

Redes Metal-Orgánicas como agentes prometedores en remediación ambiental
Irene Rincón, Jessica García-González y Sara Rojas



Anales de Química de la RSEQ

Revista editada en Madrid por la Real Sociedad Española de Química

Editor General

Miguel Ángel Sierra
Universidad Complutense de Madrid

Comité Editorial

Fernando P. Cossío
Universidad del País Vasco y DIPC San Sebastián-Donostia

José Manuel Costa
Universidad de Oviedo

Óscar Millet
CICbioGUNE, Derio, Bizkaia

Gabriel Pinto
Universidad Politécnica de Madrid

M.^a Carmen Redondo
Colegio Estudio, Madrid

Elena Sáez
Universidad Complutense de Madrid

Miquel Solà
Institut de Química Computacional i Catàlisi, Universitat de Girona

Rolando A. Spanevello
Universidad Nacional de Rosario, Argentina

Joaquín Tamariz
Instituto Politécnico Nacional, México

Alejandro Toro-Labbé
Pontificia Universidad Católica de Chile

María C. de la Torre
Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Madrid

Otilia Val-Castillo
IES Lluís Simarro Lacabra, Xàtiva, Valencia

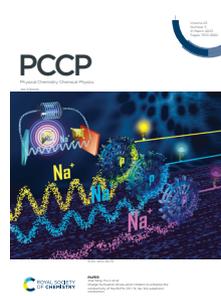
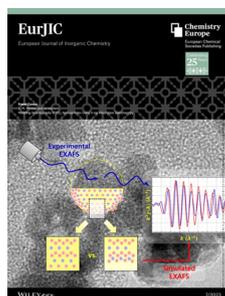
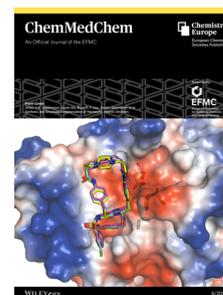
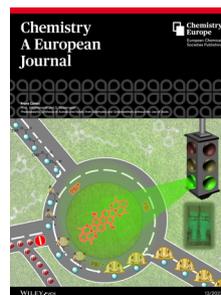
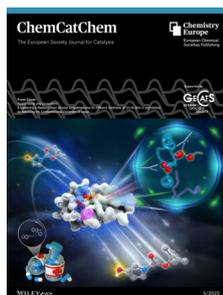
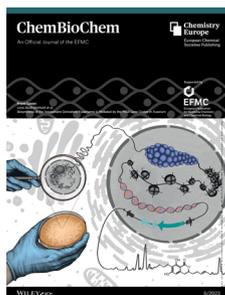
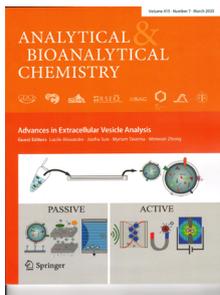
Secretaría Editorial

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química
Facultad de Ciencias Químicas. UCM
28040, Madrid

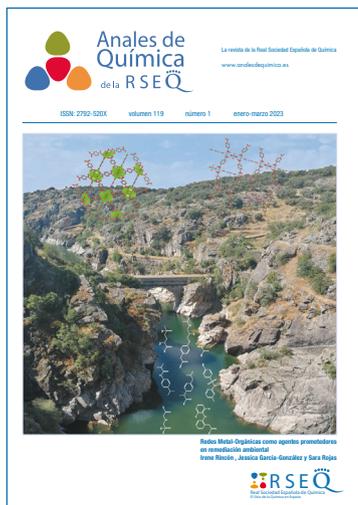
www.analesdequimica.es
administracion@analesdequimica.es



Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química



Sumario



Composición:
Palabra de apache

An. Quím., 119 (1), 2023, 1-59
ISSN: 2792-520X
e-ISSN: 2792-5250
D. L.: M-232-1958

Editorial	4
Miguel Ángel Sierra	
Cartas al editor	6
Comunicado	8
Investigación Química	
Redes Metal-Orgánicas como agentes prometedores en remediación ambiental	9
Irene Rincón, Jessica García-González, y Sara Rojas	
Control de la reactividad en plataformas moleculares multifuncionales y su aplicación a la construcción molecular orientada a la diversidad. Éteres propargílicos vinílicos como un caso de estudio	18
David Tejedor y Fernando García-Tellado	
Historia de la Química	
Elmer Imes, historia negra de los Estados Unidos y la espectroscopía	25
Mario González Jiménez	
Bicentenario de la independencia de México (1821-2021): Aspectos químicos del tiempo mexicano-hispánico, de la etapa virreinal y del inicio nacional	32
José Pastor Villegas y Jesús Francisco Pastor Valle	
Primeros modelos de configuración electrónica del átomo en la explicación del sistema periódico	42
Juan Quilez	
Contribución del Químico Dr. Antonio Casares a la hidrología médica canaria mediante el estudio analítico de las aguas minerales de Azuage (Gran Canaria) en el siglo XIX	49
Eduardo Navarro García	
Noticias	53
Radicales (muy) libres	55
Obituario	57

EDITORIAL

Miguel Á. Sierra

Dándole vueltas a cómo abordar un tema tan espinoso y sensible como es el reconocimiento del papel de la mujer en el desarrollo de la Ciencia, su participación en los descubrimientos científicos que nos han llevado al nivel de conocimiento actual, junto a las diversas y antagónicas posturas, he llegado a la conclusión de que cualquier discusión al respecto es inane y se puede resumir en una frase lapidaria "las mujeres han sido, son y serán una parte esencial del desarrollo científico de la humanidad". A partir de ahí que cada uno piense lo que quiera y que cada cual arrime el ascua a su sardina. Mientras pensaba cómo abordar este tema y antes de dejarlo, no por miedo a disgustar a nadie, si no porque es algo que tengo muy claro, me he encontrado con otra situación que raya con el absurdo y que, desgraciadamente, lo único que hace es enturbiar las aguas que ya están bastante revueltas. *Nature* en la página 359 del número del 9 de marzo, tiene un artículo que, usando una expresión de un buen amigo, es "apelotante". El título es inmenso en su estulticia. Traduzco de forma literal "Los libros de texto implican que la Química la hacen solo los hombres blancos. El currículo debe cambiar para reflejar mejor la realidad".

No me voy a meter en el charco de reivindicar la falsedad de la aseveración del título. Todos tenemos en mente a una serie de químicos, incluyendo varios premios Nobel, que no son "blancos". Por supuesto, no podemos cambiar la historia ni borrarla de un plumazo. ¿Desde cuándo los químicos son "blancos"? ¿Desde que el primer homínido (¿sería blanco, negro o con el pelo que le cubría el cuerpo no se le notaría?) encendió el fuego? ¿O desde que un humano cualquiera después de cenar vio un trozo de cobre en la hoguera que habían hecho sobre una mena de este metal? ¿Eran blancos los curanderos que daban al Neanderthal, que estaba hecho polvo con un ataque de reuma, corteza de sauce para calmarle el dolor? Puede que sí o, lo que es más probable, sabiendo de dónde venimos, seguro que no.



Es un hecho que la química del siglo XX se hizo en su mayor parte en occidente, y es igual de cierto que quienes la hicieron debían de ser blancos. La época colonial y la expansión colonialista de los imperios de los siglos XIX y XX no es algo para sentirse orgulloso. Pero de ahí a reinterpretar la Química hay un abismo. ¿A dónde vamos si la Química, y por extensión la Ciencia, tienen que ser políticamente correctas? Mal vamos si tenemos que borrar lo que en el momento actual no cae bien a unos cuantos. Lo más seguro (lo digo por que ha pasado muchas veces) es que se nos olviden nuestros errores, y volvamos a caer de nuevo en esos mismos errores. El artículo de *Nature* al que hago referencia sugiere no hablar de los reactivos de Grignard. Decir en su lugar haluros organomagnésicos. Por lo visto, esta perla, entre otras, debe ayudar a la "descolonización química". En aras de la "descolonización" la Royal Society ha financiado a alguno de los autores de este despropósito.

¿Nos estamos volviendo locos? ¿Hay que reescribir la historia para ocultar lo mal que lo hemos hecho? Creo que no. Siempre he tenido la certeza de que un primer paso para corregir errores es reconocerlos. Y mira por dónde, y sin que

estuviese previsto, uno de los artículos que se publican en este número de Anales intenta corregir una de las numerosas "injusticias" que se han cometido en Química: una biografía breve y puesta en contexto de Elmer Imes, que, entre otras muchas cosas, era negro. Este es el camino. No reescribir la historia, sino hacer que se conozcan las contribuciones de químicos, que por motivos históricos y sociales se ocultaron o no se divulgaron lo suficiente. Creo, sinceramente que esto es mejor que decir "dispersión inelástica de un fotón" en lugar de efecto Raman (en honor a Chandrasekhara Venkata Raman), o "acoplamiento de un ácido borónico y un organohaluro catalizado por un complejo de paladio(0)" en lugar de acoplamiento de Suzuki (en reconocimiento a Akira Suzuki). Pongo adrede estos dos ejemplos porque ni Raman ni Suzuki, ambos premios Nobel, son (en el caso de Raman, era), hasta donde yo sé, "blancos".

¿De dónde viene esta melifluidad que nos está invadiendo? Claramente de la ignorancia y en muchos casos del oportunismo. Esto de aprovecharse de que el Pisuerga pasa por Valladolid para pillar cacho no es ni mucho menos nuevo en Química. Los alquimistas vendían a los mecenas cosas como la piedra filosofal, el elixir de la juventud eterna, etc. para conseguir financiación. Ellos tenían claro que estaban vendiendo humo. De hecho, Avicena (que tampoco era "blanco") escribió "Los que practican el arte de la química saben bien que no se pueden efectuar cambios entre especies (elementos) aunque se puede producir la apariencia de esos cambios". Yo estoy seguro de que quienes escriben artículos sobre la "descolonización química" saben con certeza la paparrucha que están vendiendo. Pero si da para que te subvencionen y cuela, pues cuela. La diferencia de estos pancistas con los alquimistas es que aquellos (una parte importante "no blancos") descubrieron una cantidad inimaginable de productos

químicos, y además son los padres de la Química moderna. Estos de ahora solo crean confusión y nos hacen perder el tiempo.

Me estoy pasando tres pueblos seguramente, pero es que se empieza escribiendo la historia de forma políticamente correcta y se acaba cañoneando los Budas de Bamyán. No hay nada más peligroso que el no llamar a las cosas por su nombre y, aunque parezca que decir la reacción de Nozaki-Hiyama-Kishi es igual que su forma políticamente correcta "acoplamiento de un alcohol y un haluro vinílico o alílico catalizado por níquel/cromo" en el fondo estamos cediendo (de nuevo ni Tamejiro Hiyama, ni Hitoshi Nozaki ni Yoshito Kishi son "blancos"). Y se empieza usando un lenguaje políticamente correcto y se termina con algo más serio que se llama censura. No estoy siendo ni alarmista, ni exagerado. La descontextualización de distintos hechos, junto a la ausencia de pensamiento crítico, lleva a situaciones que, en un momento determinado, pueden ser graciosas, pero, cuando se transforman en imposiciones llevan a situaciones muy peligrosas.

Termino con una llamada de atención sobre la temática de esta editorial. El problema que aquí discuto no se limita ni mucho menos a la Química. Baste el artículo de Sergio del Molino del 22 de febrero de este año en un periódico de tirada nacional (no puedo decir El País por si es políticamente incorrecto o se considera propaganda subliminal). Podemos estar de acuerdo o no con lo que se dice en este artículo en el contexto de la literatura, pero el hecho es que lo que escribe del Molino no tiene desperdicio.

Gracias por leer.

MIGUEL A. SIERRA
Editor General de Anales de Química

CARTA AL EDITOR

Alegaciones al Proyecto de Orden por la que se establecen los requisitos para la verificación de los planes de estudios conducentes a la obtención de los títulos universitarios oficiales que habiliten para el ejercicio de la profesión de Maestra/o en Educación Primaria

La Junta de Gobierno del *Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química*, común a las **Reales Sociedades Españolas de Física (RSEF) y de Química (RSEQ)** aprobó por unanimidad, en su reunión de 9 de marzo de 2023, **rechazar la propuesta** que el Ministerio de Universidades ha abierto a audiencia pública para reformar los planes de estudio de los grados universitarios de Maestra/o en Educación Primaria, considerando que éstos no posibilitan la formación necesaria para el desarrollo de las competencias curriculares en el alumnado de Educación Primaria, entre las que se encuentra la **competencia matemática y competencia en ciencia, tecnología e ingeniería (competencia STEM por sus siglas en inglés)**.

La investigación en didáctica de las ciencias y diferentes informes como *“Enseñanza de las Ciencias en la Didáctica Escolar para Edades Tempranas en España”* (ENCIENDE), publicado por la **Confederación Española de Sociedades Científicas (COSCE)** en 2011, han puesto de manifiesto la importancia de la formación científica en edades tempranas ya que la construcción por parte de los niños y las niñas de sus ideas sobre el mundo que les rodea tiene lugar durante esta etapa de sus vidas. De esta manera, se contribuirá al desarrollo de actitudes y valores positivos hacia las ciencias y a la superación de concepciones espontáneas (y erróneas) sobre distintas ideas científicas que dificultan el aprendizaje tras la etapa de la Educación Primaria. Se espera que al final de la enseñanza secundaria el alumnado esté científicamente alfabetizado, de tal manera que pueda utilizar principios y procesos científicos para resolver problemas de manera racional y para tomar decisiones de forma razonada. Por otro lado, no podemos olvidar la importancia del fomento de la competencia y las vocaciones STEM y la brecha de género que existen en estas áreas en el ámbito universitario, aspectos que tienen que ser también abordados desde edades tempranas.

En la actualidad es necesario proporcionar una formación científica a los niños y niñas de 6 a 12 años que les permita ir adquiriendo conocimientos, competencias y actitudes para involucrarse en problemas complejos como los planteados en nuestra sociedad (calentamiento global, agotamiento de recursos naturales, nuevas enfermedades, etc.).

Una formación científica de este calado requiere de maestras/os bien formadas/os, con sólidos conocimientos científico-tecnológicos y didácticos. En este sentido, **la actual propuesta no solo no va a mejorar esta formación, sino que la infravalora de forma llamativa**. Así, a lo sumo solo un 5% de la formación

del futuro profesorado de primaria se dedicará a la enseñanza de cada una de las siguientes áreas clave en la formación de la ciudadanía: Matemáticas, Ciencias de la Naturaleza, Ciencias Sociales y Lengua Española. Y esto es así si escogen la especialidad denominada *mención de Primaria*, porque el futuro profesorado del resto de menciones propuestas (Audición y Lenguaje, Educación Física, Educación Musical, Lengua Extranjera o Pedagogía Inclusiva) tendrá a lo sumo un 2,5 % de su formación orientada a la enseñanza de cada una de estas áreas clave.

¿Cómo podrá un/a futuro/a maestro/a enseñar ciencias si apenas ha recibido formación para ello? La respuesta a esta pregunta, basada en las evidencias de los resultados de la investigación didáctica, es que la formación científico-didáctica recogida en esta propuesta es claramente insuficiente para dar cuenta del desarrollo de las competencias clave en el alumnado, particularmente de la competencia STEM.

Por otro lado, es muy importante a la hora de diseñar un plan de estudios de este grado conocer el punto de partida del alumnado y de los obstáculos iniciales que presentan en relación al conocimiento con el que llegan a las facultades de educación y las actitudes que tengan hacia unas materias u otras, ya que van a ser docentes generalistas y tendrán que impartir contenidos relacionados con todas las áreas de conocimiento. En este sentido, y **con relación a las ciencias experimentales, la investigación ha puesto de manifiesto que:**

- Aproximadamente **el 80% del alumnado que accede al Grado en Maestro en Educación Primaria procede de una formación previa en humanidades y ciencias sociales**. Es decir, que su último contacto con las ciencias proviene, en la gran mayoría de estos casos, de 3º de Educación Secundaria Obligatoria (14-15 años).
- La mayoría de los futuros maestros, independientemente de su formación previa, presentan concepciones alternativas (y erróneas) sobre ideas científicas elementales** que prevalecen durante años.
- La mayor parte de los estudiantes de magisterio carece de los conocimientos científicos necesarios para afrontar una asignatura de Didáctica de las Ciencias Experimentales con un mínimo de garantías**.
- La mayoría de este alumnado (alrededor del 75%), presenta actitudes negativas hacia la enseñanza y el aprendizaje de las ciencias cuando accede a la universidad**, lo que suele ser el resultado de su “historia académica” relacionada con

las asignaturas de ciencias. Además, esas actitudes negativas hacia las ciencias son una de las razones más importantes por las que los futuros maestros y maestras sienten que no son capaces de entender las ideas científicas y que, incluso, transmiten esas actitudes negativas a su alumnado en las escuelas.

Bajo estas premisas, documentadas y publicadas en revistas científicas de impacto, será lógico pensar que, si disminuye aún más la formación científica del futuro maestro/a de primaria, éste no tendrá confianza suficiente para enseñar ciencias en la escuela.

Por todo ello, **solicitamos al Ministerio de Universidades que retire la propuesta presentada y se acometa un proceso de elaboración**

de los planes de estudio que contemplen, entre otros muchos aspectos importantes, una adecuada formación científico-didáctica que permita a los futuros/as maestros y maestras de Educación Primaria, según lo establecido en los actuales currículos, contribuir a la formación integral del alumnado de la Educación Primaria, y en particular al desarrollo de la competencia STEM.

Madrid, 10 de marzo de 2023

FDO. GABRIEL PINTO CAÑÓN
Presidente del Grupo Especializado de Didáctica
e Historia de la Física y la Química (RSEF y RSEQ)



XXXIX REUNIÓN
BIENAL DE QUÍMICA
RSEQ 
25 - 29 de junio
Auditorio de Zaragoza

Zaragoza 2023
www.bqz2023.com

 RSEQ
Real Sociedad Española de Química

 Universidad
Zaragoza

 CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Las sociedades de Chemistry Europe están plenamente comprometidas con la publicación en acceso abierto

En mayo de 2022, representantes de las 16 sociedades químicas de **Chemistry Europe** hicieron una declaración importante al elegir a *ChemElectroChem* como la primera denominación de su cartera de 19 revistas en pasar de un modelo de suscripción de pago por el lector a un modelo de acceso abierto de pago por el autor.

Chemistry Europe no es ajena a la publicación de acceso abierto. Desde el lanzamiento de la primera revista de acceso abierto propiedad de la sociedad, *ChemistryOpen*, que publicó su primer volumen en 2012, **Chemistry Europe** ha ampliado su cartera para incluir *Analytical Science Advances* y *Electrochemical Science Advances* y lanzó *Chemistry-Methods* en 2021. Además, **Chemistry Europe** ha anunciado recientemente el lanzamiento de una nueva revista de acceso abierto, llamada *ChemistryEurope*. La revista homónima de acceso abierto se lanzará en 2023 y pretende representar los valores de la asociación mediante la publicación de artículos de alta calidad e impacto en todas las áreas de la química.

Los artículos de acceso abierto reciben una mayor visibilidad, descargas y citas con respecto a los artículos de suscripción, y están más fácilmente disponibles para los investigadores de todo el mundo, que pueden utilizarlos para elaborar y desarrollar sus investigaciones. El concepto de publicación en acceso abierto existe desde hace mucho tiempo, pero el panorama de la publicación en acceso abierto sigue

evolucionando y aún no se ha visualizado cuál es el mejor camino para lograr la ciencia abierta. No obstante, **Chemistry Europe** sigue siendo ágil y se adapta a las necesidades cambiantes de la comunidad científica. Para complementar su cartera de revistas "born-gold", **Chemistry Europe** ha dado ahora su primer paso hacia la transición de su actual cartera híbrida de revistas. El 18 de octubre de 2022, esta transición comenzó al reconfigurar el sistema de gestión de manuscritos de *ChemElectroChem* ([Editorial Manager](#)), de modo que todos los artículos aceptados posteriormente se publicarán en acceso abierto bajo los términos de una licencia Creative Commons. Esto significa que *ChemElectroChem* está en camino de ser totalmente de acceso abierto a partir del 1 de enero de 2023. Para obtener más información sobre esta transición y la motivación detrás de esta decisión, por favor lea también el [Editorial](#) de la Editora en Jefe de *ChemElectroChem*, la Dra. Kate Lawrence.

A través de la afiliación con Wiley, los autores de **Chemistry Europe** pueden beneficiarse de los acuerdos de transformación y de las cuentas de acceso abierto de Wiley, que se adaptan individualmente a las necesidades de cada miembro respectivo. Por favor, diríjase a su equipo editorial para obtener más información así como el sitio web de [Wiley Author Services](#), una gran herramienta para averiguar si su institución cubre los cargos por procesamiento de artículos (APC).

© 2023 Real Sociedad Española de Química



Redes Metal-Orgánicas como agentes prometedores en remediación ambiental

Irene Rincón , Jessica García-González  y Sara Rojas 

INVESTIGACIÓN QUÍMICA



I. Rincón¹

J. García-González²



S. Rojas³

Resumen: Los contaminantes orgánicos emergentes (COEs) son una clase de contaminantes generados por la actividad humana (ej. agroquímicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal). Los COEs se liberan directamente al medioambiente tras pasar por las plantas de tratamiento de aguas residuales (no equipadas para eliminarlos), lo que implica un grave riesgo para la salud y el medioambiente. Recientemente, las redes metal-orgánicas o MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks) se han propuesto como materiales para la eliminación de COEs. Esta revisión describe las diferentes estrategias basadas en MOFs para la eliminación de estos contaminantes en agua (adsorción y/o (foto)catálisis), y cita algunos de los trabajos más destacados.

Palabras clave: Redes metal-orgánicas, descontaminación de aguas, contaminantes orgánicos emergentes

Abstract: Emerging organic pollutants (EOCs) are a class of pollutants generated by human activity (e.g., agrochemicals, pharmaceuticals, and personal care products). EOCs are released directly into the environment after passing through wastewater treatment plants (not equipped to remove them), posing a serious risk to health and environment. Recently, metal-organic frameworks or MOFs have been proposed as materials for the removal of EOCs. This review describes the different strategies based on MOFs for the efficient removal of these pollutants in water (adsorption and/or (photo)catalysis) and cites some of the most prominent works.

Keywords: Metal-organic frameworks, water decontamination, emerging organic contaminants

¹Unidad de Materiales Porosos Avanzados (UMPA). IMDEA Energía. Avda. Ramón de la Sagra n.º 3. 28935 Móstoles, España. ORCID: 0000-0001-6164-2750

²Departamento de Enfermería, Fisioterapia y Medicina, Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad de Almería, 04120 Almería, España. ORCID: 0000-0003-3052-4166

³Biochemistry and Electronics as Sensing Technologies. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Av/ Fuentenueva S/N, 18071, Granada, España. ORCID: 0000-0002-7874-2122

C-e: srojas@ugr.es

Recibido: 04/11/2022

Aceptado: 06/02/2023

Contaminantes emergentes en nuestras aguas

En las últimas décadas, la contaminación del agua se ha convertido en una de las principales preocupaciones a nivel mundial. A pesar de la instalación de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs, 2950 EDARs con una capacidad de depuración de 4000 Hm³ al año, según los datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España en el año 2016),^[1] la contaminación del agua sigue aumentando de forma drástica año tras año. A medida que se producen y aplican nuevas sustancias químicas en diferentes sectores (industria, medicina, etc.), los contaminantes presentes en aguas residuales también se vuelven diversos.^[2]

Son especialmente preocupantes los denominados contaminantes orgánicos emergentes (COEs), término que se usa no sólo para incluir a las especies contaminantes ya conocidas, sino también a compuestos desarrollados recientemente con potenciales efectos negativos para el medio ambiente y la

salud humana.^[3] Los COEs se encuentran por centenares en los recursos hídricos e incluyen una amplia gama de compuestos, como por ejemplo productos farmacéuticos y de cuidado personal, plaguicidas, productos veterinarios, compuestos y subproductos industriales, aditivos alimentarios y nanomateriales artificiales. Los COEs entran en el medio ambiente desde una gran variedad de fuentes y vías: EDARs que no están equipadas para eliminarlos, efluentes de plantas de tratamiento municipales, fosas sépticas, efluentes hospitalarios, actividades ganaderas, almacenamientos subterráneos de residuos domésticos e industriales, entre otros.^[3] Entre los sistemas de eliminación de contaminantes actuales se encuentran el tratamiento biológico (común en plantas de tratamiento que cuentan con sistema terciario), los sistemas de oxidación avanzados y los procesos de separación con membrana (ósmosis inversa, nanofiltración, etc.) entre otros. Aunque estos últimos métodos han resultado ser eficaces en la eliminación de COEs, su gran demanda energética sumado al elevado coste de aplicación,

hacen que su implementación en las EDARs sea difícil.^[4] Finalmente, teniendo en cuenta el estrés hídrico que sufren amplias zonas del planeta (entre ellas el sur de Europa), el tratamiento adecuado de las aguas residuales debe de convertirse en un importante recurso hídrico, siendo su reutilización una cuestión crucial que debe de abordarse con eficacia.

Contaminantes orgánicos emergentes (COEs): ojos que no ven, corazón que SI siente

Cada día miles de nuevos productos químicos entran en el mercado a nivel mundial. A pesar de que existen más de 50 millones de productos químicos comerciales, tan solo el 1% están inventariados o regulados por ley, y la mayoría de ellos acaban en nuestras fuentes de agua potable sin información acerca de su potencial toxicidad.^[5] Hay que matizar que no todas las sustancias introducidas en el medio acuático son contaminantes, pero sí lo son aquellas que puede tener efectos perjudiciales para la salud humana o el medio ambiente. Las graves consecuencias de verter aguas residuales no tratadas o tratadas inadecuadamente incluyen efectos nocivos para la salud humana, grave impacto ambiental y repercusiones negativas en actividades económicas relevantes. Sin embargo, la presencia de COEs no indica necesariamente que la ingestión de agua conlleve un riesgo para la salud, ya que también intervienen otros factores en la toxicidad de un compuesto (concentración, tiempo de exposición, estabilidad, coexistencia con otros contaminantes, etc.). El gran problema de los COEs es el desconocimiento de su impacto a medio o largo plazo en la salud humana y el medio ambiente.

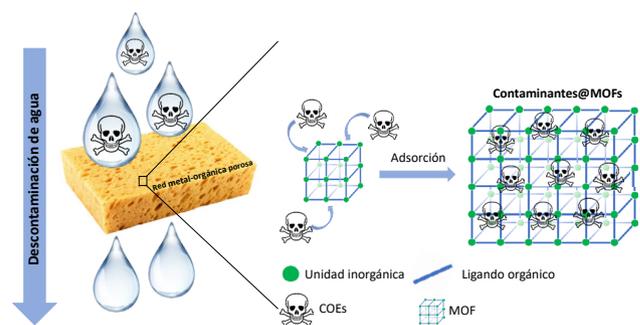
Redes Metal-Orgánicas (MOFs) como materiales excepcionales para la remediación ambiental

En los últimos años, se han publicado numerosos estudios relacionados con el desarrollo de nuevos procesos para la eliminación de COEs. Algunos ejemplos son la ozonización,^[6] cloración,^[7] sonodegradación,^[8] biodegradación,^[9] catálisis inorgánica,^[10] o tratamiento con carbón activado.^[11] Entre todas estas tecnologías, las redes metal-orgánicas o MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks) han sido recientemente propuestas para la eliminación de contaminantes en agua.^[12] Los MOFs son una clase de polímeros de coordinación porosos constituidos por nodos inorgánicos (ej. átomos, clústers, cadenas) y ligandos enlazadores orgánicos (ej. carboxilatos, fosfonatos, azolatos) que se ensamblan formando una red periódica multidimensional.^[13] Estos materiales se han propuesto para diversas aplicaciones, como la adsorción,^[14] separación,^[15] detección,^[16] catálisis,^[17] pilas de combustible,^[18] administración de fármacos,^[19] tratamiento de sobredosis,^[20] biocatálisis,^[21] etc. Los MOFs presentan características que los hacen materiales prometedores para la eliminación de contaminantes en agua: *i)* gran superficie específica (Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) hasta $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

y volumen de poro (V_p) asociados a altas capacidades de adsorción, *ii)* centros activos donde los contaminantes pueden ser quimisorbidos y/o degradados; *iii)* algunos son muy estables en el agua; *iv)* tienen cavidades fácilmente funcionlizables y adaptables, donde pueden tener lugar interacciones específicas entre el anfitrión y el huésped; *v)* se pueden sintetizar a gran escala; y *vi)* pueden estar conformados en forma de monolitos,^[22] gránulos, membranas o columnas,^[23] adaptadas a los dispositivos que se utilizan en EDARs.

Por otro lado, si los comparamos con otros adsorbentes orgánicos (carbones) o inorgánicos (zeolitas o sílices), los MOFs presentan varias ventajas para la eliminación de una gran variedad de contaminantes: *i)* una composición, que permite combinaciones casi infinitas, *ii)* una gran variabilidad estructural, *iii)* una porosidad muy alta con un gran panel de tamaños y formas de poros, que van desde los microporos hasta los mesoporos, y *iv)* una fácil modulación de sus propiedades fisicoquímicas mediante una simple funcionalización del enlazador orgánico, adsorción de un modulador en su porosidad, o incluso la transmetalación parcial de nodos metálicos.^[24]

Recientemente, los materiales MOF se han estudiado en remediación ambiental, no sólo como adsorbentes selectivos de COEs (**Esquema 1**), sino también como plataforma para su degradación mediante procesos catalíticos. Desde el primer MOF reportado en la adsorción de un colorante (naranja de metilo-MO) en agua en el año 2010,^[25] o el primer MOF en la degradación catalítica de un producto industrial (fenol-PH) en agua en el año 2007,^[26] se han publicado una gran cantidad de trabajos relacionados con el uso de MOFs para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes incluyendo tintes,^[27] especies metálicas,^[28] productos farmacéuticos,^[29] plastificantes,^[30] agroquímicos,^[31] y productos industriales,^[32] entre otros. Asimismo, se han dedicado grandes esfuerzos a la modificación de las propiedades adsorbentes y catalíticas de los MOFs mediante el control de su tamaño de poro (añadiendo grupos funcionales, creando defectos...) o a través de la preparación de materiales composite a base de MOF (asociados con partículas metálicas, óxido de grafito, perovskitas, etc.), con el fin de obtener adsorbentes y/o catalizadores mejorados para el tratamiento de aguas contaminadas. En este trabajo, se citarán algunos ejemplos destacados en el uso de los mejores MOFs tridimensionales (3D)-MOFs y composites basados en MOFs probados hasta la fecha



Esquema 1. Esquema del uso de los MOFs como materiales adsorbentes de COEs.

para la eliminación de COEs del agua mediante procesos de adsorción o catálisis, concretamente en la eliminación de fármacos y plaguicidas.

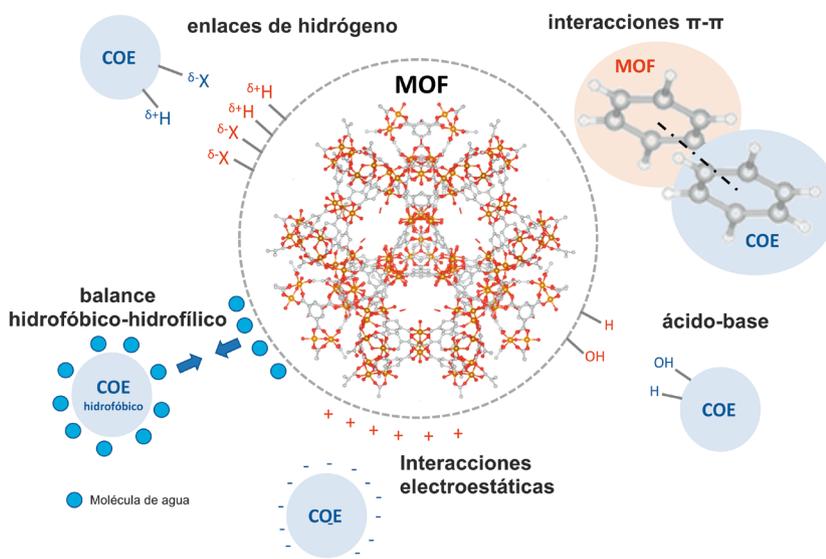
Estrategias basadas en MOFs para la descontaminación de agua

Adsorción

De entre los nuevos métodos utilizados en la eliminación de COEs en agua, los protocolos basados en adsorción han sido extensamente estudiados, ya que son procesos económicos, simples y que requieren poca energía. Recientemente, se han descrito los distintos mecanismos que controlan los procesos de adsorción de COEs utilizando MOFs.^[33] Es importante el conocimiento derivado del estudio de estos mecanismos de adsorción para el diseño de nuevos materiales con propiedades mejoradas. Además de la porosidad accesible y el tamaño de poro de los MOFs, la adsorción de COEs en este tipo de materiales viene controlada principalmente por una combinación de efectos entre el adsorbato y el adsorbente, como las interacciones electrostáticas, el balance hidrofóbico-lipofílico, interacciones ácido-base, interacciones π - π , y posibles enlaces de hidrógeno (**Esquema 2**).

Dado el gran número de estudios publicados en este campo, en esta revisión se destaca solo un ejemplo de cada uno de estos mecanismos de adsorción. La modificación superficial de los MOFs se utiliza normalmente para incrementar las interacciones electrostáticas entre adsorbato y adsorbente. Por ejemplo, el MOF **UiO-66** (UiO = Universitetet i Oslo, **Figura 1**), $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$, $S_{\text{BET}} \approx 1100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, con cavidades octaédricas y tetraédricas de ~ 11 y ~ 8 Å, respectivamente, accesibles a través de microporos de aprox. $5\text{--}7$ Å,^[34,35] basado en Zr(IV) y el ligando ácido 1,4-benceno-dicarboxílico

(H_2BDC) ha sido descrito para la eliminación del antibiótico sulfametazina en agua.^[36] Su capacidad de adsorción de sulfametazina (tan solo 3.5% en 24 h) se ha mejorado gracias a la funcionalización de su porosidad, utilizando en ligando H_2BDC funcionalizado con diferentes grupos ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), siendo el derivado UiO-66- NH_2 el mejor adsorbente de sulfametazina (28% en 24 h) de toda la serie. La modificación del equilibrio hidrofílico-lipofílico también se ha utilizado para mejorar las propiedades adsorbentes de los MOFs. Recientemente, se ha descrito la modificación postsintética del MOF **UiO-67** $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BPDC})_6]$ (H_2BPDC = ácido bifenilo-4,4'-dicarboxílico, $S_{\text{BET}} \approx 1900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, tamaños de poro ~ 16 y ~ 12 Å) con ácido perfluorooctanoico para eliminar por primer vez contaminantes de tipo hidrocarburo en aguas utilizando MOFs.^[37] Este material hidrofóbico compuesto por UiO-67 y el ácido perfluorooctanoico, con un ángulo de contacto con agua de 141° , es capaz de absorber hasta $6.60 \pm 0.06 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de aceite de motor. Las interacciones ácido-base también se han utilizado para la eliminación de COEs con MOFs. Un ejemplo es la modificación del MOF **MIL-101(Cr)** o $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{F}/\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BCD})_3]$ (MIL = Matériaux Institut Lavoisier, $S_{\text{BET}} \approx 4100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_p = 2.02 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, tamaño de poro $29\text{--}34$ Å) mediante el tratamiento con ácido aminometanosulfónico o etilendiamina para la generación de grupos ácido ($-\text{SO}_3\text{H}$) o grupos básicos ($-\text{NH}_2$), respectivamente, y su efecto en la eliminación de fármacos ácidos seleccionados como modelo de COEs el antiinflamatorio naproxeno y el ácido clofibrico, utilizado para disminuir los niveles de triglicéridos.^[38] Los resultados demuestran que el derivado MIL-101(Cr) con grupos básicos es 1.17 y 1.10 veces más efectivo que el material MIL-101(Cr) original en la adsorción de naproxeno y ácido clofibrico, respectivamente, poniendo de manifiesto el efecto de las interacciones ácido-base en los procesos de adsorción de COEs. En otro trabajo se describe el nuevo MOF **YCM-101** o $[\text{In}(\text{OH})(\text{BDC-F}_4)]$ (YCM = Youngstown Crystalline Material), sintetizado a base de InCl_3



Esquema 2. Esquema de los posibles mecanismos de adsorción de COEs mediante MOFs.

y ácido tetrafluorotereftálico (H_2BDC-F_4) en la eliminación del antibiótico tetraciclina vía apilamiento $\pi-\pi$.^[39] A pesar de que el YCM-101 no es poroso, es capaz de eliminar hasta 32 mg de fármaco por gramo de MOF. Además, gracias al análisis mediante difracción de rayos X en monocristal, se comprobó que el YCM-101 es capaz de establecer interacciones $\pi-\pi$ entre la red y moléculas de benceno, lo que soportaría la eliminación de tetraciclina gracias a interacciones de tipo $\pi-\pi$. Finalmente, en otro trabajo significativo, los enlaces de hidrógeno se propusieron como mecanismo principal en la adsorción de cinco sustancias utilizadas como modelo de COEs (los bactericidas cloroxilenol y triclosán, los antiinflamatorios ketoprofeno y naproxeno, y bisfenol-A utilizado principalmente para la preparación de plásticos), mediante el MOF **MIL-101(Gr)** original o funcionalizado con grupos -OH.^[40] En este trabajo los autores demostraron que a medida que aumentaba el número de H-aceptores (oxígenos en los COEs) y aumentaba el número de grupos -OH en el MOF, la cantidad de COE adsorbida se incrementaba de forma proporcional.

