



Anales de Química

de la RSEÖ

La revista de la Real Sociedad Española de Química

www.analesdequimica.es

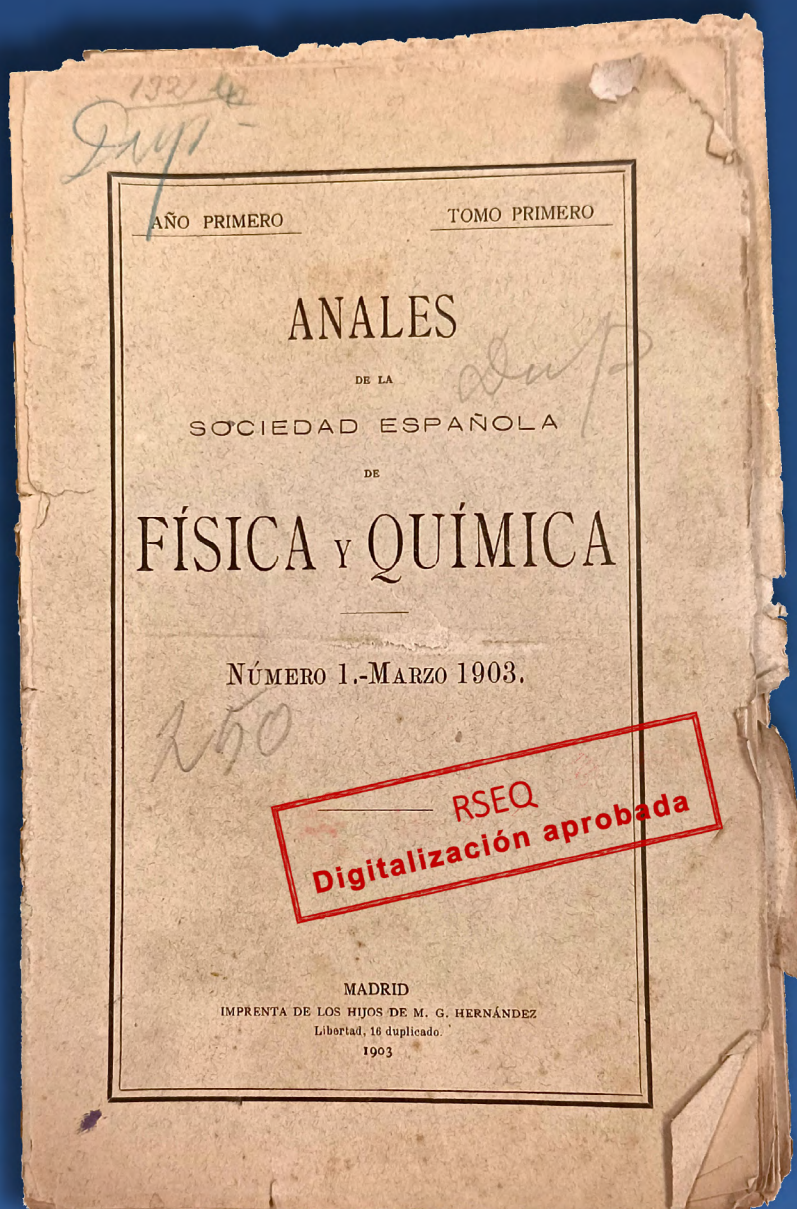
ISSN: 2792-520X

volumen 120

número 1

enero-marzo 2024

DOI: 10.62534/rseq.aq.120.1



Anales de Química de la RSEQ

Revista editada en Madrid por la Real Sociedad Española de Química

Editor General

Juan Ángel Casares González
Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Universidad de Valladolid.

Comité Editorial

Fernando Cossío
IKERBASQUE Basque Foundation for Science, Bilbao, Bizkaia.
Vicepresidente de la RSEQ.

Gabriel Cuevas González
Instituto de Química de la UNAM (México).

Luis Alberto Echegoyen
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ). Profesor emérito de la Universidad de Tejas, El Paso.

Ana M. Geer
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC-Universidad de Zaragoza.

Carlos Martí-Gastaldo
Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia.

Gabriel Pinto Cañón
Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Madrid.

Alfonso Salinas Castillo
Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada.

Miquel Solà
Instituto de Química Computacional y Catálisis. Universidad de Girona.

Rolando Ángel Spanevello
Universidad Nacional de Rosario (Argentina).

Uxue Uria
Departamento de Química Orgánica de la Universidad del País Vasco.

