es lineal, sino que se observan variaciones de muy distinta magnitud: el mayor aumento relativo se produce al pasar de uno a otro tipo de estequiometría, triplicándose en este tránsito el valor de la citada constante experimental de velocidad.

De la tabla I se deduce que la velocidad de reacción que ahora se describe es mucho menor que la del proceso entre la cisteína y el benzaldehído, habiéndose tabulado en la última columna el porcentaje que supone aquella con respecto a ésta, el cual oscila entre el 24.6 y el 29.2 %. De todo lo anterior se extraen dos conclusiones principales:

1) El que la CEV aumente bruscamente al pasar de pH ácido a pH neutro o básico indica que es precisamente la aparición de la especie tiolato, $R-S^-$, la determinante del incremento de velocidad, mientras que en la zona ácida la especie reactiva es el tiol, $R-SH$, de mucho menor carácter nucleófilo que la especie aniónica.

2) A su vez, el que la CEV de la reacción de la cisteamina, en cualquier medio de reacción en los que se trabaja, sea bastante menor que la correspondiente CEV de la cisteína, es debido a que el grupo carboxilo de esta última favorece la reacción, al polarizar más la molécula. Aunque el valor del pK de la cisteamina es un poco menor que el de la cisteína (5), lo que teóricamente haría que la reacción

TABLA I
Constantes de velocidad ajustadas por mínimos cuadrados correspondientes a las reacciones Benzaldehído/Cisteína y Benzaldehído/Cisteamina, en medio Agua / DMF al 50%.

$k_1 = 10 \cdot k_{exp}$ (cisteína)		$k_2 = 10 \cdot k_{exp}$ (cisteamina)		
pH	T (°C)	k_1	k_2	$(k_2/k_1) \cdot 100$
4.7	20.0	0.48	0.14	29.2
	25.0	0.69	0.17	24.6
	30.0	1.10	0.29	26.4
	40.0	2.58	0.64	24.8
6.8	20.0	1.45	0.41	28.3
	25.0	2.15	0.62	28.8
	30.0	3.55	1.03	29.0
	40.0	8.53	2.26	26.5
8.4	20.0	2.00	0.56	28.0
	25.0	3.40	0.91	26.8
	30.0	4.85	1.36	28.0
	40.0	11.65	3.23	27.7
10.5	20.0	2.28	0.77	26.7
	25.0	4.26	1.17	27.5
	30.0	7.03	1.89	26.9
	40.0	16.89	4.50	26.6
12.2	20.0	4.62	1.20	26.0
	25.0	6.85	1.80	26.3
	30.0	11.30	3.09	27.3
	40.0	27.11	7.37	27.2

TABLA II

Valores de la energía de activación, factor de frecuencia y magnitudes termodinámicas de activación, correspondientes a la reacción Cisteamina/Benzaldehído, en Agua/DMF al 50 %

pH	E_a (Kcal.mol ⁻¹)	A (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (Kcal.mol ⁻¹)
4.7	14.96	0.18.10 ¹⁰	14.36	-18.18	19.79
6.8	15.94	3.04.10 ¹⁰	15.35	-12.56	19.09
8.4	16.25	7.15.10 ¹⁰	15.66	-10.86	18.89
10.5	16.28	10.46.10 ¹⁰	15.69	-10.10	18.70
12.2	16.34	18.42.10 ¹⁰	15.75	-8.98	18.43

de la primera fuese más rápida que la de la segunda, pues se favorecería antes la formación de la especie reactiva tiolato, los resultados experimentales permiten deducir que la presencia del grupo carboxilo es determinante para que suceda lo contrario, anulándose el efecto que pudiera ocasionar la diferencia entre los pK, los cuales, por otra parte, se diferencian tan sólo en dos décimas de unidad.

Se ha comprobado que los valores de la CEV de la reacción apenas sufren variación cuando se cambia la relación de concentraciones de los reactivos, realizándose este estudio a la temperatura de 25 °C y distintos valores de pH.

Finalmente, empleando para cada valor de pH los datos cinéticos correspondientes a las diferentes temperaturas a las que se ha trabajado, se ha abordado el cálculo de los valores de la energía de activación y del factor de frecuen-

cia, así como el de los parámetros termodinámicos de activación. En lo que respecta a la energía de activación y al factor de frecuencia, la figura 3 nos evidencia el buen ajuste de las constantes de velocidad a la ecuación de Arrhenius.