Además de todas estas interacciones, las ventajas del uso de MOFs frente a otros adsorbentes son sus propiedades texturales únicas (ej. grandes áreas superficiales, porosidad adaptable, tortuosidad, conectividad, etc.). De forma general, cuanto mayor sea el área superficial de un MOF, mayor será su capacidad de adsorber COEs. Algunos de los MOFs descritos que presentan una porosidad récord son el **DUT-32** o $[Zn_4O(BPDC)(BTCTB)_{4/3}]$, (DUT = Dresden University of Technology) basado en el ligando ditópico H_2BPDC y el ligando tritópico 4,4',4''-(benceno-1,3,5-trioltris(carbonilimino)) trisbenzoato (H_3BTCTB) y con una S_{BET} de $6411 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;^[41] o el **MOF-210** basado en el clúster metálico $Zn_4O(CO_2)_6$ y los

ligandos 4,4',4''-(benceno-1,3,5-triil-tris(etino-2,1-diiil))tribenzoato y H_2BPDC con una S_{BET} de $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[42]

(Foto)catalisis

En los últimos años, el uso de MOFs en procesos de oxidación avanzada (como la fotocatalisis, reacciones de Fenton y oxidaciones mediadas por radicales sulfato) para la degradación de contaminantes en agua han destacado por su simplicidad y reproducibilidad.^[43] Especies muy reactivas, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los radicales sulfato, se utilizan en combinación con los MOFs para producir radicales (OH^* o SO_4^*) con el fin de mejorar la oxidación de COEs a productos menos tóxicos.^[44,45] El papel de los MOFs en la fotodegradación de COEs se basa en dos aspectos principales: *i*) los MOFs pueden exhibir actividad catalítica intrínseca, o *ii*) pueden volverse catalíticamente activos al ser modificados. Por ejemplo, catalizadores homogéneos pueden incorporarse a los MOFs (durante su síntesis o post-sintéticamente), haciéndolos no sólo catalíticamente activos, sino también integrando una degradación de COEs selectiva en cuanto a forma, tamaño, reactividad o isómero presente gracias a la porosidad/tortuosidad del MOF. Además, la existencia de centros metálicos coordinativamente insaturados (CUS) u otras especies activas (ej. grupos funcionales, especies metálicas)^[46] física- o químicamente absorbidos en su porosidad y/o defectos estructurales, desempeñan un papel crucial en el rendimiento catalítico. Finalmente, los MOFs se pueden recuperar fácilmente y reutilizar, lo que resulta muy atractivo en la eliminación de contaminantes en condiciones reales, en las que la separación y la eliminación de residuos pueden ser costosas.

Eliminación de COEs utilizando MOFs

En esta revisión se presentan algunos de los resultados más destacados en la aplicación de los MOFs en la eliminación de COEs presentes en aguas contaminadas. En concreto, se hará referencia a la eliminación de fármacos y plaguicidas, utilizados como modelos de COEs, por ser los grupos de contaminantes detectados en mayor concentración en sistemas acuáticos (ej. se han detectado concentraciones 8, 12, 16 and 25 veces más altas de los herbicidas oxadiazón, pretilachlor, bentazon, y ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético-MCPA en el río Ródano (Francia) en comparación con los estándares de calidad del agua establecidos por la Unión Europea (UE), respectivamente;^[47] o hasta 32.9 ng de quinolonas en un litro de agua del grifo de Barcelona).^[48]

Fármacos

Este grupo de compuestos engloba todas aquellas sustancias utilizadas para prevenir, tratar o aliviar los síntomas causados por una enfermedad o dolencia (antiinflamatorios, antiepilépticos, estatinas, hormonas, betabloqueantes, an-

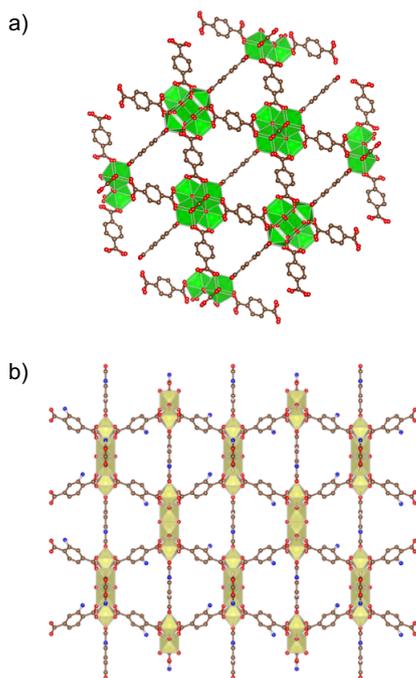


Figura 1. Estructura 3D de los MOF (a) UiO-66 y (b) MIL-125-NH₂.

tibióticos, antidepresivos, agentes de contraste, fármacos veterinarios, etc.).^[49,50] Bajas concentraciones de estos compuestos, así como sus metabolitos o productos de degradación, son capaces de afectar fisiológicamente a los organismos que viven en aguas contaminadas pudiendo llegar a afectar a los humanos,^[51] lo que los convierte en sustancias prioritarias en procesos de descontaminación.

Los MOFs han resultado ser eficientes en la eliminación de fármacos de aguas contaminadas, principalmente mediante procesos de adsorción, pero también (foto)catálisis.

Adsorción

Como ya se ha mencionado, generalmente cuanto mayor sea la porosidad de un MOF, mayor será su capacidad de adsorción de fármacos. Entre todos los MOFs reportados en procesos de adsorción de fármacos para la descontaminación de agua, destacan los MOFs micro y nano particulados de la familia **UiO-66**, ya que presentan una gran área superficial y gran estabilidad en agua. Dadas sus propiedades excepcionales, estos materiales se han descrito en la eliminación de una gran variedad de fármacos. Por ejemplo, mediante procesos de adsorción el MOF UiO-66 es capaz de eliminar el broncodilatador clenbuterol ($160 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 1 h),^[52] el fármaco anticonvulsivo carbamazepina ($37.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 5 h),^[53] los antiinflamatorios diclofenaco ($189 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),^[54] ibuprofeno ($\approx 600 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 57 h y quetoprofeno ($\approx 640 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 50 h),^[55] o los antibióticos sulfaclorpiridazina ($417 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 10 min)^[56] y tetraciclina ($23.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 50 min), entre algunos de los ejemplos reportados. Además, como ya se ha mencionado, algunos de sus derivados, muestran una mejora en la capacidad de adsorción de este tipo de compuestos orgánicos respecto al MOF original. Por ejemplo, los derivados UiO-66-NH₂ y UiO-66-SO₃H son capaces de adsorber hasta 555 y $263 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de diclofenaco, respectivamente, mejorando los resultados obtenidos para el UiO-66.^[54,57] En relación con la potencial aplicación de los MOFs de esta familia en condiciones reales, recientemente se ha publicado la generación *in situ* del UiO-66 en matrices de lumen alineados de madera.^[58] La membrana UiO-66@madera resultante contiene la estructura mesoporosa del UiO-66, así como muchos lúmenes alargados y abiertos en la dirección del crecimiento de la madera. Esta característica estructural única mejora la transferencia de masa de los COEs y aumenta la probabilidad de contacto de estos contaminantes con el UiO-66 a medida que el agua fluye a través de la membrana, mejorando así la eficacia de la eliminación (96% para sustancias orgánicas, como el betabloqueante propranolol).

También hay que destacar los trabajos de eliminación de fármacos en aguas contaminadas utilizando el MOF **PCN-222(Zr)** ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8(\text{TCPP})_2]$, PCN = Porous Coordination Network, H₂TCPP: tetraquis(4-carboxifenil)porfirina, $S_{\text{BET}} \approx 2330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p \approx 1.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, tamaño de poro $\approx 36 \text{ \AA}$). El PCN-222(Zr) ha demostrado excelentes capacidades de adsorción de una gran variedad de COEs, entre ellos algunos fármacos utilizados como modelo de contaminante, como por ejemplo los antibióticos cefradina ($330 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 4 h

^[59] y cloranfenicol ($370 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en $< 1 \text{ min}$).^[60] Con vistas a su potencial aplicación en condiciones reales, una de las ventajas del uso del PCN-222(Zr) en la eliminación de cefradina es su capacidad de reutilización (hasta 4 ciclos de adsorción de cefradina en agua), por lo que a pesar del coste de los reactivos necesarios para su síntesis, este MOF resulta económicamente interesante para esta aplicación concreta.

Catálisis

Aunque la mayor parte de estudios de eliminación de COEs se basan en procesos de adsorción, el uso de MOFs en la degradación de fármacos en agua mediante procesos de catálisis o fotocatalisis es una alternativa eficaz.

Entre los MOFs utilizados para degradación (foto) catalítica de fármacos en agua, queremos destacar los materiales de la familia MIL. Un ejemplo es el trabajo publicado por Lu y colaboradores en el que MOF flexible **MIL-53(Fe)-NH₂** o $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{BDC-NH}_2)]$ (tamaño de poro máximo $\approx 8 \text{ \AA}$) forma un material compuesto con nitruro de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) y el polímero diimida piromelítica (PDI). Este composite presenta una capacidad fotocatalítica superior en la degradación del anticonvulsivo carbamazepina (78% en 2.5 h) o el antibiótico tetraciclina ($>90\%$ en 1 h).^[61] En otro trabajo se describe el potencial de un composite basado en el MOF **MIL-101(Fe)** y TiO₂ en la degradación de COEs.^[62] En concreto, el MIL-101(Fe)@TiO₂ es capaz de degradar hasta 92% de la tetraciclina presente en agua en tan solo 10 min cuando la suspensión es irradiada con una lámpara de 300 W Xe/Hg.

En cuanto a la potencial aplicación en condiciones reales de los MOFs como materiales para la degradación catalítica de fármacos, queremos destacar dos trabajos publicados recientemente por nuestro grupo de investigación y colaboradores. En el primero, se preparó un composite de MOF basado en nanoclústers de plata (AgNCs) monodispersos soportados en el MOF poroso con actividad fotocatalítica **MIL-125-NH₂** (**Figura 1 y 2**) o $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC-NH}_2)_6]$ ($S_{\text{BET}} \approx 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p \approx 0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ con cavidades octaédricas ($\approx 12.5 \text{ \AA}$) y tetraédricas ($\approx 6 \text{ \AA}$), accesibles a través de ventanas de 5-7 \AA).^[46] Además de demostrar su eficacia mejorada en la fotodegradación de COEs (96% de sulfametazina en 30 min en agua de grifo) y su gran estabilidad (2% de degradación en 2 h), se desarrolló de forma original un dispositivo basado en este composite para la degradación fotocatalítica en continuo de sulfametazina. Utilizando tan solo 10 mg de AgNC@MIL-125-NH₂, se consiguió eliminar un 70% de la sulfametazina presente en agua contaminada durante dos horas utilizando las mismas condiciones que se utilizan normalmente en plantas depuradoras de aguas (flujos, tiempos de retención, etc.), demostrando una posible aplicación real de los MOFs en el tratamiento de aguas.

En otro trabajo, se han estudiado diversos MOFs fotocatalíticos basados en Ti para el tratamiento de agua contaminada con el antibiótico sulfametazina y el betabloqueante atenolol también en condiciones reales (misma concentración de fármacos que la encontrada normalmente en ríos, luz solar simulada, agua del grifo, etc.).^[63] En este caso, hay que

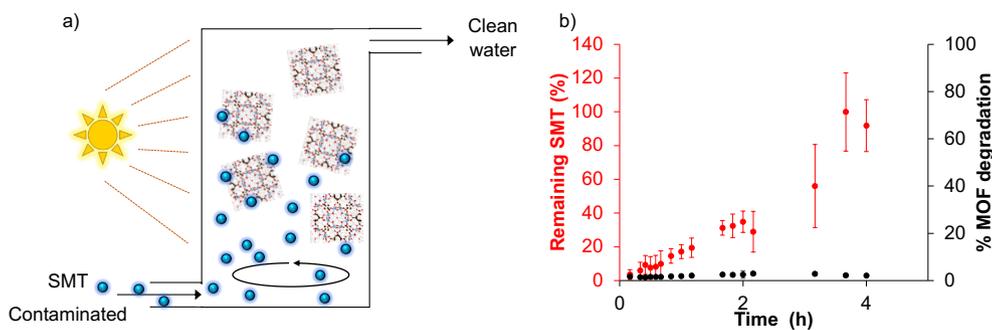


Figura 2. (a) Vista esquemática del sistema de flujo continuo basado en AgNC@MIL-125-NH₂. (b) Efecto del tiempo sobre la sulfametazina restante (círculos rojos, eje y) y degradación del MOF (lixiviación ligando) en un reactor de AgNC@MIL-125-NH₂, trabajando a flujo continuo de 30 mL h⁻¹ con una concentración de 10 ppm de sulfametazina en agua. Reproducido de la ref.^[64] con el permiso de la Royal Society of Chemistry.

destacar que por primera vez se evaluó la degradación simultánea de dos COEs utilizando un MOF como fotocatalizador. De entre todos los MOFs estudiados, destaca el **MIL-100(Ti)**, que es capaz de degradar de forma simultánea el 100% de sulfametazina y atenolol en agua contaminada bajo radiación visible tras 2 y 4 h, respectivamente, manteniéndose estable tanto química (aprox. <2% del MOF se degrada) como estructuralmente. Además, mediante espectrometría de masas se demostró que los productos de degradación de los COEs generados son menos tóxicos que la sulfametazina y el atenolol, mejorando por tanto la calidad del agua.

Agroquímicos

Los agroquímicos son sustancias químicas empleadas en agricultura con el fin de mantener y conservar los cultivos vegetales. Estos compuestos son de vital importancia ya que se utilizan en todo el mundo para aumentar la producción agrícola y satisfacer la demanda de alimentos. Los agroquímicos pueden dividirse en plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas, rodenticidas, alguicidas, molusquicidas y nematocidas), fertilizantes (que aportan principalmente macronutrientes: N, P y K), acondicionadores del suelo (que mejoran las cualidades físicas y mecánicas del suelo), agentes encalantes (Ca y Mg) y acidificantes, y reguladores del crecimiento vegetal (también conocidos como fitohormonas). Estos compuestos pueden ser sustancias contaminantes y acabar en las aguas superficiales por escorrentía o en las subterráneas por filtración, con una concentración que variará a lo largo del año debido a la periodicidad de su uso como consecuencia de la estacionalidad de los cultivos.

En el periodo de 2011-2018, las ventas de plaguicidas aumentaron hasta las 360000 toneladas anuales solo en la UE y los principales grupos vendidos fueron fungicidas, herbicidas y bactericidas.^[64] Aunque la fuente principal de exposición a los plaguicidas para la población general es la ingestión de alimentos (principalmente de origen vegetal), la mayor exposición se produce en los trabajadores agrícolas de invernaderos cubiertos de plástico para el cultivo de hortalizas de forma intensiva.^[65,66] En este sentido, la superficie total de invernaderos ha

aumentado en todo el mundo, alcanzando en 2019 aproximadamente el medio millón de hectáreas.^[67] Según el Mapa Vegetal Mundial del año 2018, España es el segundo país del mundo, después de China, en cuanto a superficie de suelo agrícola dedicado a invernaderos con cubierta de plástico para la producción de cultivos hortícolas. De las 70000 ha estimadas en España, más de 44000 se encuentran en Andalucía,^[68] la mayoría de ellas en la provincia de Almería.

En relación con la toxicidad en humanos producida por plaguicidas, muchos manifiestan su toxicidad a través de acciones bioquímicas y funcionales en el sistema nervioso central y periférico. Además, estudios previos relacionan la exposición a agroquímicos a largo plazo con enfermedades crónicas, como trastornos dérmicos, respiratorios, hepáticos y renales,^[69] problemas de fertilidad,^[70,71] trastornos reproductivos y anomalías congénitas masculinas,^[72] epilepsia,^[73] y cáncer (por ejemplo, sarcoma, pulmón, cerebro, gónadas, hígado, sistema digestivo y tracto urinario).^[74,75]

Los estudios relacionados con la aplicación de MOFs en procesos de descontaminación de plaguicidas, aunque no son muy numerosos, muestran de forma efectiva la eliminación/degradación de este tipo de contaminantes mediante procesos de adsorción y/o catálisis.

Adsorción

Los MOFs han demostrado ser materiales porosos eficaces en la eliminación de plaguicidas a través de procesos de adsorción. De nuevo, destacan MOFs con una gran porosidad y estabilidad en agua. Un ejemplo es el **UiO-67**, que en agua contaminada es capaz de eliminar los herbicidas glifosato (537 mg·g⁻¹, mejorando a otros materiales adsorbentes como la montmorillonita, 50 mg·g⁻¹)^[76] y glufosinato (360 mg·g⁻¹ en tan solo 5 h).^[77] También se ha descrito el uso de **UiO-66** en la rápida eliminación del herbicida atrazina (6.78 mg·g⁻¹ en 2 min),^[78] o los insecticidas diclorvos y metrifonato (571.43 mg·g⁻¹ y 378.78 mg·g⁻¹, respectivamente, en aproximadamente 3 h).^[79] Otro MOF basado en Zr comúnmente utilizado en la eliminación de COEs, y en concreto de plaguicidas, es el **NU**

1000 ($[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(-\text{OH})_4(-\text{OH}_2)_4(\text{PyTBA})_2]$; PyTBA = 4,4',4'',4'''-(pirene-1,3,6,8-tetrail)tetrabenzoato; $S_{\text{BET}} \approx 2100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; tamaño de poro ≈ 12 y 30 \AA , NU = Northwestern University). Este MOF ha demostrado su potencial en la adsorción de plaguicidas tan diversos como los herbicidas atrazina (93% ó $36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en tan solo 1 min)^[80] y glifosato (100% ó $1516.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 20 min),^[81] o el nematocida fenamifos ($6400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en 2 h),^[82] consiguiendo resultados espectaculares. Finalmente, nos gustaría destacar el trabajo publicado recientemente en la adsorción de agroquímicos mediante el uso de una serie de MOFs derivados a base de furano tiofeno y el material **MIL-101(Cr)**.^[83] Estos derivados son capaces de eliminar el 96% de los herbicidas ensayados cuando se encuentran en concentraciones muy pequeñas (30 ppm). En concreto, el derivado MIL-101(Cr)-C5 demostró ser el mejor adsorbente, con una capacidad de eliminación de los herbicidas diuron, alacloro y tebutiuron de 186.4, 150.2 y $95.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

(Foto)catalisis

La eliminación de plaguicidas mediante procesos catalíticos, aunque menos común que los procesos de adsorción, es una alternativa eficaz en procesos de descontaminación. En este proceso destaca la eliminación de los herbicidas isoproturón y 2,4-diclorofenol mediante el uso de composites basados en una enzima y un MOF de Zr.^[84] El MOF jerarquizado sintetizado mediante la estrategia "defecto cristalino" **H-MOF(Zr)** posee mesoporos y microporos capaces de alojar a enzimas o sustratos, respectivamente.^[85] En concreto, los materiales compuestos basados en la enzima cloroperoxidasa H-MOF(Zr)@CPO y peroxidasa de rábano H-MOF(Zr)@HRP son capaces de degradar el 100% de ambos herbicidas presentes en aguas naturales en tan solo 15 min. Finalmente, en otro estudio, Koning y colaboradores compararon la capacidad de degradación catalítica del insecticida paraoxón mediante el uso de diferentes MOFs basados en Zr (**NU-1000**, **PCN-777**, **MOF-808** y **UiO-66-NH₂**).^[86] Los resultados obtenidos en agua Milli-Q demuestran que de entre todos los MOFs de Zr utilizados, solo el UiO-66-NH₂ es capaz de degradar paraoxón (75%), obteniendo un tiempo de vida media de 35 min.

Retos del uso de los MOFs en la descontaminación de aguas

Los MOFs han demostrado un gran potencial en la eliminación de COEs de agua a través de procesos de adsorción, pero también de catálisis (Figura 3). Sin embargo, previo a su potencial uso, se debe determinar su estabilidad en las condiciones de trabajo, ya que es un parámetro fundamental para su futura aplicación en condiciones reales. A pesar de que hay una gran cantidad de estudios en remediación ambiental basados en MOFs o derivados, algunos de estos materiales están formados por metales y/o ligandos nocivos, que pueden liberarse al medio aumentando así el problema

de la contaminación del agua. Por lo tanto, es fundamental, seleccionar MOFs que sean muy estables en las condiciones de trabajo y/o que estén basados en moléculas/metales que no sean tóxicos, y estudiar su estabilidad en las condiciones de trabajo (aguas reales, concentraciones de contaminantes encontradas en ríos, mezclas de contaminantes, etc.).

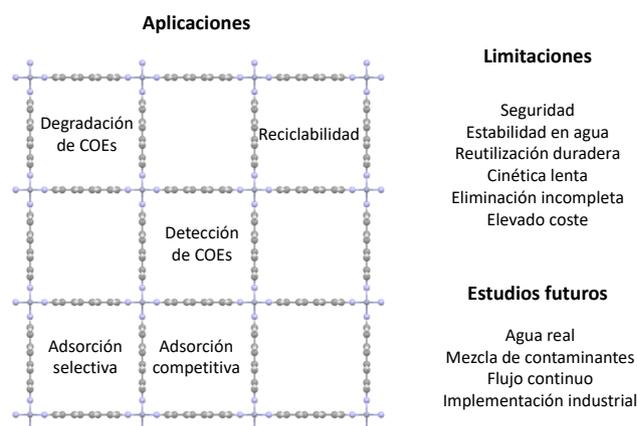


Figura 3. Esquema sobre las aplicaciones, limitaciones y estudios futuros de los MOFs en la eliminación de COEs en agua.

Resulta necesario considerar las condiciones de trabajo para la aplicación real de los MOFs. La gran mayoría de trabajos publicados describen el efecto de cambios de pH, temperatura, y concentración de COEs en la capacidad de eliminación de estos por los MOFs. Sin embargo, solo algunos estudios trabajan con concentraciones de COEs que se encuentran normalmente en nuestras aguas o incluso con mezclas de contaminantes. Asimismo, los experimentos realizados en condiciones estáticas proporcionan información básica acerca del comportamiento de estos materiales como adsorbentes y/o catalizadores de COEs, pero debemos tener en cuenta que la eliminación de COEs es diferente cuando se trabaja en flujos continuos o discontinuos. Por lo tanto, es fundamental estudiar diversos factores que afectan la capacidad de los MOFs en la descontaminación de agua, como son *i)* el uso de aguas residuales reales, *ii)* concentraciones reales de COEs en aguas contaminadas, *iii)* la influencia en la capacidad de eliminación en mezclas de contaminantes, *iv)* cambios de pH y temperatura en aguas reales, *v)* tu potencial reutilización, y *vi)* trabajar en las mismas condiciones de flujo continuo que se van a utilizar a escala real.

Relacionado también con su estabilidad, es fundamental estudiar la reutilización y fatiga de estos materiales, de forma que, a pesar de ser materiales caros en comparación con otros materiales porosos (como por ejemplo algunos carbones), su uso a largo plazo resulte rentable además de efectivo. Con el objetivo de conseguir su aplicación real a escala industrial, la reciclabilidad de estos materiales debe realizarse mediante el uso de disolventes baratos y verdes. Además, sería económicamente muy atractivo la posibilidad de poder recuperar los COEs previamente adsorbidos o sus productos de degradación para su purificación y reutilización. Finalmente, con el fin de abaratar la preparación de los

MOFs, es necesario el desarrollo de nuevas rutas sintéticas que eviten el uso de reactivos caros y peligrosos.

La comunidad científica ha conseguido grandes avances en la aplicación de MOFs en la descontaminación de agua. A pesar de su gran potencial, algunos parámetros cruciales, como la estabilidad y el estudio en condiciones reales requieren un estudio más amplio y en profundidad. Por otro lado, las tecnologías tradicionales que se utilizan para la eliminación de contaminantes en agua han demostrado ser ineficientes frente a la eliminación de este nuevo tipo de contaminantes. Los MOFs han demostrado ser una plataforma multifuncional, ya que no solo se pueden usar para la eliminación de contaminantes, sino también para su detección,^[87] microextracción y separación,^[88] e incluso como agentes detoxificantes para el tratamiento de sobredosis de fármacos.^[20,89] Finalmente, como habitantes de la tierra, es nuestra obligación salvaguardar nuestro planeta, reduciendo la cantidad de COEs que vertemos al medio ambiente. En este sentido, los MOFs también deben jugar un papel importante en el desarrollo inteligente de fármacos o agroquímicos,^[90,91] preparando formulaciones donde se requieran dosis menores de compuesto activo para conseguir los mismos efectos.

Agradecimientos

Los autores agraden a los proyectos MOFSEIDON (PID2019-104228RB-I00) y AgroMOFs (TED2021-132440B-I00) financiados por el MCI/AEI/10.13039/501100011033/FEDER "Una manera de hacer Europa", ESENCE (RTC2019-007254-5) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033), a la red Multifuncional Metallodrugs in Diagnosis and Therapy Network (MICIU, RED2018-102471-T) y a la Junta de Andalucía (ProyExcel_00105).

Sara Rojas agradece al programa Ramón y Cajal (RYC2021-032522-I) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Bibliografía

- [1] MAPA, *Saneamiento y depuración de aguas residuales. Diseño, construcción y explotación*, **2016**.
- [2] M. Yang, *J. Environ. Sci. (China)* **2011**, *29*, 223.
- [3] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, R. S. Ward, *Environ. Pollut.* **2012**, *163*, 287.
- [4] V. K. Parida, D. Saidulu, A. Majumder, A. Srivastava, B. Gupta, A. K. Gupta, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105966.
- [5] S. Zandaryaa, *A World Sci.* **2011**, *9*, 18.
- [6] M. Ibáñez, E. Gracia-Lor, L. Bijlsma, E. Morales, L. Pastor, F. Hernández, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 389.
- [7] J. L. Acero, F. J. Benitez, F. J. Real, G. Roldan, E. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 43.
- [8] E. A. Serna-Galvis, A. M. Botero-Coy, D. Martínez-Pachón, A. Moncayo-Lasso, M. Ibáñez, F. Hernández, R. A. Torres-Palma, *Water Res.* **2019**, *154*, 349.
- [9] N. H. Tran, T. Uruse, H. H. Ngo, J. Hu, S. L. Ong, *Bioresour. Technol.* **2013**, *146*, 721.
- [10] N. Klammer, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba, M. I. Maldonado, J. M. Coronado, *Catal. Today* **2009**, *144*, 124.
- [11] M. I. Bautista-Toledo, F. J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, *Molecules* **2021**, *26*.
- [12] S. A. Snyder, S. Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. De-Carolis, J. Oppenheimer, E. C. Wert, Y. Yoon, *Desalination* **2007**, *202*, 156.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [14] J. Cepeda, M. Pérez-Mendoza, A. J. Calahorra, N. Casati, J. M. Seco, M. Aragonés-Anglada, P. Z. Moghadam, D. Fairen-Jimenez, A. Rodríguez-Diéguez, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17409.
- [15] N. Monni, E. Andres-Garcia, K. Caamaño, V. García-López, J. M. Clemente-Juan, M. Giménez-Marqués, M. Oggianu, E. Cadoni, G. Mínguez Espallargas, M. Clemente-León, M. L. Mercuri, E. Coronado, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 25189.
- [16] A. A. García-Valdivia, E. Echenique-Erandonia, G. B. Ramírez-Rodríguez, J. M. Delgado-López, B. Fernández, S. Rojas, J. Cepeda, A. Rodríguez-Diéguez, *Inorganics* **2021**, *9*, 20.
- [17] J. M. Pérez, S. Rojas, A. García-García, H. Montes-Andrés, C. Ruiz Martínez, M. S. Romero-Cano, D. Choquesillo-Lazarte, V. K. Abdelkader-Fernández, M. Pérez-Mendoza, J. Cepeda, A. Rodríguez-Diéguez, I. Fernández, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 1377.
- [18] P. Salcedo-Abraira, S. M. F. Vilela, N. Ureña, F. Salles, A. Várez, P. Horcajada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11803.
- [19] F. J. Carmona, S. Rojas, C. C. Romão, J. A. R. Navarro, E. Barea, C. R. Maldonado, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6581.
- [20] S. Rojas, T. Baati, L. Njim, L. Manchego, F. Neffati, N. Abdejelil, S. Saguem, C. Serre, M. F. M. F. Najjar, A. Zakhama, P. Horcajada, N. Abdeljelil, S. Saguem, C. Serre, M. F. M. F. Najjar, A. Zakhama, P. Horcajada, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9581.
- [21] M. Bilal, M. Adeel, T. Rasheed, H. M. N. Iqbal, *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 2359.
- [22] D. Madden, R. Babu, C. Camur, N. Rampal, J. Silvestre-Albero, T. Curtin, D. Fairen-Jimenez, *Faraday Discuss.* **2021**, *231*, 51.
- [23] S. Rojas, J. A. R. Navarro, P. Horcajada, *Dalt. Trans* **2021**, *50*, 2493.
- [24] Y. Harada, Y. Hijikata, S. Kusaka, A. Hori, Y. Ma, R. Matsuda, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 2545.
- [25] E. Haque, J. E. Lee, I. T. Jang, Y. K. Hwang, J. S. Chang, J. Jegal, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 535.
- [26] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés I Xamena, H. Garcia, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5106.
- [27] F. Martínez, P. Leo, G. Orcajo, M. Díaz-García, M. Sanchez-Sanchez, G. Calleja, *Catal. Today* **2018**, *313*, 6.
- [28] G. Boix, J. Troyano, L. Garzón-Tovar, C. Camur, N. Bermejo, A. Yazdi, J. Piella, N. G. Bastus, V. F. Puentes, I. Imaz, D. Maspoch, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 10554.
- [29] S. Rojas, J. A. R. Navarro, P. Horcajada, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 2493.
- [30] N. A. Khan, B. K. Jung, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *282*, 194.
- [31] C. Negro, H. Martínez Pérez-Cejuela, E. F. Simó-Alfonso, J. M. Herrero-Martínez, R. Bruno, D. Armentano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 28424.
- [32] Y. Xu, J. Lv, Y. Song, X. Zhou, C. Tian, X. Hong, Y. Cai, C. Zhao, Z. Lin, *Environ. Sci. Nano* **2019**, *6*, 3590.
- [33] Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 329.

- [34] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [35] P. Ghosh, Y. J. Colón, R. Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11329.
- [36] S. Rojas, A. Torres, V. Dato, F. Salles, D. Ávila, J. García-González, P. Horcajada, *Faraday Discuss.* **2021**, *231*, 356.
- [37] S. Douglas, T. Genna, D. T. Genna, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5848.
- [38] Z. Hasan, E. J. Choi, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 537.
- [39] M. D. Defuria, M. Zeller, D. T. Genna, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3530.
- [40] J. Y. Song, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2017**, *322*, 366.
- [41] R. Grunker, V. Bon, P. Müller, U. Stoeck, S. Krause, U. Mueller, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3450.
- [42] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keefe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424.
- [43] V. K. Sharma, M. Feng, *J. Hazard. Mater.* **2019**, *372*, 3.
- [44] V. K. Sharma, *Oxidation of Amino Acids, Peptides, and Protines: Kinetics and Mechanism*, **2011**.
- [45] V. K. Sharma, J. Zhao, H. Hidaka, *Catal. Today* **2014**, *224*, 263.
- [46] A. Arenas-Vivo, S. Rojas, I. Ocaña, A. Torres, M. Liras, F. Salles, D. A. Esteban, S. Bals, D. Avila Brande, P. Horcajada, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15704.
- [47] L. Comoretto, B. Arfib, S. Chiron, *Sci. Total Environ.* **2007**, *380*, 124.
- [48] R. López-Serna, S. Pérez, A. Ginebreda, M. Petrović, D. Barceló, *Talanta* **2010**, *83*, 410.
- [49] I. C. Vasilachi, D. M. Asimnicesei, D. I. Fertu, M. Gavrilescu, *Water (Switzerland)* **2021**, *13*, 1.
- [50] P. Chaturvedi, P. Shukla, B. S. Giri, P. Chowdhary, R. Chandra, P. Gupta, A. Pandey, *Environ. Res.* **2021**, *194*, 110664.
- [51] A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, *Emerg. Contam.* **2017**, *3*, 1.
- [52] H. Yang, B. Wang, J. Cheng, R. Wang, S. Zhang, S. Dong, S. Wei, P. Wang, J. R. Li, *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 454.
- [53] C. Chen, D. Chen, S. Xie, H. Quan, X. Luo, L. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41043.
- [54] Z. Hasan, N. A. Khan, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 1406.
- [55] S. Lin, Y. Zhao, Y. S. Yun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28076.
- [56] M. R. Azhar, H. R. Abid, V. Periasamy, H. Sun, M. O. Tade, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *500*, 88.
- [57] S. Zhuang, R. Cheng, J. Wang, *Chem. Eng. J.* **2019**, *359*, 354.
- [58] R. Guo, X. Cai, H. Liu, Z. Yang, Y. Meng, F. Chen, Y. Li, B. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 2705.
- [59] Y. Zhao, S. Hou, D. Liu, C. Zhong, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 15132.
- [60] X. Zhao, H. Zhao, W. Dai, Y. Wei, Y. Wang, Y. Zhang, L. Zhi, H. Huang, Z. Gao, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *526*, 28.
- [61] Y. Li, Y. Fang, Z. Cao, N. Li, D. Chen, Q. Xu, J. Lu, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *250*, 150.
- [62] L. He, Y. Dong, Y. Zheng, Q. Jia, S. Shan, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2019**, *361*, 85.
- [63] S. Rojas, J. García-González, P. Salcedo-Abraira, I. Rincón, J. Castells-Gil, N. M. Padial, C. Martí-Gastaldo, P. Horcajada, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 14513.
- [64] J. A. Foley, N. Ramankutty, K. A. Brauman, E. S. Cassidy, J. S. Gerber, M. Johnston, N. D. Mueller, C. O'Connell, D. K. Ray, P. C. West, C. Balzer, E. M. Bennett, S. R. Carpenter, J. Hill, C. Monfreda, S. Polasky, J. Rockström, J. Sheehan, S. Siebert, D. Tilman, D. P. M. Zaks, *Nature* **2011**, *478*, 337.
- [65] S. C. Machado, I. Martins, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2018**, *98*, 276.
- [66] B. Negatu, H. Kromhout, Y. Mekonnen, R. Vermeulen, *Ann. Occup. Hyg.* **2016**, *60*, 551.
- [67] CUESTA ROBLE CONSULTING, <https://www.cuestaroble.com/statistics.html>, **2022**.
- [68] C. van Rijswijk, <https://research.rabobank.com/far/en/sectors/regional-food-agri/world-vegetable-map-2018.html>, **2018**.
- [69] V. Kumar, P. Kumar, In *Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation*, **2019**, pp. 76–95.
- [70] A. M. García, *Am. J. Ind. Med.* **2003**, *44*, 584.
- [71] Z. I. Figueroa, H. A. Young, S. L. Mumford, J. D. Meeker, D. B. Barr, G. M. Gray, M. J. Perry, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2019**, *222*, 1021.
- [72] J. G. González, M. I. V. Miranda, M. R. Mullor, A. F. H. Jerez, T. P. Carreño, R. A. Rodríguez, *Reprod. Toxicol.* **2017**, *71*, 95.
- [73] M. Requena, T. Parrón, A. Navarro, J. García, M. I. Ventura, A. F. Hernández, R. Alarcón, *Neurotoxicology* **2018**, *68*, 13.
- [74] K. L. Bassil, C. Vakil, M. Sanborn, D. C. Cole, J. S. Kaur, K. J. Kerr, *Can. Fam. Physician* **2007**, *53*, 1705.
- [75] A. J. De Roos, S. H. Zahm, K. P. Cantor, D. D. Weisenburger, F. F. Holmes, L. F. Burmeister, A. Blair, *Occup. Environ. Med.* **2003**, *60*, 1.
- [76] G. A. Khoury, T. C. Gehrli, L. Tribe, R. M. Torres Sánchez, M. dos Santos Afonso, *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 167.
- [77] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, J. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 223.
- [78] I. Akpınar, A. O. Yazaydin, *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 2368.
- [79] A. Jamali, F. Shemirani, A. Morsali, *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *80*, 83.
- [80] I. Akpınar, R. J. Drout, T. Islamoglu, S. Kato, J. Lyu, O. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 6097.
- [81] A. Pankajakshan, M. Sinha, A. A. Ojha, S. Mandal, *ACS Omega* **2018**, *3*, 7832.
- [82] L. González, F. J. Carmona, N. M. Padial, J. A. R. Navarro, E. Barea, C. R. Maldonado, *Mater. Today Chem.* **2021**, *22*, 100596.
- [83] Y. Yang, J. Che, B. Wang, Y. Wu, B. Chen, L. Gao, X. Dong, J. Zhao, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5383.
- [84] X. Gao, Q. Zhai, M. Hu, S. Li, J. Song, Y. Jiang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94*, 1249.
- [85] H. Huang, J. R. Li, K. Wang, T. Han, M. Tong, L. Li, Y. Xie, Q. Yang, D. Liu, C. Zhong, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [86] M. C. De Koning, M. Van Grol, T. Breijaert, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11804.
- [87] D. K. Singha, P. Majee, S. Mandal, S. K. Mondal, P. Mahata, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12155.
- [88] P. Rocio-Bautista, V. Pino, J. H. Ayala, C. Ruiz-Pérez, O. Vallcorba, A. M. Afonso, J. Pasán, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 31304.
- [89] S. Rojas, N. Guillou, P. Horcajada, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22188.
- [90] S. Rojas, A. Rodríguez-Diéguez, P. Horcajada, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 16983.
- [91] B. Sierra-Serrano, A. García-García, T. Hidalgo, D. Ruiz-Camino, A. Rodríguez-Diéguez, G. Amariei, R. Rosal, P. Horcajada, S. Rojas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 34955.