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



Entidades colaboradoras



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

Socios Corporativos



Johnson & Johnson
Innovative Medicine



MERCK



Sumario



Composición:
Palabra de apache

An. Quím. RSEQ, 120 (1), 2024, 1-50
ISSN: 2792-520X
e-ISSN: 2792-5250
D. L.: M-232-1958

| | |
|--|----|
| Editorial | 4 |
| Juan Á. Casares y Miguel Á. Sierra | |
| Carta del presidente | 6 |
| Comunicado | 7 |
| Investigación Química | |
| Hidrocarburos como reactivos en reacciones de acoplamiento cruzado C–C catalizadas por paladio: Ventajas y retos con una mirada mecanística | 8 |
| Ana Carmen Albéniz | |
| Adición oxidante en complejos de bismuto | 17 |
| Mauro Mato y Josep Cornellà | |
| Geles poliméricos. 1. Algunos conceptos básicos y reología de geles | 24 |
| Coro Echevarría y Carmen Mijangos | |
| Enseñanza de la Química | |
| El sentido del momento dipolar | 32 |
| Otilia Val Castillo | |
| Noticias | 36 |
| Reseña | 47 |
| La Tabla Periódica. Un cómic con mucha química | |
| Obituario | 49 |
| Rafael Pedrosa | |

EDITORIAL

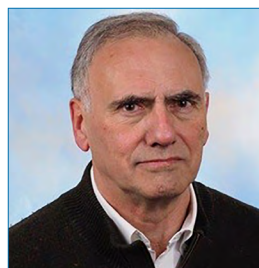
Juan Á. Casares y Miguel Á. Sierra

Este es un número de transición para Anales de Química de la RSEQ. De transición porque marca el cambio del editor, con todo lo que esto implica (nuevas ideas, nuevas formas de trabajar, un estilo diferente), y porque el cambio editorial abre una nueva etapa para la revista. Aunque en este país la palabra “transición” inevitablemente recuerde a un cambio de dictadura a democracia, creemos que no es el caso. Esto no quita para que en un test de esos que aparecen en las revistas del corazón, el editor saliente haya puntuado brillantemente como “estalinista”. El editor entrante, prudentemente, ha preferido no someterse al test. Bromas aparte, creemos que es el momento de hacer una reflexión sobre lo que es la revista y lo que se espera de ella, incluyendo los desafíos a los que se enfrentará el nuevo editor.

Anales de Química de la RSEQ, nuestro Anales, es una publicación que responde a los objetivos y a las necesidades de la RSEQ. Pretende difundir los resultados de investigación de los miembros de la RSEQ y de químicos de distintos países, y hacerlos visibles al resto de la sociedad. Pero no solo esto. Anales va más allá. Es un medio para desarrollar discusiones abiertas en torno a la Química, ya sea sobre política científica, sobre publicaciones científicas, o sobre la relación de la Química con la sociedad. Desde Anales se contribuye a la mejora de la docencia de la Química en todos los niveles de enseñanza y a la Historia de la Química.

Precisamente esta “amplitud de miras” es lo que hace que Anales sea una *rara avis* entre las revistas de las sociedades científicas europeas. Además, Anales es un vehículo para que los lectores publiquen artículos de opinión y cartas al director, que no siempre son amables con la política de la RSEQ o con la revista. Todo esto que, a primera vista, puede parecer un batiburrillo ingobernable y la pesadilla de cualquier editor sensato, conecta directamente a Anales y sus lectores, y hace que editar la revista sea un trabajo apasionante. La revista está siempre abierta a sugerencias y escucha las críticas (también las alabanzas, que son como las meigas, haberlas haylas) que se le hacen. De forma simple, Anales es lo que los miembros de la Sociedad quieren que sea.

Anales tiene, además, un lado muy interesante para sus lectores. Su proyección en áreas muy diversas de la química. Los artículos que se publican en la sección de Investigación Química son revisiones que permiten enmarcar y contextualizar el trabajo realizado por los autores, y darlo a conocer a químicos de otras especialidades que no comparten el campo de trabajo y que no siempre comparten el lenguaje. Este aspecto de “divulgación para profesionales” llena un hueco que no ocupan en la actualidad otras revistas científicas. Como atractivo adicional cuando se publica un artículo



Juan Á. Casares



Miguel Á. Sierra

en Anales, los investigadores en formación lo utilizan para decidir que van a hacer en su futuro profesional y con quien van a hacerlo. En este sentido es un excelente medio para promocionar el trabajo que hacen los investigadores. Tanto más si tenemos en cuenta que más de un 50% de nuestros lectores son americanos (desde Barrow hasta el Cabo de Hornos, y no exageramos).

En este número se recogen tres artículos de investigación química, uno relativo a la naturaleza de los geles poliméricos, el segundo a la reactividad de complejos de bismuto y el tercero a reacciones de funcionalización directa de hidrocarburos. También ofrece este número un aviso muy interesante: estamos creando una preocupante discrepancia entre químicos y físicos en la asignación del sentido del momento dipolar. En el lenguaje científico las convenciones son importantes ya que mantienen limpios los conceptos. Como veis hay platos para todos los gustos, pero todos ellos con una excelente calidad.

