

## ANÁLISIS ESTRUCTURALISTA DE LA TEORÍA DE RADICALES LIBRES Y SU VÍNCULO CON LA BIOQUÍMICA DE ÓXIDO-REDUCCIÓN\*

MARÍA DE LAS MERCEDES O' LERY\*\*

*Universidad Nacional de Quilmes / CONICET (Argentina)*

### Resumen

La teoría de radicales libres en el envejecimiento establece que los organismos envejecen a causa de la acumulación de daño originado por radicales libres en el tiempo. Uno de los principales postulados de esta teoría es que los radicales libres están implicados como participantes decisivos en reacciones biológicas de óxido-reducción. En este trabajo, partiendo desde el marco teórico de la concepción estructuralista de las teorías científicas, se intenta clarificar la relación entre la teoría de radicales libres y el modelo para reacciones de óxido-reducción.

*Palabras clave:* concepción estructuralista de las teorías científicas, teoría de radicales libres, reacciones de óxido-reducción.

### Abstract

The free-radicals theory of aging states that organisms age because cells accumulate free radical damage over time. One of the principal postulates of this theory is that the free radicals are implicated as decisive participants in biological oxidation-reductions. In this paper,

---

*Recibido: 01/02/2011. Aceptado: 16/05/2012.*

\* Este trabajo ha sido realizado con la ayuda de los proyectos de investigación PICTR 2006 N° 2007 y PICT2007 N° 1558 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Argentina) y PIP N° 112-201101-01135 del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina).

\*\* Mi agradecimiento a los organizadores del VII *Encuentro Iberoamericano de Meta-teoría Estructuralista*, realizado en la ciudad de Santiago de Compostela en septiembre de 2010, lugar en el cual pudo someterse a discusión una primera versión del presente trabajo. Hago extensible el agradecimiento a los dos evaluadores anónimos de la primera versión de este trabajo por los comentarios, sugerencias y correcciones efectuadas al mismo.  
e-mail: mercedesolery@yahoo.com.ar

from the theoretical frame of the structuralist view of the scientific theories, it is intended to clarify the relationship between the free-radicals theory and the model of oxidation-reduction reactions.

*Keywords:* structuralist view of the scientific theories, free-radicals theory, oxidation-reduction reactions.

## 1. Introducción

La concepción *estructuralista de las teorías científicas*, heredera de los análisis modelo-teóricos propuestos principalmente por Patrick Suppes, surge como un enfoque alternativo para la axiomatización de teorías científicas de la mano de Joseph D. Sneed a partir de su obra *The Logical Structure of Mathematical Physics* (1971). Allí, partiendo de la consideración de un tipo particular de teorías científicas, Sneed se propone analizar el modo en que los científicos logran construir, a partir de estas teorías que contienen términos *teóricos* en un sentido específico, afirmaciones empíricamente *contrastables*.

En principio, su análisis sería aplicable a teorías de la física matemática, como la mecánica de partículas clásica y la relativista, la termodinámica y electrodinámica clásicas, la mecánica estadística, la hidrodinámica, y la mecánica cuántica. Inicialmente, sin embargo, Sneed se ocupará del caso de la mecánica clásica de partículas, analizando también las relaciones de equivalencia —en particular, entre las formulaciones newtoniana y lagrangiana de la mecánica clásica de partículas— y de reducción —ejemplificada por las mecánicas clásicas del cuerpo rígido y de partículas— tanto como los aspectos diacrónicos de alguna de estas teorías.

La propuesta de Sneed es rápidamente recogida por Wolfgang Stegmüller (1973, 1975), quien promueve su divulgación posibilitando la posterior aplicación a un considerable número de teorías.<sup>3</sup> Poco más de una década después, los resultados a partir de allí obtenidos son reunidos por Wolfgang Balzer y C. Ulises Moulines, ambos discípulos de Stegmüller, quienes en coautoría con Joseph Sneed publican *An Architectonic for Science* (1987), obra que sistematiza los principales elementos del programa estructuralista.

En el presente trabajo, haremos uso de la herramienta metateórica proporcionada por la concepción estructuralista con el propósito de hacer más

---

<sup>1</sup> En Moulines (1975) se presenta una propuesta de reconstrucción de la termodinámica de los sistemas simples. Dicho trabajo constituye la primera aplicación del análisis propuesto por Sneed a una teoría física distinta de aquellas trabajadas por el propio Sneed en 1971.

inteligible el vínculo existente entre la llamada “teoría de radicales libres” y el que denominaremos “modelo para reacciones de óxido-reducción”. El supuesto que mantenemos es uno según el cual la teoría de radicales libres se identifica mediante un elemento teórico especializado del modelo para reacciones de óxido-reducción. Tal relación de especialización, de haberla, implicaría la ocurrencia de elementos teóricos que comparten el mismo marco conceptual y empírico, pero donde hay inclusión entre los conjuntos de sus leyes y sus dominios de aplicaciones intencionales.

A fin de esclarecer si existe tal vínculo entre estos modelos, primeramente, haremos una introducción a las nociones básicas tanto de la teoría de radicales libres como del modelo de óxido-reducción. Seguidamente, se argumentará a favor de una propuesta de reconstrucción para el modelo de reacciones de óxido-reducción a partir de la cual pueda hacerse visible la relación que éste guarda con la teoría de radicales libres. Comencemos, entonces, por presentar en qué consiste dicha teoría.

## 2. Radicales libres en el envejecimiento

Los llamados “radicales libres” son sustancias relativamente estables que contienen un electrón desapareado en sus órbitas de valencia. Estas sustancias fueron identificadas a comienzos del siglo XX y a lo largo de toda la primera mitad del siglo prosperaron las investigaciones en torno a ellas. Para 1950, el concepto de radical libre estaba bien desarrollado en la química orgánica y se habían clasificado las reacciones que involucraban a estas sustancias. En lo que respecta a los radicales del oxígeno, a partir del trabajo de Leonor Michaelis de 1946 se supo que la reducción parcial del oxígeno molecular produce tres sustancias intermedias (superóxido  $O_2^{\bullet}$ , peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  e hidroxilo  $HO^{\bullet}$ ), dos de las cuales (superóxido e hidroxilo) son radicales. Poco tiempo después, en 1954, Rebeca Gerschman (1903-1986) postuló a estos radicales del oxígeno como responsables del mecanismo molecular de la toxicidad del oxígeno y la radiación. Y, finalmente, Denham Harman (1916- ) formula en 1956 una hipótesis según la cual sustancias reactivas, principalmente aquellas provenientes del oxígeno molecular, intervienen en el desarrollo de ciertas enfermedades y en el proceso de envejecimiento celular. Dicha hipótesis es la que se conoce actualmente como “teoría de los radicales libres en el envejecimiento”. La presentación de esta teoría consistió en un muy breve artículo publicado en el *Journal of Gerontology* bajo el título “*Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry*”. La hipótesis de Harman, en algún sentido

también la de Gerschman, presuponía la existencia de radicales libres del oxígeno en sistemas biológicos en condiciones fisiológicas. La posibilidad de que tal situación ocurra, sin embargo, sólo pudo aceptarse más de una década después cuando Joe M. McCord e Irwin Fridovich (1969) descubren la existencia y función de la enzima superóxido dismutasa. El descubrimiento acerca de que esta enzima cataliza la producción de peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular a partir de radicales superóxido constituyó una prueba indiscutible de la presencia de estas sustancias reactivas en organismos vivos.