INVESTIGACIÓN
QUÍMICA



F. García-Tellado

D. Tejedor

Dpto. Ciencias Moleculares
Instituto de Productos Naturales
y Agrobiología del CSIC
Astrofísico Francisco Sánchez 3,
38206 La Laguna, Tenerife
E-mail: fgarcia@ipna.csic.es
E-mail: dtejedor@ipna.csic.es
Recibido: 23/11/2022
Aceptado: 16/02/2023
ORCID: 0000-0001-6470-6289
ORCID: 0000-0003-3262-0776

Control de la reactividad en plataformas moleculares multifuncionales y su aplicación a la construcción molecular orientada a la diversidad. Éteres propargílicos vinílicos como un caso de estudio

David Tejedor y Fernando García-Tellado

Resumen: En este tutorial se muestra con el ejemplo de los éteres propargílicos vinílicos, bloques sintéticos multifuncionales, como es posible instrumentalizar la reactividad emergente de la combinación de sus grupos funcionales para el diseño y desarrollo de procesos dominó (cascada) ramificados para la generación de complejidad molecular orientada a la diversidad.

Palabras clave: Dominó, control reactividad, bloque sintético multifuncional, DOS, éteres propargílicos vinílicos

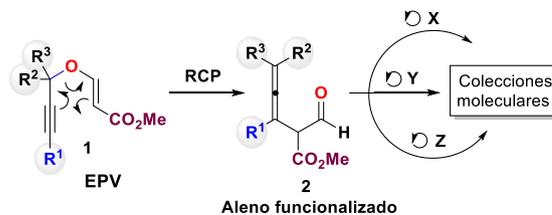
Abstract: We'll show in this tutorial, using propargyl vinyl ethers as examples of multifunctional synthetic blocks, how the reactivity arising from the combination of the molecular multi-functional array can be instrumentalized for the design and development of branched domino (cascade) processes focused to diversity-oriented molecular complexity generation.

Keywords: Domino, reactivity control, multi-functional synthetic block, DOS, propargyl vinyl ethers.

Introducción

La reactividad química inherente a una determinada entidad molecular viene determinada por su estructura y composición, así como por las funcionalidades presentes en la misma (reactividad específica de un grupo funcional) y su combinación (reactividad emergente de un agrupamiento funcional). La estructura molecular, propiedad geométrica emergente de la naturaleza y conectividad de los átomos que la forman, modula tanto la reactividad de los grupos funcionales que incorpora como sus posibles interacciones (efectos estereoelectrónicos), y por ende, determina la reactividad molecular resultante. Este aspecto es importante a la hora de diseñar bloques sintéticos multifuncionales para la generación de complejidad molecular mediante procesos dominó.^[1] Dentro de estos procesos, los reagrupamientos moleculares (procesos dominó unimoleculares o procesos cascada)^[2] constituyen una avenida sintética eficiente y económica para la generación de complejidad molecular, principalmente cuando suceden mediante un estímulo externo (p.ej. temperatura) sin necesidad de material químico adicional (p. ej. catalizador). En estos casos, los procesos transcurren con economía atómica (todo el material de partida se incorpora en el producto final de la reacción) y por su propia constitución, con economía de etapas (varias reacciones consecutivas en el mismo matraz) y de recursos (no hay necesidad de purificar los intermedios de cada reacción). Dentro de la enorme variedad de reagrupamientos moleculares que cumplen con esta condición, el

reagrupamiento de Claisen propargílico (en adelante RCP; Esquema 1) ocupa un lugar preminente por su versatilidad para generar alenos funcionalizados.^[3] Como veremos en esta perspectiva, la transformación de unidades de éteres propargílicos vinílicos **1** (en adelante EPVs) en alenos tipo **2** mediante este reagrupamiento puede ser instrumentalizada para la generación de complejidad molecular siguiendo el plan de construcción mostrado en el Esquema 1.^[4]



Esquema 1. Reagrupamiento de Claisen propargílico (RCP) de éteres propargílicos vinílicos **1** (EPVs). Plantilla de construcción molecular. X, Y, Z = procesos dominó

Reagrupamiento de Claisen propargílico de EPV 1

Un reagrupamiento, tres intermedios, tres caminos diferentes para la construcción molecular

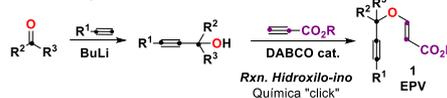
El RCP de los EPVs **1** requiere activación térmica en ausencia de otros factores que lo catalicen.^[3] En estas condiciones, la plataforma **1** reagrupa al intermedio 3,4-dienal **2**, el cual,

a su vez, reagrupa al 2,4-dienal **3** a través de una migración [1,3] de hidrógeno ([1,3]-H; Esquema 2b). La unidad de 2,4-dienal **3**, a su vez, coexiste en un equilibrio de isomería de valencia con su forma cerrada **4** (2-*H* pirano, en adelante 2HP),^[5] a través de una reacción de oxa-electrociclación 6π. Como se observa en el Esquema 2, el RCP transforma una plataforma sintética de conectividad atómica **CCCCC** en los bloques sintéticos **2** y **3** que presentan una misma conectividad atómica **CCCCC** pero soportando diferentes patrones de conectividad funcional.^[6] Es importante notar que las unidades de 2,4-dienal **3** generadas en este RCP incorporan un patrón de sustitución funcional difícil de acceder usando otras metodologías al uso (p. ej., acoplamiento cruzado Csp²-Csp²).^[7] El control de la reactividad de cada uno de estos intermedios permite generar diferentes estructuras moleculares (productos) mediante el desarrollo de procesos dominó específicos y selectivos para cada intermedio (procesos **a-c** en el Esquema 2b). El diseño y desarrollo de estos procesos dominó requiere la instrumentalización efectiva del patrón de reactividad de cada intermedio, así como el control de las condiciones de reacción para su procesamiento. Mientras el RCP está favorecido por el grado y naturaleza de la sustitución en el EPV **1** (más favorecido cuánto más sustitución y más conjugación),^[8] el reagrupamiento [1,3] de hidrógeno transcurre fácilmente bajo las condiciones térmicas requeridas para el RCP, y no requiere aporte térmico adicional para generar el 2,4-dienal **3**.^[9] El equilibrio 2,4-dienal **3** ⇌ 2HP **4** suele estar desplazado hacia la forma abierta excepto en aquellos casos en que los impedimentos estéricos (doble sustitución en C2) y la conjugación electrónica (grupo electrón atrayente en C3, anillo aromático fusionado) favorecen la forma cerrada.^[10] En el caso concreto de un EPV totalmente sustituido (R¹/R²/R³ ≠ H), la forma cerrada **4** constituye el isómero de valencia más estable, desplazando el equilibrio hacia su formación.^[5] Por último, señalar que la naturaleza modular de la síntesis de los EPVs (Esquema 2a) confiere a estos procesos un amplio margen de diversidad funcional adornando las estructuras generadas en cada proceso dominó. A este respecto, es interesante notar que el segundo paso en la síntesis de los EPVs, la que hemos denominado reacción *hidroxilo-ino*, es una reacción extremadamente eficiente para cualquier patrón de sustitución del EPV;^[11] de ahí su categorización como reacción "*click*".^[12]

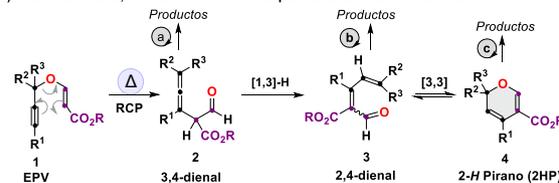
Control de la reactividad del intermedio 3,4-dienal 2. Síntesis de furanos 5

El patrón de reactividad del intermedio **2** está definido por las funciones aleno/aldehído, las cuales mantienen una proximidad espacial que puede ser convenientemente instrumentalizada para desarrollar procesos dominó sobre esta plataforma. Uno de estos procesos dominó podría iniciarse a partir de una reacción de cierre de anillo 5-*exo* digonal (O-ciclación) aldehído/aleno (Esquema 3).^[13] Aunque la disposición espacial relativa de las dos funcionalidades permite la transformación (control entrópico), la interacción aldehído/aleno requiere una activación del aleno para ser químicamente viable (control entálpico).^[14] La activación

a) Síntesis en dos etapas de las unidades de EPVs 1.



b) Tres intermedios, tres caminos diferentes para la construcción molecular.

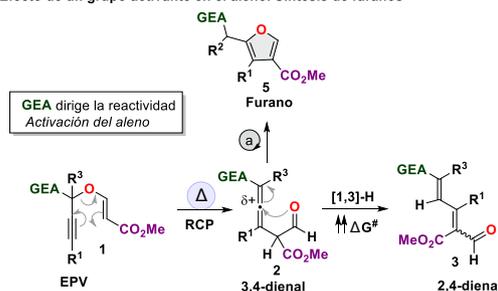


	Conectividad atómica	Patrón de reactividad	Conectividad funcional
EPV 1	CCCCC	Aleno/aleno	A través de enlace/espacio
3,4-dienal 2	CCCCC	Aleno/aldehído	A través de enlace/espacio
2,4-dienal 3	CCCCC	Dieno/aldehído/éster	A través de enlace/espacio Sistema conjugado
2- <i>H</i> pirano 4	CCCCC	<i>S-cis</i> -dieno	A través de enlace Sistema conjugado

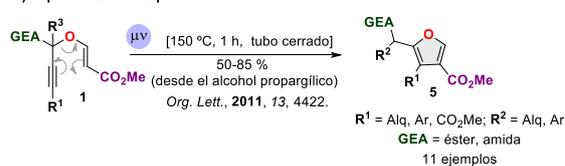
Esquema 2. Síntesis de éteres propargílicos vinílicos y cartografía del reagrupamiento de Claisen propargílico.

del aleno puede ser acometida mediante el uso de agentes externos (generalmente de catalizadores metálicos) (reactividad inducida), o mediante la instalación en la molécula una función orgánica que lo active (reactividad innata). Un grupo electrón atrayente (**GEA**) en posición propargílica del EPV cumpliría esta tarea. El RCP generaría un aleno conjugado, con un carbono central activado para la reacción de O-ciclación. En estas condiciones, el proceso dominó debería conducir al furano **5** a través una reacción tandem de cierre de anillo (O-ciclación) 5-*exo* digonal / aromatización (Esquema 3). El desarrollo experimental de este concepto se realizó mediante irradiación en horno de microondas (μ v) y en tubo cerrado de una disolución de **1** en xilenos durante 1 h a 150 °C para generar los correspondientes furanos trisustituidos **5** en rendimientos del 50-85% (rdto. global de las dos etapas: reacción hidroxilo-ino / reagrupamiento dominó).^[15] El proceso resultó eficiente, rápido, compatible

a) Efecto de un grupo activante en el aleno. Síntesis de furanos



b) Implementación experimental



Esquema 3. Ruta α : síntesis de furanos trisustituidos **5** con cadena lateral funcionalizada.

con un amplio patrón de funcionalidades en el EPV y selectivo: no se observaron productos derivados de la ruta del 2,4- dienal **3** (Ruta b.)

Control de la reactividad del intermedio 2,4-dienal **3**

En ausencia de grupos activantes del aleno, el 3,4-dienal **2**, una vez se forma, reagrupa a su isómero 2,4-dienal **3**, el cual coexiste en equilibrio con el 2HP **4**. El perfil de reactividad del intermedio **3** está gobernado por la conectividad funcional a través de enlace que mantienen los grupos éster/ aldehído con la cadena diénica (sistema π extendido y totalmente conjugado) (Esquema 2).

Reacción dominó con adición de nucleófilos externos

Aminas

La incorporación de una amina primaria (R^4NH_2) en el medio de reacción resultó determinante en el devenir del proceso dominó. Mientras el RCP no se ve afectado por la presencia de una amina en el medio de reacción, una vez éste sucede y se genera un aldehído, la influencia de la amina en el curso de la reacción pasa a ser determinante. En presencia de una amina primaria, el 3,4-dienal **2** debería coexistir en equilibrio con su imina correspondiente **6**, la cual, a su vez, por isomerización del aleno, podría generar la imina conjugada **7**; alternativamente, el 3,4-dienal **2** podría reagrupar al 2,4-dienal **3** y reaccionar con la amina para generar también la imina conjugada **7** (Esquema 4). Ambas rutas deberían converger en la formación de la imina **7**, la cual mediante un proceso de aza-electrociclación 6π debería generar la 1,2-dihidropiridina **8**. La formación de la imina **7** consume aldehído **3**, y por ende, desplaza el equilibrio de isomería de valencia **3** \leftrightarrow **4** hacia la forma abierta **3** (principio de

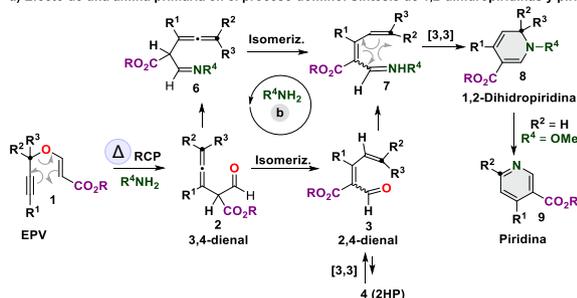
Le Chatelier). En este escenario, la amina primaria debería ejercer una función doble: además de actuar como un nucleófilo externo para generar las iminas **6/7**, también cabría esperar que se comportara como una base, favoreciendo el proceso de isomerización del aleno **2** al sistema diénico **3**; esto es, transformando la migración [1,3] de hidrógeno en un proceso iónico catalizado por base y de perfil energético mucho más favorable. Esto es lo que se observó experimentalmente. Así, la irradiación en horno de microondas y en tubo cerrado de una disolución de EPV **1** en tolueno (o metanol según el caso) durante 1 h a 120 °C generó las correspondientes 1,2-dihidropiridinas **8** con buenos rendimientos (hasta un 90%) y buena tolerancia al perfil de sustitución tanto del EPV **1** como de la amina (R^4) (Esquema 4).^[16]

El proceso se extendió a la síntesis de piridinas **9** (nicotinas) mediante la utilización de *O*-metilhidroxilamina como nucleófilo externo y EPVs **1** secundarios ($R^2 = H$) como sustratos (Esquema 4).^[17]

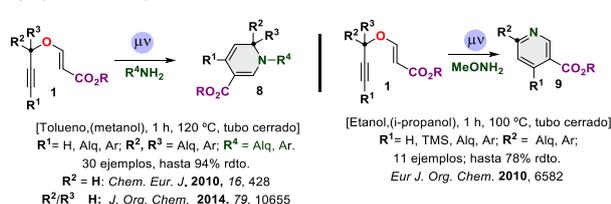
Alcoholes

La influencia de un alcohol como nucleófilo externo sobre el curso de la reacción dominó se descubrió de manera inesperada mientras trabajábamos en el desarrollo del RCP con diferentes EPVs **1**. Se observó que, en presencia de un alcohol, el proceso dominó generaba la olefina trisustituida **11** (Esquema 5), y además, lo hacía de manera estereoselectiva: solo se generaba la olefina con las dos cadenas alquílicas en disposición *trans*. Este resultado pudo ser racionalizado (Esquema 5a) y posteriormente instrumentalizado para la construcción estereoselectiva de olefinas trisustituidas **11** (Esquema 5b). El mecanismo propuesto para esta transformación requiere la adición del alcohol sobre el aldehído **3** para generar el correspondiente hemiacetal **10** (Esquema 5a). Este hemiacetal presenta un patrón de reactividad gobernado por factores estereoelectrónicos y por la conectividad funcional hemiacetal/dieno. La disposición antiperiplanar de los orbitales *p* de los oxígenos hemiacetálicos permite deslocalizar la carga a través del enlace σ^*_{C-H} , incrementando el carácter hídrico de este hidrógeno,^[18] y por ende, permitiendo procesos redox internos que involucren su migración como un hidruro. La formación de la olefina **11** requiere la migración de un hidruro desde el carbono hemiacetálico a la posición terminal del dieno conjugado y el reordenamiento del mismo. Ambos procesos son energéticamente permitidos: el primero por efectos estereoelectrónicos, y el segundo, el reordenamiento del sistema diénico, por la generación de un carbanión de bajo pKa (alílico y en posición alfa con respecto a dos grupos éster). Esta combinación productiva de química dominó y química redox pudo ser implementada experimentalmente para la construcción estereoselectiva de olefinas trisustituidas **11**.^[19] La implementación se realizó utilizando EPVs **1** secundarios ($R^2 = H$; $R = Me$) como materiales de partida. Así, se encontró que la irradiación en horno de microondas y en tubo cerrado de una disolución del EPVs **1** en metanol durante 1 h a 175 °C generó las correspondientes olefinas **11** con rendimientos excelentes (hasta 94%),

a) Efecto de una amina primaria en el proceso dominó. Síntesis de 1,2-dihidropiridinas y piridinas.



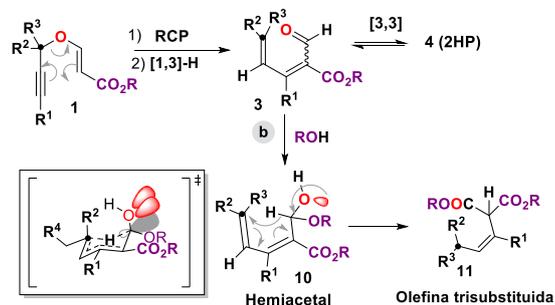
b) Implementación experimental



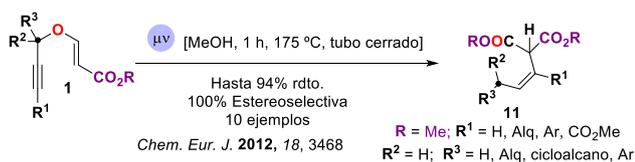
Esquema 4. Ruta b: Incorporación de una amina primaria. Síntesis de 1,2-dihidropiridinas **8** y piridinas **9**.

de manera totalmente estereoselectiva (100%) y con buena tolerancia funcional (Esquema 5b).

a) Efecto de un alcohol en el proceso dominó. Síntesis de olefinas trisustituidas



b) Implementación experimental.



Esquema 5. Ruta b: Incorporación de un alcohol como disolvente. Síntesis estereoselectiva de olefinas trisustituidas **11**.

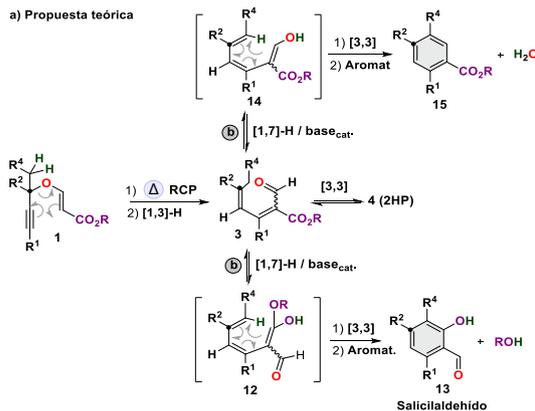
Reacción dominó en presencia de una base. Hidrógenos en posición homopropargílica

Dos hidrógenos

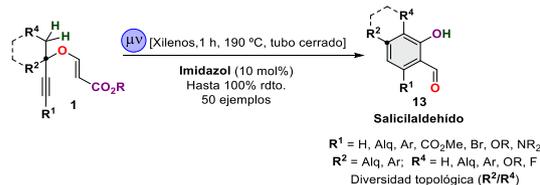
Los resultados experimentales obtenidos con EPVs **1** llevando dos hidrógenos en posición homopropargílica permitieron definir un perfil de reactividad nuevo en estas plataformas, y diseñar e implementar un proceso experimental muy eficiente para la síntesis de salicilaldehídos **13** (Esquema 6). Los primeros resultados experimentales con estos EPVs condujeron a mezclas ~ equimolares de olefinas **11** y salicilaldehídos **13**.^[20] Este resultado se racionalizó asumiendo la formación y reagrupamiento del trienol éster **12** a salicilaldehído **13** (ruta b), con generación de un equivalente de alcohol por equivalente de salicilaldehído formado (la aromatización requiere la eliminación del alcohol que esterifica al éster de partida), que a su vez, como ya hemos visto, en presencia de 2,4-dienal **3**, genera la olefina **11** (Esquema 5). La disponibilidad de dos hidrógenos alílicos en el intermedio **3** permite la generación del trienol éster **12** mediante un proceso de migración [1,7] de hidrógeno ([1,7]-H) desde la posición alílica al oxígeno carbonílico (Esquema 6a).^[9] Aunque esta migración [1,7] de hidrógeno puede suceder mediante un reagrupamiento sigmatrópico permitido por la simetría (térmico), la barrera de activación asociada al mismo es muy alta,^[9] lo que lo convierte en la etapa determinante de la velocidad del proceso dominó, permitiendo la acumulación de intermedio **3** en el medio de reacción. Para evitar esta pérdida de material por formación de la olefina **11**, la formación del intermedio **12**

necesita ser rápida para no acumular 2,4-dienal **3** en el medio de reacción (la formación del alcohol en la etapa de aromatización del salicilaldehído es inevitable). Para ello, la migración [1,7] de hidrógeno necesita rebajar su barrera de activación mediante el uso de algún aditivo que la catalice. Mirada desde un punto de vista iónico, la transformación constituye un proceso de enolización molecular involucrando un hidrógeno relativamente ácido (alílico) y debería ser susceptible de catálisis básica general. La aceleración de esta etapa resultaría determinante para conducir selectivamente el proceso dominó hacia la formación del salicilaldehído **13**. Del conjunto de bases ensayadas en busca de un catalizador básico, el imidazol resultó la base más conveniente tanto en términos de eficiencia como de economía y procesado de la reacción. Con esta base como catalizador, la reacción se implementó experimentalmente para la síntesis de salicilaldehídos di- y trisustituidos **13** (Esquema 6b). Así, la irradiación en horno de microondas y en tubo cerrado de una disolución del EPV **1** e imidazol (10 mol%) en xilenos durante 1 h a 190 °C generó los correspondientes salicilaldehídos **13** en rendimientos de buenos a prácticamente cuantitativos.^[9] La reacción mostró buena tolerancia funcional y un poder excelente de generación de diversidad topológica. Es de notar la selectividad del proceso con respecto a la enolización del 2,4-dienal **3**. La ruta alternativa vía trienol **12** no es competitiva y no se observa en la mayoría de los casos estudiados.^[21]

a) Propuesta teórica



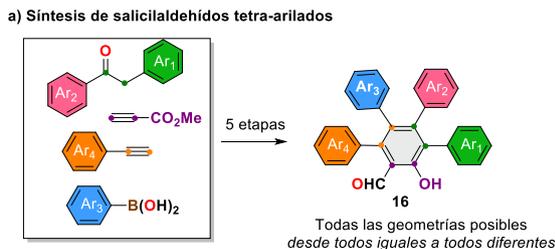
b) Desarrollo experimental



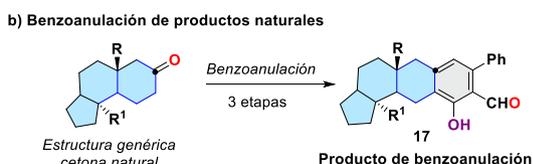
Esquema 6. Ruta b: Reactividad en presencia de cantidades catalíticas de base. Dos hidrógenos homopropargílicos. Síntesis de salicilaldehídos **13**.

El poder de generación de complejidad/diversidad de esta transformación lo hemos instrumentalizado para generar colecciones de salicilaldehídos tetra-arilados con todas las geometrías posibles en base al criterio igual/diferente (Esquema 7a),^[22] y como una metodología tipo "plug and play" para fusionar unidades de salicilaldehídos (benzoanulación)

a estructuras moleculares de metabolitos secundarios con una función cetona en su esqueleto (Esquema 7b).^[23]



Chem. Commun. 2020, 56, 4019



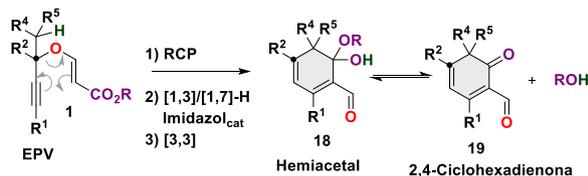
J. Org. Chem. 2017, 82, 5328

Esquema 7. Síntesis de salicilaldehídos tetra-arilados **16** y reacción de benzoanulación en cetonas naturales.

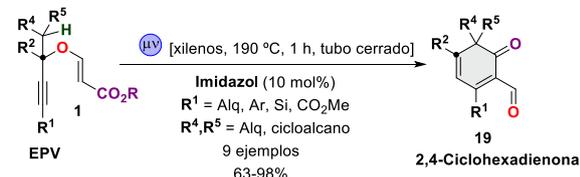
Un hidrógeno

La presencia de un grupo metino alílico en lugar de un grupo metileno debería mantener el mismo patrón de reactividad molecular del intermedio **3**, pero escenificado de manera diferente, ya que en este caso hay un solo hidrógeno disponible para participar en el proceso dominó. La ausencia de un segundo hidrógeno para la aromatización del intermedio hemiacetal **18** debería dirigir el curso del proceso hacia la formación de las 2,4-ciclohexadienonas **19** (Esquema 8a). La hipótesis mecanística fue confirmada experimentalmente mediante la irradiación en horno de microondas y en tubo cerrado de una disolución del EPV **1** e imidazol (10 mol%) en xilenos durante 1 h a 190 °C. Las correspondientes 2,4-ciclohexadienonas **19** fueron obtenidas en rendimientos de buenos a excelentes y con buena tolerancia funcional (Esquema 8b).^[24]

a) Propuesta teórica



b) Confirmación experimental

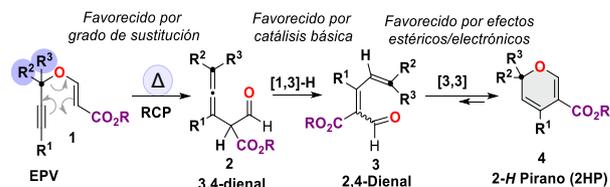


Esquema 8. Ruta b: Reactividad en presencia de cantidades catalíticas de base. Un hidrógeno homopropargílico. Síntesis de 2,4-ciclohexadienonas **19**.

Reacción dominó en presencia de una base. Reactividad dirigida por el grado de sustitución molecular y la temperatura

Como ya se comentó, para el caso de los 2,4-dienales **3**, el equilibrio **3** \leftrightarrow **4** está desplazado hacia el correspondiente 2HP **4**,^[5] el cual constituye el isómero de valencia más estable (estabilización por factores estéricos y electrónicos).^[10] La estabilidad de **4** pudo ser instrumentalizada para dirigir el proceso dominó hacia su formación, tal y como se indica en el Esquema 9a. La catálisis (imidazol) y el grado de sustitución del EPV **1** (totalmente sustituido) permitieron desarrollar el proceso de manera muy eficiente a temperaturas muy inferiores a las requeridas para los procesos descritos a través de las rutas alternativas **a** y **b**. Así, el calentamiento en condiciones de reflujo de una disolución 0.2 M del EPV **1** e imidazol (10 mol%) en tolueno (o benceno en los casos más complicados que necesitaron menor temperatura para la selectividad del proceso) generó los correspondientes 2HP **4** en rendimientos de buenos a excelentes y con buena tolerancia funcional (Esquema 9b).^[24] La reacción requirió tiempos de reacción muy diversos (de 1 h a 5 días) en función de la reactividad de los distintos intermedios involucrados en la reacción.

a) Proceso dominó controlado por la temperatura. Síntesis 2-H piranos



b) Implementación experimental



Esquema 9. Síntesis de 2-H piranos **4**.

Instrumentalizando la reactividad del 2HP **4** como S-cis-dieno

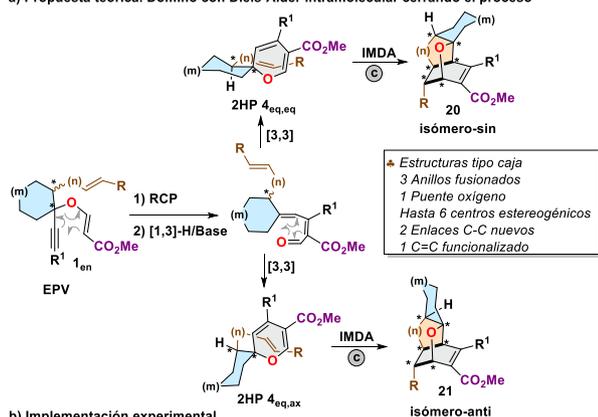
Diels-Alder intramolecular

El agrupamiento funcional S-cis-diénico que presenta la molécula de 2HP **4** pudo ser instrumentalizado para la realización de reacciones de Diels-Alder (DA) sobre esta molécula. Su perfil de reactividad como dieno está gobernado por el oxígeno anular, que suministra carga al dieno y debería aumentar la energía de su orbital HOMO, y por el grupo éster, que retira carga del mismo y debería rebajar la energía de su orbital LUMO. La combinación de estos dos efectos debería permitir su uso como S-cis-dieno en reacciones

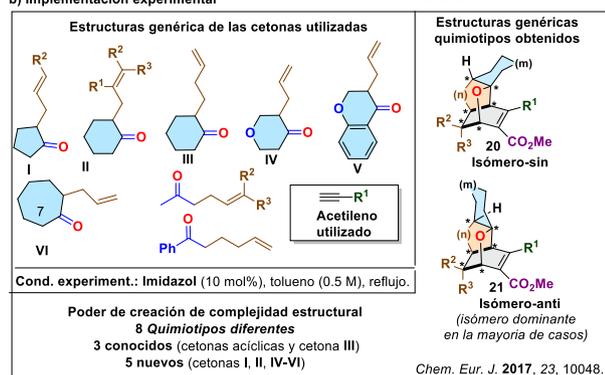
de DA. La introducción de un doble enlace en la estructura del EPV inicial debería permitir, bajo ciertas restricciones geométricas, cerrar el proceso dominó con una reacción de DA intramolecular (IMDA), lo que aumentaría el poder de generación de complejidad molecular del proceso, y añadiría tridimensionalidad y estereogenicidad al proceso de construcción molecular (Esquema 10a).

La demostración experimental del poder de generación de complejidad estructural de estos procesos dominó se realizó con los EPV **1_{en}** sintetizados a partir de las cetonas que se indican en el Esquema 10b. El calentamiento bajo condiciones de reflujo de una disolución 0.2 M del EPV **1_{en}** en tolueno y en presencia de imidazol (10 mol%) generó los correspondientes policiclos **20/21** en buenos rendimientos, y con predominio del isómero anti en la mayoría de los casos.^[26] Se generaron 8 familias de quimiotipos policíclicos diferentes a partir de las 8 familias de cetonas mostradas en el Esquema 10b. Las familias de cada quimiotipo estuvieron representadas bien por un único miembro o por varios miembros soportando decoraciones periféricas diversas. De los 8 quimiotipos obtenidos, 3 resultaron conocidos (los provenientes de las dos cetonas acíclicas y de la cetona III), y 5 resultaron nuevos (los resultantes de las cetonas I, II, IV-VI). En conjunto, el proceso dominó toleró diversidad topológica y funcional en el anillo cetónico, pero restringió las posibles geometrías a aquellas derivadas de relaciones carbonilo/olefina 1,4 ó 1,5.

a) Propuesta teórica. Dominó con Diels-Alder intramolecular cerrando el proceso



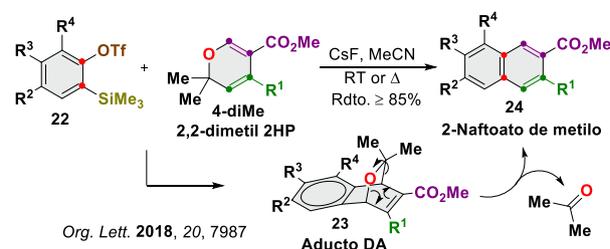
b) Implementación experimental



Esquema 10. Ruta c: Incorporando una reacción de Diels-Alder intramolecular (IMDA) al proceso dominó. Síntesis de policiclos **20/21**.

Diels-Alder intermolecular. Procesos Diels-Alder/retro-Diels-Alder (DA/rDA)

La instrumentalización de los DHPs **4** como equivalentes sintéticos de *S-cis* dienos disustituídos con conformación restringida se extendió a procesos DA/rDA^[27] tal y como se indica en el Esquema 11. La reacción de DA de 2,2-dimetil-2HP (**4-diMe**)^[25] con arinos formados *in situ* a partir de sus precursores **22** (reacción con CsF) generó los correspondientes aductos de DA **23**, que por extrusión de acetona (reacción de rDA) aromatizaron a los correspondientes 2-naftoatos **24**.^[28] La reacción es eficiente (con rendimientos superiores al 85% de media), tolerante con el patrón de sustitución tanto del arino como del 2,2-dimetil-2HP, y regioselectiva en los casos de sustitución asimétrica en el arino. En su conjunto, el proceso global puede considerarse una síntesis de 2-naftoatos de metilo **24** mediante una cicloadición formal [2+2+2] regioselectiva de un arino, propiolato de metilo y un alquino terminal.



Esquema 11. 2,2-dimetil 2-*H* Piranos como *S-cis* dienos en procesos DA/retro-DA. Cicloadición formal [2+2+2] regioselectiva.

Conclusiones

En resumen, en este tutorial hemos querido mostrar con el ejemplo de los éteres propargílicos vinílicos, bloques sintéticos multifuncionales, como es posible instrumentalizar la reactividad emergente de la combinación de sus grupos funcionales para el diseño y desarrollo de procesos dominó (cascada) enfocados a la generación de complejidad molecular orientada a la diversidad. El reagrupamiento de Claisen propargílico de estas plataformas inicia un proceso dominó que involucra tres intermedios, cada uno generando, a su vez, un punto de ramificación (diversificación) en el proceso. Ajustando la reactividad de cada uno de estos tres intermedios, hemos demostrado que es posible desarrollar procesos dominó específicos para cada uno de ellos, lo que nos ha permitido ramificar de manera controlada y eficiente el proceso global de construcción molecular. Como ejemplo de máxima generación de complejidad a partir de bloques de construcción estructuralmente simples y sintéticamente accesibles, hemos generado las estructuras policíclicas tipo caja **20/21**, incorporando al menos 6 centros estereogénicos y mostrando una proporción $C_{sp3}/C_{total} \sim 6$.

Finalmente, pero no menos importante, esperamos que este tutorial haya sido capaz de trasladar a los miembros más jóvenes de la comunidad científica hispano-parlante nuestra pasión por el control de la reactividad química en sistemas

multifuncionales y su instrumentalización para el desarrollo de procesos dominó eficientes.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos PID2021-128047NB-I00 y PDC2022-133706-I00, MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “FEDER una manera de hacer Europa” y “European Union NextGenerationEU/PRTR”, respectivamente.