La tabla II, por su parte, incluye los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación.

La energía de activación se mantiene prácticamente constante en cada una de las dos zonas de pH por lo que, entre otras cosas, queda descartada la posibilidad de que exista una catálisis de tipo ácido/base (14). Los valores del factor de frecuencia, acordes con los previsibles según la teoría simplificada de colisiones, son todos ellos del mismo orden de magnitud, y su aumento con respecto al pH viene justificado por la paulatina aparición de la especie tiolato, que favorece la realización de un mayor número de colisiones eficaces.

Tanto la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , como la entalpía de activación, ΔH^\ddagger , no difieren mucho de los valores obtenidos para la reacción de la cisteína. La energía libre de activación, como era de esperar, disminuye al aumentar el pH del medio, en consonancia con el hecho de que la reacción se hace más rápida. La entalpía de activación sugiere la existencia de un complejo activado de alto contenido energético.

Por último, por lo que se refiere a la entropía de activación, ésta siempre es negativa, a cualquier valor de pH, como consecuencia de que el complejo activado que se forma presenta una mayor ordenación estructural que las sustancias reaccionantes, pues la unión de la molécula de aldehído con la de tiol, para formar el susodicho complejo activado, supone una pérdida de grados de libertad tanto traslacionales como rotacionales. Además, la disminución de la entropía es más acusada a medida que aumenta el pH del medio (y, con él, la proporción de tiolato presente) ya que, en este caso, las interacciones de la especie reactiva con el medio son mayores, inmovilizando, de alguna forma, a las moléculas del disolvente.

Las variaciones de la entropía de activación de la reacción entre el benzaldehído y la cisteamina son, en todos y cada uno de los casos, superiores a las del proceso entre la cisteína y el benzaldehído debido a que, en este último caso, la existencia del grupo carboxilo en la molécula de

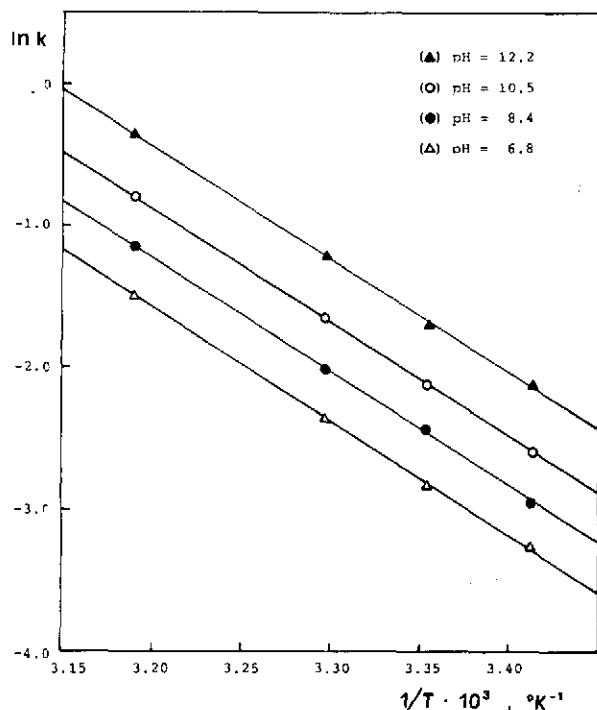


FIGURA 3. Variación de ln k frente al inverso de la temperatura absoluta, a los valores de pH que se indican.