En su artículo de 1956, Harman expone su idea de la siguiente manera:

*(...) there are good reasons for assuming that the changes produced by irradiation and those which arise spontaneously in the living cell have a common source –the HO and HO<sub>2</sub> radicals. (...) Aging and the degenerative diseases associated with it are attributed basically to the deleterious side attacks of free radicals on cell constituents and on the connective tissues. (...) Further, it was shown that the concentration of free radicals increased with increasing metabolic activity in conformity with the postulates set forth some years ago that free radicals were involved in biologic oxidation-reduction reactions. (Harman 1956, p. 298)*

La creencia de que por “*attacks*”, Harman esté entendiendo una reacción bioquímica de óxido-reducción puede justificarse, además de por sus propias expresiones, a partir de los estudios que presenta como referencia (Commoner, Townsend & Pake 1954; Michaelis 1951; Waters 1946).

De acuerdo con esto, podría pensarse que la idea rectora (o, por lo menos, una de las tesis centrales) de la teoría sería una según la cual este tipo de sustancias reactivas, los radicales libres del oxígeno, intervienen en reacciones de óxido-reducción comportándose como agentes oxidantes.

A continuación, dedicaremos un espacio para presentar el modelo de reacciones de óxido-reducción tal como es expuesto, usualmente, en los libros de texto (ACS 2005; Atkins & Jones 2006; Pauling 1971; Stryer *et al.* 2004).

### 3. Modelo de reacciones de óxido-reducción

En primer lugar, una reacción química es presentada como un proceso mediante el cual una (o más de una) sustancia química se transforma en otra (u otras). En los capítulos dedicados a la presentación de las reacciones químicas en los libros de texto es habitual que se remita a otras exposiciones como fuente de nociones necesarias para la comprensión de las reacciones químicas. Principalmente, se remite a las presentaciones de los modelos

de estructura atómica y molecular, y al modelo de interacciones iónicas. (Stryer *et al.* 2004).

El objetivo del presente trabajo es, por mucho, menos ambicioso que presentar una reconstrucción completa y exhaustiva de alguno de los modelos de estructura atómica o de enlace químico. Dicha tarea quizás se vuelva necesaria en futuras precisiones de la presente propuesta de reconstrucción, pero de momento ese no es el objetivo propuesto. Sin embargo, efectivamente necesitaremos recurrir a algunas nociones pertenecientes al modelo atómico al momento de considerar las reacciones químicas. Lo que haremos a continuación, entonces, será una presentación intuitiva del modelo para reacciones de óxido-reducción en la cual, primeramente, se recogerán algunas nociones presentes en el modelo atómico ondulatorio y en el modelo de interacciones iónicas. Nos limitaremos a aquellas que, de acuerdo con los libros de texto, deben ser tenidas en cuenta para abordar la comprensión de las reacciones químicas de óxido-reducción.

De acuerdo con el modelo atómico ondulatorio, la naturaleza de los electrones debe ser considerada en términos, no de partículas, sino de ondas. En 1924, el físico de origen francés Luis De Broglie (1892-1987) postuló que el comportamiento de los electrones en movimiento podía describirse considerando que tenían propiedades similares a las ondas. Para el modelo ondulatorio, los electrones pueden ser descritos como ondas estacionarias. Las ondas asociadas a un electrón sólo pueden tener ciertas longitudes de onda. De acuerdo con la llamada *longitud de onda de De Broglie*, la longitud de onda ( $\lambda$ ) de una partícula en movimiento (en este caso un electrón) es inversamente proporcional a la masa ( $m$ ) y a la velocidad ( $u$ ) de la partícula en cuestión:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck; y, el producto de la masa por la velocidad es el *momento* del electrón.

Poco después de la formulación del modelo de Broglie, la formulación del *Principio de Incertidumbre* de Werner Heisenberg (1901-1976), a partir del cual se cuestionaba la posibilidad de determinar con exactitud el momento de un electrón, hizo necesario que las ondas electrónicas estacionarias de un átomo se pensaran como esferas que indican el volumen en el que es más probable encontrar un electrón. Una onda electrónica estacionaria esférica alrededor de un protón se denominó un *orbital atómico* o, simplemente, *orbital*. Estos pueden ser representados como el volumen espacial dentro del cual hay una probabilidad del 95% de encontrar un electrón con una energía determinada. Y, de esta manera, la longitud de onda de un

orbital sería proporcional al radio de la esfera en la que consiste la onda estacionaria esférica:  $\lambda \propto R$ .

En lo que respecta a la energía, de acuerdo con el modelo ondulatorio, pueden describirse dos tipos de energía sobre un electrón. Por un lado, la *energía cinética* ( $E_c$ ) de un electrón se expresa cuantitativamente como una función de la masa y la velocidad:

$$E_c = \frac{m \cdot u^2}{2}$$

La *energía potencial* ( $E_p$ ), por otro lado, no es sino la energía potencial de atracción coulombica<sup>2</sup> entre un electrón y un protón:

$$E_c \propto \frac{(+1) \cdot (-1)}{r}$$

Los valores +1 y -1 son las cargas del protón y del electrón, respectivamente, y  $r$  es la distancia entre ambos.<sup>3</sup> Dadas las cargas de las partículas subatómicas, la energía potencial siempre será negativa. Cuando el núcleo y el electrón están muy alejados (cuando  $r$  es muy grande)  $E_p \approx 0$ . A medida que se acercan, es decir, cuando el átomo es menor, la energía potencial se aleja más de cero tornándose más negativa. De acuerdo con el modelo ondulatorio, tal es la tendencia que ha de seguir la energía para dar lugar a un átomo estable.