Bibliografía

- [1] V. Eschenbrenner-Lux, H. Waldmann, K. Kumar. Domino Reactions in Library Synthesis en *Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis*; (Ed.: L. Tietz) Wiley-VCH, 2014, Cap. 13, pp. 497-522.
- [2] Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014; pp 497-522. Para una revisión, véase: K. C. Nicolaou, J. S. Chen. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2993-3009.
- [3] Para una revisión, véase: D. Tejedor, G. Méndez-Abt, L. Cotos, F. García-Tellado, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 458-471.
- [4] D. Tejedor, S. López-Tosco, G. Méndez-Abt, L. Cotos, F. García-Tellado, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 703-713.
- [5] D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, R. Diana-Rivero, A. Díaz-Díaz, F. García-Tellado, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1784-1790.
- [6] La conectividad funcional se refiere al modo en que los grupos funcionales que definen la reactividad molecular se relacionan entre sí. Esta relación puede ser a través de enlace, definida por la conectividad atómica (topología), o a través del espacio, definida por la disposición espacial relativa (geometría).
- [7] Para un ejemplo, véase: T. Sakaguchi, Y. Okuno, Y. Tsutsumi, H. Tsuchikawa, S. Katsumura, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4292-4295.
- [8] En los casos más favorables ($R^1/R^2/R^3 = Ar$), el EPV se obtiene como una mezcla con el 2,4-dienal **3** correspondiente.
- [9] La energía requerida para la versión sigmatrópica de este reagrupamiento es muy elevada (superiores a 50 Kcal/mol), lo que sugiere que otro mecanismo debe estar operativo en este reagrupamiento. De otra manera, una energía de activación tan elevada debería permitir aislar el 3,4-dienal **2**, cosa que no hemos podido corroborar experimentalmente en ningún caso. D. Tejedor, L. Cotos, D. Márquez-Arce, M. Odriozola-Gimeno, M. Torrent-Sucarrat, F. P. Cossío, F. García-Tellado, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18280-18289.
- [10] Para avances recientes en la síntesis de estos heterociclos, véase: D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, R. Diana-Rivero, A. Díaz-Díaz, F. García-Tellado, *Molecules* **2019**, *24*, 2904-2919.
- [11] D. Tejedor, S. J. Álvarez-Méndez, J. M. López-Soria, V. S. Martín, F. García-Tellado, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 198-205.
- [12] a) Para su definición, véase: H. C. Klöb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021; b) para una revisión de reacciones click de adición nucleofílica sobre alquinos activados, véase: J. C. Worch, C. J. Stubbs, M. J. Price, A. P. Dove, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 6744-6776; c) para un uso reciente de la reacción hidroxilo-ino en química covalente dinámica, véase: T. Santos, Y. Pérez-Pérez, D. S. Rivero, R. Diana-Rivero, F. García-Tellado, D. Tejedor, R. Carrillo, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8401-8405.
- [13] Para ejemplos seminales, véase: a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450-3451. b) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285-2288. c) T. Schwier, A. W. Sromek, D. M. L. Yap, D. Chernyak, V. Gevorgyan. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9868-9878.
- [14] Para revisiones sobre la síntesis de furanos catalizada por metales, ver: a) N. T. Patil, Y. Yamamoto, *ARKIVOC* **2007**, *10*, 121-141. b) S. F. Kirsch, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2076-2080. c) R. C. D. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 850-852.
- [15] D. Tejedor, L. Cotos, F. García-Tellado, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4422-4425.
- [16] a) D. Tejedor, L. Cotos, G. Méndez-Abt, F. García-Tellado, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10655-10661; b) D. Tejedor, G. Méndez-Abt, F. García-Tellado, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 428-431.
- [17] D. Tejedor, G. Méndez-Abt, F. García-Tellado, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6582-6587.
- [18] Para otros ejemplos, ver: M. Alajarin, B. Bonillo, M.-M. Ortin, P. Sanchez-Andrada, A. Vidal, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1896-1913.
- [19] D. Tejedor, G. Méndez-Abt, L. Cotos, F. García-Tellado, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3468-3472.
- [20] D. Tejedor, G. Méndez-Abt, L. Cotos, M. A. Ramírez, F. García-Tellado, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3318-3321.
- [21] Aunque los benzoatos no son accesibles por esta ruta, se pueden obtener directamente a partir de las 1,2-dihidropiridinas mediante un proceso de edición molecular. D. Tejedor, M. C. Prieto-Ramírez, M. Ingold, M. Chicón, F. García-Tellado. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2770-2773.
- [22] D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, B. Santamaría-Pérez, F. García-Tellado, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4019-4022.
- [23] D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, R. M. Carballo, R. Dapuzo, G. J. Mena-Rejón, F. García-Tellado, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5328-5336.
- [24] D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, R. Diana-Rivero, A. Díaz-Díaz, F. García-Tellado, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1784-1790.
- [25] D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, R. Diana-Rivero, A. Díaz-Díaz, F. García-Tellado, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1784-1790.
- [26] Solo en el caso de las cetonas tipo I se invirtió la relación de isómeros. D. Tejedor, S. Delgado-Hernández, J. Peyrac, J. González-Platas, F. García-Tellado, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10048-10052.
- [27] D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781-793.
- [28] D. Tejedor, A. Díaz-Díaz, R. Diana-Rivero, S. Delgado-Hernández, F. García-Tellado, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7987-7990.

Elmer Imes, historia negra de los Estados Unidos y la espectroscopía

HISTORIA
DE LA
QUÍMICA

Mario González Jiménez



M. González Jiménez

School of Chemistry, University of
Glasgow, G12 8QQ, Glasgow
E: mario.gonzalezjimenez@glasgow.ac.uk

Recibido: 07/03/2023

Aceptado: 08/03/2023

Resumen: Elmer Imes (1883-1941) fue la primera persona que caracterizó el espectro infrarrojo del cloruro de hidrógeno. Sus resultados pusieron fin al debate de la cuantización de los movimientos moleculares. A pesar del reconocimiento que logró por ello, su carrera científica fue alterada por las barreras que sufrían los ciudadanos afroamericanos en los Estados Unidos de la era *Jim Crow*. En este artículo explora la biografía de Imes y la influencia de su trabajo, mostrando cómo ambos son un reflejo de la vida de aquellos que sufrían la segregación y el racismo a diario.

Palabras clave: Elmer Samuel Imes, Espectroscopía infrarroja, Haluros de hidrógeno, Historia de la Ciencia, Biografía, Segregación Racial.

Abstract: Elmer Imes (1883-1941) measured for the first time the infrared spectrum of hydrogen chloride. His results put an end to the debate on the quantization of molecular motions. However, despite the recognition he achieved for it, his scientific career was altered by the barriers faced by African-American citizens in the Jim Crow-era United States. This article explores Imes' biography and the influence of his work, showing how both reflect the lives of those who suffered from segregation and racism on a daily basis.

Keywords: Elmer Samuel Imes, Infrared Spectroscopy, Hydrogen halides, History of Science, Biography, Racial segregation

Uno de los experimentos más habituales en las clases prácticas de química física es la medida del espectro infrarrojo del cloruro de hidrógeno. Los estudiantes universitarios, nerviosos por el peligro, vierten con cuidado unas gotas de ácido clorhídrico fumante sobre ácido sulfúrico concentrado¹ y llenan su celda de gas con el cloruro de hidrógeno desprendido.^[1-3] Una vez recuperados de la tensión, los alumnos miden en un espectrómetro infrarrojo el espectro de absorción del cloruro de hidrógeno, que es una relación entre la cantidad de la luz proporcionada y la que el gas absorbe a cada longitud de onda o frecuencia. Si no es buena la resolución, o capacidad del aparato para discernir entre diferentes frecuencias, el espectro muestra en la región entre 2.600 y 3.090 cm^{-1} dos bandas casi simétricas que recuerdan en su forma a la serpiente de El Principito (Figura 1a). La banda de menor energía se llama P, del francés *pauvre*, pobre, y la de mayor energía R, de *riche*, que significa rica. Pero con la resolución adecuada se descubre que las bandas P y R en realidad se componen de una serie de picos dobles equidistantes que evocan un peine con la forma de la serpiente devora-elefantes de Saint-Exupéry (Figura 1b).

El origen de esta serie de picos es cuántico. Cada uno de los fotones de la luz que se irradia en la celda transporta una cantidad concreta de energía que depende de su longitud de onda. La energía de la luz infrarroja no es lo suficiente-

¹ El ácido sulfúrico roba el agua de la disolución, liberando las moléculas de cloruro de hidrógeno en forma de gas.

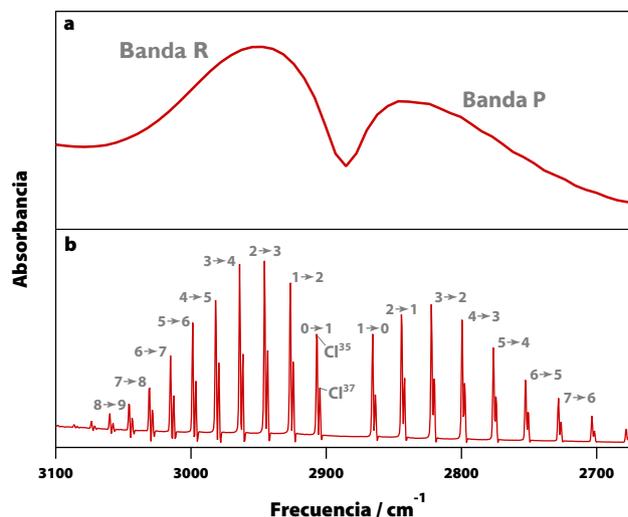


Figura 1. Espectros de absorción del cloruro de hidrógeno con una resolución de 20 cm^{-1} (a) y 2 cm^{-1} (b). En gris se muestran los nombres de las bandas, el cambio de nivel rotacional y las bandas que corresponden a cada isótopo del cloro.

mente intensa como para excitar los electrones del cloruro de hidrógeno, pero sí para hacer que rote, vibre y se desplace más rápido. La energía de estos movimientos también está cuantizada, lo que significa que la molécula de cloruro de hidrógeno solo puede rotar a unas velocidades concretas y vibrar expandiéndose unas amplitudes específicas. Las ener-

gías de cada uno de esos movimientos permitidos se llaman niveles y un fotón solo puede ser absorbido por la molécula cuando transporta exactamente la misma energía que la que tiene la diferencia entre dos niveles.

En el espectro de la figura 1 vemos los fotones que el cloro de hidrógeno absorbe al pasar de su nivel fundamental (la vibración más lenta posible) al siguiente. Uno esperaría un único pico para esta transición y, sin embargo, nos encontramos con un amplio conjunto de ellos. El motivo es que las diferencias entre los niveles de energía de rotación son muy pequeños y, a temperatura ambiente, las moléculas de la muestra se distribuyen entre varios de ellos. Al llegar la radiación infrarroja, las moléculas suben al siguiente nivel de vibración y con este ascenso se ven obligadas a cambiar de nivel rotacional. Algunas absorben un poco más de energía y suben al nivel rotacional superior y otras absorben menos y llegan al nivel inferior del que estaban. Y así, en lugar de un único pico vemos dos series de ellos, correspondientes a los que suben de nivel (rama R) o a los que bajan (rama P). Los picos, además, se encuentran desdoblados por los dos isótopos estables que tiene el cloro en proporción de 3 a 1 porque al cambiar la masa del sistema la energía de vibración cambia.

Es normal que en todos los currículos aparezca una práctica en la que los estudiantes pueden poner en acción sus conocimientos sobre isótopos, termodinámica estadística o química cuántica. Los libros de química física experimental más célebres la incluyen y el *Journal of Chemical Education* tiene al menos 22 artículos relacionados con ella. Sin embargo, en ninguna de estas publicaciones se menciona el nombre de Elmer Imes, que fue la persona que por primera vez lo llevó a cabo ni de la influencia que su investigación tuvo en el desarrollo de la teoría cuántica. Este artículo quiere corregir esta omisión y mostrar el mérito de un trabajo que fue realizado en 1918, cuando los espectrómetros infrarrojos todavía no conocían la transformada de Fourier, los isótopos del cloro no habían sido descubiertos, los fotones ni siquiera habían sido bautizados o las personas negras en Estados Unidos, como Elmer, sufrían un sistema legal que les discriminaba y que hacía prácticamente imposible su acceso a la ciencia.

Orígenes y educación

Elmer Samuel Imes nació el 12 de octubre de 1883 en Memphis, ciudad del estado sureño de Tennessee, donde sus padres, Benjamin Albert Imes y Elizabeth Rachel Wallace, eran misioneros. Rachel había nacido en esclavitud en Natchez, una ciudad a orillas del río Mississippi en el estado sureño homónimo. Entonces, en Estados Unidos, las personas esclavizadas no se consideraba seres humanos, sino una posesión, y, por ello, carecían de cualquier tipo de derecho. Eran sometidos a duros trabajos forzados y muy a menudo eran víctimas de violencia y abuso. Además, tenían prohibido aprender a leer o escribir y podían ser separados de sus familias en cualquier momento si, por motivos económicos, a sus propietarios les convenía. Las disputas entre los estados del Sur, que defendían la esclavitud, y los del Norte, que

querían abolirla, provocaron en 1861 una cruenta guerra civil conocida como la **guerra de Secesión**. Al año siguiente, la armada del Norte consiguió adentrarse en el Mississippi y conquistar Natchez. Rachel tenía entonces once años y sus dueños la enviaban cada mañana al centro de la ciudad a vender pasteles de carne a los soldados. Allí llamó la atención de un misionero recién llegado a la ciudad que la rescató como **contrabando de guerra**.² Rachel fue enviada a un internado de Oberlin, una ciudad abolicionista de Ohio en la que años después conoció a Benjamin Imes.^[4]

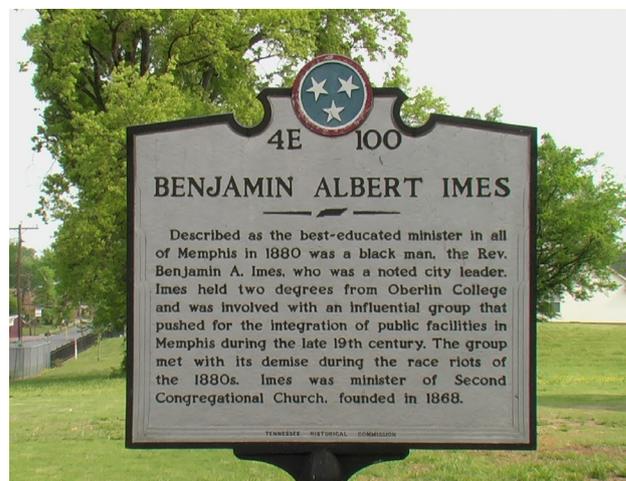


Figura 2. Fotografía de Benjamin A. Imes en 1880 (dominio público) y Placa conmemorativa en Memphis. El texto lee: El reverendo Benjamin A. Imes, descrito como el ministro mejor educado de todo Memphis en 1880, era un hombre de raza negra y un destacado líder de la ciudad. Imes tenía dos títulos del Oberlin College y formaba parte de un influyente grupo que impulsaba la integración de las instalaciones públicas de Memphis a finales del siglo XIX. El grupo desapareció durante los disturbios raciales de la década de 1880. Imes fue ministro de la Segunda Iglesia Congregacional, fundada en 1868 (Fuente: Read the plaque. Licencia CC).

2 El término *contrabando de guerra* era utilizado en aquella época para denominar a las personas liberadas en la contienda pues en principio legalmente todavía eran propiedad de un esclavista.

Benjamin había acudido a Oberlin para estudiar humanidades y teología en el *Oberlin College*, uno de los primeros centros universitarios que había permitido el acceso de alumnos negros y mujeres. A diferencia de Rachel, Benjamin procedía de una familia libre desde hacía varias generaciones, aunque esto no significaba que vivieran sin el terror de la esclavitud porque, según las **leyes de esclavos fugitivos**, cualquier persona negra podía ser secuestrada y esclavizada sin proceso legal. Tras casarse, Rachel y Benjamin se mudaron al Sur para trabajar como misioneros procurando una educación a las personas que acababan de ser liberadas. En 1880, Benjamin se convirtió en el primer pastor negro de la Iglesia Congregacional de Memphis en Tennessee y allí, Rachel y él tuvieron tres hijos: Elmer Samuel, Albert Lovejoy, y William Lloyd. Albert fue uno de los primeros funcionarios federales negros y William Lloyd se hizo pastor como su padre y trabajó desde Nueva York por los derechos de los afroamericanos.

Las condiciones de vida en el Sur empeoraron mucho tras la retirada de las tropas de ocupación federales en 1877. Cada año docenas de inocentes eran linchados y las administraciones sureñas promulgaban normas, conocidas como **leyes Jim Crow**, que segregaban a las personas según el color de su piel en todos los aspectos de la vida pública. Por si fuera poco, cualquier persona que protestara o se resistiera ante estas injusticias solía ser amenazada, agredida o incluso asesinada o linchada por sus vecinos o por el grupo terrorista Ku Klux Klan. Benjamin y Rachel fueron testigos de esta violencia, a veces ellos mismos la sufrieron, así que para cuidar a sus hijos los enviaron a estudiar a un colegio de Oberlin.^[5]

Elmer recibió después su educación secundaria en el *Agricultural and Mechanical High School* de Normal, en Alabama. Con sus buenas notas no tuvo ningún problema para ser admitido en la Universidad Fisk, en Nashville (Tennessee). Esta universidad había sido creada para que las personas negras del Sur pudieran recibir la educación superior que las leyes Jim Crow les negaban. Elmer, que, como su padre, amaba la literatura, se matriculó en humanidades donde estudió, además de literatura, ética, sociología, lógica y cuatro idiomas: francés, español, latín y griego. Y para sacar más provecho a la oportunidad también se matriculó en química, biología, física y matemáticas.^[6]

Nada más graduarse en 1903, Elmer asumió la misión educativa de su familia y pasó varios años dando clases de matemáticas y física en centros universitarios para estudiantes negros del Sur. Diez años más tarde regresó a la Universidad Fisk para enseñar y a la vez estudiar un máster en ciencias. Cuando consiguió el título, su intención era seguir estudiando física, pero en el Sur los alumnos negros no podían acceder a programas de doctorado, así que Elmer se mudó a Ann Arbor para hacer su tesis en la Universidad de Michigan. Allí tuvo que estar un año repitiendo algunas asignaturas porque en el Norte desconfiaban de la educación de las universidades negras. Elmer, como la mayoría de los estudiantes negros, sacó la máxima calificación en estas materias y en 1916 pudo comenzar su tesis doctoral con Harrison Randall.^[7]

El doctorado

Harrison Randall había creado un laboratorio de espectroscopía infrarroja tras haber pasado una temporada en Tubinga (Alemania) aprendiendo la técnica de uno de sus padres: Friedrich Paschen. Esta nueva rama de la espectroscopía era muy importante en un momento crítico para la física. Las teorías atómica y cuántica estaban en pañales y solo hacía doce años de que Paul Drude hubiera propuesto que el origen de la radiación infrarroja se encontraba en la vibración de las moléculas.^[8] Una fuente de quebraderos de cabeza eran los espectros de gases como el vapor de agua, que mostraban una serie de picos estrechos similares a los de la Figura 1. Grandes teóricos como Niels Bjerrum, Walther Nernst o Paul Ehrenfest defendían que estos picos implicaban que los efectos cuánticos no solo afectaban al movimiento de los electrones, sino que también debían regir el de las moléculas. Todos ellos trataron de desarrollar una teoría rotovibracional cuántica, pero la falta de datos experimentales no les permitía verificar las ecuaciones que desarrollaban.

En 1913, la física sueca Eva von Bahr, otra persona que tuvo que luchar contra la discriminación para poder investigar, comenzó a estudiar el espectro infrarrojo de moléculas de diatómicas como el cloruro de hidrógeno, pero su espectrómetro carecía de la resolución adecuada.^[9] Harrison Randall había diseñado un espectrómetro superior^[10] y encargó a Elmer que lo adaptara para estudiar con él el espectro del cloruro de hidrógeno y el de otros dos haluros más: el fluoruro y el bromuro de hidrógeno.

El espectrómetro (Figura 3) consistía en una caja de cartón negro dividida en dos compartimentos.^[11] En el primero se encontraba la fuente de radiación infrarroja, que era una lámpara de Nerst.³ Era fundamental que su intensidad fuera constante para no introducir errores en las medidas, así que, en lugar de alimentarla con un enchufe del laboratorio, Elmer tenía que conectarla directamente al transformador del campus. En el primer compartimento era donde se colocaba la celda de gases con la muestra. La radiación infrarroja, tras atravesar la celda, se hacía pasar a la segunda parte por un pequeño agujero.

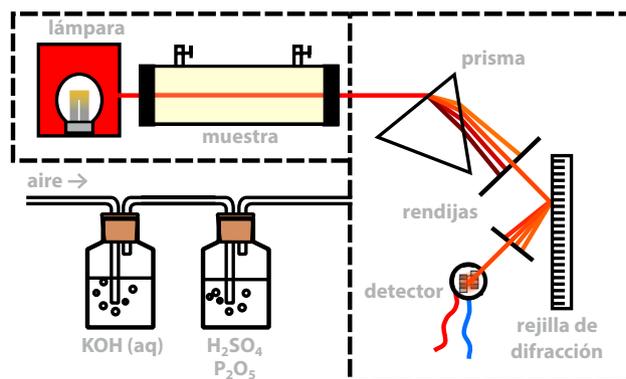


Figura 3. Esquema del espectrómetro utilizado. Sus dos compartimentos se muestran con líneas discontinuas.

3 Una lámpara de Nerst es una bombilla con filamento de cerámica.

En esta sección se medía la intensidad de la luz después de haber sido separada en sus diferentes longitudes de onda con un prisma de sal y una rejilla de difracción. El prisma tenía que estar hecho con un cristal de halita (cloruro sódico) porque, a pesar de ser muy higroscópica, es uno de los pocos materiales ópticos que no absorben radiación infrarroja. Para evitar la interferencia de los dos gases de la atmósfera que también absorben en el infrarrojo y, a la vez proteger el prisma, el segundo compartimiento estaba sellado y en él se bombeaba aire seco y descarbonizado. Elmer lo preparaba haciendo pasar aire del exterior primero por una disolución de potasa, que reacciona con el dióxido de carbono para formar carbonato potásico, y después por una mezcla de ácido sulfúrico y óxido fosfórico, que eliminaba el vapor de agua. El detector era una termopila de bismuto y plata, que genera una corriente eléctrica cuando se calienta con la radiación infrarroja. La corriente era tan débil que Elmer tenía que recurrir a un galvanómetro de espejo (Figura 4) para poder medirla. Este aparato consistía en una bobina de cobre enrollada sobre un cilindro de hierro cuyo eje estaba atravesado por una varilla con un espejo. La bobina estaba colocada entre los dos polos de un imán de tal manera que, cuando pasaba la corriente, se generaba un campo magnético que se oponía al del imán y giraba la varilla. La corriente se medía entonces apuntando la luz de una linterna sobre el espejo de la varilla y determinado su giro observando el desplazamiento de la luz reflejada en una escala colocada a dos metros de distancia.

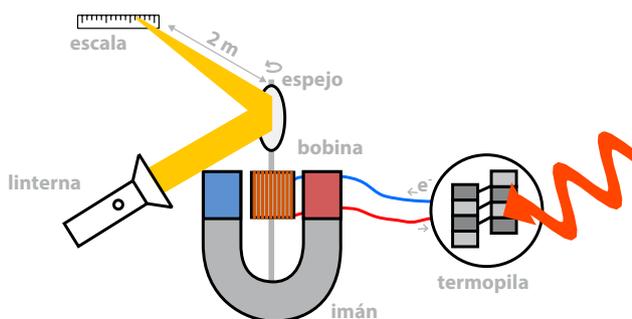


Figura 4. Esquema de un galvanómetro de espejo conectado al detector del espectrómetro

Para evitar fluctuaciones en el suministro eléctrico, vibraciones por el trasiego de personas y la interferencia magnética de otros aparatos, Elmer tenía que realizar sus medidas entre la una y las cinco de la madrugada, a pesar de que en Michigan las personas negras tenían impuesto un toque de queda.^[12] Cada noche, Elmer preparaba dos celdas, una de referencia y otra con la muestra,⁴ seleccionaba la longitud de onda deseada girando el prisma del espectrómetro y leía varias veces el cambio que provocaban en el galvanómetro. Promediando las medidas obtenía el porcentaje de luz absorbido por la muestra. De esta manera, en dos años, Elmer tuvo listos los espectros infrarrojos que le habían encargado.

4 Elmer llenaba la celda de referencia con aire descarbonizado seco y la de muestra con el gas que se desprendía al añadir unas gotas de ácido sulfúrico sobre una pastilla de fluoruro, cloruro o bromuro cálcico.

Estaban tan definidos que el espectro del cloruro de hidrógeno mostró por primera vez el desdoblamiento debido a los isótopos del cloro (Figura 1),^[13] pero no pudo identificarlos porque todavía no habían sido descubiertos.^[14] Con la posición de los picos, Adolf Kratzer pudo determinar la longitud de los enlaces de las tres moléculas y con ello demostrar la cuantización de las energías rotacionales y vibracionales de una molécula.^[15] Estos resultados hicieron muy famoso a Elmer^[7] y le permitieron presentar su tesis y conseguir el título de doctor en 1918.^[16] Es importante resaltar el mérito de esta hazaña. Los estudiantes negros tenían tantas dificultades para formarse que Elmer era tan solo el segundo doctor en física negro de la historia de los Estados Unidos. La primera persona que lo había conseguido había sido Edward Bouchet, en la Universidad de Yale 42 años antes y la siguiente no sería hasta 19 años después, cuando John M. Hunter se doctoró en la Universidad de Cornell. En química, solo dos años antes que Elmer, Saint Elmo Brady había conseguido en la Universidad de Illinois ser el primer titulado y no fue hasta 1972 cuando se doctoró en física la primera mujer afroamericana, Willie Hobbs Moore, que, cerrando el círculo iniciado por Elmer, también hizo su tesis en la Universidad de Michigan sobre espectroscopía infrarroja, en su caso, aplicada a proteínas.

Nueva York

Habitualmente una persona con el título de doctor no tenía ningún problema en encontrar trabajo en los cientos de universidades y *colleges* de los Estados Unidos. Elmer, a pesar del éxito de su investigación, no pudo encontrar uno. Si ya era difícil que los estudiantes (y sus padres) toleraran un compañero negro, que aceptaran un profesor resultaba casi imposible.⁵ Después de muchos intentos, Elmer decidió mudarse a Nueva York, uno de los pocos lugares en los que su doctorado en física podría ser valorado.

En aquel momento, el barrio del Harlem se estaba convirtiendo en la mayor concentración de ciudadanos negros del mundo,⁶ siendo el principal receptor de la **Primera Gran Migración**, un proceso en el que millones de afroamericanos de las zonas rurales del Sur emigraron a las ciudades industriales del Norte para escapar de la pobreza, las leyes Jim Crow, los linchamientos y el Ku Klux Klan. Esta sensación de libertad que muchos vivían por primera vez fue el caldo de cultivo de un movimiento literario e intelectual llamado **Renacimiento del Harlem**, basado en la identidad cultural negra, que llegó a ser uno de los movimientos artísticos más importantes de la historia de los Estados Unidos.

Desde su llegada a Nueva York, Elmer estuvo muy involucrado en el movimiento y formó parte del círculo intelectual

5 Como las universidades americanas requerían que los estudiantes de doctorado impartieran clase, el rechazo a docentes negros impidió que muchos pudieran obtener su título. Un ejemplo famoso es el de Percy Lavon Julian, pionero en la síntesis de productos naturales, que tuvo que abandonar el doctorado en la Universidad de Harvard por este motivo.

6 Con más de 175.000 personas en las escasas 700 hectáreas del barrio.

de figuras como W.E.B. Du Bois, Langston Hughes, Charles S. Johnson y Walter White.^[6] También compatibilizó su trabajo como consultor con el activismo social. Cuando estalló la pandemia de gripe de 1918, Elmer estuvo ayudando en Hospital Lincoln del Bronx a los soldados negros que habían participado en la Primera Guerra Mundial. Allí conoció a Nellalitea “Nella” Larsen, una enfermera que aspiraba a ser escritora y, a través de su amor compartido por la literatura, se enamoraron.^[4]

Nella había sufrido un pasado traumático debido al color de su piel. Era la hija de dos inmigrantes, la danesa May Hansen y el afrocaribeño Peter Walker. Cuando tenía dos años, su padre les abandonó y su madre se casó con otro danés, Peter Larsen, con el que tuvo otra hija, Anna. Nella creció siendo la única persona con la piel oscura de su familia, su colegio y su barrio y fue despreciada por ello en todos esos ámbitos. En cuanto pudo, Nella se fue a estudiar a la Universidad Fisk, tratando de encontrar un ambiente en el que sintiera que pertenecía, pero solo halló más discriminación, aquí por ser demasiado blanca, y terminó siendo expulsada. Tampoco se adaptó al Sur, donde cualquier persona que tuviera un único tatarabuelo negro era segregada por ley.⁷ Así que se marchó a Nueva York, estudió enfermería en el Hospital Lincoln y se quedó trabajando allí.

El 3 de mayo de 1919, Elmer y Nella se casaron en una ceremonia oficiada por William, el hermano pastor de Elmer. A Nella no le acompañó ningún familiar.^[17] Desafortunadamente, su matrimonio pronto comenzó a tener problemas. Nella no encajaba en el ambiente harlemita, donde la búsqueda de igualdad racial había creado un código social basado en valores morales y religiosos que ella sentía opresivos. Elmer no entendía a su esposa y se sentía avergonzado y a veces atacado cuando ella publicaba textos basados en sus emociones. Tampoco ayudaban los continuos problemas económicos por los que pasaban. Nella había tenido que reducir su jornada para dedicar más tiempo a su carrera literaria y Elmer trataba de cambiar de empleo, pero su salario siempre estaba limitado por el racismo.^[6] En 1922 trabajó como investigador en la Federal Engineer Development Corporation y en 1924 cambió a la Burrows Magnetic Equipment Corporation, donde patentó cuatro instrumentos para medir las propiedades magnéticas y eléctricas de diferentes materiales.⁸

En 1927, Elmer volvió a cambiar de trabajo, pero llegó a la conclusión de que por mucho que se esforzara nunca iba a ser pagado como se debía. Ante este hecho, contactó con el presidente de Fisk y, tras un periodo de negociaciones fue contratado como catedrático para crear un departamento de física. Nella, quien ya había publicado dos novelas exitosas,⁹ no quería volver al campus de donde había sido expulsada. Además, acababa de ganar la beca Guggenheim,¹⁰ que consistía en 2500 dólares para trabajar en su próxima novela sin

presiones económicas y Nella, como muchos autores norteamericanos, quería utilizarla para encontrar la inspiración en Europa.¹¹ Viendo que sus vidas tomaban caminos distintos, Elmer y Nella se separaron.



Figura 5. Fotografía de Nella Larsen en 1928 (Dominio público)

Nashville

Elmer llegó al campus de la Universidad Fisk en otoño de 1930. Se enfrentaba a un reto inmenso, pero no se acobardó. Montó su laboratorio de espectroscopía infrarroja, ayudó a diseñar el nuevo edificio de ciencias, reclutó para la universidad a varias figuras del Renacimiento de Harlem, participó en la organización del festival de artes de la ciudad y organizó el temario de la carrera de física. Su intención era que los estudiantes encontraran en Fisk el mismo nivel que en cualquier otra universidad del Norte.¹² Elmer incluyó en el currículo una asignatura que él mismo impartiría, basada en su creencia de que la ciencia es un aspecto esencial de la cultura. La materia se llamaba “Física Cultural” y abarcaba la historia de la física desde la Antigua Grecia hasta la actualidad.^[6]

Elmer era una figura popular en el campus universitario y los alumnos sabían que podían encontrarlo siempre en su laboratorio fumando su inseparable pipa. Era además conocido por sus esfuerzos en la lucha por los derechos civiles de las personas negras. Un caso importante en el que participó fue el de Juliette Derricote, decana de la universidad.^[18] El 12 de noviembre 1931, Juliette viajaba a Atlanta en un coche con otros tres estudiantes, Nina Johnson, Miriam Price y Edward Davis, cuando otro coche les hizo volcar en una

7 Esta norma se conoce como la **Regla de una gota**.

8 Patentes US1686815A, US1800676A, US1807411A y US1818184A.

9 *Arenas movedizas* y *Claroscuro* (en inglés *Passing*). En 2021 Netflix adaptó al cine esta última novela.

10 Fue la primera mujer afroamericana en recibirla.

11 Nella pasó dos años en Europa dividida entre Mallorca y París.

12 Elmer lo consiguió; muchos de sus estudiantes acabaron sus estudios después en importantes universidades.

zanja. A pesar de las graves heridas, los cuatro pasajeros fueron reñidos por el conductor del otro vehículo, quien se marchó sin ayudar. Unos testigos les llevaron al hospital, pero no les atendieron por ser negros y tuvieron que ser trasladados a la casa de una señora que cuidaba de los enfermos rechazados. Edward Davis logró contactar con la universidad, que envió a Elmer junto al químico Saint Elmo Brady y el musicólogo Werner Lawson para asistirles, pero cuando consiguieron trasladarles a un hospital fue demasiado tarde. Juliette murió de camino y Nina al día siguiente. Elmer se encargó de difundir el caso y logró que la **NAACP**, la Asociación Nacional para el Progreso de las Personas de Color, investigara lo ocurrido. También envió cartas a amigos del Harlem, como Langston Hughes y W.E.B. Du Bois, para que escribieran al respecto y nadie se quedara sin saber lo que le había ocurrido a Juliette.



Figura 6. Retrato de Elmer Imes en su época de catedrático en la Universidad Fisk (Fuente: Ruth Landes Papers, National Anthropological Archives, Smithsonian Institution)

Divorcio

En Nashville, Elmer comenzó una relación con Ethel Gilbert, una administrativa blanca de la Universidad. Aunque Elmer estaba separado y sabía que Nella también había continuado con su vida, la pareja tenía que mantener su relación en secreto pues tanto las relaciones interraciales como el adulterio estaban muy mal vistos.¹³ Pero, con el tiempo, los

13 Y los matrimonios interraciales prohibidos.

rumores en el campus se hicieron insostenibles y la Universidad tomó cartas en el asunto. Ethel tuvo que renunciar a su trabajo y abandonar Tennessee y Elmer fue presionado para que regresara con su mujer. Nella, que acababa de llegar de Europa, aceptó retomar la relación, pero pronto se dieron cuenta que no soportaban estar juntos y, tras varios meses de convivencia, las discusiones se hicieron cada vez más frecuentes y broncas. En una de ellas, Nella saltó por la ventana y se partió una pierna. Después de este incidente, decidieron divorciarse. En Tennessee era necesario especificar las causas del divorcio y Nella argumentó crueldad, ya que, sorprendentemente, a diferencia del adulterio, los malos tratos no dañaban la reputación de su marido. Elmer se comprometió a pagar una pensión a su exmujer y, con este acuerdo, el 30 de agosto de 1933, el matrimonio se divorció.^[19]

Un par de meses más tarde, *The Afro-American*, uno de los principales periódicos de la comunidad negra en Estados Unidos, publicó en su portada el *affaire* de Elmer (Figura 7) y, durante dos semanas, detalló todos los trapos sucios de su divorcio. El escándalo hizo mucho daño a la pareja. Sobre todo a Nella, que a su vez se estaba enfrentando a una acusación de plagio. Dejó la escritura, se apartó de los ambientes culturales de Nueva York y regresó a la enfermería. Elmer, por su parte, se fue a trabajar durante unos meses a la Universidad de Nueva York donde estuvo realizando experimentos con rayos X y materiales magnéticos.