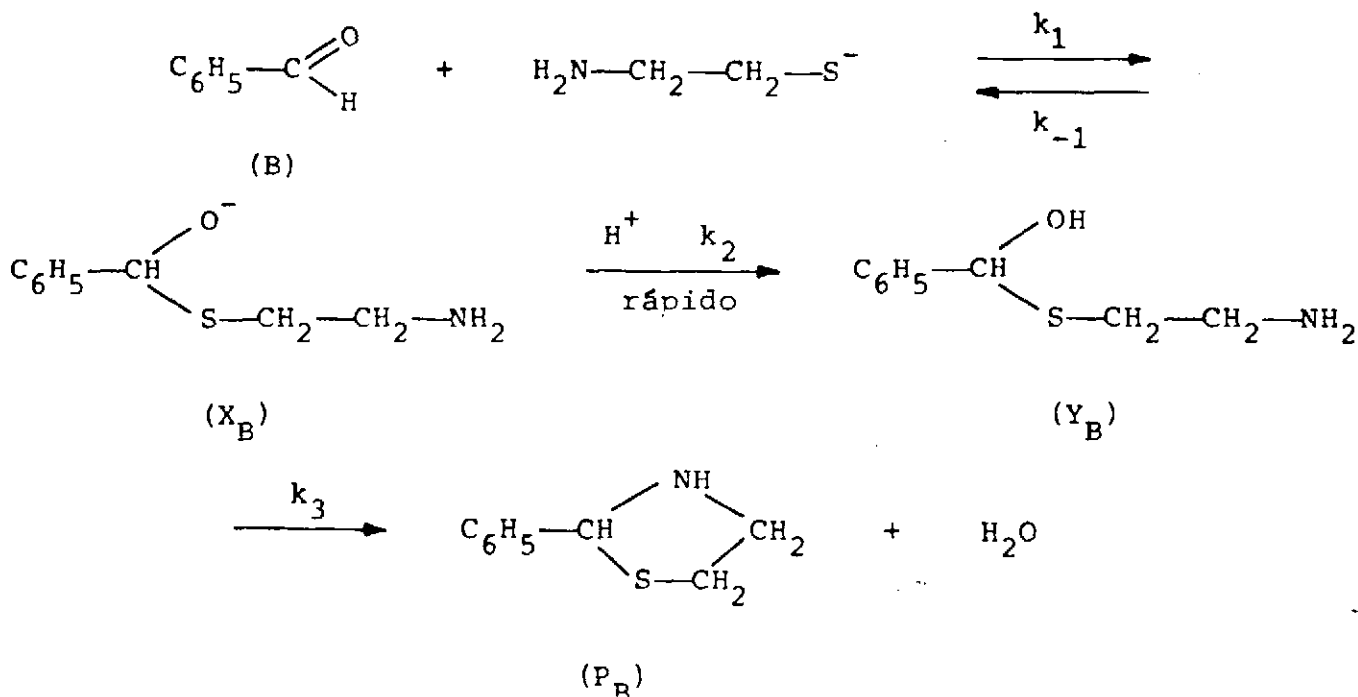
cisteína supone una mayor polarización del medio de reacción que la que se tiene en el caso de la cisteamina. Dicho con otras palabras: en ambos procesos existe una ordenación al pasar desde el estado de reactivos hasta el complejo activado, pero mayor todavía en el caso de la cisteamina.

MECANISMO DE REACCIÓN

La formación de hemimercaptales o de mercaptales como producto final de la reacción de los tioles con com-

puestos carbonílicos no es lo que tiene lugar cuando existe un grupo amino adyacente al grupo tiol —tal como sucede en la cisteamina—, sino que el producto final es una tiazolidina (1, 5, 6, 7), mucho más estable que el hemimercaptal, y teniendo en cuenta que la ciclación se produce a través de los dos grupos funcionales (amino y tiol), el esquema de mecanismo de reacción que se propone, acorde con los resultados experimentales que se han obtenido, es el siguiente:

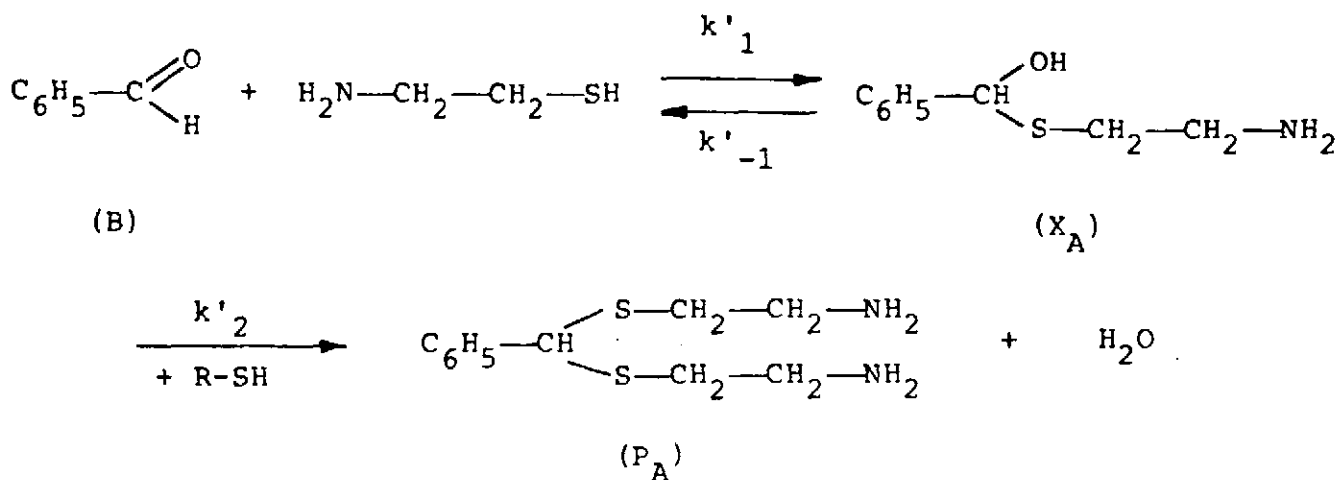
1) MEDIO BÁSICO



2) MEDIO ÁCIDO

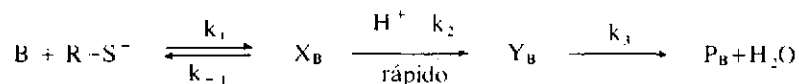
En medio ácido el grupo $-\text{NH}_2$ se encuentra protonado, por lo que desaparece su carácter nucleófilo y no puede realizarse la ciclación que tiene lugar en medio básico. Se

produce, entonces, una segunda etapa en la que se adiciona otra molécula de cisteamina al benzaldehído, con lo que se llega finalmente al mercaptal, lo cual está de acuerdo con que, a valores ácidos de pH, la estequiometría de la reacción sea distinta a la de medio básico. En resumen, se tendría:



A pH neutro, teniendo en cuenta que los resultados experimentales se ajustaban a la estequiometría «B + C», puede afirmarse que el mecanismo por el que transcurre la reacción es el mismo que el citado para medio básico, aunque no hay que descartar la existencia de una cierta competitividad entre ambos mecanismos aquí propuestos.

Representando por B el benzaldehído, por R-S⁻ o por R-SH la cisteamina, por X_B y X_A los intermedios en medio



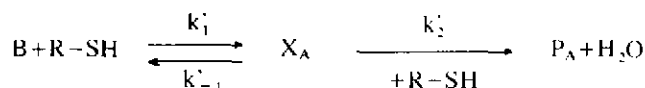
A partir de la ecuación de desaparición del benzaldehído, aplicando la aproximación del estado estacionario al intermediato X_B, y teniendo en cuenta que la etapa de protonación de X_B a Y_B es rápida —o sea, k₂(H⁺) >> k₋₁— se llega a:

$$-\frac{d(B)}{dt} = k_1(B)(R-S^-) \frac{k_2(H^+) - k_{-1}}{k_2(H^+)} = k_1(B)(R-S^-)$$

1) MEDIO BÁSICO

es decir, que la primera etapa, lenta y bimolecular, es la determinante de la velocidad del proceso. El intermedio que se forma en el primer paso se consume rápidamente en el segundo, siendo la forma aniónica del tiol la especie reactiva.

2) MEDIO ÁCIDO



Partiendo otra vez de la ecuación de desaparición del benzaldehído y aplicando la aproximación del estado estacionario al intermediato X_A, y teniendo en cuenta posteriormente que k'_{-1} es mucho menor que k'_2 (R-SH), se llega a:

$$-\frac{d(B)}{dt} = \frac{k'_1 k'_2 (B)(R-SH)^2}{k'_{-1} + k'_2 (R-SH)} = k'_1 (B)(R-SH)$$

Lo mismo que sucede en medio básico, la primera etapa, lenta y bimolecular, es la determinante de la velocidad del proceso, consumiéndose rápidamente el intermedio que se forma en la primera etapa y llegándose a los productos de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