La suma de las energías cinética y potencial constituye la *energía total* ( $E$ ) del átomo.

$$E = E_c + E_p$$

La estabilidad de un átomo está asociada al hecho de que su energía total sea menor a las energías de su núcleo y sus electrones por separado.

Otra noción a tener en cuenta en este modelo es la de *espín electrónico*. El espín es propuesto como una propiedad magnética de los electrones. A la manera de un imán, el electrón puede tener dos orientaciones espaciales. De acuerdo con el *principio de exclusión* de Wolfgang E. Pauli (1900-1958), dos, y no más de dos, electrones podrán estar situados en el mismo orbital espacial sólo cuando tengan espines opuestos. Ambos electrones tendrán la misma energía y serán idénticos en todo excepto en sus espines. Dos electrones en un mismo orbital con espines opuestos se denominan *apareados*.<sup>4</sup>

<sup>2</sup> La energía coulombiana de atracción entre dos cargas ( $Q_1$  y  $Q_2$ ) que están separadas por una distancia es:  $E_p \propto \frac{(Q_1 \cdot Q_2)}{r}$

<sup>3</sup> En este caso, dado que las ondas son consideradas como esféricas, la distancia entre protón y electrón será el radio del orbital en el que se encuentra el electrón.

<sup>4</sup> La noción de espín permite comprender mejor la naturaleza de los radicales libres los cuales, recordemos, se caracterizan como sustancias inestables con electrones desapareados.

Muy ligada a la noción de espín electrónico se encuentra la noción de *capas electrónicas*. De acuerdo con el modelo de capas, los electrones se comportan como si fuesen añadidos en capas al aumentar el número atómico. Las capas esféricas concéntricas situadas alrededor del núcleo representan el volumen de espacio en el que es más probable encontrar los electrones. Según sea la capa, los electrones pueden ser *internos* o *externos*. Los primeros son los más cercanos al núcleo. Al estar muy fuertemente atraídos por el núcleo, nunca interactúan con otros átomos. Al núcleo más los electrones centrales, es decir, de las capas internas, se denomina *centro atómico*. El centro atómico tiene carga positiva, llamada *carga central*. Ésta es igual a la carga del núcleo menos el número de electrones centrales. Por otro lado, además de los electrones que forman el centro atómico, están los electrones *externos* o de *valencia*. Éstos están más alejados del núcleo y son menos atraídos que los electrones centrales por éste, ya que la atracción proviene fundamentalmente de la carga central, que es menor que la carga total del núcleo. Estos electrones, ubicados en orbitales que ocupan capas de valencia, son los responsables de las interacciones de unos átomos con otros.

Finalmente, en las presentaciones estándar de las reacciones de óxido-reducción, como se mencionó, también se remite a las exposiciones sobre interacciones iónicas. En cuanto a estas descripciones, pueden destacarse al menos tres nociones que parecen ser posteriormente tenidas en cuenta para la comprensión de las reacciones de óxido-reducción, a saber: *energía de ionización*, *electroafinidad* y *electronegatividad*.

En cuanto a la primera, la formación de un enlace en un compuesto iónico depende de la extracción de uno o más electrones de un átomo y su transferencia a otro átomo. La *energía de ionización* ( $I$ ) es la energía requerida para eliminar un electrón de un átomo.

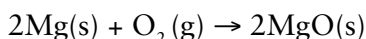
La *electroafinidad* o *afinidad electrónica* ( $A_E$ ) de un átomo es la energía liberada cuando un electrón se agrega a un átomo. Al igual que la energía de ionización, la afinidad electrónica se expresa en kJ/mol.

Por último, se llama *electronegatividad* ( $\chi$ ) a la fuerza de atracción sobre los electrones de un átomo cuando éste forma parte de una sustancia. Este concepto fue propuesto en 1932 por Linus C. Pauling (1901-1994) y consiste en una medida de la capacidad de un átomo de atraer los electrones de otro átomo con el cual comparte un enlace. De acuerdo con la ecuación de Robert S. Mulliken (1896-1986), la electronegatividad puede expresarse como el promedio de la energía de ionización y de la electroafinidad del átomo.

$$\chi = \frac{I + A_E}{2}$$

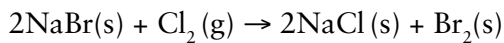
Hasta aquí, hemos presentado un resumen de las nociones a las que se remite en las exposiciones estándar de las reacciones químicas de óxido-reducción. Dedicemos ahora un espacio a presentar dichas reacciones.

Una reacción de óxido-reducción se describe como una reacción química en la cual uno de los átomos presentes en una de las sustancias que participa de la reacción pierde electrones a la vez que otro átomo, también participante de los reactivos, los gana. La pérdida o ganancia de electrones es fácil de identificar en iones monoatómicos dado que pueden monitorearse las cargas de las sustancias. Por ejemplo, en el curso de la reacción:



Los átomos de Mg del magnesio sólido ( $2\text{Mg(s)}$ ) pierden dos electrones formando iones  $\text{Mg}^{2+}$ , mientras que los átomos de O del oxígeno molecular ( $\text{O}_2(\text{g})$ ) ganan esos electrones dando lugar a iones  $\text{O}^{2-}$ . Los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  son los constituyentes del óxido de magnesio ( $2\text{MgO}$ ) que es el producto de la reacción.

Algo similar, pero para el caso de aniones, ocurre en la reacción:



El ion bromuro presente en el primer reactivo (como parte constitutiva del bromuro de sodio  $2\text{NaBr(s)}$ ) pierde electrones formando bromo. Los átomos del gas cloro ( $\text{Cl}_2(\text{g})$ ) ganan esos electrones formando iones cloruro los que estarán presentes en el cloruro de sodio  $2\text{NaCl(s)}$ , uno de los productos de la reacción. Tanto en la primera como en la segunda reacción, las especies que se oxidan son aquellas que pierden electrones y las que se reducen son aquellas que los ganan. En el primer caso, a partir de considerar la carga de las especies se puede determinar que los átomos de Mg se oxidan, dado que en el magnesio sólido ( $2\text{Mg(s)}$ ) los átomos de Mg tienen carga 0 y en forma de iones (aquellos presentes en el óxido de magnesio  $2\text{MgO(s)}$  producto de la reacción) tienen carga +2. Por otro lado, se determina que los átomos de O se reducen, pues en el oxígeno molecular ( $\text{O}_2(\text{g})$ ) presente al inicio de la reacción tienen carga 0 y luego, en forma de iones en el óxido de magnesio  $2\text{MgO(s)}$ , tienen carga -2. En el caso de la segunda reacción, a partir de conocer que el ión bromuro tiene carga -1 formando el bromuro de sodio ( $2\text{NaBr(s)}$ ) y carga 0 en el bromo ( $\text{Br}_2(\text{s})$ ) y, a la inversa, que los átomos de cloro en el gas cloro ( $\text{Cl}_2(\text{g})$ ) tienen carga 0, mientras que en el cloruro de sodio ( $2\text{NaCl(s)}$ ) los iones cloruro tienen carga -1, se determina que el ión bromuro se oxida y el gas cloro se reduce.