Figura 7. Parte superior de la portada de *The Afro American* del 21 de octubre de 1933 que abre con el titular sobre el *affaire* Imes. (Dominio público)

El final

Al regresar a Fisk, Elmer tuvo una vida más reservada. Comenzó una nueva línea de investigación con lo que había aprendido en Nueva York y continuó con sus clases. Todos los veranos organizó un curso de espectroscopía infrarroja para estudiantes del Sur que, a pesar del intenso calor húmedo de Tennessee, consiguió traer las figuras más importantes del campo. Pero a finales de los años 30, le diagnosticaron un cáncer de garganta y se mudó a Nueva York para recibir tratamiento.^[20] La Universidad de Nueva York le contrató como



Figura 8. Elmer Imes en su laboratorio de la Universidad Fisk (Fuente: Ruth Landes Papers, National Anthropological Archives, Smithsonian Institution)

investigador y, mientras pudo, continuó su trabajo sobre materiales magnéticos, pero el 11 de septiembre de 1941 falleció.^[7] El funeral tuvo lugar en la iglesia presbiteriana de St. James en Harlem,^[5] que su hermano William dirigía y unos días más tarde su cuerpo fue incinerado en Queens y las cenizas esparcidas sobre un rosal en su casa del campus de Nashville.^[21]

Al año siguiente, la Universidad de Michigan donó a la de Fisk un espectrómetro infrarrojo en memoria de Elmer, con el que estudiantes y profesores comenzaron a publicar artículos y acudir a conferencias. La presencia cada año de científicos negros en congresos de SESAPS, la sección sureña de la Sociedad Física Americana, hizo que sus colegas blancos fueran testigos directos de las injusticias de la segregación y decidieran celebrar sus reuniones en lugares que no practicaran la discriminación racial. Incluso en 1955 el congreso se realizó en la Universidad Fisk, siendo la primera vez que un evento de estas características se celebró en una universidad negra.^[22]

Elmer Imes tuvo que enfrentar odio, discriminación y violencia en los aspectos más cotidianos de su vida y, aun así, con talento y capacidad de trabajo, consiguió realizar una importante contribución en una época decisiva para la ciencia y convertirse en doctor, algo que para una persona con el color de su piel era casi imposible. Quizás si el racismo no hubiera truncado su carrera justo cuando debía comenzar a ser más productiva hoy más personas conocerían a Elmer y

lo recordarían al hablar del espectro infrarrojo del cloruro de hidrógeno, pero precisamente por eso es necesario poner en valor biografías como la suya, para que sirvan de ejemplo a las personas que carecen de privilegios y quieren, como Elmer, dedicar su vida a la educación, la ciencia y a lucha por los derechos humanos.

Bibliografía

- [1] D. P. Shoemaker, C. W. Gardland, *Experiments in Physical Chemistry*; McGraw-Hill: San Francisco, 1962.
- [2] J. M. White, *Physical Chemistry Laboratory Experiments*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1975.
- [3] G. P. Matthews, *Experimental Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 1985.
- [4] G. Hutchinson, *In Search of Nella Larsen: A Biography of the Color Line*; Harvard University Press: Cambridge, Massachusetts, 2006.
- [5] J. O. McCloud, Interview Dr William Lloyd Imes, 1981. (<https://www.history.pcusa.org/blog/2023/01/african-american-leaders-william-lloyd-imes>. Acceso: 07-02-2023)
- [6] R. E. Mickens, *Physics Today* **2018**, 71 (10), 28–35.
- [7] Elmer Imes, a Quantum Physicist during the Harlem Renaissance, AIP Center for History of Physics, 2018.
- [8] P. Drude, *Ann. Phys.* **1904**, 319 (9), 677–725.
- [9] E. von Bahr, *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft* **1913**, 15, 710–731.
- [10] W. W. Sleator, *The Astrophysical Journal* **1918**, 48 (2), 125.
- [11] E. S. Imes, *Astrophysical Journal* **1919**, 50, 251–276.
- [12] M. X. A. Haley, *The Autobiography of Malcolm X*; Grove Press: New York, 1965.
- [13] H. Kragh, The Isotope Effect: Prediction, Discussion, and Discovery. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **2012**, 43 (3), 176–183.
- [14] F. W. Aston, *Nature* **1920**, 106 (2667), 468–468.
- [15] A. Kratzer, *Z. Physik* **1920**, 3 (6), 460–465.
- [16] J. H. Stith, Diversity and Inclusion - Uncovering the Hidden Figures; APS, 2018; p L06.004.
- [17] B. Stephens, *Nella Larsen: An Untold Story of Race through Literature*, University of Mississippi, 2017.
- [18] Physicist Activist: Dr. Elmer Imes and the Civil Rights Case of Juliette Derricotte, AIP Center for History of Physics, 2019.
- [19] A. Medland, *London Review of Books* **2021**, 43.
- [20] W. F. G. Swann, *Science* **1941**, 94 (2452), 600–601.
- [21] R. E. Mickens, Elmer Samuel Imes, Scientist, Inventor, Teacher, Scholar. In *Notable Black American Men*; Smith, J. C., Ed.
- [22] N. Fuson, Physics at Fisk University; APS, 1997; p DA.04, 1997.

Bicentenario de la independencia de México (1821-2021): Algunos aspectos del desarrollo de la Química del tiempo mexica-hispánico, de la etapa virreinal y del inicio nacional

José Pastor Villegas y Jesús Francisco Pastor Valle

HISTORIA DE LA QUÍMICA



J. Pastor Villegas¹ (derecha) J. F. Pastor Valle² (izquierda)

Avda. de España 22, bl. 1, 3A,
10001 Cáceres (España)

¹ E-mail: josepastorvillegas@gmail.com

² E-mail: jesusfpv@hotmail.com

Recibido: 02/12/2022

Aceptado: 17/02/2023

Resumen: Comentamos aspectos relativos a la Química del tiempo mexica-hispánico (1519-1535), del virreinato (1535-1821), y de México inicial (1821-1850). La Química floreció simultáneamente en las instituciones interrelacionadas Real Jardín Botánico y Real Seminario de Minería, fundadas en la capital virreinal en 1788 y 1792, respectivamente; Alexander von Humboldt difundió tal florecimiento en el siglo XIX. En los inicios de México, la historia del descubrimiento del eritronio, actual vanadio (vanadium, V) por el hispano-mexicano Andrés Manuel del Río y Fernández continuó, se construyeron ferrierías y hubo cátedra de Química en la Escuela de Medicina (1845) en las carreras de Medicina-Cirugía y Farmacia.

Palabras clave: Metales mexica e hispánicos, Pólvera negra hispánica, Química en instituciones novohispanas, Química en los inicios de México.

Abstract: Relevant chemical aspects of the Mexica-Hispanic time (1519-1535), of the viceroyalty (1535-1821), and of early Mexico (1821-1850) are discussed. Chemical flourished simultaneously in the interrelated institutions Royal Botanical Garden and Royal Mining Seminary, founded in the viceregal capital in 1788 and 1792, respectively; Alexander von Humboldt spread this flourishing. In early Mexico, the story of discovery of erythronium (vanadium, V) by the Hispanic Mexican Andrés Manuel del Río y Fernández continued, iron foundries were built and there was a chair of Chemistry at the School of Medicine (1845) in Medicine-Surgery and Pharmacy degrees.

Keywords: Mexica and Hispanic metals, Hispanic black powder, Chemistry in New Spain Institutions, Chemistry in early Mexico.

Introducción

Hoy se puede decir que la Química es la ciencia experimental que trata de la composición, estructura, propiedades y transformaciones de la materia en su diversidad, y de los cambios energéticos conexos. Obviamente, es una ciencia muy amplia.

A mediados del siglo XVIII las fronteras de la Química eran todavía difusas. Esta ciencia comenzó a florecer en Europa a partir de 1789, tras la publicación del conocido *Traité élémentaire de Chimie*, del químico universal Antoine Laurent Lavoisier (París, 1743-París, 1794),^[1] y de la primera revista mundial dedicada exclusivamente a la Química que fundó con el título *Annales de Chimie*.^[2] La primera de estas publicaciones se puede considerar fundacional de la Química y ambas fueron trascendentales para la docencia e investigación química posterior en general.

En el siglo XXI en curso, la Química sigue siendo la “ciencia central” por favorecer los avances en otras áreas científicas y tecnológicas.^[3] Es la ciencia que ha permitido los avances logrados en áreas diversas: salud, vivienda, etcétera.

Conocer la Historia de la Química, es decir, su desarrollo, nos instruye sobre el gran legado químico y justifica su futuro.^[4] El

asunto es complejo porque las aportaciones al conocimiento de la materia por el ser humano, desde la conquista del fuego, han sido dispersas en el mundo y por diversos intereses: minería y metalurgia, materia médica, etcétera.

El Descubrimiento o Encuentro de un Mundo Nuevo en 1492, llamado después América, no previsto por el experto navegante genovés Cristóbal Colón al servicio de los reyes españoles Isabel I de Castilla y Fernando II de Aragón y V de Castilla, o Reyes Católicos, fue un gran acontecimiento que tuvo repercusiones en la Ciencia y la Tecnología. En particular, en el desarrollo de la Química.

Concerniente a España, la primera revista científica especializada fue *Anales de Historia Natural*, llamada pronto *Anales de Ciencias Naturales* (octubre 1799-mayo de 1804).^[5] En ella, principal referente metropolitano en habla española, se publicaron algunos artículos conexos con la ciencia química de la metrópoli y de la época colonial. Casi un siglo después se fundó la Real Sociedad Española de Física y Química en la Universidad Central de Madrid (23-1-1903); el primer número de *Anales de Física y Química* es de marzo de 1903, desdoblada en *Revista Española de Física y Anales de Química* tras la separación de ambas sociedades científicas en 1980.^[6]

Iniciada la Transición a la democracia en España (1975-1983), la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, fundada el 25 de febrero de 1847, organizó en 1976 el *Coloquio sobre Historia de la Ciencia hispano-americana*, tendente a lograr un mayor desarrollo en España de la Historia de la Ciencia, en el que participaron representantes de las Academias de Ciencia hispanoamericana.^[7]

Coincidimos en señalar tres épocas en la Historia de la Química de México: prehispánica, colonial hispanoamericana e independiente o nacional.^[8] Resumimos sus límites temporales:

- El imperio mexica terminó (13-8-1521) tras tomar México-Tenochtitlán la Expedición de Hernán Cortés (1519-1521) y aliados indígenas, hecho ocurrido siendo rey-emperador Carlos, I de España (1516-1558) y V de Alemania (1519-1558). El extremeño Hernán Cortés (Medellín, Badajoz, 1485 – Castilleja de la Cuesta, Sevilla, 1547),^[9] militar y polifacético, llegó desde la española isla de Cuba a la América continental sin instrucción de conquistar ni establecer colonia.^[10] Moctezuma II Xocoyotzin (Ciudad de México, antes Tenochtitlán, México, 1468-1520), Moctezuma, era soberano de la gran confederación azteca;^[11] Cuitláhuac^[12] y Cuauhtémoc^[13] le sucedieron.
- El virreinato de Nueva España (1535-1821) tuvo 62 virreyes; Antonio de Mendoza y Pacheco fue el primero, entre 1535 y 1550.^[14] Reinando Fernando VII (1814-1833) finalizó, siendo Capitán general y jefe político superior Juan O'Donojú y O'Ryan.^[15]
- La independencia de México cristalizó entre el 15-9-1810 y el 28-9-1821. El militar criollo Agustín de Iturbide (Valladolid, México, 1783 – Padilla, México, 1824) se proclamó emperador de México (18-5-1822) y abdicó pronto (19-3-1823).^[16] Después llegó la República Federal de México.

En 1910, se fundó la primera y efímera Sociedad Química Mexicana, integrada en su mayoría por farmacéuticos de la Sociedad Farmacéutica Mexicana, hecho sabido hace poco tiempo.^[17] Siguió la Sociedad Química Mexicana (1926-1933); tuvo su *Revista Química*.^[18] En 1956 se fundó la Sociedad Química de México, Asociación Civil;^[19] tuvo su *Revista de la Sociedad Química de México* al año siguiente, que a partir de 2005 se transformó en *Journal of the Mexican Chemical Society*, y desde 2007 publica el *Boletín de la Sociedad Química de México*,^[20] en el que se ha afirmado que “México es un país con una tradición en el campo de la química, la cual no es muy conocida por sus profesores o sus alumnos”.^[21]

Tras el Primer Coloquio Mexicano de Historia de la Ciencia y la Tecnología (1963), se constituyó la Sociedad Mexicana de Historia de la Ciencia y la Tecnología (11-08-1964), de la que fue socio fundador Modesto Bargalló Ardévol, un científico español de la Guerra Civil Española (1936-1939) acogido, que se transformó en mexicano.^[22]

Según un congreso reciente, la nación mexicana es el resultado de fusiones étnicas de indígenas prehispánicos y

españoles y, en menor grado, con otras gentes de origen también europeo, africano y asiático.^[23] Añadimos que México es el primer país hispanohablante con enlaces químicos con España.

Hemos anticipado algunos aspectos químicos de la Ilustración en las ciudades de Madrid y México,^[5] epicentros de habla española. Aquí, doscientos años después de la independencia (1821-2021), pretendemos contribuir a la Historia de la Química de España y de México. En la extensión permitida, comentamos algunos aspectos o estampas desde finales del Imperio mexica o tiempo mexica-hispánico (1519-1535) hasta los inicios de México (1821-1850). Los años 1519, 1535 y 1821 son suficientemente significativos, y los de 1821-1850 fueron de transición de la segunda a la tercera época, e inestables.

La Historia de la Química de ambas naciones está muy dispersa. Sobre el tiempo mexica-hispano, entre otras fuentes, hemos releído con mucho cuidado las *Cartas de Relación*, de Hernán Cortés, primera fuente de conocimiento de México en Europa;^[24] son los cinco informes oficiales (políticos, jurídicos y militares) que envió a Carlos V entre 1519 y 1526.^[25] De acuerdo con Elliot, Hernán Cortés llamó Nueva España en su segunda carta al territorio que descubrió;^[26] añadimos que tuvo la curiosidad científica suficiente para incluir información conexas con el desarrollo de la Química. Sobre la etapa virreinal hemos consultado, entre otras fuentes, el *Ensayo político sobre la Nueva España*, del conocido científico alemán Alexander von Humboldt,^[27] que llegó al virreinato en los primeros años del siglo XIX. Y sobre México inicial, hemos consultado también numerosas fuentes rigurosas, mexicanas y españolas, algunas muy recientes.

Dos aspectos del tiempo mexica-hispánico

De acuerdo con el insigne americanista Miguel León-Portilla,^[28, 29] el primer encuentro o choque cultural de dos mundos que se ignoraban ocurrió en el Imperio mexica: Viejo Mundo (europeo) y Nuevo Mundo (indígena). Estamos de acuerdo que no se puede hablar de Química antes de Lavoisier, pero no es menos cierto que sí se puede hablar de prequímica remota de la ciencia que profesamos. Aquí, tratamos de dos aspectos que consideramos relevantes.

Elementos químicos

La Tabla 1 resume los párrafos que siguen.

Los elementos no metálicos carbono (carbón vegetal y negro de humo) y azufre, y los siete elementos metálicos hierro, cobre, plata, estaño, oro, mercurio y plomo eran conocidos y tenían aplicaciones en el Viejo Mundo desde la Antigüedad.^[30]

Hernán Cortés relató el itinerario de Veracruz a la gran ciudad lacustre de Tenochtitlán en la *Segunda Carta* (Segura de la Frontera, hoy Tepeaca, 30-10-1520); dejó claro que el carbón vegetal se usaba y el azufre no, y que los materiales metálicos del mercado de la capital eran “joyas de oro y de

Tabla 1. Elementos químicos del tiempo mexica-hispano.

Nombre y símbolo actual	Conocidos y usados en el Imperio mexica, según Hernán Cortés	Conocidos al menos en el Imperio mexica, según otros autores
Carbono, C	Si	Si
Azufre, S	No	¿?
Hierro, Fe	No	Si (no usado)
Cobre, Cu	Si	Si
Plata, Ag	Si	Si
Estaño, Sn	Si	Si
Oro, Au	Si	Si
Mercurio, Hg	No	Si (no usado)
Plomo, Pb	Si	Si

Fuente: Elaboración propia vistas las referencias [25] y [32-35].

plata, de plomo, de latón, de cobre, de estaño". No menciona el hierro ni el mercurio, y da información, recibida de Moctezuma, sobre los ríos de donde se extraía el oro.^[25] La mención del latón (aleación de Cu y Zn) extraña pues el Zn no se descubrió hasta 1746.^[31]

En la *Tercera Carta* (Coyoacán, 15-5-1522)^[25] narra los preparativos y la conquista definitiva de Tenochtitlán. En Tlaxcala se instaló la primera fragua para forjar los herrajes de los trece bergantines y otras piezas para el combate anfíbio ocurrido (13-8-1521).

En la *Cuarta Carta* (Tenexitlán [Tenochtitlán], 15-10-1524),^[25] relata la primera fabricación de armas de bronce en los inicios de Nueva España porque el suministro lo había impedido Juan de Fonseca [Juan Rodríguez de Fonseca], obispo de Burgos, influyente en la Casa de Contratación de la ciudad de Sevilla:

"Y por algunas provincias de las de estas partes me di mucha prisa a buscar cobre y di para ello mucho rescate [oro], para que más aína se hallase y como me trajeron cantidad, puse por obra con un maestro que por dicha aquí se halló, de hacer alguna artillería e hice dos tiros de medias culebrillas y salieron tan buenas que de su medida no pueden ser mejores y porque, aunque tenía cobre faltaba estaño, porque no se pueden hacer sin ello... Topado este estaño he hecho y hago cada día algunas piezas y las que hasta ahora están hechas son cinco..."

El trabajo de Edgar Ibarra sobre la Edad del Bronce y la Edad del Hierro en la América precolombina nos dice que las civilizaciones mexicas permanecieron en la Edad Neolítica, "pues el escaso desarrollo de la metalurgia no alcanzó a superar el uso común y general de los instrumentos de piedra".^[32] Y Elí de Gortari nos dice que en el Imperio mexica se utilizaron diferentes técnicas metálicas, la mayoría importadas, pero "los antiguos mexicanos no llegaron a utilizar

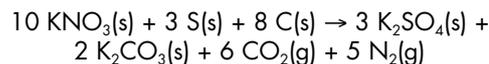
el hierro y, por lo tanto, tampoco arribaron al nivel social, económico y científico consecuente".^[33] El mismo autor da una versión de la técnica del colado "a la cera pedida",^[34] que permitió elaborar piezas huecas y macizas, utilizándose entonces cera de abeja para impregnar la superficie interior del molde.

Al elaborar la Tabla 1 (columna tercera) hemos visto también otros datos. Se duda si los indígenas utilizaron el azufre; el hierro lo conocieron por formar lo que hoy denominamos meteoritos, pero no lo usaron, y se da el dato de varios gramos de mercurio hallados en una tumba maya de Copán (Honduras).^[35]

Pólvora negra del Viejo Mundo en Nueva España

La pólvora negra fue usada en China en fuegos artificiales (950) y explosivos (1250), y en Europa hacia 1314,^[36] pero era desconocida en Nueva España.

Es una mezcla pulverulenta de nitrato de potasio (KNO₃), carbón vegetal (C) y azufre (S), en la que el primer ingrediente es el oxidante, el segundo es el combustible y el tercero sirve para ampliar la ignición. Como composición cuantitativa en masa, aprendimos: 75% de KNO₃, 14% de carbón vegetal pulverulento, 10% de S y 1% de humedad. Y como ecuación química de la reacción:^[37]



La reacción es exotérmica y los gases y productos higroscópicos de potasio forman un gran volumen de humo. Sin duda, debió aterrorizar a los indígenas pues la reacción transcurre con violenta expansión de gases.

La pólvora negra llegó a México prehispánico con Hernán Cortés. En la *Cuarta Carta* relata cómo se recogió azufre volcánico del Popocatepetl (ascensión que no presencié), y cómo se encontró salitre (KNO₃) de calidad por la necesidad urgente de fabricarla:^[25]

"Y para la munición no menos proveyó Dios, que hallamos tanto salitre y tan bueno, que podríamos proveer para otras necesidades, teniendo aparejo de calderas para cocerlo, aunque se gasta acá harto en las muchas entradas que se hacen y para el azufre, ya a vuestra majestad he hecho mención de una sierra que está en esta provincia, que sale mucho humo y de allí, entrando un español setenta u ochenta brazas, atado a la boca abajo, se ha sacado con que hasta ahora nos hemos sostenido. Ya de aquí adelante no habrá necesidad de ponernos en este trabajo, porque es peligroso; y yo escribo siempre que nos provean de España y vuestra majestad ha sido servido que no haya ya obispo que nos lo impida."

La pólvora negra se fabricó después del tiempo mexica-hispano. Como ramo de la Real Hacienda en 1569 y bajo régimen de arrendamiento hasta 1766. En este año fue de gestión estatal directa de los Borbones, suministrándola al

ejército y al público (principalmente para la minería).^[38] De la Fábrica de Pólvora de Santa Fe se abastecieron insurgentes y realistas en la Guerra de la Independencia y México durante algún tiempo.^[39]

Añadimos también que con Hernán Cortés llegaron a España (1528-1530) noticias de interés químico. En particular, con él vino por primera vez caucho mexicana al Viejo Mundo.^[40]

Tres aspectos virreinales

Acuñaación novohispana

La acuñaación es la conformación de metales comprimidos entre dos matrices que imprimen dibujos definidos en ambas caras de la pieza, normalmente hecha en frío.^[41]

Gobernando el primer virrey, se fundó la Casa de la Moneda en la Ciudad de México en 1535, primera de América, instalada detrás de la casa de Hernán Cortés, en donde se fabricaron piezas a mano, una por una, a golpe de martillo. El comienzo de la acuñaación coincidió con el descubrimiento de minas, principalmente de plata; la explotación de importancia comenzó en Zacatecas (8-9-1546). Durante todo el virreinato se emitieron 82 millones de reales en monedas de plata y 68 millones en monedas de oro.^[42] Además, fue la primera divisa global en el siglo XVII, usada en los comercios occidental (flotas de las Indias hacia España y resto del Viejo Mundo) y oriental (rutas marítimas que desde Acapulco iban a Manila en las islas Filipinas y posesiones en el océano Pacífico).^[43]

La acuñaación terminó con el uso como moneda de los granos del *cacahoaatl* o cacao (*Theobroma cacao* L.), uso mencionado en la *Segunda Carta*.^[25]

Método de amalgamación en patio

La Ag se puede encontrar nativa, mezclada con Au, o formando compuestos en minerales: clorargirita (AgCl), argentita (Ag₂S) y asociada a otros sulfuros (Cu, Zn, Sb y Pb). La fundición (en torno al año 2000 a. C) requería Pb; la amalgamación, la cianuración y el electrorrefinado fueron métodos posteriores.^[44]

El método metalúrgico de fundición fue practicado en ambos mundos. En el tratamiento térmico la plata se disolvía en el plomo, éste se eliminaba por oxidación con aire atmosférico y la plata quedaba como único residuo metálico sin alterarse.^[45] La plata nativa y sus cloruros eran fácilmente aprovechables por fundición en comparación con los sulfuros y sulfosales.

Del Hg, metal líquido ancestral llamado azogue en árabe,^[46] se conocía su capacidad de amalgamación (aleación líquida o semilíquida con metales) en la época romana, pero los romanos no amalgamaron la Ag.^[47] El método de amalgamación en patio lo descubrió empíricamente el español Bartolomé de Medina en la segunda mitad del siglo XVI, en la Pachuca virreinal (actual Estado de Hidalgo). Una versión

del método da nueve etapas:^[48] saca; molienda; ensalmorado, agregando sal común y "magistral" (sales de hierro o cobre) a casi todas las menas; incorporo del azogue por riego; repaso, trillando (a pie y luego con caballerías) para la absorción mercurial de la plata; tentaduras (exámenes); lavado en tina con agua y agitación por molinetes, separando la pella (amalgama de plata) y el lodo; desazogado en vasijas en hornos y recuperación de azogue; y fundición de la Ag en barras.

El Hg, imprescindible, se transportó desde las minas de Almadén (Ciudad Real, España) hasta Sevilla, seguido de transporte fluvial y marítimo hasta Veracruz y nuevo transporte terrestre hasta Pachuca y otras minas novohispanas. Las antiguas y famosas minas de Almadén, que lo suministraron durante siglos, han sido distinguidas recientemente.^[49, 50]

El nuevo método solucionó el beneficio de minerales pobres en Ag, incosteables por fundición a altas temperaturas por la escasez de leña combustible. Aunque el necesario Hg era un problema importante, el método se impuso durante más de tres siglos.

Los estudios sobre el método son numerosos. José Rodríguez Carracido disertó en el Ateneo de Madrid en 1892 (IV Centenario del Descubrimiento de América) sobre metalurgia en América; destacó al ingeniero minero español al tratar de la metalurgia de la Ag.^[45] Luis Muro, con documentos, no dudó que Bartolomé de Medina fue el introductor del beneficio de patio en Nueva España.^[51] Según Manuel Castillo Martos fue "el metalurgista empírico más importante del siglo XVI y el que influyó decisivamente para que el proceso de amalgamación de minerales de plata entrara en la revolución tecnológica"; da datos de la primera obtención a gran escala a partir de minerales de baja ley, y del lugar (Xilotec) y fecha (29-12-1555) en la que escribe al virrey Luis de Velasco.^[52] Julio Sánchez Gómez ha biografiado a Bartolomé de Medina (Sevilla, 1503-1504 – Pachuca, México, 1585), dejando clara la originalidad de su método industrial.^[53] Asunto complejo es el mecanismo del proceso.^[45, 47, 52]

Consideramos que tal método fue un "valioso legado de España e Hispanoamérica a la metalurgia universal".^[54]

Química en la Ilustración novohispana

En España, ausente en el inicio de la Revolución científica de los siglos XVI y XVII, las reformas borbónicas de la Ilustración (1700-1808 o 1814) impulsaron el desarrollo científico y tecnológico en los territorios español y virreinal, principalmente en los reinados de Carlos III (1759-1788) y Carlos IV (1788-1808), al margen de la universidad española.^[5]

En la capital virreinal mexicana se fundaron el Real Jardín Botánico y el Real Seminario de Minería. En ambas instituciones, fundamentales para el desarrollo de la nueva nación,^[55] floreció la Química.

Tras arribar la Real Expedición Botánica a Nueva España (1787-1803), se fundó el Jardín en 1788; estuvo orientado a la docencia e investigación botánica aplicada a la Medicina, Cirugía y Farmacia. Hemos investigado sobre la institución y su catedrático Vicente Cervantes Mendo (Ledrada, Salaman-

ca, 1758 – Ciudad de México, 1829)^[56], distinguiendo tres etapas en la vida y obra de quien fue un eminente farmacéutico, botánico y químico: España (1758-1787), México virreinal (1787-1821) y México (1821-1829).^[57, 58] Recordamos que impartió conocimientos botánicos en sintonía con Carl von Linné, y conocimientos químicos en sintonía con Lavoisier. Entre otros, los criollos José Mariano Mociño y Losada, Luis José Montaña Carranco y Leopoldo Río de la Loza, afines a la Química, fueron sus discípulos. Inicialmente, el erudito novohispano José Antonio de Alzate y Ramírez no apoyó las innovaciones docentes. El catedrático aplicó conocimientos modernos en sus investigaciones, entre las que destaca el estudio del árbol mexicano del *ule* o árbol del caucho, de su látex y de su caucho, anticipada en un discurso de apertura (2-6-1794) y premiada en Madrid.

El mencionado Cervantes tradujo en México por primera vez al español el famoso tratado de Lavoisier para uso en la institución minera, con el título *Tratado de Química* (1797), hecho desvelado por la investigadora mexicana Aceves Pastana en 1989.^[55]

Objetivo de las reformas borbónicas fue también la formación minera y metalúrgica, por la importancia económica,^[59] al margen de la universidad virreinal.

En el reinado de Carlos III, el ya eminente minero y metalurgista Fausto Delhuyar Lubice (Logroño, 1755, Madrid, 1833)^[60, 61] fue nombrado director del Tribunal de Minería de México en 1786. Con él, formado en las mejores instituciones educativas europeas, pasaron para enseñar e investigar expertos centroeuropeos desde Cádiz a Veracruz, en la fragata real *La Venus*, a mediados de junio de 1788: Friedrich Traugott Sonneschmidt, Franz Fischer y otros, incluyendo sus familias y criados.^[62]

Ya en el reinado de Carlos IV, corriendo 1789 (13-1-1789), tomó posesión del cargo de director del Tribunal (aspectos legales), sucediendo al criollo Joaquín Velázquez de Cárdenas y León. Y casi tres años después se inauguró mencionado Seminario (1-1-1792), a cargo de mencionado Delhuyar Lubice hasta 1821, estructurado como la centroeuropea Escuela de Mineralogía de Freiberg; fue su mejor logro.^[60]

La primera sede fueron casas próximas al Hospital de San Nicolás hasta 1811.^[63] En ella comenzó por primera vez, de manera oficial, la formación de técnicos de minas expertos, y después en el bello edificio neoclásico Palacio de Minería.^[64, 65] El plan académico (cuatro años y prácticas mineras en los dos últimos) tenía asignaturas principales y auxiliares.

La Química, limitada a la materia mineralógica, fue asignatura principal en el tercer año del plan de estudios. La docencia comenzó con Ignaz Lindner von Lindenthal (Schemnitz, Hungría, c. 1763 – Ciudad de México, México, 1805), médico y mineralogista, quien estableció el primer laboratorio químico y la impartió de 1796 hasta 1805; dio lectura al discurso inaugural (20-10-96), pero enfermó y se hizo cargo de ella el director (1796). Dos egresados de la institución minera continuaron impartíendola: Francisco Álvarez Coria (sustituto en 1805) y Manuel Cotero (1805-1819).^[64-67]

A las clases de Química asistieron también otros interesados. Dos de ellos fueron los ya mencionados criollos Montaña Carranco y Río de la Loza.

En el reinado de Carlos IV, Fausto Delhuyar Lubice incorporó al Seminario a Andrés Manuel del Río y Fernández (Madrid, 1764 – Ciudad de México, 1849). Se estaba formando en las mejores instituciones educativas europeas y fue también un eminente mineralogista y químico; llegó a Veracruz en el navío de guerra *San Pedro de Alcántara* (transportador de Hg) el 20-10-1794, con criado y material docente. Más práctico que teórico, prefirió la asignatura de Mineralogía antes de pasar al virreinato, que comenzó a impartir en abril (27-4-1795).^[63-65, 68-72]

En el Seminario, además de docencia, se realizaron investigaciones químicas. Muy relevantes fueron dos.

En primer lugar, las investigaciones del abogado y minero zacatecano José Garcés y Eguía, y las de Sonneschmidt, controladas por la institución, demostraron que la amalgamación de patío era mejor que otros métodos considerados innovadores.^[59, 63]

En segundo lugar, Del Río descubrió un nuevo elemento químico en el Seminario, entre 1800 y 1801, colaborando sus ayudantes Manuel Ruiz de Tejada y Manuel Cotero. Aspectos históricos del elemento llamado en español pancromo y eritronio, actual vanadio, están resumidos en la Tabla 2.^[63-65, 68-75]

En principio, el mineral analizado se denominó plomo pardo de Zimapán o zimapanio, procedente de la mina La Purísima, en Cardonal, distrito de Zimapán, hoy Estado de Hidalgo, abundante en minas de plata. Noticia breve sobre el elemento, llamado pancromo, se publicó en *Anales de Ciencias Naturales* en 1803.

Von Humboldt visitó el virreinato (1803-1804); llegó procedente de Quito (Ecuador) con el gran científico francés conocido como Aimé Bonpland, y el militar colombiano Carlos Montúfar Larrea. Según él, el Seminario, el Jardín y la Academia de las Nobles Artes eran las mejores instituciones de todo el continente americano; destacó a Vicente Cervantes y a Fausto Delhuyar. Sobre el estado avanzado de la Química y Del Río, escribió:^[76]

“Los principios de la nueva química, que en las colonias españolas se designa con el nombre algo equívoco de *Nueva filosofía*, están más extendidos en Méjico que en muchas partes de la península. Un viajero europeo se sorprenderá de encontrar en lo interior del país, hacía los confines de la california, jóvenes mejicanos, que racionan sobre la descomposición del agua en la operación de la amalgamación al aire libre. La escuela de minas tiene un laboratorio químico, una colección geológica clasificada según el sistema de Werner y un gabinete de Física, en el cual no solo se hallan preciosos instrumentos de Ramsden, Adams, de Lenoir, y Luis Berthoud, sino también modelos ejecutados en la misma capital con la mayor exactitud, y de las mejores maderas del país. En Méjico se ha impreso la mejor obra mineralógica que posee la literatura española, el manual de orictognosia, dispuesto por el señor Del Río según los principios de la escuela de Freiberg, donde estudió el autor. En Méjico se ha publicado la primera traducción española de los elementos de química de Lavoisier. Cito estos hechos se-

parados, porque dan una idea del ardor con que se ha abrazado el estudio de las ciencias exactas en la capital de la Nueva-España, al cual se dedican con mucho mayor empeño que al de las lenguas y literatura antiguas”.

Von Humboldt opinó que su condiscípulo europeo había redescubierto el Cr. Este elemento fue aislado por el farmacéutico y químico francés Nicolas Louis Vauquelin en 1798, tras disolver el mineral crocoíta (PbCrO_4) en ácido clorhídrico.^[73] Del Río, desconocedor del Cr, rectificó (1804) erróneamente, e Hippolyte Victor Collet-Descotils, conocedor del Cr, analizó erróneamente el mineral mexicano en Francia (1805). Ambos hechos motivaron el abandono temporal del descubrimiento del eritronio.

En el abandono debieron influir tres hechos de la Ilustración española: la *non nata* Real Academia de Ciencias Naturales de Madrid (1796), la ineficaz fundición administrativa de laboratorios químicos estatales en Madrid que siguió, y la corta vida de *Anales de Ciencias Naturales* (1799-1804). En otras palabras, la discontinuidad de la ciencia española.^[5]

Tras la visita de Von Humboldt, Del Río fue comisionado para establecer una ferrería en Coalcomán (Michoacán) por la necesidad de material siderúrgico, que no llegaba de Inglaterra, Alemania y España por conflictos bélicos; colaboraron algunos de sus alumnos. Fue la primera ferrería de Hispanoamérica, cuyos dos hornos produjeron hierro y acero (abril de 1807), pero la insurgencia se apoderó de la ferrería (1810) para producir material de guerra (cañones, municiones, etcétera); resultó finalmente destruida.^[63-65, 70-72, 77]

Aspectos químicos en México (1821-1850)

En México del XIX hubo cambios de tipo político, económico, social y cultural.^[78] Estos cambios dificultaron el desarrollo científico y tecnológico.

Siguen epígrafes de acuerdo con la afirmación:^[79]

“La violenta crisis de 1810-1821 frenó transitoriamente el ritmo de la labor científica, aunque no logró extinguirla. De 1821 a 1850 la ciencia mexicana vivió en buena medida del vigoroso empuje ilustrado y siempre sujeta a los avatares de la inestabilidad”.

Química conexas con las instituciones virreinales

Vicente Cervantes Mendo solicitó permiso (29-6-1822) al emperador Iturbide para abrir el curso de Botánica en el Palacio Imperial; fue concedido dos días después. Su cátedra, conexas con la Química, la desempeñó hasta su muerte en 1829, y sobrevivió.^[57]

Fausto Delhuyar Lubice dejó el Tribunal de Minería (22-10-1821) y dimitió como director general de Minería (9-11-1821).^[70] En los primeros meses de 1822 regresó a la España del reinado de Fernando VII, destacando en asuntos de minería.^[59-61, 70, 80]

El Seminario se llamó Establecimiento Tercero de Ciencias Físicas y Matemáticas (6-10-1833), y estuvo a cargo de egresados virreinales; hubo un nuevo Reglamento y Plan de Estudios.^[70]

Del Río, tras ser diputado por la Nueva España en la Cortes Españolas del Trienio Liberal (1820-1823), no aceptó ofertas científicas, y de su Madrid natal retornó a México, su segunda patria; pasó en 1829 a Estados Unidos de América (Washington, Filadelfia y Boston), y después tomó posesión (24-2-1834) de la nueva cátedra de Geología y Mineralogía.^[70, 72]

La historia del vanadio continuó (Tabla 2). Nils Gabriel Sefström, director de la Escuela de Minas de Falun, descubrió en 1830 un elemento al estudiar barras de hierro de la ferrería de Eckersenholtm, que trabajaba con mineral de la mina Taberg, Smaland (Suecia); lo llamó vanadium, por sugerencia del gran químico sueco Jöns Jakob Berzelius, aludiendo a

Tabla 2. Aspectos históricos del vanadio, dos veces descubierto.

Mineral y mina	Elemento o compuesto	Publicación
Plomo pardo de Zimapán, o zimapanio, de la mina La Purísima, en Cardonal, Zimapán	Óxido (14.80%) coloreado de elemento nuevo al que llamó pancromo y después eritronio	A. M. del Río, Discurso de las vetas, leído en los actos del Real Seminario de Minería... <i>Gazeta de México</i> , 1802 , 12, 179-183; 13, 186-188.
Mineral de la misma mina.	Pancromo, en nota breve en <i>Anales de Ciencias Naturales</i> .	R. de la Quadra, Introducción a las tablas comparativas de las sustancias metálicas, <i>Anales Ci. Nat.</i> , 1803 , 6(16), 1-46.
Mineral de la misma mina.	Cromato de plomo y óxido (error de Del Río al rectificar).	A. M. del Río, Discurso de las vetas, leído en los actos del Real Seminario de Minería, <i>Anales Ci. Nat.</i> , 1804 , 7(19), 30-48.
Mineral de la misma mina entregado por Von Humboldt en l'École des Mines parisina.	Cromo (16% ácido crómico), dato erróneo del análisis de H. V. Collet-Descotils.	H. V. Collet-Descotils, Analyse de la mine brune de plomb de Zimapan, dans le royaume du México, envoyée... <i>Annales de Chimie</i> , 1805 , 53, 268-271.
Mineral de hierro de la mina Taberg, Smaland (Suecia).	Vanadium, nombre del nuevo elemento sugerido por J. J. Berzelius.	N. G. Sefström, Sur le vanadium, métal nouveau trouvé dans du fer en barres... <i>Annales de Chimie et Physique</i> , 1831 , 46, 105-111.