1 RUIPÉREZ, P., VERA, J. y MARTÍNEZ ORTIZ, F.: *Anales de Química*, 81, 29 (1985).

- 2 STRITTMATTER, P. y BALL, E. G.: *J. Biol. Chem.*, 213, 445 (1955).
- 3 KINOSHITA, J. H. y MASURAT, T.: *Am. J. Ophthalmol.*, 46, 42 (1958).
- 4 HARINGTON, A. A. y KALLIO, R. E.: *Can. J. Microbiol.*, 6, 1 (1960).
- 5 JOCELYN, P. C.: «Biochemistry of the SH group». Academic Press, Londres (1972).
- 6 KALLEN, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6227 y 6236 (1971).
- 7 SZILAGYI, L. y GYORGYDEAK, Z.: *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 427 (1979).
- 8 KOLTHOFF, I. M., MADER, P. y KHALAFALLA, S. E.: *Electroanal. Chem.*, 18, 315 (1968).
- 9 BIRKETT, M. D. y KUHN, A. T.: *Electrochimica Acta*, 25, 273 (1979).
- 10 MEITES, L. y ZUMAN, P.: «Electrochemical Data». Wiley Interscience, Nueva York (1974).
- 11 OELSCHLAGER, H., VOLKE, J. y HOFFMANN, H.: *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31, 1264 (1966).
- 12 HOFFMANN, H. y VOLKE, J. en «Electroanalytical Chemistry» (volumen 10 de «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation»). John Wiley, Londres (1974), página 304.
- 13 MONGAY, F. y CERDÁ, V.: *Annali di Chimica*, 64, 409 (1974).
- 14 LAIDLER, K. J.: «Cinética de reacciones (II)». Alhambra, Madrid (1972).

NORMAS DE PUBLICACION

- 1. Presentación.** De cada trabajo se enviarán a la Secretaría de la Comisión de Publicaciones (Decanato-Facultad de Ciencias Químicas y Matemáticas-Universidad de Murcia), tres copias de buena calidad. En la primera página se hará constar exclusivamente: título del trabajo, autores y centro donde se ha realizado el trabajo. En la segunda página figurará el título del trabajo y un resumen del mismo (máximo 100 palabras) en lengua inglesa. A continuación del resumen se incluirá un máximo de seis palabras clave en inglés. La presentación de un trabajo para su aceptación supone que el mismo texto no ha sido enviado simultáneamente para su consideración a otra revista nacional o extranjera.
- 2. Contenido.** Los textos corresponderán a trabajos científicos originales y estarán redactados en tal forma que un investigador, especializado en la misma rama de la memoria, pueda, basándose en las indicaciones que aparecen en el texto, reproducir los experimentos, en su caso, y verificar la exactitud de las deducciones que han permitido llegar a sus conclusiones.
- 3. Redacción del texto.** Se presentará mecanografiado a doble espacio, en folio, sin correcciones y utilizando una sola de las caras (con suficiente margen a la izquierda), y con numeración correlativa en el ángulo superior derecho. Deberá dividirse en las partes necesarias para su claridad y orden de exposición. En los trabajos experimentales se recomienda la presentación de una parte crítica o introducción, una parte experimental y discusión de los resultados. La introducción, en la cual se expondrán los fines y objetivos perseguidos, deberá ser lo más breve posible. Se recomienda que el número de páginas mecanografiadas sea inferior a doce. El texto se redactará correctamente en castellano, inglés o francés.
- 4. Símbolos.** En la redacción, el autor se atendrá a las normas del Sistema Internacional en lo que respecta a unidades, símbolos y abreviaturas. La nomenclatura química se adaptará a las normas de la I.U.P.A.C.
- 5. Bibliografía.** Las citas bibliográficas irán numeradas al final del original. Para la denominación de las revistas se utilizarán las abreviaturas publicadas por Chemical Abstracts, Bibliographic Guide for Editor & Authors C.A. 1974 y por Mathematical Reviews.
- 6. Fórmulas, figuras, gráficos y tablas.** Las fórmulas químicas que impliquen el uso de ciclos poligonales y/o líneas quebradas se dibujarán de manera que el tamaño de éstos, una vez reducidos, sea de 4 ó 5 mm. Las figuras y gráficos, en el original, se dibujarán a tinta china de color negro sobre papel vegetal o blanco de buena calidad. Todas las ilustraciones llevarán en su dorso numeración correlativa precedida de la palabra genérica Figura, además del nombre y apellidos del primer autor, todo ello a lápiz. Se procurará yuxtaponer aquellas gráficas que, sin perjuicio de la claridad, puedan referirse al mismo sistema de coordenadas, los números y letras deberán ser legibles después de la reducción del original (las figuras se publicarán a tamaño no superior a 10 cm. de ancho y de altura no superior a 8 cm.). Las tablas o cuadros esquemáticos deberán numerarse además de identificarse en su dorso tal como se ha indicado para las figuras. Deberá procurarse que la información que proporcionen gráficas y tablas no se duplique entre sí o con la que figura en el texto. No deberán reproducirse figuras o tablas ya publicadas en la bibliografía. Los textos del pie de las figuras, tablas y gráficos deberán acompañarse escritos a máquina en una hoja al final del trabajo. La situación aproximada de las figuras y tablas en el texto deberá señalarse mediante un recuadro; dentro de este recuadro se indicará el número de la figura o tabla.
- 7. Caracteres de imprenta**
Se ruega a los autores expresen en sus originales de la manera siguiente los estilos de los caracteres de letra que deban emplearse.
Subrayar con una línea — las palabras en *cursiva*
Subrayar con dos líneas == las palabras en **VERSALITAS**
Subrayar con tres líneas === las palabras en **VERSALES**
Subrayar con una línea las palabras en **negritas**.
- 8. Examen de los trabajos.** La Comisión de Publicaciones, de acuerdo con la información recibida de los Censores, aceptará los trabajos para su publicación o devolverá aquellos que hayan sido razonadamente desestimados, y los que su contenido no encuadre con el de la Revista, o no se ajusten a las presentes normas. Se solicitarán, en su caso, las modificaciones que se consideren oportunas.
- 9. Pruebas de imprenta.** Los autores indicarán las señas a las que deben enviarse las pruebas de imprenta, las cuales deberán devolverse, debidamente corregidas y junto con el trabajo original, en el plazo máximo de diez días a partir de la fecha de envío, pasado el cual perderá el trabajo su turno de publicación. En la corrección de pruebas no se admitirán modificaciones del texto original.
- 10. Separatas.** De cada trabajo se entregarán gratuitamente al autor 10 separatas. A petición de éste (hecha constar por escrito en la cubierta del original) podrán servirsele, a su cargo, las que desee.