Las exposiciones estándar de las reacciones de óxido-reducción en los libros de texto recurren a la noción de *número de oxidación*. Su asignación permite seguir la ruta de los electrones, sobre todo cuando la transferencia de electrones va acompañada de la transferencia de átomos. En tales situaciones, el monitoreo de las cargas de las especies no siempre es suficiente para establecer cuáles son las especies oxidadas y las reducidas.

El número de oxidación de un átomo es la diferencia entre el número de electrones del átomo neutro y el número de electrones del átomo cuando está formando parte de un ion o compuesto. Si el átomo neutro ha perdido electrones, su número de oxidación es positivo; si, por el contrario, los ha ganado, su número de oxidación es negativo. El aumento en el número de oxidación de un átomo representa su oxidación, mientras que la disminución indica su reducción. En toda reacción de óxido-reducción un átomo se oxida (el número de oxidación aumenta al pasar, en el transcurso de la reacción, de un reactivo a un producto) y otro se reduce (el número de oxidación disminuye).

A partir de considerar lo que representa el número de oxidación, puede verse por qué en reacciones con especies monoatómicas bastaba con el procedimiento de monitorear las cargas para determinar la oxidación y la reducción. Pues, el número de oxidación de un átomo en un elemento es igual a cero (su carga) y el número de oxidación de un átomo en un ión monoatómico es igual a la carga del ión.

Otras dos nociones también presentes en las exposiciones de las reacciones de óxido-reducción son las de *agente oxidante* y *agente reductor*. Se llama agente oxidante a aquella especie que contiene el átomo cuyo número de oxidación disminuye, es decir, la especie que se reduce. Por el contrario, se llama agente reductor a aquella especie que contiene el átomo cuyo número de oxidación aumenta, esto es, la que se oxida.

A partir de lo hasta ahora presentado, consideremos cuáles de las nociones vistas deberían ser tenidas en cuenta como nociones primitivas al definir la clase de los modelos potenciales para las reacciones de óxido-reducción.

#### 4. Reacciones de óxido-reducción (ROR): modelos potenciales y actuales

En primer lugar, de acuerdo con el enfoque estructuralista de las teorías científicas, las estructuras conjuntistas más simples con las cuales podemos identificar una teoría científica son tales que  $T = \langle K, I \rangle$ , donde  $K$  es el núcleo e  $I$  es el dominio de aplicaciones intencionales. Éstos representan la parte formal y aplicativa, respectivamente, de una determinada teoría. El

marco conceptual de una teoría viene dado a partir de un conjunto de modelos presentes en  $K$  denominados “modelos potenciales” ( $M_p$ ). Un modelo potencial es una estructura conjuntista compuesta por una serie de dominios básicos y un número de relaciones y/o funciones definidas sobre tales dominios; y, en su conjunto, representan aquellos sistemas sobre los que cabe preguntarse si se comportan tal como lo afirma la teoría.

A continuación, analicemos cuáles de las nociones antes vistas, supuestas en el modelo de reacciones de óxido-reducción, deberían ser consideradas como primitivas para definir el conjunto de modelos potenciales de la teoría.

En primer lugar, las reacciones químicas son fenómenos en los que se dan ciertas transformaciones entre sustancias químicas. Sin embargo, muchas de las propiedades que hasta aquí fueron consideradas para describir o identificar a una reacción de óxido-reducción como tal constituyen propiedades esencialmente atómicas. De ahí que, de momento, consideraremos tanto a las sustancias químicas como a los átomos entre los dominios presentes en los modelos de reacciones de óxido-reducción, representando a toda sustancia química como una entidad constituida por átomos. A su vez, cada uno de los miembros del conjunto de átomos será representado como una estructura en la que ocurren ciertos componentes y partículas subatómicas; y, de las cuales se predicen ciertas propiedades, en particular, aquellas que se vuelven relevantes para la consideración de las reacciones de óxido-reducción.

Esta limitación es sólo a fin de no volver innecesariamente extenso el número de axiomas que supone la reconstrucción. Muchas de las nociones antes vistas acerca de los átomos pueden obtenerse vía definición a partir de los componentes que serán elegidos aquí como primitivos, mientras que otras requerirían el agregado de nociones primitivas que aquí evitaremos, pero cuya consideración no supondría más que el incorporarlas a las que estarán presentes.

Los electrones serán las únicas partículas subatómicas consideradas explícitamente en esta propuesta de reconstrucción. Los protones y neutrones estarán implícitamente supuestos en la noción de centro atómico. Además del centro atómico, deberá ser contemplado un conjunto de orbitales en los que se ubican los electrones. Los únicos orbitales que consideraremos son aquellos atómicos que ocupan capas externas o de valencia. El motivo para esta restricción se debe a que el monitoreo de la óxido-reducción mediante el número de oxidación está basado en la diferencia entre el número de electrones de valencia del átomo antes y después de la reacción, independientemente de la sustancia en la que dicho átomo esté presente. De

ahí que, se señalan sólo los orbitales atómicos, y no los moleculares. Por otro lado, si bien, tal como se expuso anteriormente, un orbital puede ser identificado con una determinada longitud de onda (la cual, a su vez, puede ser expresada a partir de la masa y la velocidad del electrón), en la presente reconstrucción no incluiremos a la masa ni tampoco a la velocidad del electrón como componentes de los modelos. La razón para esto es que la velocidad de los electrones no es considerada de manera directa al momento de monitorear la transferencia de electrones. Algo similar ocurre con el radio (que no sería más que la distancia entre el núcleo y un electrón) que permite determinar el volumen espacial en el que se ubica un electrón, es decir, el orbital. Considerando que estas nociones, de ser necesario contemplarlas, no implicarían más que la introducción de funciones adicionales, por ahora decidiremos tomarlas como implícitas presentando a los orbitales como dominios, es decir, a la manera de lugares en los que se encuentran a lo sumo dos electrones.