Fuente: Elaboración propia, vistas las referencias [63-65] y [68-75].

Vanadis, diosa de la belleza de la mitología escandinava. En 1831, Berzelius señaló que Del Río había descubierto antes el erythronium, y su alumno Friedrich Wöhler, notable químico alemán, estableció la identidad con el vanadium. Von Humboldt afirmó en la Sociedad de Farmacia de París (marzo, 1831) el descubrimiento anterior de Del Río.^[72, 75]

Los "30 años [1801-1831] que pasaron dejaron ver la disputa entre Francia, Alemania y Estados Unidos y el desplazamiento paulatino que experimentaron en su hegemonía sobre la ciencia química como una herramienta científica de poder y control global".^[75]

Aunque la IUPAC estableció el nombre vanadium (en español, vanadio), el símbolo V, y que el mineral mexicano de donde se aisló en 1801 se llamó vanadinita (clorovanadato de plomo, $Pb_3[Cl(VO_4)_3]$).^[74], la historia del elemento tiene epílogo. Los mexicanos Manuel Sandoval Vallarta y Arturo Arnáiz y Freg solicitaron en 1947 el cambio de vanadium por erythronium en *Nature*, con resultado negativo;^[81] Bargalló argumentó también sobre tal cambio en 1959.^[82] Hoy se sigue insistiendo.^[83]

Con el descubrimiento de Del Río, "la contribución española al descubrimiento de nuevos elementos de la tabla periódica es modesta (dos y medio) pero significativa":^[84] platino (1748), wolframio (1783) y vanadio (eritronio, 1801).

España y México no deben olvidar su pasado científico común, en particular, químico. Se ha conmemorado una efeméride de Vicente Cervantes Mendo, y varias efemérides de los hermanos Delhuyar y Lubice, y de Del Río. Y otros reconocimientos.

Reciente es el acuerdo del pleno del Ayuntamiento de Madrid (28-1-2020), por unanimidad, de aprobar las iniciativas del Grupo Especializado en Didáctica e Historia de la Física y la Química, común a las Reales Sociedades de Física y de Química, de recordar al madrileño Andrés Manuel del Río y Fernández. Una es dedicarle un espacio público o edificio científico.^[85]

Siderurgia incipiente: primeras ferrerías mexicanas

En la metrópoli hubo ferrerías anteriores al siglo XVI, hasta finales del siglo XIX.^[86] En ellas se utilizó carbón vegetal como combustible y reductor de los minerales de hierro en hornos relativamente pequeños.

En México, se intentó reconstruir la Ferrería de Coalcomán y se construyeron otras entre 1825 y 1850: Piedras Azules en el Estado de Durango en 1826, en Michoacán, Morelos, Jalisco y Oaxaca.^[77]

El primer alto horno fue muy posterior. El alto horno de la Compañía de Hierro y Acero de Monterrey, S. A., establecida en 1900 (5-5-1900), fue el único de Hispanoamérica durante más de 35 años.^[87]

Cátedra de Química en la Escuela de Medicina

Suprimidas las instituciones virreinales Real Tribunal del Protomedicato (1831) y Real y Pontificia Universidad de México (1833), se inauguró el Establecimiento de Ciencias Médicas en diciembre de 1833, luego Colegio de Medicina

(1834) y Escuela de Medicina (1842).^[88] En estos centros se introdujo la Química en la formación de médicos-cirujanos y farmacéuticos, ya que los aspirantes hasta 1843 se formaron en la institución minera mexicana.

Leopoldo Río de la Loza (México, 1807 – 1876), cirujano (1827), farmacéutico (1828) y médico (1833) fue clave en la institucionalización de la Farmacia y la Química en su patria.^[78, 89, 90]; impartió el primer curso de Química médica en 1845.^[91] Fue autor de un texto útil para los alumnos sin formación de Química general, considerado el primero escrito por un mexicano, del que se conocen hoy las ediciones de 1849 y 1862, hecho aclarado en dos artículos muy recientes.^[92] En el bicentenario de su natalicio (2007) se desconocía la primera y la segunda se publicó en versión facsimilar con un importante estudio introductorio de la ya mencionada investigadora mexicana Patricia Elena Aceves Pastrana.^[78]

Conclusiones

- 1) Los mundos mexicana e hispano, tan diferentes, se encontraron durante la Expedición de Hernán Cortés (1519-1521). El primero estaba en un gran desarrollo neolítico, con escaso desarrollo del bronce; el azufre no se usaba, el hierro y el mercurio no se producían, y la pólvora negra no se conocía. Y el segundo estaba en la Edad Moderna. Hernán Cortés aportó información a ambos mundos relacionada con la Química.
- 2) La acuñación en 1535 fue una innovación conexas con la minería y la metalurgia de la plata. Desde 1555, este metal se produjo a escala industrial, en Pachuca, por el método de amalgamación en patio, de Bartolomé de Medina, hasta el siglo XIX.
- 3) La Química floreció simultáneamente en las instituciones interrelacionadas Real Jardín Botánico (1788-1821) y Real Seminario de Minería (1792-1821), al margen de la universidad mexicana virreinal. En la primera, sin cátedra de Química, con Vicente Cervantes Mendo. En la segunda, dirigida por Fausto Delhuyar Lubice, la Química fue una asignatura principal, impartida a partir de 1796 por varios profesores. No la impartió Andrés Manuel del Río y Fernández, descubridor del eritronio en 1801 (actual vanadio), pero su labor en la ciencia afín Mineralogía fue fundamental para su continuación.
- 4) Tal florecimiento fue conocido *in situ* por el gran científico alemán Alexander von Humboldt en los inicios del siglo XIX, y lo difundió internacionalmente en los inicios de México (1821-1850). En esos años, la historia del eritronio continuó, se construyeron ferrerías y en la Escuela de Medicina hubo cátedra de Química en 1845, a cargo del insigne Leopoldo Río de la Loza.

Agradecimientos

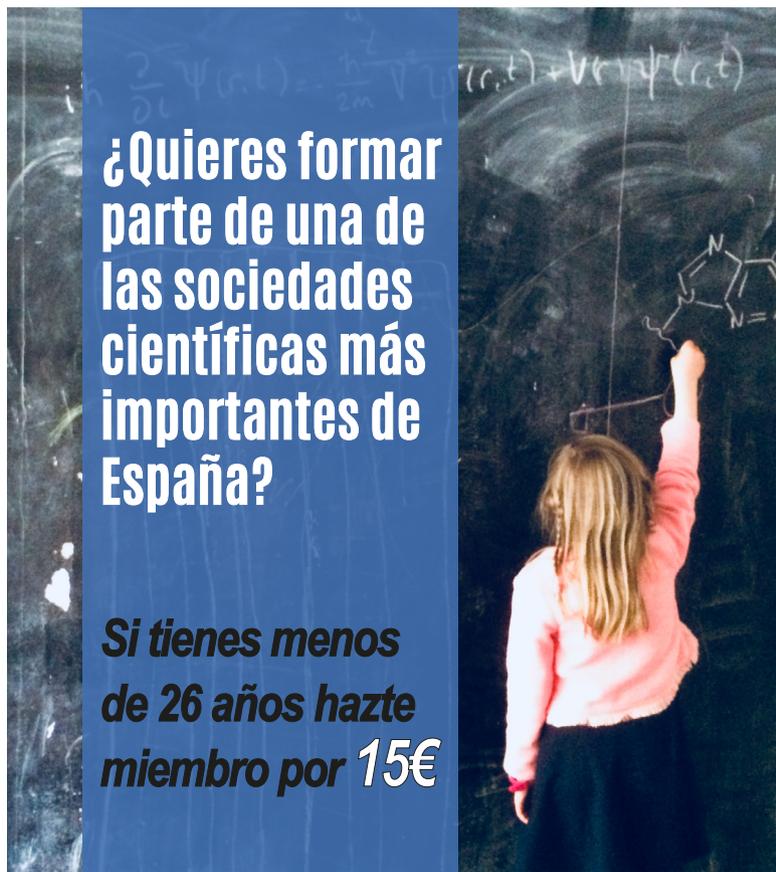
Al personal de las archivos y bibliotecas consultadas, entre ellas la Biblioteca Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) en Madrid.

Bibliografía

- [1] A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découverts modernes; avec figures*, Paris, Chez Cuchet, 1789.
- [2] L. A. Oro, La Química española en el año internacional de la Química, *ARBOR, Ciencia, Pensamiento y Cultura*, **2011**, CLXXVII(extra), 169-172.
- [3] T. E. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, C. Murphy, P. Woodward, *Chemistry: The Central Science*, Estados Unidos de América, Prentice Hall, 1977.
- [4] W. H. Brock (versión E. García Hernández, A. del Valle, P. Burgos, I. Medina), *Historia de la Química*, Madrid, Alianza Editorial, 1998, pág. 21.
- [5] J. Pastor Villegas, J. F. Pastor Valle, En el Bicentenario del Museo Nacional del Prado (I). Aspectos químicos de la Ilustración española en la Villa y Corte de Madrid y en la Ciudad de México, *An. Quím.*, **2021**, 117(1), 62-70.
- [6] Centenario 1903-2003 de la Real Sociedad Española de Química, *An. Quím.*, **2003**, 99(2), 5-17, 244-265.
- [7] *Coloquio sobre historia de la Ciencia Hispano-americana*, R. Acad. Cs Ex. Fís. y Nat., 19-23 abril 1976, Madrid, Talleres Gráficos Vda. de C. Bermejo, 1977.
- [8] J. A. Chamizo, Apuntes sobre la historia de la química en América Latina, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2004**, 48, 165-171.
- [9] B. Bannassar, Cortés, Hernán, *Diccionario biográfico español*, Madrid, R. Acad. Historia, 2010, vol. 14, págs. 752-757.
- [10] E. Miras Caballo, *Hernán Cortés: el fin de una leyenda*, Trujillo (Cáceres), Palacio Barrantes Cervantes, 2010, págs. 181-252.
- [11] J. M. Carrillo de Albornoz y Muñoz de San Pedro, Moctezuma II Xocoyotl, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3O4gZie> (visitada el 15/06/2022).
- [12] D. Carmona Dávila, Cuitláhuac, *Memoria Política de México*, <https://bit.ly/3TD1VjX> (visitada el 15/06/2022).
- [13] E. Matos Moctezuma, Cuauthémoc, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3Ev2mjV> (visitada el 15/06/2022).
- [14] M. Ortuño Martínez, Mendoza y Pacheco, Antonio de, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3V295bl> (visitada el 15/06/2022).
- [15] M. Ortuño Martínez, O'Donojú y O'Ryan, Juan, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3tyvBxa> (visitada el 15/06/2022).
- [16] J. M. Serrano Álvarez, Iturbide, Agustín de, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3Ai4UQQ> (visitada el 15/06/2022).
- [17] L. Schifter, P. Aceves, Los farmacéuticos y la química en México (1903-1919): prácticas, actores y sitios, *Estudios de Historia Moderna y Contemporánea de México*, **2016**, 51, 72-92.
- [18] P. Aceves, S. Martínez, La Sociedad Química Mexicana, 1926-1933, *Bol. Soc. Quím. Méx.*, **2007**, 1(2), 98-106.
- [19] M. C. Hidalgo y Mondragón, La Asociación Química de México, A. C. Crónica y comentarios sobre su fundación, *Bol. Soc. Quím. Méx.*, **2007**, 1(2), 131-138.
- [20] G. Delgado Lamas, A. Garritz, J. Valdés Martínez, J. Verde Star, Editorial, *Bol. Soc. Quím. Méx.*, **2007**, 1(1), 1.
- [21] A. Garritz Ruiz, Breve historia de la educación química en México, *Bol. Soc. Quím. Méx.*, **2007**, 1(2), 77-97.
- [22] A. Garritz, R. Valdez, Editorial, Modesto Bargalló Ardévol. Un químico español que se transformó en mexicano, *Educación Química*, **2008**, 19(1), 3-8.
- [23] F. J. López Morales, España y México: Lazos comunes, en J. Á. Calero Carretero y T. García Muñoz (eds., coords.), *Congreso Internacional Hernán Cortés en el siglo XXI*, Medellín/Trujillo, Fundación Académica Europea e Iberoamericana de Yuste, Cáceres, 2020, págs. 1153-1168.
- [24] K. Robert G., "Cortés, Hernán", *Diccionario histórico de la ciencia moderna en España*, Barcelona, Península, 1983, vol. 1, págs. 255-258.
- [25] M. Hernández Sánchez-Barba (ed.), *Hernán Cortés: Cartas de Relación* (Colección "Crónicas de América", núm. 8), Las Rozas (Madrid), Dastin, 2000, 1º (págs. 41-81), 2º (págs. 83-94), 3º (págs. 191-299), 4º (págs. 301-355) y 5º (págs. 353-449).
- [26] J. Elliot, Hernán Cortés y la creación de Nueva España, *Itinerario de Hernán Cortés*, Madrid, Canal de Isabel Segunda Gestión, Artes Gráficas Palermo, 2015, págs. 275-283.
- [27] A. von Humboldt, *Ensayo político sobre la Nueva España*, Paris, Casa de Jules Renourd, 1827, traducción de Vicente González Arnao, México, vols. 1-4.
- [28] P. Johansson Keraudren, Miguel León-Portilla (1926-2019), *Estudios de Cultura Náhuatl*, **2019**, 58(julio-diciembre), 9-12.
- [29] M. León-Portilla, Encuentro de dos mundos, *América* **92**, Madrid, **1985**, 4, 16-17.
- [30] J. A. Babor, J. Ibarz Aznárez, *Química General Moderna* (7ª ed., 2ª re.). Barcelona, Marín, 1964, págs. 139, 655, 753, 799, 708.
- [31] A. Rodríguez Iglesias, Z = 30, zinc, Zn. Un elemento necesario para tener buena salud, *An. Quím.*, **2019**, 115(2), 92.
- [32] D. E. Ibarra Graso, Las edades del Bronce y del Hierro en la América Precolombina, Santa Fe, Argentina (Univ. Nac. del Litoral), *Universidad*, **1966**, n. 69 (octubre-diciembre), 9-30.
- [33] E. de Gortari, Algunas notas características de la ciencia del México Prehispánico, en E. Beltrán (ed.), *Memorias del Primer Coloquio Mexicano de Historia de la Ciencia*, México D. F., 1964, vol. 2, págs. 47-70.
- [34] E. de Gortari, *La ciencia en la Historia de México* (2ª ed.), México, Fondo de Cultura Económica, 2016, págs. 143-152.
- [35] E. R. Hernández Baltazar, *Desarrollo de la Química Inorgánica en México y la contribución de la Facultad de Química en esa área*. Trabajo monográfico, UNAM, 1986, págs. 1-21.
- [36] M. Á. Aledo (ed. castellano), *Inventos que cambiaron el mundo*, Selecciones del Reader's Digest, Madrid, 1982, págs. 351-352.
- [37] A. Babor, J. Ibarz Aznárez, *Química General Moderna*, Barcelona, Marín, 1964, págs. 705-706.
- [38] M. Núñez Torrado, Estudios de costes en la renta de la pólvora de Nueva España ante la implantación de un nuevo sistema de gestión (1766-1785), *Revista española de financiación y contabilidad*, **2002**, 31(enero-marzo), 47-74.
- [39] N. A. Curiel Zárate, *La fábrica de pólvora de Santa Fe. Tesis para optar al título de Maestría en Historia*, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, 1996.
- [40] J. Pastor Villegas, J. F. Pastor Valle, *Páginas extremeñas sobre el caucho*, Trujillo (Cáceres), La Coria-Fundación Xavier de Salas, 2003, págs. 123-131.
- [41] *Diccionario de términos científicos y técnicos*, McGraw-Hill Boixareu (D.N. Lapedes, redactor jefe), Bilbao, A. G. Grijelmo, 1981, vol. 1, pág. 52.
- [42] M. A. Clausell Arroyo, Historia de la plata mexicana, *AAPAU-NAM*, **2010**, 2(1, enero-marzo), 24-34.

- [43] A. Canto García, La primera moneda de circulación global, *Itinerario de Hernán Cortés*, Madrid, págs. 303-305.
- [44] A. J. Sánchez Arroyo, Z = 48, plata, Ag. La reina de la tabla periódica que se mira en su espejo. *An. Quím.*, **2019**, *115*(2), 109.
- [45] J. Rodríguez Carracido, Los metalúrgicos españoles en América, *El continente americano*, Madrid, Sucesores de Rivadeneira, 1892, vol. 3, págs. 5-40.
- [46] L. Moreno Martínez, Z = 80, mercurio, Hg. El líquido metal ancestral, *An. Quím.*, **2019**, *115*(2), 142.
- [47] O. Puche Riart, L. F. Mazadiego, M. Martín Díez, Los procesos de amalgamación a través de los tiempos, *Bol. Geol. Min.*, **1996**, *107*(1), 90-100.
- [48] M. F. Lang, Azogueería y amalgamación. Una apreciación de sus esencias químico-metalúrgicas, sus mejoras y su valor tecnológico en el mercado científico de la época colonial, *LLULL*, **1999**, *22*, 655-673.
- [49] A. M. Rodríguez García, E. Díez Barra, L. Mansilla Plaza, M. A. Herrero Chamorro, EuChemS reconoce el primer Landmark europeo en España: las Minas de Almadén, *An. Quím.*, **2020**, *116*(4), 264-269.
- [50] A. M. Rodríguez García, Á. Hernández Sobrino, M. Zarzalejo Prieto, M. Castillo Martos, R. C. Rodríguez Martín-Doimeadios, M. A. Herrero Chamorro, Un paseo por la historia del mercurio. Almadén y sus minas reconocidas como EuChemS Historical Landmark 2019, *An. Quím.*, **2021**, *117*(4), 301-311.
- [51] L. Muro, Bartolomé de Medina, introductor del beneficio de patio en Nueva España, *Historia Mexicana, El Colegio de México*, **1964**, *13*(abr.-jun.), 514-531.
- [52] M. Castillo Martos, La amalgamación y Bartolomé de Medina, *An. Quím.*, **2001**, octubre-diciembre, 43-49.
- [53] J. Sánchez Gómez, Medina, Bartolomé de, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3AlmhAu> (visitada el 26/07/2022).
- [54] M. Bargalló, *La minería y la metalurgia en la América española durante la época colonial*, México, México-Buenos Aires: Fondo de Cultura Económica, 1955, pág. 352.
- [55] P. Aceves Pastrana, *Química, Botánica y Farmacia en la Nueva España a finales del siglo XVIII*, UAM, Unidad Xochimilco, México, D. F., 1993, págs. 109-130.
- [56] J. Pastor Villegas, Vicente Cervantes Mendo: lugar y fecha de nacimiento, bicentenario no conmemorado y próximo 250 aniversario, *An. R. Acad. Nac. Farm.*, **2007**, *73*(3), 747-762.
- [57] J. Pastor Villegas, Vicente Cervantes Mendo, científico hispano-mexicano insigne: Datos para una biografía, *En el 250 aniversario del nacimiento de Vicente Cervantes (1758-1829)*, Madrid, R. Acad. Nac. Farm./Fund. José Casares Gil, 2009, págs. 19-52.
- [58] J. Pastor Villegas, La formación y ejercicio profesional en España de Vicente Cervantes Mendo, *Asclepio*, **2010**, *70*(2), 517-540.
- [59] J. Sánchez Gómez, Minería y metalurgia en España y la América hispana en tiempo de Ilustración: El siglo XVIII, en M. Silva Suárez (ed.), *Técnica e Ingeniería en España*, Prensas Universitarias de Zaragoza, 2005, págs. 237-280.
- [60] Thomas F. Glick., Elhuyar y Lubice, Fausto de, *Diccionario histórico de la ciencia moderna en España*, Barcelona, Península, 1983, vol. 1, págs. 296-297.
- [61] J. L. Peset, Elhuyar y Lubice, Fausto d', R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3u7pONU> (visitada el 10/12/2020).
- [62] AGI, Sevilla, Contratación, 5532, N. 1, R. 13.
- [63] J. J. Izquierdo, *La primera casa de las ciencias en México: El Real Seminario de Minería (1792-1811)*, México, D. F., Ciencia, 1958, págs. 1-271.
- [64] E. Flores Clair, El Colegio de Minería: Una institución ilustrada en el siglo XVIII novohispano, *Estudios de Historia Novohispana*, **1999**, *20*, 33-65.
- [65] M. de la Paz Ramos Lara, J. J. Saldaña, Del Colegio de Minería de México a la Escuela Nacional de Ingenieros, *Quipu*, **2000**, *1*(enero-abril), 105-126.
- [66] F. O. Escamilla González, Luis Fernando Lindner (Schmitz, c. 1763 – México, 1805): catedrático de química y metalurgia del Real Seminario de México, *Jarhrbuch für Geschite Lateinamerikas*, **2004**, *41*, 167-197.
- [67] P. Aceves Pastrana, Lindner Lindental, Luis Fernando, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3tvLkNt> (visitada 28/07/2022).
- [68] E. Portela Marco, Río, Andrés Manuel del, *Diccionario histórico de la ciencia moderna en España*, Barcelona, Península, 1983, vol. 2, págs. 229-231.
- [69] P. Aceves Pastrana, Río y Fernández, Manuel del, R. Acad. Historia, <https://bit.ly/3ObrKze> (visitada el 10/12/2021).
- [70] M. Castillo Martos, *Creadores de la ciencia moderna en España y América: Ulloa, los Delhuyar y del Río descubren el platino, el wolframio y el vanadio*, Badajoz, Muñoz Moya Editores Extremeños, 2005, págs. 133-242.
- [71] J. A. Uribe Salas, Labor de Andrés Manuel del Río en México: Profesor en el Real Seminario de Minería e innovador tecnológico en minas y ferrerías, *Asclepio*, **2006**, *58*(2), 231-260.
- [72] O. Puck Riart, *Andrés Manuel del Río*, Madrid, Fundación Ignacio Larramendi, 2017, págs. 1-90.
- [73] I. Fernández, Z = 24, cromo, Cr, El elemento del color, *An. Quím.*, **2019**, *115*(2), 86.
- [74] F. Carrillo Herмосilla, Z = 23, vanadio, V. El elemento descubierto dos veces, *An. Quím.*, **2019**, *115*(2), 85.
- [75] J. A. Uribe Salas, Historia del vanadio, 1801-1831. Disputa por la autoría del descubrimiento, *Asclepio*, **2020**, *72*(2), 322. <https://doi.org/10.3989/Asclepio.2020.23>.
- [76] A. von Humboldt, *Ensayo político sobre la Nueva España*, Paris, Casa de Jules Renour, 1827, traducción de Vicente González Arnao, México, vol. 2, págs. 236-237.
- [77] G. Sánchez Díaz, Los orígenes de la industria siderúrgica mexicana, *Tzintzun*, **2009**, *50*, 11-60.
- [78] P. Aceves Pastrana (ed.), *Introducción al estudio de la Química ó Conocimientos preliminares para facilitar el estudio de la Ciencia. Dr. Leopoldo Río de la Loza (edición facsimilar)*, México, 2008, UAM, Estudio Introductorio (págs. 33-60).
- [79] E. Trabulse, *Historia de la Ciencia en México*, México, Fondo de Cultura Económica, 1985, Introducción (15-201), pág. 26.
- [80] E. J. Baran, Los hermanos de Elhuyar: descubridores del wolframio y pioneros de la ciencia hispanoamericana, *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex. Fis. y Nat.*, **2014**, *66*, 5-21.
- [81] M. Sandoval Vallarta, El nombre del elemento 23, C. Prieto, M. Sandoval Vallarta, M. Bargalló, A. Arnáiz y Freg (eds.), *Andrés Manuel del Río y su obra científica. Segundo centenario de su natalicio (1764-1964)*, Compañía Fundidora de Fierro y Acero de Monterrey, S. A., México, D. F., 1966, págs. 73-75.
- [82] M. Bargalló, Conveniencia de sustituir el nombre vanadium por el de eritronium, C. Prieto, M. Sandoval Vallarta, M. Bargalló, A.

- Arnáiz y Freg (eds.), Andrés Manuel del Río y su obra científica. Segundo centenario de su natalicio (1764-1964), Compañía Fundidora de Fierro y Acero de Monterrey, S. A., México, D. F., 1966, págs. 77-79.
- [83] G. E. Cuevas González Bravo, El eritronio (E), ¿el metal que Humboldt volvió vanadio?, *Gaceta Digital del Instituto de Química UNAM*, **2019**, 12(enero-junio), 15-20.
- [84] J. Elguero Bertolini, España y los elementos de la tabla periódica, *An. Quím.*, **2007**, 103(4), 70-76.
- [85] G. Pinto Cantó, Iniciativas del Ayuntamiento de Madrid para resaltar la labor de Andrés Manuel del Río, el madrileño que descubrió el vanadio, *An. Quím.* **2020**, 116(1), 36-42.
- [86] J. Pastor Villegas y J. F. Pastor Valle, En el Bicentenario de la fundación del Museo Nacional del Prado (II). Aspectos químicos de algunas pinturas relacionadas con la Historia de la Química, *An. Quím.*, **2021**, 117(2), 100-108.
- [87] M. Bargalló, *La minería y la metalurgia en la América española durante la época colonial*, México, México-Buenos Aires: Fondo de Cultura Económica, 1955, págs. 357-365.
- [88] M. E. Rodríguez, Los estudios médicos en México. Periodo virreinal y siglo XIX, *Bol. Mex. His. Fil. Med.*, **2001**, 4(2), 16-22.
- [89] G. A. Urbán Martínez, *La obra científica del doctor Leopoldo Río de la Loza*, UNAM-Xochimilco/Instituto Politécnico Nacional, México, 2000, págs. 58-80.
- [90] G. A. Urbán Martínez, P. E. Aceves Pastrana, Leopoldo Río de la Loza en la institucionalización de la química mexicana, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2001**, 45(1), 35-39.
- [91] C. Viesca, M. B. Ramos, Leopoldo Río de la Loza y la química médica, P. Aceves (coord.), *Leopoldo Río de la Loza y su tiempo*, 2011, México, UNAM, págs. 237-256.
- [92] G. E. Cuevas González Bravo, S. G. Rosas Poblano, M. Ortiz Reynoso, La introducción al estudio de la Química de Leopoldo Río de la Loza: análisis comparativo entre las publicaciones de 1849 y 1862 Parte I, *Bol. Soc. Quím. Méx*, **2020**, 14(2), 24-27 / Parte II, *Bol. Soc. Quím. Méx*, **2020**, 14(3), 14-19.



¿Quieres formar parte de una de las sociedades científicas más importantes de España?

Si tienes menos de 26 años hazte miembro por 15€



 Real Sociedad Española de Química

www.rseq.org



Primeros modelos de configuración electrónica del átomo en la explicación del sistema periódico

HISTORIA
DE LA
QUÍMICA

Juan Quílez 



J. Quílez

GEDH – RSEQ

C-e: jquilez@uji.es

ORCID: 0000-0001-5428-4617

Recibido: 10/11/2022

Aceptado: 10/01/2023

Resumen: El objetivo de este trabajo es realizar una reconstrucción histórica de los modelos de Thomson, Lewis-Langmuir y Bohr desde la perspectiva de su intento de explicación del sistema periódico en función de las configuraciones electrónicas de los elementos químicos. Este estudio ha permitido ampliar la presentación tradicional de estos tres modelos, lo que ha posibilitado comprender cómo empezaron a construirse algunos conceptos clave de la estructura electrónica de los distintos átomos como primeras propuestas de justificación teórica de sus propiedades periódicas.

Palabras clave: Configuración electrónica, sistema periódico, Thomson, Langmuir, Bohr

Abstract: The aim of this study is to perform a historical reconstruction of the Thomson, Lewis-Langmuir and Bohr models from the perspective of their attempt to explain the periodic system based on the electronic configurations of chemical elements. This study has made it possible to broaden the traditional presentation of these three models, which has allowed to understand how some key concepts of the electronic structure of the different atoms began to be constructed as the first proposals for the theoretical justification of their periodic properties.

Keywords: Electronic configuration, periodic system, Thomson, Langmuir, Bohr

Introducción

El electrón ha estado presente como elemento teórico esencial del pensamiento químico desde principios del siglo XX.^[1] Particularmente, a principios de ese siglo se elaboraron los primeros modelos atómicos en los que el electrón poseía un papel principal. Uno de los primeros problemas a resolver fue conocer el número preciso de electrones existentes en un átomo neutro, así como establecer su posible organización.

En este estudio se presentan tres elaboraciones teóricas acerca de la estructura electrónica de los átomos. En primer lugar, se muestra el modelo de J.J. Thomson, para a continuación exponer brevemente las aportaciones de G.N. Lewis y de I. Langmuir. Finalmente, se examina la contribución de N. Bohr.

El objetivo de este trabajo es presentar la evolución producida en estos modelos atómicos en su intento de justificar electrónicamente el sistema periódico.

J.J. Thomson

El primer intento de explicación de la Tabla Periódica en términos de configuración electrónica se puede atribuir a J.J. Thomson.^[2] Este objetivo fue una de sus líneas prioritarias de investigación.^[3] A partir de su trabajo de 1897 sobre los rayos catódicos,^[4] fue elaborando su modelo atómico en subsiguientes estudios. Entre los trabajos que siguieron, destacan

su publicación de 1904^[5] y su libro de 1907.^[6] Para este científico, su explicación de la periodicidad química suponía el mayor triunfo de su modelo.

Thomson imaginó el átomo como una esfera con carga positiva y sin masa. En esa zona estarían girando los electrones en diferentes anillos, cada uno de ellos con un número determinado de electrones. La estabilidad atómica de esta distribución de cargas la consiguió a partir de cálculos muy elaborados, tomando como analogía el experimento realizado por A. Meyer,^[7] en el que este físico iba colocando agujas imantadas flotando en el agua de un recipiente sobre el que había generado un campo magnético. Estos pequeños imanes flotantes adoptaban distintas distribuciones estables con formación de anillos internos, dependiendo del número de agujas presentes.

Contrariamente a posteriores elaboraciones de la estructura electrónica del resto de científicos que abordaron este estudio, Thomson no asociaba los electrones de valencia a los del anillo más externo, sino a la ordenación electrónica interna. Si unos elementos compartían la misma distribución de electrones internos, su comportamiento químico debía ser muy parecido. Como ejemplo, Thomson citó las siguientes distribuciones de electrones (empezando siempre por el anillo más externo): 5,1; 11,5,1; 15,11,5,1; 17,15,11,5,1. Sin embargo, la formación de iones la explicaba por ganancia o pérdida de uno o más electrones del anillo más externo. Thomson explicó la periodicidad química para el caso de un hipotético anillo externo de 20 electrones, que correspondía

a nueve ordenaciones con un número de electrones entre 59 y 67 (Tabla 1).

Tabla 1. Configuraciones electrónicas que contienen 20 electrones en el anillo más externo, según el modelo de Thomson.^[5]

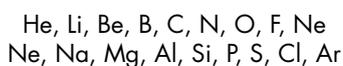
Número de corpúsculos	59	60	61	62	63	64	65	66	67
Número	20	20	20	20	20	20	20	20	20
en anillos	16	16	16	17	17	17	17	17	17
sucesivos	13	13	13	13	13	13	14	14	15
	8	8	9	9	10	10	10	10	10
	2	2	3	3	3	4	4	5	5

A partir de las distribuciones de la Tabla 1, Thomson razonó que la que correspondía a una mayor estabilidad era la de 67 electrones y que la inmediatamente anterior de 58 electrones (con una distribución 19, 16, 13, 8, 2) era la más estable de las que contenían 19 electrones en el anillo más externo, lo que le permitió concluir la gradación de valencias que aparece en la Tabla 2, en concordancia con la ‘regla del ocho’ establecida por Abegg.^[8]

Tabla 2. Valencias para átomos que tienen 20 electrones en el anillo más externo.^[6]

Número de corpúsculos	59	60	61	62	63	64	65	66	67
Valencia	+0	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1	-0
	-8	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7	+8
	Electropositivo					Electronegativo			

Finalmente, Thomson infirió que la secuencia de valencias de la Tabla 2 servía de modelo en la explicación de la variación que exhiben las dos siguientes series de elementos:



Pero su modelo no podía establecer esta correspondencia química para otras ordenaciones, dado que el número de configuraciones que correspondían a una cierta cantidad de electrones en el anillo más externo era variable (por ejemplo, para 19 electrones externos: 4 configuraciones y para 21 electrones: 10). A pesar de ello, Thomson tenía la firme convicción de que finalmente se podría establecer una conexión entre la periodicidad química y la configuración electrónica de los átomos.^[9]

En un primer momento, Thomson no asignó un número de electrones concreto a cada átomo particular. Dado que para Thomson la masa del átomo se debía exclusivamente a la cantidad de electrones existentes, el número de electrones debía ser muy elevado. Por ejemplo, Thomson estimó inicialmente que el átomo de hidrógeno estaba constituido en torno a un millar de electrones. Para este físico teórico, este número tan grande de electrones orbitando alrededor de un espacio con carga positiva no suponía una situación inestable, ya que concluyó que, a pesar de que este movimiento electrónico era

inestable según las leyes del electromagnetismo, la pérdida de energía que se producía era despreciable. Posteriormente, en el año 1906^[10] relacionó el número total de electrones de un elemento con la cifra que le correspondía a su peso atómico. Esta cantidad tan reducida de electrones sí que le supuso un serio problema de estabilidad (lo que quedó pendiente de resolver hasta el trabajo de Bohr). Más tarde, Rutherford estableció que el número de electrones de un átomo era aproximadamente igual a la mitad de su peso atómico. Finalmente, el trabajo de Moseley permitió precisar este número.

Definitivamente, diez años después de establecer su modelo atómico, Thomson resumió sus ideas de estructura atómica al final de un nuevo trabajo,^[11] destacando que los átomos con 8 electrones en el anillo más externo eran estables y que la pertenencia de un elemento a una determinada columna de la tabla periódica se correspondía con un número de electrones externos que variaba entre 1 y 8. Por tanto, se puede afirmar que diferentes ideas clave sobre la estructura atómica ya estaban presentes en su modelo atómico.^[12]

- la introducción del concepto de estructura electrónica;
- el electrón como partícula clave sobre la que se basa la periodicidad química, que se debe a la repetición periódica de un mismo tipo de estructura electrónica;
- dos átomos sucesivos en la tabla periódica difieren en un electrón;
- la valencia está relacionada con la capacidad de completar una estructura electrónica estable, asociada a la de los gases nobles.

A pesar de que Thomson era físico, no hizo un esfuerzo en la explicación de los espectros atómicos, aunque sí que fue reconocida su contribución en la explicación de otros fenómenos físicos como la radiactividad.^[13] Por otro lado, aunque sus ideas no estuvieron exentas de controversia desde el primer momento,^[14] diferentes científicos de la época valoraron de forma positiva su aportación explicativa de la periodicidad química de los elementos químicos.^[15] Además, la corta vida del modelo mecánico de Thomson por el rápido empuje de las ideas cuánticas, no impidió que fuera recibido con entusiasmo por los químicos británicos y americanos, ya que se trataba de un modelo teórico que no precisaba el empleo de fórmulas matemáticas para su uso, permitiendo una representación sencilla de los átomos y de sus uniones químicas.^[16] Aunque Thomson empleó un potente aparato matemático en la fundamentación de su modelo, su simplicidad derivaba tanto de que en su manejo no era necesario realizar cálculos, como de que permitía su fácil visualización. En este marco, Thomson empleó su modelo atómico para reformular^[11] su primera conceptualización del enlace entre átomos de 1907. Según señalan varios autores,^[17] estas ideas fueron importantes puntos de partida de la visión química del átomo ideada por Lewis^[18] para las uniones químicas.

G.N. Lewis – I. Langmuir

Lewis concibió su modelo atómico^[18] para explicar cómo los átomos de un elemento químico se unían entre sí o con los demás elementos. Para el desarrollo de esta teoría del enlace

químico ideó una distribución electrónica estática, según los vértices de un cubo (figura 1).