ANALES DE CIENCIAS

VOLUMEN XLIV NUM. 1-4 1985

INDICE

C. Sánchez-Pedreño, J. L. Polo	7	Determinación espectrofotométrica de cinc en materiales por un proceso de complejación-extracción
E. García Alcolea	11	Nomenclatura orgánica: hidrocarburos spiro
R. Varón Castellanos, J. Tudela Serrano, F. García Carmona, F. García Canovas	21	Estudio cinético de la fase de transición del mecanismo de Michaelis-Menten con inhibición por exceso de sustrato
J. García de la Torre, P. Mellado Jiménez y M. C. López Martínez	25	Estudio de la dinámica de macromoléculas articuladas
J. García de la Torre, P. Mellado Jiménez y M. C. López Martínez	31	Caracterización de la estructura del subfragmento S1 de la miosina
A. Román Gil, J. Gálvez Morillas, R. Varón Castellanos	37	Fase de transición del mecanismo de Theorell-Chance: análisis de datos cinéticos
J. Gálvez Morillas, R. Varón Castellanos, F. García Cánovas, F. García Carmona	41	Estudio cinético de la fase de transición de los mecanismos iso ping pong bi bi e iso ordenado bi bi
A. López Cabanes, A. Bódalo Santoyo, G. Villora Cano y G. Alonso Díaz-Marta	47	Elección de la alimentación para los hornos de pirólisis con vapor
R. Madrid, A. García-Pitarch, L. Almela y A. Roig	51	Cambiabilidad de cationes y eficacia de la fertilización potásica en suelos calizos
A. López Cabanes, A. Bódalo Santoyo, J. Sáez Mercader y J. M. Valero Torres	57	Aplicación de los balances microscópicos de materia y energía al diseño de reactores ideales
P. Ruipérez, J. Vera, F. Martínez Ortiz y F. J. Zapata	63	Estudio cinético de la reacción entre la cisteamina y el benzaldehído