En el caso de los distintos tipos de energías que de acuerdo con el modelo ondulatorio se predicen acerca de las estructuras atómicas, las mismas podrían ser fácilmente definidas bajo ciertas ampliaciones a la presente reconstrucción. La energía total del átomo no es más que la suma de las energías cinética y potencial. Estas dos nociones podrían obtenerse como definidas si se contara con las nociones de carga, masa, velocidad y distancia entre electrón y núcleo. Sin embargo, si bien las energías en los átomos juegan un rol importante en el modelo ondulatorio acerca de la estructura atómica, no parecen centrales en el modelo de reacción de óxido-reducción. De ahí que, podemos prescindir de las nociones que permitirían definirlas.

El tiempo ha de ser tenido en cuenta en la medida en que las reacciones son procesos que implican un momento inicial y uno final. A fin de poder contar con al menos dos momentos o instantes temporales sucesivos, se representarán a estos instantes mediante elementos de un cierto conjunto distinguidos de manera tal que uno de ellos represente un momento anterior. Y, el otro, uno posterior.

Finalmente, las nociones de número de oxidación y electronegatividad serán ambas nociones definidas. El número de oxidación se definirá como la diferencia entre la cantidad de electrones de valencia que un átomo tiene en un momento determinado respecto de un momento anterior. En cuanto a la electronegatividad, teniendo en cuenta la ecuación de Mulliken, esta noción puede definirse a partir de las nociones de energía de ionización y afinidad electroquímica. Estas dos últimas nociones serán presentadas como primitivas en la presente propuesta de reconstrucción. Ambas serán representadas mediante funciones definidas para un átomo y un electrón.

**Definición 1.**

$M_p(\text{ROR})$ :  $x = \langle E, C, O_v, A, S, T, f, \rho, I, A_e \rangle$  es un modelo potencial para *reacciones de óxido-reducción* ( $x \in M_p(\text{ROR})$ ) si y sólo si

- 1)  $E$  es un conjunto finito, no-vacío.
- 2)  $C$  es un conjunto finito, no-vacío.
- 3)  $O_v$  es un conjunto finito, no-vacío.
- 4)  $A \subseteq C \times \text{Pot}(O_v) \times \text{Pot}(E) \times f$  es un conjunto finito, no-vacío.
- 5)  $S \subseteq A^n$ , con  $n \geq 1$  es un conjunto finito, no-vacío.
- 6)  $T$  es un conjunto finito, no vacío.  $T = \{t_1, t_2\}$
- 7)  $f: \text{Pot}(O_v) \times T \rightarrow \mathbb{N}$  tal que  $\mathbb{N} = |E'|$  y  $E' \subseteq \text{Pot}(E)$
- 8)  $\rho: S^m \times T \rightarrow S^n \times T$
- 9)  $I: A \times E \times T \rightarrow \mathbb{R}$
- 10)  $A_e: A \times E \times T \rightarrow \mathbb{R}$

**Comentarios acerca de los axiomas**

El dominio  $E$  representa al conjunto de electrones. Tal como se anticipó, varias de las propiedades acerca de los electrones (masa, velocidad, espín, carga) no fueron explicitadas dentro de los axiomas, debido a que no se consideraron imprescindibles para la definición de los modelos. En una reconstrucción más satisfactoria o completa, estas propiedades podrían ser representadas mediante las funciones:  $m: E \rightarrow \mathbb{R}$  (masa),  $u: E \rightarrow \mathbb{R}$  (velocidad),  $\varepsilon: E \rightarrow \{\uparrow, \downarrow\}$  (espín) y  $Q: E \rightarrow \{-1\}$  (carga). La explicitación de las funciones  $m$  y  $u$  posibilitaría la definición de la energía cinética; para definir los conceptos de energía potencial y total, bastaría considerar, además de la función  $Q$ , una función distancia  $r$  entre un electrón y el núcleo atómico. Por otro lado, las funciones  $m$  y  $Q$  representan propiedades que también se atribuyen a protones y neutrones. Aquí, dado que lo central en las reacciones de óxido-reducción es la transferencia de electrones, no se han explicitado las restantes partículas subatómicas. Hacerlo, tal como puede verse, sólo implicaría incorporar dominios adicionales. Los conjuntos de protones, electrones y neutrones serían representados mediante particiones de un dominio  $P_a$  de partículas subatómicas. En tal caso, las funciones  $m$  y  $Q$  bien podrían correr sobre tal dominio  $P_a$ . Aquí, al no explicitarse la representación del conjunto de protones, tampoco se ha representado el conjunto de núcleos atómicos.

Alternativamente, en el segundo axioma, el dominio  $C$  representa al conjunto de centros atómicos. Cada centro atómico, recordemos, supone la

ocurrencia de un núcleo y de los orbitales de las capas y niveles de energía internos. Los electrones que se ponen en juego en las reacciones de óxido-reducción son aquellos que se encuentran en las capas o niveles más externos (valencia), de modo que los centros atómicos permanecerían constantes. De ahí que, en la presente exposición, hayamos preferido no tomar en cuenta la composición de cada centro atómico, entendiendo que bajo esta denominación se encuentran partículas subatómicas que no se intercambian en la reacción.

El conjunto de orbitales de valencia, es decir, orbitales que ocupan los niveles de energía más altos o las capas más externas, estará representado mediante el dominio  $O_v$ . Estos son los orbitales en los que se encuentran los electrones que son puestos en juego en las reacciones químicas de óxido-reducción. Como se ha visto en la presentación de estas nociones, el concepto de orbital puede precisarse mediante el de onda estacionaria esférica. Éste, a su vez, implicaría considerar la noción de longitud de onda y radio. Estos conceptos permitirían representar a un orbital como a un volumen espacial en el que es altamente probable encontrar un electrón. Para la determinación del volumen, la magnitud del radio de la esfera no sería sino la distancia entre un electrón y el núcleo atómico, es decir, el rango de una función como la antes mencionada. La longitud de onda de la onda estacionaria esférica, por otro lado, sería proporcional al valor arrojado por dicha función  $r$ . De momento, y en la medida en que esta función no se ha incorporado a los axiomas, cada orbital de valencia será representado como un elemento de uno de los dominios básicos ( $O_v$ ), sin adicionales precisiones formales.