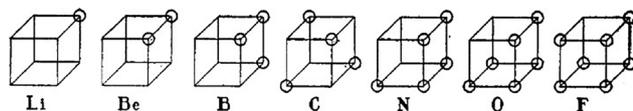


Figura 1. Representación de Lewis de los electrones de valencia de los elementos del segundo periodo del sistema periódico.^[18]

En el intento de perfección de este modelo, Langmuir^[19] estableció once postulados, de los que los siete primeros hacían referencia a los principios de construcción electrónica. Según estos fundamentos, los electrones se distribuían en capas sucesivas, con una capacidad máxima de electrones determinada que dependía del número total de electrones de cada uno de los gases nobles. La capa primera estaría compuesta por dos celdas, con capacidad cada una de un solo electrón; las siguientes capas tendrían 8, 18 y 36 celdas, con capacidad cada celda de uno o dos electrones. En concreto, para las cuatro primeras capas, los gases nobles tendrían la siguiente distribución electrónica: He: 2 electrones en la primera capa; Ne: 8 electrones en la segunda capa; Ar: 16 electrones en la segunda capa; Kr: 18 electrones en la tercera capa; Xe: 36 electrones en la tercera capa; Rn (Rn): 32 electrones en la cuarta capa. Una capa no podría contener electrones hasta que la anterior estuviera completamente llena. Con estas consideraciones teóricas elaboró una

tabla periódica (Tabla 3) en la que se reflejaban las configuraciones electrónicas de los átomos, con lo que extendió hasta el uranio el trabajo iniciado por Lewis, que sólo había alcanzado 35 de los 88 elementos conocidos.

Como puede apreciarse en la Tabla 3, Langmuir ordenó los elementos químicos mostrando los electrones más externos, incluidos los metales de transición (a diferencia de Lewis). Dado que una capa no podía contener electrones hasta que la anterior estuviese completamente llena, el número de electrones de valencia podía ser elevado. Por ejemplo, en la capa tercera, se empieza con el potasio (con un electrón externo) y se finaliza con el kriptón (con 18 electrones externos), incluyendo los 10 elementos de transición correspondientes (Sc-Zn).

El éxito que consiguió Langmuir con su teoría del octeto para explicar la unión química^[20] no se vio acompañado por un respaldo paralelo a su ordenación electrónica, ya que, aunque recibió un primer apoyo y reconocimiento,^[21] fue muy pronto criticada (el número de electrones de valencia, contrariamente a lo indicado por Langmuir, no podía ser mayor de ocho, entre otras consideraciones críticas más concretas^[22]), teniendo finalmente muy poca repercusión.

N. Bohr

1913: primera teoría electrónica en la explicación del sistema periódico

En el año 1912, Bohr remitió un memorándum a Rutherford en el que presentó una conceptualización alternativa a la inicialmente realizada por Thomson acerca la estructura electrónica de los átomos en su intento de explicación del sistema periódico de los elementos químicos. Para alcanzar este objetivo, Bohr precisó de la construcción de un modelo teórico que pudiera resolver la inestabilidad mecánica de los átomos de Thomson y Rutherford.^[23] Fruto de este estudio previo, un año más tarde, publicó tres artículos en los que discutió tanto la constitución de los átomos como de las moléculas.^[24-26] En el primero de ellos presentó los primeros postulados cuánticos en la explicación de la estabilidad del sistema atómico constituido por electrones orbitando alrededor del núcleo positivo, así como el mecanismo de producción de los espectros atómicos. Su aplicación al caso particular del átomo de hidrógeno permitió aportar una explicación teórica de su espectro.

En el segundo trabajo de 1913,^[25] Bohr estudió la distribución de los electrones en átomos de mayor número atómico que el hidrógeno. De forma análoga a la tarea iniciada por Thomson, las configuraciones electrónicas obtenidas pretendían dar una justificación teórica a la periodicidad química.^[27] Bohr partió de la idea de que el número de electrones de un átomo neutro coincidía con su número atómico. Con esta asociación superó una importante limitación del modelo atómico de Thomson, ya que este científico no pudo asignar el número preciso de electrones que corresponde a cada elemento químico. Empezando por el átomo más sencillo, con un solo electrón, las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos las obtenía añadiendo progresivamente

Tabla 3. Configuraciones electrónicas de los elementos químicos, según el modelo de Langmuir.^[19,21]

Layer.	Number of electrons in kernel.	Number of electrons in outside shell.											
I.	—	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
IIa	2	He	H	2									
IIb	10	Ne	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne			
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A			
IIIa	18		A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
			10	11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIa			Niβ	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
			0	1	2	3	4	5		7	8	9	10
IIIb	36		Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	43	Ru	Rh	Pd
			10	11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIb			Pdβ	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IVa	54		Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	61	Sa	Eu	Gd
				11	12	13	14	15	16	17	18		
IVa				Tb	Ho	Dy	Er	Tm	Tm ₉	Yb	Lu		
			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
IVa			Erβ	Tm	Tm ₉ β	Ybβ	Luβ	Ta	W	75	Os	Ir	Pt
				25	26	27	28	29	30	31	32		
IVa				Ptβ	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	RaF	85	Nt	
			0	1	2	3	4	5	6				
IVb	86		Nt	87	Ra	Ac	Th	U ₉	U				

en cada caso un electrón adicional a la órbita más externa. Mediante la notación $\mathbf{N}(n_1, n_2, \dots)$ (siendo \mathbf{N} el número de electrones a distribuir y n_1, n_2, \dots el número de electrones que corresponde a cada órbita, empezando por la más interna) Bohr proporcionó la siguiente distribución electrónica de los 24 primeros elementos químicos:

1(1)	9(4,4,1)	17(8,4,4,1)
2(2)	10(8,2)	18(8,8,2)
3(2,1)	11(8,2,1)	19(8,8,2,1)
4(2,2)	12(8,2,2)	20(8,8,2,2)
5(2,3)	13(8,2,3)	21(8,8,2,3)
6(2,4)	14(8,2,4)	22(8,8,2,4)
7(4,3)	15(8,4,3)	23(8,8,4,3)
8(4,2,2)	16(8,4,2,2)	24(8,8,4,2,2)

Para el establecimiento de estas configuraciones electrónicas, Bohr combinó conocimientos teóricos con razonamientos inductivos a partir de las propiedades físicas y químicas de los distintos elementos.^[27,28] Por ejemplo, la configuración calculada de menor energía para el litio era $\mathbf{3}(3)$, pero la existencia de tres electrones en la primera órbita entraba en contradicción con sus propiedades tanto físicas como químicas, lo que obligó a Bohr a escribir $\mathbf{3}(2,1)$, ya que esta configuración, con un electrón externo, se ajustaba mejor al comportamiento de este elemento, desconsiderando con ello sus propios cálculos. De forma análoga, para el berilio escribió $\mathbf{4}(2,2)$, a pesar de que la configuración calculada de menor energía era $\mathbf{4}(4)$. En este sentido, Scerri^[29] también hace notar que Bohr cambió abruptamente el número de electrones internos del nitrógeno para obtener una configuración electrónica compatible con su trivalencia. Otro caso que merece ser comentado es la configuración del neón, comparada con el del flúor, así como la del argón, comparada con la del cloro. Para Bohr, los anillos internos de 2, 4 y 8 electrones eran posibles, con tendencia a que en un cierto punto de la tabla periódica dos anillos de cuatro se fusionasen en un anillo de 8, sin que ello implicase una deducción teórica de la capacidad máxima de cada anillo electrónico.^[29] Como resultado, las configuraciones que obtuvo del neón y del argón son las inversas a las que realmente les corresponden.

Con esta representación electrónica, Bohr consiguió relacionar la variación de las valencias de los elementos químicos con el cambio de su posición en un mismo periodo. Cada una de las valencias se explicaba a partir del número de electrones de la última capa, haciendo coincidir, por otro lado, este número para los elementos químicos de una misma familia.

Este método de establecer las distintas configuraciones electrónicas, que implicaba mezclar razonamientos teóricos (en muchas ocasiones, simplemente cualitativos) con argumentaciones de tipo inductivo (a partir de propiedades químicas y de espectros atómicos), Bohr lo repitió cuando volvió a tratar el problema de la estructura electrónica de los átomos entre los años 1920 y 1923.

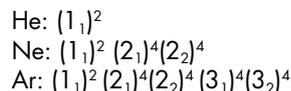
1920-1923: segunda teoría electrónica

Las ideas cuánticas inicialmente introducidas por Bohr para la comprensión del mundo atómico fueron esenciales para una nueva conceptualización de la materia. Posteriormente, entre 1920 y 1923 Bohr elaboró su segunda teoría electrónica de los átomos,^[30-32] como un intento de mejora de su trabajo previo de 1913.^[25] Aunque este periodo no fue de tanta trascendencia como el anterior, su contribución al desarrollo de la teoría atómica resultó una etapa de transición^[30] entre la inicial correspondiente a los modelos de configuración electrónica de Thomson y de Lewis-Langmuir y la inmediatamente posterior de los modelos de Stoner,^[33] Main Smith^[34] y Pauli.^[35]

En su trabajo de 1913,^[25] Bohr empleó como restricción cuántica un solo número cuántico (n : número cuántico principal). En cambio, en su nueva teoría electrónica utilizó un segundo número cuántico (k : número cuántico azimutal), introducido previamente por Sommerfeld. Los valores de estos dos números cuánticos definían grupos y subgrupos de electrones, de forma que su combinación posibilitaba definir cada uno de los estados estacionarios del electrón en su giro alrededor del núcleo del átomo.

En el establecimiento de las nuevas configuraciones electrónicas, Bohr siguió utilizando el principio de construcción electrónica (*Aufbauprinzip*) empleado en 1913. A partir de dos cartas iniciales a la revista *Nature*,^[36] en donde criticó la visión estática del átomo proporcionada por el modelo de Lewis-Langmuir, Bohr fue ajustando su modelo electrónico, que presentó de una forma más elaborada un año después^[37-39] y finalmente en 1923.^[40] Con la ayuda de los números cuánticos n y k , fue distribuyendo los electrones en órbitas elípticas (circulares si $n = k$), cada una de ellas especificadas mediante la notación $(n_k)^z$, donde z indicaba el número de electrones de una órbita particular. El cambio en una unidad del valor de n representaba un cambio de periodo. La estructura electrónica se establecía suponiendo capturas sucesivas de un electrón sobre una configuración electrónica inicial que permanecía inalterada. Es decir, la captura teórica de un nuevo electrón no alteraba los números cuánticos de los electrones preexistentes.^[41]

En este punto conviene que nos detengamos en las estructuras electrónicas que Bohr proporcionó para los tres primeros gases nobles:



Para $n = 1$ y $n = 2$, la construcción de una determinada configuración electrónica se realizaba ubicando de uno en uno los electrones disponibles en órbitas hasta que éstas alcanzaban su capacidad máxima. Esta cantidad para $n = 1$ era de 2 electrones y para $n = 2$ de 8. Una vez completada la órbita cuántica definida por $n = 2$, los electrones adicionales pasaban a ocupar la siguiente ($n = 3$), empezando por el sodio. Así, para 11 electrones, el último electrón se ubicaba en una órbita 3_1 ; Na: $(1_1)^2 (2_1)^4 (2_2)^4 (3_1)^1$. Este proceso se

continuaba hasta el argón. Este gas noble, a diferencia del neón, no completaba la capacidad máxima que correspondía a $n = 3$. Al llegar al potasio, el último electrón no se ubicaba en la órbita $3s$, sino en la $4s$; K: $(1s)^2 (2s)^4 (2p)^4 (3s)^4 (3p)^4 (4s)^1$. El calcio presentaba una situación análoga, Ca: $(1s)^2 (2s)^4 (2p)^4 (3s)^4 (3p)^4 (4s)^2$. Pero a partir del escandio, había que considerar nuevos criterios de estabilidad, de forma que ahora el electrón número 19 ocupaba una órbita cuántica del tipo $3d$; Sc: $(1s)^2 (2s)^4 (2p)^4 (3s)^4 (3p)^4 (3d)^1 (4s)^2$. A partir de este elemento, la órbita cuántica 4 no incrementaba su número de electrones hasta que se completaba la órbita cuántica $3d$ con el cinc, Zn: $(1s)^2 (2s)^4 (2p)^4 (3s)^6 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^2$. Una vez alcanzada la capacidad máxima correspondiente a $n = 3$, el siguiente elemento (galio) ya poseía un electrón en otra órbita $4p$; Ga: $(1s)^2 (2s)^4 (2p)^4 (3s)^6 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^2 (4p)^1$. Esta circunstancia, en la que la órbita más externa permanecía inalterada, mientras se completaba una con un valor de n inferior, ofreció una explicación tanto para los metales de transición como para las tierras raras. En esta justificación del sistema periódico, Bohr estableció (en concordancia con Bury)^[22] la configuración electrónica del desconocido elemento químico de número atómico 72 (descubierto a finales del

año 1922 a partir del análisis de rayos X de minerales de circonio),^[42] así como la del hipotético elemento gas noble de número atómico 118 (Tabla 4).^[38-40]

Las configuraciones electrónicas de los gases nobles se reproducen en la Tabla 5.^[39]

Tabla 5. Configuraciones electrónicas de los gases nobles, según el modelo electrónico de Bohr.^[39]

Element	Atomic number	Number of Electrons in n_p -Orbits																													
		1	2	2 ₁	2 ₂	3	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	6	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	6 ₆	7	7 ₁	7 ₂	7 ₃	
Helium	2	2																													
Neon	10	2	4	4																											
Argon	18	2	4	4	4	4																									
Krypton	36	2	4	4	6	6	6	6	4	4																					
Xenon	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	6	4	4																		
Nitron	86	2	4	4	6	6	6	6	8	8	8	8	8	6	6	6															
?	118	2	4	4	6	6	6	6	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	6	6	6									

A partir de la Tabla 5, se puede establecer la capacidad máxima de electrones que correspondía a cada valor de n . Para $n = 1$, una órbita ($1s$) con capacidad máxima de 2 electrones; $n = 2$, dos órbitas ($2s$ y $2p$), con capacidad máxima de cada una de ellas de 4 electrones, lo que implica un total de 8 electrones; $n = 3$, tres órbitas ($3s$, $3p$ y $3d$), cada una con capacidad máxima de 6 electrones, lo que supone un total de 18 electrones; $n = 4$, cuatro órbitas ($4s$, $4p$, $4d$ y $4f$), con capacidad máxima de 8 electrones cada una, lo que suma un total de 32 electrones.

Bohr trabajó con la tabla periódica elaborada en el año 1895 por Thomsen^[43] porque la encontrada más apropiada que la presentación tradicional para su interpretación a partir de la configuración electrónica de los átomos.^[39,44] En esta tabla, los grupos se presentaban en columnas verticales y los elementos de las distintas familias se leían en horizontal con la ayuda de unas líneas de unión. Un aspecto destacado era que ya contenía el número exacto de tierras raras (14). Además, con la mejora que supuso la inclusión posterior de los gases nobles, se visualizaba mejor el número de elementos de cada periodo, que correspondía a la regla $2n^2$, introducida posteriormente por Rydberg. El sistema periódico Thomsen-Bohr^[38,40] se representa en la figura 2. En la misma, se observa que el elemento $Z = 72$, todavía no descubierto, se correspondería con el Zr y el Ti, con estructura electrónica análoga a la de estos dos elementos de transición, lo que no se ajustaba a las propiedades de un pretendido nuevo elemento, de nombre celtio (Ct), que según sus supuestos descubridores poseía propiedades de tierras raras.^[45]

Esta segunda teoría electrónica de Bohr fue bien recibida por la comunidad científica.^[32] Particularmente, el descubrimiento del hafnio en 1922, con las propiedades que Bohr había predicho, se interpretó como un triunfo del modelo teórico de Bohr, lo que contribuyó a este reconocimiento. Así lo expresó el propio Bohr unos años más tarde.^[44] Sin embargo, algunos autores^[29,32,46] han cuestionado esta confirmación como un éxito que se pueda atribuir a una deducción rigurosa cuántica, ya que Bohr empleó una mezcla de conocimientos empíricos y de principios generales (en la mayoría

Tabla 4. Configuraciones electrónicas de los elementos químicos, según el modelo electrónico de Bohr.^[38-40]

	1s	2s 2p	3s 3p	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s 7p
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 (1)					
6 C	2	2					
7 N	2	3					
8 O	2	4					
9 F	2	5					
10 Ne	2	4	4				
11 Na	2	4	1				
12 Mg	2	4	2				
13 Al	2	4	2	1			
14 Si	2	4	2	2			
15 P	2	4	3				
16 S	2	4	4				
17 Cl	2	4	4	1			
18 Ar	2	4	4	4			
19 K	2	4	4	4	1		
20 Ca	2	4	4	4	2		
21 Sc	2	4	4	4	1 (2)		
22 Ti	2	4	4	4	2 (2)		
23 V	2	4	4	4	3		
24 Cr	2	4	4	4	4		
25 Mn	2	4	4	4	5		
26 Fe	2	4	4	4	6		
27 Co	2	4	4	4	7		
28 Ni	2	4	4	4	8		
29 Cu	2	4	4	6	6	1	
30 Zn	2	4	4	6	6	2	
31 Ga	2	4	4	6	6	2	1
32 Ge	2	4	4	6	6	2	2
33 As	2	4	4	6	6	2	3
34 Se	2	4	4	6	6	2	4
35 Br	2	4	4	6	6	2	5
36 Kr	2	4	4	6	6	4	4
37 Rb	2	4	4	6	6	4	1
38 Sr	2	4	4	6	6	4	2
39 Y	2	4	4	6	6	4	1 (2)
40 Zr	2	4	4	6	6	4	2 (2)
41 Nb	2	4	4	6	6	4	3
42 Mo	2	4	4	6	6	4	4
43 Tc	2	4	4	6	6	4	5
44 Ru	2	4	4	6	6	4	6
45 Rh	2	4	4	6	6	4	7
46 Pd	2	4	4	6	6	4	8
47 Ag	2	4	4	6	6	6	6
48 Cd	2	4	4	6	6	6	6
49 In	2	4	4	6	6	6	6
50 Sn	2	4	4	6	6	6	6
51 Sb	2	4	4	6	6	6	6
52 Te	2	4	4	6	6	6	6
53 I	2	4	4	6	6	6	6
54 X	2	4	4	6	6	6	6
55 Cs	2	4	4	6	6	6	6
56 Ba	2	4	4	6	6	6	6
57 La	2	4	4	6	6	6	6
58 Ce	2	4	4	6	6	6	6
59 Pr	2	4	4	6	6	6	6
60 Nd	2	4	4	6	6	6	6
61 Pm	2	4	4	6	6	6	6
62 Sm	2	4	4	6	6	6	6
63 Eu	2	4	4	6	6	6	6
64 Gd	2	4	4	6	6	6	6
65 Tb	2	4	4	6	6	6	6
66 Dy	2	4	4	6	6	6	6
67 Ho	2	4	4	6	6	6	6
68 Er	2	4	4	6	6	6	6
69 Tm	2	4	4	6	6	6	6
70 Yb	2	4	4	6	6	6	6
71 Lu	2	4	4	6	6	6	6
72 -	2	4	4	6	6	6	6
73 U	2	4	4	6	6	6	6
74 Np	2	4	4	6	6	6	6
75 Pu	2	4	4	6	6	6	6
76 Am	2	4	4	6	6	6	6
77 Cm	2	4	4	6	6	6	6
78 Bk	2	4	4	6	6	6	6
79 Cf	2	4	4	6	6	6	6
80 Es	2	4	4	6	6	6	6
81 Fm	2	4	4	6	6	6	6
82 Md	2	4	4	6	6	6	6
83 Lr	2	4	4	6	6	6	6
84 -	2	4	4	6	6	6	6
85 -	2	4	4	6	6	6	6
86 -	2	4	4	6	6	6	6
87 -	2	4	4	6	6	6	6
88 Ra	2	4	4	6	6	6	6
89 Ac	2	4	4	6	6	6	6
90 Th	2	4	4	6	6	6	6
91 Pa	2	4	4	6	6	6	6
92 U	2	4	4	6	6	6	6
93 Np	2	4	4	6	6	6	6
94 Pu	2	4	4	6	6	6	6
95 Am	2	4	4	6	6	6	6
96 Cm	2	4	4	6	6	6	6
97 Bk	2	4	4	6	6	6	6
98 Cf	2	4	4	6	6	6	6
99 Es	2	4	4	6	6	6	6
100 Fm	2	4	4	6	6	6	6
101 Md	2	4	4	6	6	6	6
102 No	2	4	4	6	6	6	6
103 Lr	2	4	4	6	6	6	6
104 -	2	4	4	6	6	6	6
105 -	2	4	4	6	6	6	6
106 -	2	4	4	6	6	6	6
107 -	2	4	4	6	6	6	6
108 -	2	4	4	6	6	6	6
109 -	2	4	4	6	6	6	6
110 -	2	4	4	6	6	6	6
111 -	2	4	4	6	6	6	6
112 -	2	4	4	6	6	6	6
113 -	2	4	4	6	6	6	6
114 -	2	4	4	6	6	6	6
115 -	2	4	4	6	6	6	6
116 -	2	4	4	6	6	6	6
117 -	2	4	4	6	6	6	6
118 ?	2	4	4	6	6	6	6

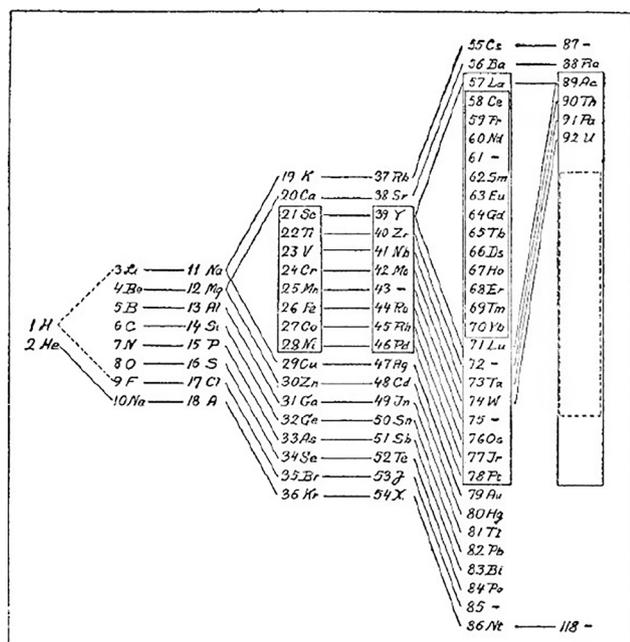


Figura 2. Sistema periódico de Thomson-Bohr. [38-40]

de los casos, de tipo cualitativo) relacionados con la teoría cuántica de los átomos.

Durante unos años, el modelo estático de Lewis-Langmuir convivió con el dinámico de Bohr. Este modelo no fue recibido con mucho entusiasmo por parte de la comunidad de químicos, ya que únicamente permitía su aplicación a algunas propiedades atómicas, como la valencia química.^[47] Si bien hubo algunos intentos de aproximar ambos modelos por algunos científicos, incluido el propio Lewis, los resultados no dieron el fruto esperado, ya que el modelo de Bohr se mostró inadecuado para resolver los problemas específicos de la química, como la explicación de la existencia y de las propiedades de algunos compuestos sencillos.^[30]

Conclusión

En este estudio se han descrito tres primeros intentos de explicación del sistema periódico en términos de las configuraciones electrónicas de los elementos químicos. Estas tres conceptualizaciones se realizaron dentro de los modelos atómicos ideados por Thomson, Lewis-Langmuir y Bohr. A partir del descubrimiento del electrón y de su aceptación como partícula común a todos los átomos, estas tres construcciones teóricas fueron introduciendo ideas clave en la comprensión de la estructura electrónica como intento de justificación del sistema periódico.

A pesar de que entre estos tres modelos existen diferencias notables referidas al: a) carácter estático/dinámico del sistema electrónico; b) número de electrones de valencia, su ubicación/distribución y la estabilidad del sistema electrónico; c) comportamiento físico/químico que se pretende explicar, comparten la idea clave de la existencia de una

ordenación electrónica que explique la periodicidad química de los distintos elementos químicos. Sobre este concepto básico se desarrollaron las siguientes ideas: i) la capa de valencia como elemento responsable de unas propiedades físicas y químicas particulares, de forma que se asumía que el comportamiento semejante de los elementos de una misma familia se producía porque poseían los mismos electrones de valencia; ii) la variación gradual de propiedades a lo largo de un periodo se debía a que cada elemento se diferenciaba del anterior en que poseía un electrón adicional; iii) existen configuraciones electrónicas estables que corresponden a las de los gases nobles, que explicarían la reactividad química del resto de elementos químicos en términos de ganancia o pérdida de electrones; iv) las configuraciones electrónicas obedecen a un cierto patrón o criterio de construcción electrónica.

Finalmente, la reconstrucción histórica realizada ha permitido ampliar la perspectiva con la que normalmente se suelen considerar estos modelos,^[48] ya que el estudio del modelo de Thomson se suele restringir a su explicación de los rayos catódicos^[49] y el de Bohr se centra normalmente en el estudio de la estabilidad del átomo de hidrógeno y en la explicación de su espectro.^[50] Por su parte, el modelo de Lewis-Langmuir habitualmente sólo se estudia desde la perspectiva del enlace covalente.^[51]

Bibliografía

- [1] a) J.Z. Buchwald, A. Warwick, *Histories of the electron: the birth of microphysics*. Cambridge. MIT Press. 2001; b) T. Arabatzis, *Representing Electrons. A Biographical Approach to Theoretical Entities*. University of Chicago Press. 2006; c) B. Vidal. *La Liaison Chimique: Le Concept et son Histoire*. Vrin. 1989.
- [2] E.A. Davis, I.J. Falconer. *J. J. Thomson and the Discovery of the Electron*. Taylor & Francis, Londres, 1997.
- [3] J. L. Heilbron, *Am. J. Phys.* **1981**, 49(3), 223-231.
- [4] J.J. Thomson, *Philos. Mag.* **1897**, 44, 293-316.
- [5] J.J. Thomson, *Philos. Mag.* **1904**, 7, 237-265.
- [6] J.J. Thomson, *The Corpuscular Theory of Matter*. Londres, Archibald Constable. 1907.
- [7] H.A.M. Snelders, *Ann. Sci.* **1976**, 33(1), 67-80.
- [8] R. Abegg, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, 39, 376-380.
- [9] N. Stranges. *Electrons and Valence: Development of the Theory, 1900-1925*. College Station, Texas A&M University Press. 1982.
- [10] J.J. Thomson, *Philos. Mag.* **1906**, 11, 769-778.
- [11] J.J. Thomson, *Philos. Mag.* **1914**, 27, 757-789.
- [12] a) W.B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **1984**, 61(3), 191-200; b) I. Falconer, *Atti del XI Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL*, 2006, series 5, 24 (2, 2), 445-460.
- [13] H. Kragh, *Before Bohr: Theories of atomic structure 1850-1913*. RePoSS: Research Publications on Science Studies 10. Aarhus, Centre for Science Studies, University of Aarhus. 2010.
- [14] W.S.F., *Science* **1904**, 19, 896-899.
- [15] H. Kragh, *Found. Chem.* **2001**, 3, 129-143.
- [16] M. Chayut, *Ann. Sci.* **1991**, 48(6), 527-544.

- [17] a) R. E. Kohler, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1971**, 3, 343-376; b) Soltzman, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50(1), 59-61.
- [18] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38(4), 762-785.
- [19] a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 868-904; b) I. Langmuir, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1919**, 5 (7), 252-259.
- [20] R.E. Kohler, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1974**, 4, 39-87.
- [21] a) S.C. Bradford, *Science Progress in the Twentieth Century (1919-1933)* **1920**, 15(57), 50-59; b) E.W. Washburn, *An Introduction to the Principles of Physical Chemistry from the Standpoint of Modern Atomistics and Thermodynamics*. McGraw- Hill, Nueva York. 1921.
- [22] a) C.R. Bury, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 1602-1609; b) H.S. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 323-328; c) M. Davies, *Arch. Hist. Exact Sci.* **1986**, 36(1), 75-90.
- [23] H. Hettema, *Stud. Hist. Phil. Phys.* **1995**, 26(3), 307-323.
- [24] N. Bohr, *Philos. Mag.* **1913**, 26, 1-25.
- [25] N. Bohr, *Philos. Mag.* **1913**, 26, 476- 502.
- [26] N. Bohr, *Philos. Mag.* **1913**, 26, 857-875.
- [27] L. Heilbron, T.S. Kuhn, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1969**, 1, 211-290.
- [28] H. Kragh, *J. Chem. Educ.* **1977**, 54(4), 208-210.
- [29] E. R. Scerri, *The Periodic Table. Its Story and its Significance*. Oxford University Press, Londres. 2019.
- [30] a) J.L. Heilbron, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1963**, 13(2), 261-310; b) H. Kragh, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1979**, 10, 123-186.
- [31] H. Kragh, *Niels Bohr. A Centenary Volume*, A.P. French, P.J. Kennedy (Eds.), pp. 50-67. Cambridge, Harvard University Press. 1985.
- [32] H. Kragh, *Niels Bohr and the Quantum Atom. The Bohr Model Atomic Structure 1913-1925*. Oxford University Press. 2012.
- [33] E.C. Stoner, *Philos. Mag.* **1924**, 48(286), 719-736.
- [34] J.D. Main Smith, *Chemistry & Atomic Structure*, Ernest Benn, Londres. 1924.
- [35] W. Pauli, *Zeitschrift für Physik* **1925**, 31, 765-785.
- [36] a) N. Bohr, *Nature* **1921**, 107, 104-107; b) N. Bohr, *Nature* **1921**, 108, 208-209.
- [37] N. Bohr, *Zeitschrift für Physik* **1922**, 9, 1-67.
- [38] N. Bohr, *Nobel Prize Lecture*. 1922.
- [39] N. Bohr, *The Theory of Spectra and Atomic Constitution. Three essays*, pp. 92-188. Cambridge University Press. Cambridge. 1922.
- [40] a) N. Bohr, *Ann. Phys.* **1923**, 376, 228-288; b) N. Bohr, *Zeitschrift für Physik* **1923**, 13, 117-165
- [41] a) N. Bohr, *Ann. Phys.* **1923**, 376, 228-288; b) N. Bohr, *Zeitschrift für Physik* **1923**, 13, 117-165.
- [42] C. Coster, H. Hevesy, *Nature* **1923**, 111, 79.
- [43] a) H. Kragh, *Ann. Sci.* **1982**, 39(1), 37-60; b) W.H.E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 122228-12238.
- [44] N. Bohr, *J. Chem. Soc.* **1932**, 349-384.
- [45] a) G. Urbain, A. Dauvillier, *Nature* **1923**, 111, 218; b) H.S. King, *Nature* **1923**, 112, 9; c) H. A. Kramers, H. Holts *The Atom and the Bohr Theory of its Structure*. Gyldendal. Londres. **1923**; d) H. Kragh, P. Robertson, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56(7), 456-459.
- [46] a) E. R. Scerri, *Ann. Sci.* **1994**, 51, 137-150; b) E. R. Scerri, *International Studies in the Philosophy of Science* **1998**, 12(1), 33- 44; c) C. Fernelius, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59(3), 242.
- [47] a) R. E. Kohler, *Historical Studies in the Physical Sciences* **1975**, 6, 431-468; b) J. W. Servos, *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*. Princeton University Press, Princeton. 1990; c) K. J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford. 1995.
- [48] R. Justi, J. Gilbert, *Int. J. Sci. Educ.* **2000**, 22(9), 993-1009.
- [49] a) I. Falconer *The British Journal for the History of Science* **1987**, 20(3), 241-276; b) G.E. Smith, *The Chemical Educator* **1997**, 2(6), 1-42.
- [50] a) B.L. Haendler, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59(5), 373-375; b) T. Arabatzis, D. Ionnidou, *One hundred years of the Bohr atom*, F. Aaserud, H. Kragh (Eds.), pp. 360-376. The Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Copenhagen. 2015; c) J. Heilbron, *Nature* **2013**, 498, 27-30; d) P. Weinberger, *Philos-Mag.* **2014**, 94(27), 3072-3087.
- [51] a) R.J. Gillespie, E.A. Robinson, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28(1), 87-97; b) A. Simoes, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28(1), 62-72; c) S. Shaik, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28(1), 51-61.

Contribución del Dr. Antonio Casares a la hidrología médica canaria mediante el estudio analítico de las aguas minerales de Azuage (Gran Canaria) en el siglo XIX

Eduardo Navarro García

HISTORIA DE LA QUÍMICA



E. Navarro García

Instituto de Hidrología y Climatología Médicas de Canarias. Universidad Fernando Pessoa-Canarias. Calle la Juventud, s/n, 35450 Guía, Las Palmas.

C-e: inhiclime@ufpcanarias.es

Recibido: 24/11/2022

Aceptado: 22/12/2022

Resumen: Existen muchas biografías sobre el Dr. Antonio Casares, referente de la hidrología médica española y de la de Galicia. Ninguna hace mención a su relación con Gran Canaria. Existe un estudio químico encargado por la Real Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria (RSEAPLPGC) en 1868. El Dr. Casares fue el primer investigador que practicó un análisis químico cuantitativo de las aguas minerales de Azuage. Por ello, la (RSEAPLPGC) impulsó la construcción del balneario más importante de Canarias, entre la segunda mitad del siglo XIX y últimas décadas del siglo XX, denominado Balneario de Azuage.

Palabras clave: Antonio Casares Rodríguez, Análisis de Aguas de Azuage, Hidrología Médica, Gran Canaria.

Abstract: A number of biographies of Dr Antonio Casares, a reference in the medical hydrology in Spain and Galicia, have been written. However, none of them mentions his relationship with Gran Canaria, developed through a chemical study commissioned by *Real Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria* (RSEAPLPGC) in 1868. Dr Casares was the first researcher performing a chemical quantitative analysis of the mineral waters in Azuage. As a result of this, RSEAPLPGC promoted the construction of the most important spa in the Canary Islands, between the second half of the 19th century and the last decades of the 20th century, the so-called *Balneario de Azuage*.

Keywords: Antonio Casares Rodríguez, Water Analysis of Azuage, Medical Hydrology, Gran Canaria.

Introducción

Dentro de la Hidrología Médica Española, la de Galicia, tiene como uno de los grandes referentes al Dr. Antonio Casares, pero también lo es de la Hidrología Médica Canaria. La de Galicia es quizás, la más antigua, más conocida y la que, por razones obvias, aporta mayor documentación científica continuamente.

Así se demuestra, por ejemplo, desde la publicación del *Tratado Práctico de Análisis Química de las Aguas Minerales y Potables* de D. Antonio Casares en 1866¹ o el del Dr. Nicolás Taboada Leal titulado *Hidrología Médica de Galicia* (1877)², hasta los trabajos presentados en el XXI Congreso de la Sociedad Española de Hidrología Médica, celebrado en Ourense entre el 30 de septiembre y 2 de octubre de 2022 y publicados en el Boletín de dicha Sociedad. En ese gran intervalo de tiempo han visto la luz cientos de trabajos y muchos libros.

Es menos conocida, aunque no por ello de menor importancia, la Hidrología Médica Canaria, ya que existe abundante documentación físico-química, química, farmacológica y terapéutica de los nueve balnearios construidos en Canarias entre el siglo XIX y el XX. Así, desde la primera mitad del siglo XIX las aguas del Balneario del Pozo de la Salud en la isla de El Hierro fueron declaradas de utilidad

pública (*Boletín Oficial de la Provincia de Canarias*. N° 120; 21 de octubre de 1844).³ En 1866 fue publicado el libro, *Análisis de las Aguas de Azuage en Gran Canaria e Informe Médico sobre sus cualidades publicados por la Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas*, del Dr. Antonio Casares y otros médicos.⁴ En ese mismo año los Dres. Mehu y Lasegue publican un pequeño libro en la Facultad de Medicina de París, titulado *Analyse des sources de SANTA CATALINA & GUADALUPE (grande ile Canarie) avec une notice sur l'emploi medical de ces eaux*.⁵ En las tres últimas décadas del siglo XIX, muchos fueron los artículos publicados en diversas revistas científicas y periódicos del ramo, sobre las aguas minero-medicinales de Canarias. También en el siglo XX diversos investigadores aportaron artículos y libros sobre dichas aguas⁶⁻⁸, siendo en el siglo XXI cuando varios investigadores aportan muchos trabajos y libros sobre los balnearios y aguas minero-medicinales de Canarias.⁹⁻¹¹ Por lo tanto, la Hidrología Médica Canaria también tiene su historia y la contribución del Dr. Antonio Casares a la misma ha sido fundamental para que la Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria, impulsase la construcción de los Baños de Azuage. Este balneario estuvo en activo casi un siglo y en la actualidad espera el apoyo de diversos organismos estatales y canarios, para recuperar el esplendor que tuvo en su tiempo.