Un cambio muy importante para Anales y para todos los investigadores es el proceso de digitalización de la revista iniciado en 2014, fecha desde la que la revista se distribuye en formato electrónico. Este proceso ha continuado hasta hoy, y será una de las líneas de trabajo prioritarias en el futuro inmediato. En los últimos meses la RSEQ se ha incorporado como entidad editora a CrossRef, la más importante agencia de registro de objetos digitales. La pertenencia a esta organización permite la asignación de códigos DOI (acrónimo de *Digital Object Identifier*) a los artículos publicados. De esta forma sus metadatos (incluyendo la referencia bibliográfica completa y el resumen) son accesibles de forma inmediata a través de dichos códigos, independientemente de la ubicación de los archivos digitales. Los documentos digitales de la Real Sociedad Española de Química tendrán en el futuro el prefijo DOI: 10.62534, y cada uno de los artículos de Anales estarán identificados como DOI: 10.62534/rseq.aq.— (nº de artículo). Los artículos de este número ya tienen todos asignado un DOI, y se está trabajando para proporcionárselo a los de los números anteriores.

Como hemos mencionado antes, los miembros de la RSEQ no solo participan en Anales elaborando sus artículos, también son ellos quienes impulsan las transformaciones que mejoran la revista: En la Junta de Gobierno del pasado nueve de febrero se aprobó, a propuesta del *Grupo Especializado de Historia de la Ciencia* de la RSEQ (GEHCi-RSEQ), la digitalización de Anales, desde el volumen 1 (1903) hasta el volumen 43 (1947). Esos números corresponden a los "Anales de la Sociedad Española de Física y Química", desde el volumen 1 (1903) hasta el volumen 36 (1940) y a Anales de Física y Química, desde el volumen 37 (1941) hasta el volumen 43 (1947). La digitalización se hará en colaboración con la Real Sociedad Española de Física, y cuenta con el apoyo de la Universidad de La Rioja a través del proyecto "Valle de la lengua". Agradecemos particularmente la labor de Inés Pellón González y Pedro J. Campos García para impulsar esta tarea. La RSEQ tiene la responsabilidad moral de velar por la conservación y la difusión del patrimonio cultural y científico que se ha creado en torno a ella. La digitalización de los números antiguos de Anales cumple con una parte de este compromiso, y hará accesible un conjunto de documentos históricos de indudable valor, documentos que resumen el trabajo científico del grupo de investigadores que despertó a la Ciencia en la España de principios del siglo XX.

Como hemos dicho al inicio de este editorial, en este número se produce un cambio de editor y también una renovación del equipo editorial. Tenemos que agradecer a los miembros del equipo saliente la brillantez con la que han traído Anales hasta aquí. Ha sido un trabajo bien hecho por un grupo excepcional de editores asociados. Agradecemos a José Manuel Costa, Óscar Millet, M.ª Carmen Redondo, Elena Sáez, Alejandro Toro-Labbé, y María C. de la Torre la dedicación y el esfuerzo que han aportado. No nos cabe duda de que los editores asociados que se incorporan en este número al equipo editorial, Luis Alberto Echegoyen, Carlos Martí-Gastaldo, Alfonso Salinas Castillo y Uxue Uría, mantendrán y superarán la labor realizada, con entusiasmo y dedicación.

Por último, no podemos terminar este editorial sin felicitarnos por la concesión a la RSEQ de la Declaración de Utilidad Pública. Este logro, que lleva detrás mucho trabajo y muchos sinsabores, es importante para el futuro de nuestra sociedad. ¡Enhorabuena!

Y a todos vosotros, como siempre, gracias por leer. Y por escribir.

JUAN Á. CASARES, Editor General de Anales de Química de la RSEQ

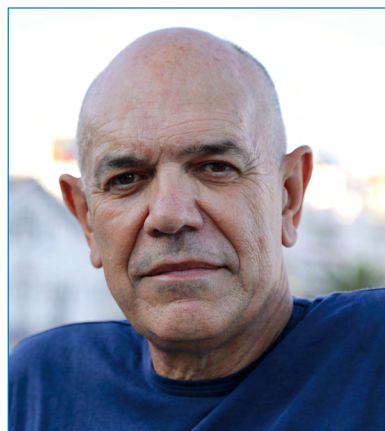
MIGUEL Á. SIERRA, anterior Editor General de Anales de Química de la RSEQ