En el axioma 7 se caracteriza una función  $f$  a partir de la cual se representará la cantidad de electrones de valencia, es decir, la cantidad de electrones disponibles en los orbitales de valencia. Dado que los orbitales que ocupan capas de valencia pueden ser más de uno, y que la cantidad de electrones presentes en estos orbitales puede variar en función del tiempo, la función se define sobre el producto cartesiano entre el conjunto potencia de  $O_v$  y el conjunto  $T$ . El rango de la función es un número entero positivo que corresponde a la cardinalidad de  $E'$ , un subconjunto del conjunto de electrones  $E$ . La función  $f$  asigna a un conjunto de orbitales un número natural que corresponde a la cantidad de electrones presentes, en un momento dado, en dichos orbitales. Cabe aclarar que, si se contemplara la presencia de una función espín  $\varepsilon: E \rightarrow \{\uparrow, \downarrow\}$ , la función  $f$  que asigna un número de electrones a orbitales podría precisarse a partir de que, estrictamente hablando, un orbital puede tener a lo sumo dos electrones, y esto siempre que tengan espines opuestos. Como lo que nos interesará aquí será representar

el cambio en la cantidad de electrones de valencia, independientemente del orbital de valencia que ocupaban, bastará para nuestros propósitos con la función  $f$  tal como se presenta en el axioma 7.

Si se conceden los dominios  $E$ ,  $C$ ,  $O_v$  y la función  $f$ , el dominio  $A$  presentado en el axioma 4 estaría representando al conjunto de especies atómicas.<sup>5</sup> El conjunto  $A$  es caracterizado como un subconjunto del producto cartesiano  $C \times Pot(O_v) \times Pot(E) \times f$ , de manera tal que cada elemento  $a \in A$ , una especie atómica, debe ser considerado como un tuplo  $\langle c, O'_v, E', f_i \rangle$ , donde  $c \in C$  es un centro atómico,  $O'_v \subseteq Pot(O_v)$  es un conjunto de orbitales de valencia,  $E' \subseteq Pot(E)$  es un conjunto de electrones y  $f_i$  es la instancia particular de la función  $f$ . Debe tenerse en cuenta que, claramente, esta caracterización de los átomos no es exhaustiva en el sentido de que no quedan representados todos sus componentes y propiedades, sino que se ha hecho un recorte de las mismos de acuerdo con los propósitos de la reconstrucción. Caracterizaciones más precisas implicarían ampliar el número de axiomas agregando aquellos componentes atómicos no explicitados y, en algunos casos, reemplazando componentes aquí considerados primitivos por otros que los hagan definidos (algo así ocurriría con el concepto de centro atómico y el de orbital, por ejemplo). El justificativo, si vale, para esta delimitación es que no se intenta presentar aquí una reconstrucción del modelo de estructura atómica sino el de un tipo particular de reacciones químicas en las que se vuelven más relevantes algunos componentes y/o propiedades de los átomos que otros.

Interpretando de este modo a las especies atómicas, una sustancia será entendida como una secuencia finita de átomos. Formalmente, el axioma 5 presenta al que será entendido como el conjunto de sustancias químicas  $S$  como un subconjunto del producto cartesiano  $n$ -ario del conjunto  $A$  de especies atómicas. De esta manera, una determinada sustancia química consistirá en un  $n$ -tuplo  $\langle a_1, \dots, a_n \rangle$  donde cada  $a \in A$  es una especie atómica y donde los subíndices  $1$  y  $n$  indican la cantidad de especies atómicas que forman esa sustancia. Así, en el axioma se especifica que  $n \geq 1$  entendiendo que

---

<sup>5</sup> Nótese que la ocurrencia de la función  $f$  como uno de los componentes de la estructura no sólo permite expresar la diferencia en cuanto a los electrones de valencia que poseen los átomos neutros entre sí, sino que también permite expresar las diferencias que pudieran darse en esa cantidad de electrones para átomos del mismo tipo (por ejemplo, cuando esa cantidad se modifica dando lugar a iones monoatómicos). De manera tal que, la interpretación que aquí se ha dado al conjunto  $A$  no lo reduce a la consideración de únicamente átomos neutros, sino más bien a entidades en principio distinguibles en función de sus centros atómicos específicos (dentro de los cuales está contemplado, en la interpretación de tal concepto, la cantidad de protones de cada especie).

si en el  $n$ -tuplo  $n = 1$ , entonces  $s$  es una sustancia monoatómica (elemento o ión monoatómico); si  $n > 1$ , entonces  $s$  es una sustancia poliatómica (molécula, compuesto molecular o compuesto iónico). Mediante el subíndice, no se está considerando el tipo de átomos que forman a una sustancia, sino sólo la cantidad. Para que la diferencia entre átomos (átomos de distinto tipo) pudiera ser representada seguramente bastaría con considerar la cantidad de protones en sus núcleos; pero, como antes se aclaró, de momento no contaremos con esos dos componentes (protones y núcleo) en la reconstrucción.

La función  $\rho$  presentada en el axioma 8 se interpreta como una transformación química. Una reacción química supone la transformación de una o más de una sustancia en otra u otras. Las sustancias con las que se inicia la reacción son llamados *reactivos*, mientras que aquellas con la que finaliza son los *productos*. Para el caso de las reacciones de óxido-reducción, la cantidad mínima de reactivos tenidos en cuenta son dos, puesto que para que haya intercambio de electrones es necesario que haya al menos dos sustancias sobre las que ese intercambio ocurra. Sin embargo, podría ocurrir que se requiera considerar más de dos sustancias, por ejemplo en aquellas reacciones en las que intervienen enzimas y coenzimas oxidativas.<sup>6</sup> De ahí que, la función se caracteriza de tal manera que el dominio es un producto cartesiano entre el producto cartesiano  $m$ -ario del conjunto de sustancias químicas  $S$  y el conjunto  $T$ . Las sustancias productos de la reacción, por otro lado, pueden ser una (si se produjo algún enlace) o más de una. De manera que el rango también será el conjunto de tuplos formado por el producto cartesiano entre el producto cartesiano  $n$ -ario del conjunto de sustancias químicas  $S$  y el del tiempo. En cuanto a los subíndices de los productos cartesianos  $n$ -arios sobre  $S$ , a partir de lo antes dicho se sigue que son números enteros positivos tales que  $m \geq 2$  y  $n \geq 1$ , pudiendo ser  $m = n$  o  $m \neq n$ . La presencia del conjunto  $T$  es necesaria dado que toda transformación supone un momento inicial (antes de que ocurra) y uno final (cuando ya ocurrió).