El presente trabajo pretende dar a conocer la relación del Dr. Casares con Gran Canaria, y el papel jugado en la Hidrología Médica Canaria, así como aportar información del estudio químico que realizó sobre las aguas minerales de Azuage. También se pretende añadir, un granito más, a la extensa biografía de este gran investigador químico. Este artículo puede ser complementario al aportado por el Dr. Ramón Cid, publicado en los Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química en 2013, titulado *Contribución de Antonio Casares Rodríguez al desarrollo de la química en España en el siglo XIX*.¹²

Revisión sintética de su biografía

A este eminente químico, muchas de sus biografías lo citan, además, como farmacéutico, médico, pedagogo, divulgador de la ciencia, etc. El interés que suscita el Dr. Antonio Casares Rodríguez es de tal calibre, que son muchas las biografías que se han escrito sobre dicho científico y también varias Tesis Doctorales. Se recoge su retrato en la Figura 1.



Figura 1. Dr. Antonio Casares Rodríguez (1812-1888)

Nació en Monforte (Lugo) el 28 de abril de 1812 y falleció el 11 de abril de 1888 (Santiago de Compostela). Estudió Humanidades en Monforte, bachiller en Filosofía en Valladolid (1827), Doctor en Farmacia en el Colegio San Fernando de Madrid (1832), Licenciado y doctorado en Ciencias en Madrid (1841). También se graduó en Medicina por la Facultad de Madrid (1872). Investigó sobre variados temas relacionados con la agricultura, industria, aguas minero-medicinales, etc., que fueron publicados como artículos o libros, de los cuales han aparecido varias ediciones. Viajó por muchas regiones españolas y por algún país europeo como Portugal o Francia. Entre sus biografías se encuentran, por ejemplo, la del Consello da Cultura Galega, la de la Real Academia de La Historia, la del Dr. en Química Eugenio Portela Marco, la del Dr. Ramón Cid (2013), la cual menciona las aguas de Azuage, etc. El Dr. Cid cita las aguas de Azuage en su Tesis titulada "Antonio Casares Rodríguez e a súa contribución á química e ao seu ensino na Universidade de

Santiago", (Universidad de Santiago de Compostela, 2012). El Dr. Ignacio Suay también cita las aguas de Azuage en su Tesis titulada *Análisis químico y expertos en la España contemporánea: Antonio Casares Rodríguez (1812-1888) y José Casares Gil (1866-1961)*. (Universidad de Valencia, 2014), etc.

Por su labor como investigador, docente, gestor universitario, etc. recibió gran cantidad de honores y nombramientos: Entre ellos, socio correspondiente de muchas sociedades científicas de Lugo, Barcelona, Lisboa, París, Madrid, Italia, etc. Siendo socio de número, correspondiente o de mérito de la Real Sociedad Económica de Amigos del País de muchos lugares de España: de número en Santiago (1836), socio correspondiente en Lugo, (1841), de mérito en Santiago (1859) y de mérito en Las Palmas de Gran Canaria (1868). Este último nombramiento no aparece en ninguna biografía de tan ilustre químico.

Relación con Gran Canaria

Desconocemos si el Dr. Casares estuvo o no en Gran Canaria, pero sí es cierto que tuvo una fluida comunicación epistolar con la Real Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria (RSEAPLPGC). Así, desde principios de la segunda mitad del siglo XIX ya se hablaba de las curaciones producidas con las aguas minerales de Azuage. En 1866 la prensa de la época comunica que en el barranco de Azuage o de Guadalupe en Firgas (Gran Canaria), un pastor había descubierto un manantial que, al parecer, curó de sus afecciones de los ojos y piel.

Es a principios del año 1868 cuando el manantial de Azuage empieza a tomar tanta fama, que el 30 de junio, en el Núm. 70 del Boletín de la Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas (BSEAPLPGC) emite una nota titulada "BAÑOS MINERALES" que dice: *Estando fija la atención de esta isla y de la Provincia entera, en los saludables efectos que vienen produciendo las aguas minerales del barranco de Azuage en esta misma isla, creemos de utilidad la inserción en este periódico del siguiente Reglamento y de otras disposiciones relativas a los establecimientos de baños Minerales de Nuestra Nación*.

En el BSEAPLPGC Núm. 73 (30/09/1868) y en la sesión extraordinaria de (25/08/1868) se describe un interesante caso de curación, que por el interés que despertó en los facultativos, se puso en conocimiento de la Sociedad, para adoptar las actuaciones que se deberían llevar a cabo con las aguas y el lugar por el cual emanaban.

En la sesión extraordinaria de 27 de agosto de 1868 se leyó por primera vez la propuesta suscrita por D. Manuel de Quesada, D. Gregorio Guerra, D. Roque Pantoja y D. Gregorio Chil y Naranjo, presentando para Socio de Mérito al Dr. D. Antonio Casares, Catedrático de Química e Historia Natural de la Universidad de Santiago.

El BSEAPLPGC, Núm. 74 (31/10/1868), sesión ordinaria de (12/09/1868), dice que se leyó por segunda vez la propuesta presentando para Socio de Mérito al Dr. D. Antonio Casares, quedando admitido por unanimidad. (Figura 2)

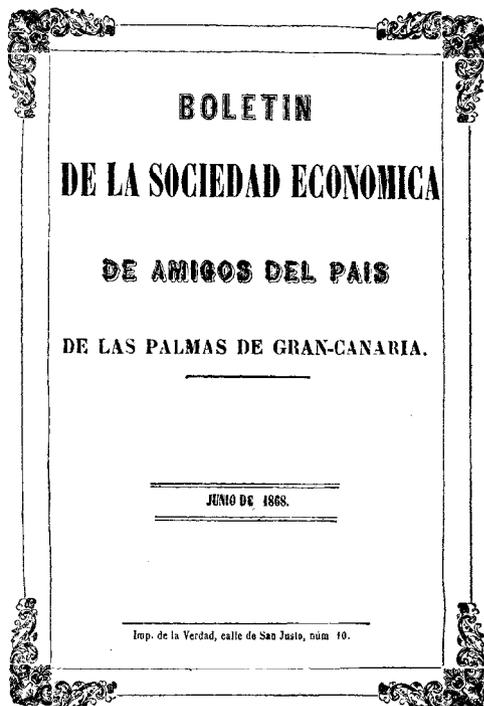


Figura 2. Portada del Boletín de la Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria.

En el N° 76 del (31/12/1868) del BSEAPLPGC, sesión ordinaria del 6 de noviembre se dice, entre otras cosas, que el Sr. Vice-Director expuso que la Excm. Junta Superior de Gobierno de Las Palmas había contestado a la comunicación que le fue dirigida, con el fin de que se nombrase presidente de la Comisión que evaluase el mejor aprovechamiento de las aguas minerales de Guadalupe y la expropiación de terrenos en aquel barranco de Azuage.

El Vice-Secretario manifestó que la Sociedad había acordado remitir las aguas a París para ser analizadas, pero viendo que el alcalde del Excmo. Ayuntamiento de esta ciudad, las dirigió a un químico de aquella capital, con igual objeto, se suspendió el envío por cuenta de esta Sociedad, pero demorándose éstos, se han enviado directamente a Galicia cuatro garrafones de la fuente principal al Doctor Casares, para que, como persona competente y acreditada en estas operaciones químicas ejecutase el análisis de las aguas minerales de Guadalupe, y dé cuenta a la Sociedad de sus resultados, en la comunicación e instrucciones que con tal motivo se dirigieron a dicho socio (Doctor Casares) se acordó aprobar la medida tomada por la presidencia y secretaría, y que se abonasen de los fondos de esta misma Sociedad los gastos que se hubieran ocasionado para la remisión de estas aguas, y los que se originen en su análisis, por ser todo en bien del país.

En la sesión del 27 de diciembre de 1868 se dio lectura a dos comunicaciones del Dr. D. Antonio Casares, dándole en una las gracias a la Sociedad por el nombramiento hecho en su persona de socio de mérito, y en otra prestándose gusto a efectuar el análisis de las aguas minerales de Guadalupe.

El Sr. Presidente de la Sociedad leyó otra carta confidencial del mismo Dr. Casares instruyéndole de varios particulares relativos a dichas aguas que ya habían llegado a Galicia, y recomendándole los sedimentos de las mismas; y se acordó unirlo todo al expediente y remitir en el próximo correo los sedimentos secos de las aguas minerales.

Análisis químico cuantitativo de las aguas minerales de Azuage.

El BSEAPLPGC N° 81 del 31/05/1869 publica un extenso trabajo titulado *Análisis de las aguas minerales de Azuage*. En el mismo se describe el lugar por donde brotan, caracteres organolépticos, técnicas físico-químicas y químicas utilizadas para la investigación de los compuestos contenidos en dichas aguas. También se aporta algunas indicaciones terapéuticas y compara las aguas de Azuage con las de Vichy, Seltz, Spa, Verín o Mondariz. Finalmente, se incluye los resultados de la composición de las aguas minerales de Azuage, que se reproducen en la Tabla 1. El Dr. Antonio Casares firma el estudio en Santiago, el 4 de febrero de 1869.

Tabla 1. Composición de las aguas minerales de Azuage en Gran Canaria, según el Dr. A. Casares.

	Gramos
Acido carbónico libre ... 308 Ct. Cub.	0,6043
Bicarbonato sódico	0,4275
Bicarbonato cálcico	0,4707
Bicarbonato magnésico	0,3225
Bicarbonato ferroso	0,0340
Sulfato potásico	0,0090
Sulfato sódico	0,1205
Cloruro sódico	0,1198
Silicato sódico tribásico	0,3260
Alúmina con acido fosfórico	0,0025
Litina.... indicios	
Estroncianaindicios	

En el mismo número se publica el dictamen médico realizado por prestigiosos facultativos de Las Palmas de Gran Canaria.

El interés que suscitó esta investigación sobre la comunidad científica de las Islas Canarias, dio lugar a que la Real Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria, publicase un pequeño libro titulado *Análisis de las Aguas de Azuage en Gran Canaria e Informe Médico sobre sus cualidades*.(Figura 3).

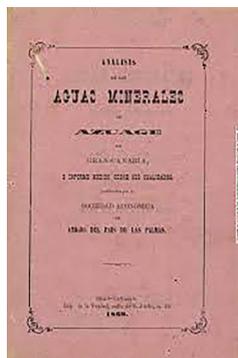


Figura 3. Libro de aguas minerales de Azuage

Conclusiones

Del presente estudio se concluye que el Dr. Casares es un referente de la Hidrología Médica Canaria; que su trabajo fue fundamental para la construcción del balneario más importante de Canarias, entre la segunda mitad del siglo XIX y las últimas décadas del XX; que se aporta un dato desconocido en todas las biografías anteriores haber sido nombrado socio de mérito de la Real Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas de Gran Canaria en 1868.

Bibliografía

- [1] A. Casares, *Tratado Práctico de Análisis Química de las Aguas Minerales y Potables*. Librería de D. Ángel Calleja. Madrid, 1866.
- [2] N. Taboada Leal, *Hidrología Médica de Galicia. O sea Noticia de las Aguas Minero-Medicinales de sus cuatro provincias de este Antigo Reino*. Establecimiento tipográfico de Pedro Núñez. Madrid, 1877.
- [3] A. Del Castillo Bethencourt y Molina, *Manifiesto sobre las aguas del Pozo de la Salud*. Boletín Oficial de la Provincia de Canarias. Nº 129. 21 de Octubre de 1844.
- [4] A. Casares, D. J. Navarro, G. Chil, P. Suárez, M. de Rosa, M. González, L. Navarro, D. Déniz. *Análisis de las Aguas de Azuage en Gran Canaria e Informe Médico sobre sus cualidades publicados por la Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas*. Ed. Imprenta de la Verdad. Gran Canaria, 1869.
- [5] C. Mehu y CH. Lasegue, *Analyse des sources de SANTA CATALINA & GUADALUPE (grande ile Canarie) avec une notice sur l'emploi medical de ces eaux*. Faculté de Medecine. París, 1869.
- [6] J. Bosch Millares, *Hidrología Médica de Gran Canaria*. Primeras Jornadas Médicas de Canaria. Ed. Librería y Tipografía Católica. Santa Cruz de Tenerife, 1934.
- [7] A. Castillo de Lucas. *Cursillo de Hidrología Médica*. Ed. Excmo. Cabildo de Tenerife, 1962.
- [8] A. de Fuentes Castell, *Memoria Científica- Histórica Médica sobre el manantial del pozo denominado La Ideal II en Gran Canaria*. Ed. Biblioteca de Fargas. Gran Canaria, 1995.
- [9] E. Navarro, *Fargas y sus aguas Minerales*. Ed. Instituto Museo Canario del Agua (IMCA), Gran Canaria, 2010.
- [10] E. Navarro, *Teror, la Fuente Agría y el Histórico Balneario*. Ed. Instituto Museo Canario del Agua (IMCA), Gran Canaria, 2012.
- [11] E. Navarro, *Estudio analítico y usos terapéuticos de las aguas del Balneario de El Rincón*. Gran Canaria. Bol. Soc. Esp. Hidrol. Méd. Vol 37, supl. 1, 125-127, 2022.
- [12] R. Cid. *Contribución de Antonio Casares Rodríguez al desarrollo de la química en España en el siglo XIX*. An. Quim, 109 (1), 27-30, 2013.



Noticias grupos especializados

I PhD Multidisciplinary Chemical Congress

La I edición del congreso nacional PhD Multidisciplinary Chemical Congress ha tenido lugar en la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón (Asturias), perteneciente a la Universidad de Oviedo, el 19 y 20 de enero de 2023.

La filosofía de este congreso, impulsado por la Sección Territorial de Asturias de la Real Sociedad Española de Química, es que los jóvenes sean los actores principales, tanto en la organización como en el desarrollo del mismo. Es un congreso organizado por y para estudiantes de doctorado y máster de todas las áreas relacionadas con la Química, generando un espacio multidisciplinar en el que se participa activamente difundiendo la producción científica y fomentando la colaboración entre las distintas ramas de la Química.

El evento congregó a 131 asistentes, de los cuales 50 procedían de instituciones españolas de fuera de Asturias y 7 eran estudiantes internacionales. En el congreso se presen-

taron 5 comunicaciones Keynote, 20 comunicaciones orales, 27 comunicaciones flash póster y 55 pósteres. De entre todas ellas, se premiaron las dos mejores en las siguientes categorías: comunicación oral (incluyendo las Keynote), flash póster y póster. También se otorgaron otras dos Menciones de honor en cada una de las categorías. Además, se ha contado con 2 conferencias plenarias, impartidas por dos figuras senior que cuentan con un gran reconocimiento en la química española, la profesora Laura Lechuga y el doctor Amador Menéndez.

Se pretende que esta reunión científica de estudiantes, que se ha realizado en formato totalmente gratuito gracias a diversos patrocinadores, se transforme en un referente periódico en Asturias para los jóvenes investigadores.

COMITÉ ORGANIZADOR



OTRAS NOTICIAS

El Prof. John B Goodenough leyendo, a sus 100 años, el artículo “Los cien años de John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química a los 97 años” escrito por M.A. Señarís y M.A. Alario y publicado en el último número de Anales de Química



RADICALES (MUY) LIBRES



J. de Mendoza

Catedrático jubilado de Química Orgánica
(Universidad Autónoma de Madrid)
Profesor Emérito, Instituto Catalán
de Investigación Química
(ICIQ, Tarragona)
Ce: jmendoza@iciq.es

Renovarse o morir

La frase, convertida ya en parte del refranero, se atribuye a Miguel de Unamuno, si bien de forma incorrecta, ya que lo que dijo en realidad fue *El progreso consiste en renovarse*, sin hablar para nada de la muerte. El refrán casi siempre se emplea en un contexto triunfalista o consumista, para indicar que, o cambias y mejoras o no tienes futuro. Esos cambios que te está pidiendo han de ser radicales, y afectar a tu comportamiento, tu propia imagen o tu contexto profesional o personal. En definitiva, si no lo haces, tú o tu negocio os convertiréis en marginales, os quedaréis atrás, dejaréis de triunfar. Fuera de nosotros lo antiguo y viejuno, cambiemos, aunque nada implique que sea a mejor. O muy pocas veces, con la vejez estoy cada vez más convencido de ello, aunque dicen por ahí que soy un *clásico*, con algo de sorna, por eso resalto la palabra, ellos sabrán por qué. Creo que también el propio filósofo y escritor escribió su frase con la misma intención, pues nunca dejó claro lo que entendía por progreso. Pero si cambiamos el sujeto, en lugar del individuo o el proyecto, por nuestro entorno, el significado de renovar cambia y pasa de consumista a conservador. El objetivo se transforma en preservar, en no consumir más de lo que se regenera, y entramos en lo que conocemos como *sostenibilidad*. Es lo que tiene de maravilloso el lenguaje, los mismos términos pueden tener significados contrapuestos, según el contexto en el que se pronuncien. Y a menudo sin voluntad de engañar, como cuando se habla de *desarrollo sostenible*, el típico oxímoron, pues obviamente nada puede crecer y al propio tiempo ser sostenible. Cuando los economistas se quejan de que un país se estanca y no crece año tras año, no parecen muy duchos en matemáticas, pues si tienes 100 y ganas un 10%, tendrás 110, pero el año siguiente tendrás que ganar 11 si quieres alcanzar el mismo objetivo. En otras palabras, para ser sostenible, tendrías que crecer cada año porcentualmente un poco menos que el anterior, y lo mismo si aplicáramos los mismos criterios a los recursos del planeta.

En realidad, lo que sucede es lo contrario, pues tendemos a considerar, como individuos y también como colectividad, que lo que la tierra nos da lo podemos gastar sin límites cuando lo necesitamos, y eso vale para el agua, la minería, los recursos energéticos, la madera de los bosques, la fauna, y todo lo que nos rodea. Tampoco parece alterarnos

demasiado que nuestra población siga creciendo de forma exponencial. A los demás seres vivos tampoco les preocupa, simplemente se extinguen cuando dejan de tener recursos a su alcance. Afortunadamente, muchos han despertado ya o van despertando de este sueño, cada vez más conscientes de que nuestro mundo, el único que tenemos, no es más que un grano de arena entre otros miles de millones en el universo, no me caben los ceros. Pero para conseguir un entorno sostenible deberíamos seguir a rajatabla la regla número uno, que las economías familiares saben bien: no saques más de lo que metas, no gastes más de lo que ganes. La hucha de las pensiones también lo sabe. Si no lo hacemos, podremos hasta cierto punto endeudarnos, con la inestimable y generosa ayuda de nuestros amigos los bancos o el papá Estado, saliendo así temporalmente del agujero en el que nos metimos. La naturaleza también lo hace, nos va devolviendo generosamente lo que le quitamos, pero a su propio ritmo, que a menudo excede en millones de años nuestra escala de tiempos vital o como especie. El ejemplo que siempre menciono, el del petróleo, es el más evidente. En menos de 200 años habremos consumido casi todo el que hemos sido capaces de extraer, que puede ser más o menos abundante, pero no infinito, como ya todos aceptan, y que ha tardado unos 200 millones de años en formarse. Hemos sido pues un millón de veces más rápidos en gastar que en producir, que se va haciendo a partir de los restos fósiles de la biomasa actual, nosotros incluidos, ya que el "oro negro" se seguirá generando en el futuro, la tierra va reponiendo incansable su almacén, si bien a una velocidad incomparablemente más lenta que la nuestra en devorarlo. En definitiva, estamos hablando de un problema cinético, de velocidad de reacción. Y como, no lo olvidemos, casi todo el petróleo lo extraemos para quemarlo, se hace necesario que volvamos a hablar del tema crucial del consumo energético y sobre las propias fuentes de energía, aunque parezcamos reiterativos y algo cansinos.

El consumo de energía está directamente relacionado con la población mundial, cuantos más seamos más energía consumiremos y más calor liberaremos. En una de mis pasadas columnas (*An. Quím.*, 116 (2), 2020, 123-124), el "contador de habitantes" daba una cifra mundial de 7.500

millones. Hoy, menos de tres años después, lo acabo de consultar de nuevo (<https://countrymeters.info/es/World>), y son ya 8.067 millones, más de 500 millones de incremento, y con una pandemia por medio. Eso es independiente de cuales sean las fuentes de energía empleadas, de si son o no renovables o de la huella de carbono que dejen. Podríamos hacer un esfuerzo en reducir el consumo de energía, y en ello trabajamos algo en los países del primer mundo, donde además más consumimos por habitante, pero es impensable que el tema sea un motivo de preocupación entre los miles de millones cuya única preocupación es alimentarse cada día y sobrevivir, por lo que la reducción demográfica sólo se va produciendo en los países ricos, siendo escasos e insuficientes los resultados en los más pobres. Personalmente, soy muy pesimista al respecto. Algunos me preguntan si lo que pretendo es que volvamos a nuestro pasado de cazadores-recolectores, con cabellos largos y cubiertos de pieles. Yo me defiende diciendo que eso no tiene por qué ser así, hay cientos de empresas, cada vez más, que fabrican de forma respetuosa con el entorno, sus productos son renovables y de calidad duradera, y sus residuos son reciclados prácticamente en su totalidad. Tienen que competir con otras menos cuidadosas y más oportunistas, pero las leyes deberían contribuir de forma más decidida, cambiando los criterios de producción y sancionando de forma ejemplar a quienes las incumplan. Como con todos los cambios duraderos, la evolución ha de ser progresiva y aceptada por el conjunto de la sociedad, para lo que un sistema educativo avanzado y una información clara y precisa son indispensables.

En lo que se refiere a las fuentes de energía, obviamente la apuesta son las llamadas renovables, dejando de lado las de origen fósil, sin populismos ni demagogia, en los plazos necesarios y con una hoja de ruta trazada con la cabeza y no con las vísceras, de otra forma la reacción de quienes lo niegan todo lo impedirá. Hay que decir, sin embargo, que ninguna energía es 100% renovable y libre de residuos, incluso los brazos de los aerogeneradores o los sistemas fotovoltaicos emplean en su construcción y mantenimiento materiales fungibles, a menudo costosos y no reciclables. También hay que añadir que las energías basadas en hidrógeno (verde, rosa, etc.) no son fuentes sino vectores, pues se producen a partir de otras energías, como la electricidad, que se requiere en grandes cantidades para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, y ese hidrógeno sólo será verde si la electricidad empleada es de origen solar o hidráulico. La energía nuclear, por su parte, es una energía de transición, con muy mala prensa, salvo en Francia y en otros pocos países, por sus riesgos de accidente y los residuos que genera. Pero ya insisten nuestros vecinos franceses en utilizar el gasoducto H2Med previsto entre Barcelona y Marsella para hacer circular también por él hidrógeno rosa (el que se genera en sus reactores nucleares), y no sólo para el hidrógeno verde, sobre el que nos llenamos la boca proclamando que somos potencia mundial, aunque nadie explique claramente por qué. De hecho, el hidrógeno que circule será siempre H₂, con independencia del color de su origen.

España ocupa un lugar de liderazgo, pero no en hidrógeno, sino en gas natural, aunque curiosamente no lo tengamos en nuestro subsuelo, porque hemos construido plantas de licuefacción que nos permiten recibir barcos metaneros de gas licuado de Estados Unidos y del norte de África (cuando no llega por gasoductos o nos los cierran) y gasificarlo, pero esa tecnología no vale para el hidrógeno, mucho más ligero y reactivo, y cuya temperatura de licuación (-253° C) es inaccesible al ser muy inferior a la del metano (-161° C), componente principal (79-97%) del gas natural. Veremos en qué acaba finalmente todo ese asunto del H2Med, cuánto costará y si algún día será una realidad.

Sin embargo, el hidrógeno natural, llamado dorado, que no hay que generarlo a partir del agua porque ya está formado, y que hasta ahora se creía que no existía libre en el planeta, a pesar de ser el elemento químico más abundante del universo, ha sido identificado en numerosos lugares y parece ser bastante abundante, aunque las cifras sean aún incompletas y contradictorias. Subsisten dudas sobre cómo se produce y a qué velocidad se forma, pero van creciendo las publicaciones científicas al respecto. Cabe mencionar que la revista *Science*, una de las más prestigiosas del mundo, acaba de publicar el 16 de febrero de este año (pág. 630-636), un documentado artículo en su sección de "News" sobre el tema (<https://www.science.org/content/article/hidden-hydrogen-earth-may-hold-vast-stores-renewable-carbon-free-fuel>). Ojo, sólo accesible para suscriptores, pero las tres primeras veces que lo intentéis abrir os dejará hacerlo, es muy recomendable, y cita incluso un proyecto español. También ha salido un artículo al respecto en el periódico digital *El Confidencial* (https://www.elconfidencial.com/tecnologia/ciencia/2023-03-01/primer-pozo-hidrogeno-europeo-aragon_3581493/) en el que, además de ese artículo de *Science*, se menciona la última columna que publiqué en Anales el pasado mes de diciembre, cosa que aprovecha el periodista para entrevistarme, y yo para divulgar nuestra revista entre el gran público.

Lo más relevante del hidrógeno dorado, si las reservas resultan ser abundantes, es que al parecer su velocidad de regeneración es rápida, como sugieren las emanaciones naturales ya conocidas, cuyo flujo no mengua de forma significativa con el tiempo. Este mismo año se han empezado a perforar pozos en Estados Unidos y del resultado de esas y otras prospecciones tendremos más datos sobre regeneración. De confirmarse, el hidrógeno pasaría a ser una fuente de energía, y no tan sólo un vector. Si, por el contrario, no se confirmara, la historia perdería todo su interés, al menos para mí, pues no deseo que repitamos la historia del petróleo. Mientras tanto, debo confesar que me empiezo a apasionar, como científico y ser humano, por ese hidrógeno dorado misterioso que fluye del subsuelo y que acabamos a descubrir, lo que me lleva a pensar que lo del *Renovarse o morir* unamuniano debería cambiarse por *Renovarse y renacer*.

JAVIER DE MENDOZA

OBITUARIO

Gregorio Asensio Aguilar

Gregorio Asensio Aguilar falleció el pasado 2 de enero en su casa de La Canyada (Valencia) de manera completamente inesperada. Los que tuvimos el privilegio de conocerle y estar cerca de él echaremos en falta su ingenio, su afilada inteligencia, su sabiduría y su capacidad para contar hilarantes anécdotas sobre sus numerosas vivencias. Describir a Gregorio no es tarea fácil, porque las personas geniales están llenas de aristas. Era muy generoso, en lo material y en el tiempo que dedicaba a quienes le requerían; responsable cuando se comprometía a hacer algo en lo que creía pero rebelde si no le convenía; elegante, sin pretenderlo; gracioso, cuando contaba anécdotas entre amigos con su memoria prodigiosa; original en su forma de pensar y trabajar; referente para muchos en numerosas facetas; investigador inquieto como pocos, como lo fue también en su vida personal; obstinado muchas veces, como buen aragonés. Nunca olvidaremos su personal sentido del humor, inolvidable.

Muchas personas, incluyendo las que escribimos estos párrafos, hemos tenido el privilegio de compartir con Gregorio diferentes aspectos de su vida. Hemos quedados marcadas, de alguna forma, por su magnetismo como amigo, compañero, docente, maestro, investigador o gestor. Siempre un maestro, en el sentido más amplio de la palabra. Cuando se ha trabajado con él, como los que escribimos este documento, es evidente entender que su influencia haya sido enorme. En su investigación siempre decidió primar la calidad sobre la cantidad y sus criterios fueron exigentes. Podemos recordar cómo crecía su carpeta "fermentador", con los resultados que no se publicaban porque no los consideraba suficientemente buenos. Gregorio fue una de las personas más inteligentes con las que nos hemos cruzado. También era un docente inspirador. Su manera de impartir la Química Orgánica transcendía la división tradicional de temas o capítulos y tendía a establecer relaciones entre conceptos aparentemente lejanos en el temario, pero que permitían una comprensión mucho más profunda de las normas que rigen las reacciones químicas. Esa perspectiva que proporcionaba a sus alumnos, unida a su ilusión y su magnetismo personal, despertó una verdadera vocación investigadora en muchos de ellos.

Como director de Tesis, Gregorio no necesitaba ser estricto o exigente. Consegua despertar en sus estudiantes la curiosidad y las ganas de descubrir las verdaderas razones que se ocultaban detrás de los resultados. Sus vastos conocimientos de Química Orgánica, unidos a su instinto y a su sentido común, le permitían descubrir rápidamente dónde estaba el interés científico de una cuestión determinada. Con su carácter perfeccionista y su deseo de llegar al fondo de cualquier problema científico, Gregorio tenía un empuje envidiable y era irrefrenable en su trabajo, sin atender a horarios

propios o ajenos. Con su capacidad de trabajo admirable, disfrutaba con sus clases, la investigación, la gestión o la divulgación y parecía sobrarle siempre el tiempo para conversar, contar anécdotas o dar sabios consejos. Apasionado por la Química y por su profesión, se confesaba agradecido por que le pagaran por pasárselo bien.

Gregorio ha sido uno de esos pioneros de la química en nuestro país. Se formó en condiciones precarias y vio el tránsito de la química española, desde una situación de extrema necesidad, en unos laboratorios mal preparados, a la actual, donde se hace una labor digna que permite a España competir a escala internacional en varios ámbitos. Su llegada a la Valencia, desde Oviedo, fue trascendente para la Universidad de Valencia y, particularmente, para el Departamento de Química Orgánica. Su experiencia, derivada de sus estancias en centros de investigación de alto nivel en Estados Unidos, trabajando con el Prof. Olah (Premio Nobel de Química), y de su larga colaboración con el Prof. Barluenga, abrió nuevos horizontes y abrió la mente a muchos miembros del Departamento, estimulando, desde su llegada, las relaciones internacionales. De hecho, Gregorio fue uno de los primeros químicos que, allá por los años 1970, decidió hacer una estancia postdoctoral en Estados Unidos. Siempre nos recordó cómo llegó a USA al poco de doctorarse. La anécdota de su primer espectro de RMN es impagable. Nunca había visto uno antes en España, sólo espectros de IR. Cuando se lo dieron, lo colocó con las señales hacia abajo, hasta que un compañero lo vio y le dio la vuelta. "¡Fíjate qué entrada!", solía decir, con una sonrisa.

Como investigador, las personas que tuvimos la fortuna de colaborar con él conocimos a una mente muy pragmática, con una gran visión a la hora de enfocar los objetivos a alcanzar. Nos decía que a él le gustaba investigar en lo que le parecía interesante, siempre desde una perspectiva de generación de fundamentos. Siempre gustó de hacer cosas nuevas.

Como Decano de la Facultad de Farmacia se involucró en el diseño y construcción de su sede actual en el Campus de Burjassot, un edificio emblemático que resultó ganador del premio nacional de arquitectura CEOE en 1993. En este período germinaron los estudios en el campo de la alimentación, que culminaron con la creación del Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Presidente de la Sección Territorial de Valencia de la Real Sociedad Española de Química, organizó la Bienal en 2011, año internacional de la Química, y abarcó su divulgación con diferentes exposiciones y ciclos de conferencias. Lanzó el concurso nacional *Reacciona!*, que ahora cumple su XII edición, y que supuso la primera colaboración de la RSEQ y de la Universidad de Valencia con la Ciudad de las Artes y las Ciencias. El ciclo

Fronteras de la Química está instaurado actualmente como parte de los seminarios curriculares de Grado en Química de la Universidad de Valencia. Amante de una exquisita perfección, conseguía cerrar el ciclo del complejo mecanismo de aquello que le rodeaba en la vida. Incluso tras su jubilación, en 2019, Gregorio estuvo siempre disponible para debatir cualquier idea científica o estrategia académica aportando su, casi siempre brillante, punto de vista.

Dada su brillantez, siempre gozó de sólidas relaciones, personales y profesionales, con el mundo académico y científico español. Como en todas las facetas su vida, también fue generoso en este aspecto, y facilitó a sus colaboradores y colegas numerosos contactos de gran utilidad en su carrera.

En su etapa como coordinador de Química de la ANEP impulsó, junto con sus adjuntos, y en estrecha colaboración con el equipo de gestión del Ministerio, la valoración de la calidad de los proyectos como parámetro fundamental para llevar a cabo la evaluación. Su sentido común siempre fue esencial. Una sus cualidades era su (aparente) tranquilidad. Incluso durante esas conversaciones acaloradas, frecuentes en esas reuniones de evaluación, su tono era siempre sosegado, sabedor de que la razón no la conceden los decibelios, sino la inteligencia. Y la suya era mucha, pues con argumentos sólidos, sin perder esa tranquilidad, defendía de manera contundente su posición que, en la mayoría de las ocasiones, por no decir siempre, era la correcta. Eso sí, podía discutir el tiempo que hiciera falta con cuantos quisieran hacerlo, con el convencimiento de quién tiene la razón, sin prisa para que

los otros lo terminen entendiendo. En ocasiones, cuando se le comentaba este comportamiento, acababa diciendo: "al final, se nota que soy mañico".

Amante de la música, se escapaba cuando podía para asistir a los conciertos en sitios como el Palacio de la Música de Valencia, el Auditorio de Madrid o el Teatro Real. Si tenemos que elegir una pieza para acompañar este escrito, sin duda es el 4º movimiento de la Sinfonía nº 2 "Resurrección" de Mahler. Inolvidable en nuestros corazones.

Los viajes a países lejanos fueron otra de sus pasiones. Le gustaba planearlos, investigar, preguntarnos si ya habíamos estado en ese lugar, saber nuestra opinión y conocer los detalles de nuestra experiencia. Muchos de los que escribimos este artículo tuvimos el placer de compartir varios viajes con él. Siempre contribuyó a que fueran inolvidables, más allá de lo exótico de los paisajes y lugares.

Se nos ha ido un amigo, un compañero, un docente, un maestro, un investigador, un gestor. Un grande. Su recuerdo permanecerá entre nosotros y entre aquellos que alguna vez lean estas líneas. Hay una frase suya que se nos ha quedado grabada: *hoy día hay mucha gente haciendo química buena, pero muy poca haciendo química nueva*. Será difícil, pero intentaremos honrar su memoria haciendo cosas nuevas. Como a él le gustaba.

JESÚS JIMÉNEZ-BARBERO, ALBERTO MARCO, ANDREA OLMOS,
PEDRO J. PÉREZ, SONSOLES MARTÍN-SANTAMARÍA,
CARMEN RAMÍREZ DE ARELLANO, M. TERESA VAREA



Esta foto se tomó en Octubre de 2013, en el Teatro Real de Madrid, con motivo de un homenaje científico-lúdico a Gregorio en el día que cumplía 65 años. Fue un privilegio compartir con él ese día, en el que también le acompañaron colegas de su estancia postdoctoral.



CYRENE™

A bio-based alternative to petroleum-based DMF and NMP solvents

A SAFER SOLVENT

NMP and DMF are on the European ECHA list of substances of very high concern because of their mutagenic toxicity.¹

- In 2020, the ECHA implemented strict restrictions on the use of NMP within the EU²
- Cyrene™ does not contain the amide group associated with mutagenic toxicity and is therefore not subjected to the same regulatory restrictions as NMP and DMF¹



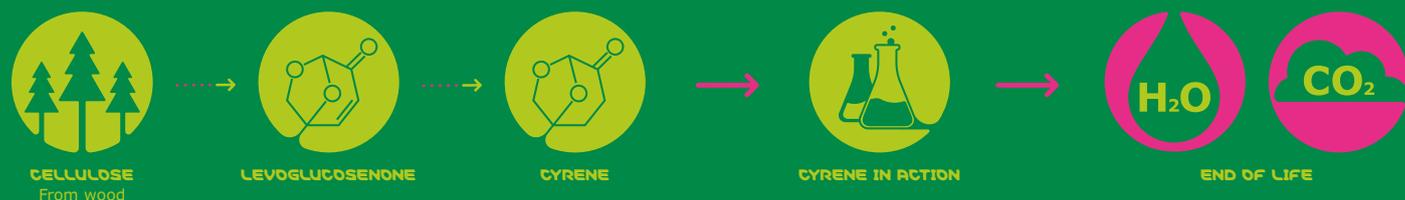
A SMALLER FOOTPRINT³

When compared to other solvents, Cyrene™ has a drastically smaller cradle-to-gate global warming potential (kg CO₂e/kg Solvent).



IPCC 2013 Impact Assessment Method

A SUSTAINABLE OPTION



Solvents constitute more than half the waste of a typical pharmaceutical process.⁴

Cyrene™ does not contain chlorine, sulfur, or nitrogen heteroatoms, which can present pollution issues or create corrosive by-products if incinerated.¹⁻⁵

The production of Cyrene™ is energy neutral and sustainable. It is produced in only two steps from waste cellulose and releases only carbon dioxide and water at end of life.¹⁻⁶