Finalmente, los últimos dos axiomas presentan las funciones mediante las cuales se representarán la energía de ionización  $I$  y la afinidad electrónica  $A_E$ . Ambas funciones se caracterizan de manera semejante, pues se

---

<sup>6</sup> Tal sería el caso de las reacciones de óxido-reducción en organismos. En este caso, considerando que el interés en la reconstrucción del modelo de reacciones de óxido-reducción está guiado por la posibilidad de establecer el vínculo entre este modelo y la teoría de radicales libres en el envejecimiento, la caracterización del concepto de reacción química tiene que ser lo suficientemente amplia como para poder representar transformaciones químicas en las que, además de los reactivos propiamente dichos, puedan estar presentes enzimas y coenzimas.

pretende, en ambos casos, representar una magnitud de energía predicada del átomo en relación con los electrones en un momento particular.<sup>7</sup> En el caso de  $I$ , se trata de la energía requerida para eliminar a un electrón de una especie atómica, mientras que en  $A_E$  es la energía que supone para la especie atómica que un electrón se le agregue. En ambas funciones el rango es un valor en los reales que expresa la magnitud de esas energías en kJ/mol.

A partir de los componentes primitivos de los modelos potenciales, pueden presentarse las siguientes definiciones auxiliares:

**Definición auxiliar 1.** Sea  $a \in A$ , la función  $\omega: A \times T \rightarrow \mathbb{Z}$  se define como:

$$\omega(a, t_i) := \frac{f(O'_v, t_i)}{f(O'_v, t_{i-1})}$$

La expresión  $\omega(a, t_i)$  se llama “el número de oxidación de  $a$  correspondiente al momento  $t_i$ ”.

El número de oxidación  $a$  de un átomo, tal como se ha presentado antes, corresponde a la diferencia entre el número de electrones del átomo neutro y el número de electrones del átomo cuando está formando parte de un ion o compuesto. Los electrones puestos en juego en estos casos son los de valencia. De modo que el número de oxidación de una especie atómica en un momento determinado podría entenderse como la diferencia, respecto de algún otro momento previo, entre la cantidad de electrones de valencia que poseían sus orbitales en uno y otro momento.

Por otro lado, la electronegatividad, como se afirmó, corresponde a la fuerza de atracción sobre los electrones de una especie atómica cuando éste forma parte de una sustancia. De ahí que, esta propiedad puede considerarse variable en función del tiempo (pues depende del entorno en el que la especie atómica se encuentra). De acuerdo con la ecuación de Mulliken, la electronegatividad podía definirse como el promedio de la energía de ionización y de la electroafinidad. Por ello, contando con  $I$  y  $A_E$  como primitivos, podemos definir a la electronegatividad de la siguiente manera:

**Definición auxiliar 2.** Sea  $a \in A$  y  $e \in E$ , la función  $\chi: A \times T \rightarrow \mathbb{R}$  se define como:

$$\chi(a, t_i) := \frac{I(a, e, t_i) + A_E(a, e, t_i)}{2}$$

<sup>7</sup> La consideración del tiempo, en ambos casos, se debe al hecho de que las especies atómicas suelen presentar más de una energía de ionización y de electroafinidad dependiendo del orbital en los que se encuentren los electrones perdidos o al número de electrones ganados; es decir, las que se denominan  $n^a$  energías de ionización y  $n^a$  electroafinidad.



La expresión  $\chi(a, t_i)$  se llama “la *electronegatividad que posee la especie atómica a en el momento  $t_i$* ”.

Finalmente, las nociones de agente oxidante y reductor pueden definirse del siguiente modo:

**Definición auxiliar 3.** Sea  $s, s' \in S$ ,  $a, a' \in A$ , y  $t_1, t_2$ , tal que  $\langle s, \dots, s', t_1 \rangle \in D_I(\rho)$

a)  $AG_o := \{s/s \in S \ \& \ a \in s \ \& \ \omega(a, t_2) < \omega(a, t_1)\}$  se llama *conjunto de agentes oxidantes*.

La expresión  $s \in AG_o$  se lee “la sustancia  $s$  es un agente oxidante”.

b)  $AG_R := \{s'/s' \in S \ \& \ a' \in s' \ \& \ \omega(a', t_2) > \omega(a', t_1)\}$  se llama *conjunto de agentes reductores*.

La expresión  $s' \in AG_R$  se lee “la sustancia  $s'$  es un agente reductor”.

Ahora bien, hasta aquí sólo se han presentado los modelos potenciales para reacciones de óxido-reducción. Seguidamente se definirá el conjunto de modelos que representan aquellos sistemas que efectivamente se comportan tal como la teoría lo afirma, es decir, aquellos sistemas que satisfacen la ley fundamental de la teoría. Ésta viene expresada a partir de un conjunto de modelos presentes en  $K$  denominados “modelos actuales” (M).

**Definición 2.**

**M(ROR):**  $x = \langle E, C, O_v, A, S, T, f, \rho, I, A_E \rangle$  es un modelo para *reacciones de óxido-reducción* ( $x \in M(\text{ROR})$ ) si y sólo si

1)  $x \in M_p(\text{ROR})$

2) Para toda  $s, s' \in S$ , todo  $a, a' \in A$ , todo  $t_1, t_2 \in T$  y toda función  $\rho$ , tal que  $a \in s, a' \in s'$  y  $\langle s, \dots, s', t_1 \rangle \in D_I(\rho)$ , existe una función  $\chi$  definida para  $a$  y  $a'$  tal que:

Si  $s \in AG_o$  y  $s' \in AG_R$ , entonces  $\chi(s, t_1) > \chi(a', t_1)$ <sup>8</sup>

La ley afirmaríaproximadamente lo siguiente:

(I) *En toda reacción química de óxido-reducción, es decir en la que uno de los reactivos actúe como agente oxidante (una de sus especies atómicas se reduzca, gane electrones), mientras que otro se comporte como agente reductor (una de sus especies atómicas se oxide, pierda electrones), las electronegatividades de las especies atómicas implicadas serán tales que al inicio de la reacción la especie atómica presente*

<sup>8</sup> Nótese que, prescindiendo de las nociones definidas *agente oxidante* y *agente reductor*, el antecedente de ese condicional puede también formularse de modo tal que el enunciado condicional sea: Si  $\omega(a, t_2) < \omega(a, t_1)$  y  $\omega(a', t_2) > \omega(a', t_1)$ , entonces  $\chi(a, t_1) > \chi(a', t_1)$ . Por supuesto que, esta formulación podría aun ser reemplazada, dado que la noción de número de oxidación es también definida.

*en el agente oxidante es más electronegativa que la especie atómica presente en el agente reductor.*

Ahora bien, si uno pretendiera definir el conjunto de modelos para la teoría de radicales libres (*TRL*) y tomara como principal supuesto de la teoría al postulado según el cual los radicales libres son destacados agentes oxidantes, partiendo de la definición de los modelos para las reacciones de óxido-reducción, la definición de aquellos podría presentarse como sigue:

**Definición 3.**

$M(TRL)$ :  $x$  es un modelo para la teoría de radicales libres ( $x \in M(TRL)$ ) si y sólo si

- 1)  $x \in M(ROR)$
- 2)  $s \in AG_O$  es un radical libre.

Es decir, un sistema que satisfaga el postulado de la teoría de radicales ha de satisfacer, de manera más general, los postulados del modelo de reacciones de óxido-reducción. O, dicho de otra manera, los radicales libres intervienen como agentes oxidantes en una reacción de óxido-reducción, aunque no todo agente oxidante sea un tipo de sustancia radical libre.

## 5. Teoría de radicales libres: ¿una especialización del modelo de óxido-reducción?

La primera conjetura que se planteó fue acerca de la posibilidad de que la teoría de radicales libres en el envejecimiento esté identificada con un elemento teórico especializado. Si este era el caso, entonces, debía poder esclarecerse aquel elemento más abarcador del cual ésta sea una especialización.

Un *elemento teórico especializado* es un elemento teórico individual  $\langle K', I' \rangle$  que, a partir de una relación de especialización  $\sigma$ , se vincula con otro u otros elementos formando parte de una misma red teórica. El dominio de aplicaciones intencionales de un elemento teórico especializado para una determinada teoría resulta ser un subconjunto del dominio de aplicaciones de la teoría, pues los modelos de un elemento especializado satisfacen condiciones más restrictivas que las que satisfacen los modelos, por así decirlo, principales de la teoría. Estos expresan la ley o leyes *fundamentales* de la teoría, mientras que aquellos sus leyes *especiales*. El ordenamiento jerárquico de las leyes de la teoría se justifica a partir de que las leyes especiales están subordinadas a la aceptación de la o las leyes fundamentales. (Balzer *et al.*, 1987, pp. 168 y ss.).

Ahora bien, si se concede que la tesis central de la teoría de radicales libres es aquella según la cual los radicales libres son sustancias que participan en reacciones de óxido-reducción comportándose como agentes oxidantes, entonces su ley afirmarí­a aproximadamente lo siguiente:

(II) *En el contexto de una reacción de óxido-reducción, las especies radicales libres se comportan siempre como agentes oxidantes.*

Claramente, puede verse que todo sistema en el que tal ley se cumpla presupone, primeramente, que se dé una reacción de óxido-reducción. Dicho de otro modo, un sistema tal presupone que se satisfizo lo necesario para poder identificar a esa reacción en la que el radical libre interviene como una reacción de óxido-reducción. Es decir, un sistema tal ha de ser primeramente un modelo para las reacciones de óxido-reducción, debe satisfacer la **Def. 2**.

Visto de este modo, la ley expresada en (II) estaría de alguna manera precisando lo expresado en (I). Básicamente, restringirí­a lo enunciado en (I) a aquellos casos en los que uno de los reactivos sea alguna de las especies radicales libres. Si esto es correcto, entonces puede concluirse que (II) no es sino una ley especial de (I), es decir, la aceptación de (II) presupone la aceptación previa de (I).

Por todo lo antes considerado, puede afirmarse que las condiciones para que se cumpla una relación de especialización aparentan satisfacerse. Así, no parecerí­a haber incorrección al afirmar que ambos elementos teóricos (*TRL*) y (*ROR*) comparten el mismo marco conceptual  $M_p(\text{TRL}) = M_p(\text{ROR})$  tanto como la misma base empírica. Y, además, se cumplen las relaciones de inclusión entre sus modelos  $M(\text{TRL}) \subseteq M(\text{ROR})$  y sus dominios de aplicaciones  $I(\text{TRL}) \subseteq I(\text{ROR})$ .

## 6. Conclusión

Al comienzo de este trabajo nos propusimos hacer más inteligible la su­puesta relación entre la teoría de radicales libres y el modelo para reacciones de óxido-reducción. A partir de una propuesta de reconstrucción consideramos haber contribuido favorablemente a la defensa del supuesto según el cual la teoría de radicales libres en el envejecimiento se identifica con un elemento teórico especializado del modelo para reacciones de óxido reducción. Lo aquí presentado ofrece un argumento importante a favor de dicho supuesto y, por ende, consideramos haber cumplido el objetivo propuesto.

## Referencias bibliográficas

- ACS (2005) *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*, Barcelona, Reverté.
- Atkins, P. y Jones, L. (2006) *Principios de Química*, 3ª. Edición, Buenos Aires, Editorial Médica Panamericana.
- Balzer, W., Moulines, C. U. y Sneed, J. D. (1987) *An Architectonic for Science. The Structuralist Program*, Dordrecht, Reidel.
- Commoner, B., Townsend, J. y Pake, G. E. (1954) "Free Radicals in Biological Materials", *Nature* 174: 689-691.
- Harman, D. (1956) "Aging: A Theory based on Free Radical and Radiation Chemistry", *Journal of Gerontology* 11: 298-300.
- McCord J.M. y Fridovich, I. (1969) "Superoxide dismutase. An enzymatic function for erythrocyte (hemocuprein)", *J. Biol. Chem.* 244: 6049-6055.
- Michaelis, L. (1951) "Theory of Oxidation-Reduction", en *The Enzymes*, en Sumner, J. B. y Myrback, K. (eds), Vol. 2, Part 1, Cap. 44, New York, Academic Press.
- Moulines, C. U. (1975) "A logical reconstruction of simple equilibrium thermodynamics", *Erkenntnis* 9(1): 101-130.
- Pauling, L. (1971) *Química General*, 9ª. Edición, Madrid, Aguilar.
- Sneed, J. D. (1971) *The Logical Structure of Mathematical Physics*, Dordrecht, Reidel.
- Stegmüller, W. (1973) *Theorienstrukturen und Theoriendynamik*, Berlín, Springer.
- Stegmüller, W. (1975) "Structures and Dynamics of Theories: Some Reflections on J. D. Sneed and T. S. Kuhn", *Erkenntnis* 9: 75-100.
- Stryer, L., Berg, J. M. y Tymoczko, J. L. (2004) *Bioquímica*, 5ª. Edición, Barcelona, Reverté.
- Waters, W. A. (1946) *The Chemistry of Free Radicals*, London, Oxford University Press.