Carta del Presidente

Antonio M. Echavarren

Este comienzo de año 2024, tras seis años como Presidente de la RSEQ, es un buen momento para reflexionar sobre el trabajo realizado. En el plano más profesional/personal, en este mes de marzo se han cumplido 20 años de mi incorporación al Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) en Tarragona tras aceptar la oferta del Director, Miquel Pericàs, Director y fundador del centro, para formar parte del primer equipo de Group Leaders, junto con investigadores del nivel de Javier de Mendoza, Piet van Leuwen, Feliu Maseras, Pau Ballester y el propio Miquel Pericàs, entre otros. Lo que fue un cambio profesional radical trasladando todo mi grupo de investigación desde la Universidad Autónoma de Madrid a Tarragona, supuso en lo personal un esfuerzo adicional ya que, desde ese momento, he estado viajando casi semanalmente entre Tarragona y Madrid para pasar, al menos, los fines de semana con mi mujer, hijos y, después, nietos. Ese traslado de Madrid a Tarragona en 2004 me llevó también a presentar la dimisión como Secretario General de la RSEQ, ya que entendí que con la reorganización de mi grupo de investigación me iba a resultar muy difícil seguir siendo eficaz en la tarea de refluotación de la RSEQ emprendida desde 1999. Luis Oro, Presidente desde 2001, nombró entonces como nuevo Secretario General a Jesús Jiménez Barbero, que luego sería el Presidente entre 2012 y 2017. Una vez asentado en Tarragona, como Presidente de la Sección Territorial de Cataluña entre 2012 y 2017 tuve la oportunidad de dirigir un Equipo de Gobierno que recuperó la actividad científica de la que es, junto con Madrid, una de las dos Secciones Territoriales con mayor número de miembros de España.

En estos seis años trabajando codo con codo con la Dra. Sonsoles Martín Santamaría como Secretaria General, contando además con un excelente Equipo de Gobierno, hemos acometido tareas importantes. En un primer momento abordamos la reforma de la gestión de nuestros recursos económicos para mejorar la financiación de las actividades de la RSEQ a todos los niveles, insistiendo en que la RSEQ contaba con recursos suficientes para garantizar la financiación o cofinanciación que todas las conferencias, seminarios y cursos en cualquier ámbito de la química organizados en España. También acometimos la primera reforma de los Estatutos de la RSEQ, aprobados en Junta General Extraordinaria 20 de junio de 2018 en Santiago de Compostela. Esa fue la primera vez que una Junta General Extraordinaria se celebraba en una ciudad diferente de Madrid. Como prometimos en esa ocasión, hemos seguido organizado al menos una vez al año Juntas de Gobierno o Generales en otras ciudades españolas. Dos años más tarde, en 2020, reformamos de nuevo los Estatutos para incluir, entre otros temas menores, las incompatibilidades entre cargos y el de la sustitución de



miembros de Equipo de Gobierno por dimisiones u otras causas.

En 2018, junto con los presidentes de las Reales Sociedades de Física y Matemáticas, iniciamos negociaciones con las autoridades del Ministerio de Educación para garantizar que la organización de las Olimpiadas Nacionales e Internacionales contasen con la financiación y el reconocimiento público que merecían. Estas gestiones tuvieron un cierto éxito, del que se beneficiaron también otras sociedades. Esta iniciativa ha garantizado que, desde entonces, la RSEQ, a través de la comisión de Olimpiadas, liderase su organización a nivel nacional e internacional de forma, cada vez, más eficaz.

Con el esfuerzo de Grupos Especializados y Secciones Territoriales, nuestra sociedad ha continuado creciendo, siendo líder entre las sociedades científicas de España. En diciembre de 2018 éramos ya 4300 miembros y cinco años después hemos superado el objetivo que nos habíamos propuesto llegando hasta 5300 miembros (23% de incremento). Quizás lo más notable es que cerca del 43% de nuestros miembros sean menores de 40 años, lo que es garantía de futuro. Como muestra adicional del dinamismo de la RSEQ, en estos años se han creado cinco Grupos Especializados nuevos y se ha revitalizado notablemente la actividad de varias Secciones Territoriales.

Durante este periodo hemos sufrido también una pandemia que, además de las pérdidas humanas, entre las que se encontraron algunos compañeros nuestros, provocó el cierre de laboratorios y la cancelación de reuniones científicas. Todo esto perjudicó sobre todo el trabajo de nuestros investigadores jóvenes. Aún hoy este parón científico se refleja en el descenso en el impacto de publicaciones científicas de ese periodo. Desde la RSEQ hicimos lo posible para mantener la comunicación científica organizando las Con-

ferencia RSEQ, en la que han participaron investigadores nacionales y extranjeros. También aprendimos a organizar Juntas de Gobierno e, incluso, Generales de forma online, lo que ha reducido los gastos de viaje y el tiempo que empleamos en el seguimiento de la actividad de la RSEQ. La pandemia también nos cambió el paso en la organización de las bienales. Tras la XXXVII reunión de San Sebastián en mayo de 2019, la XXXVIII Bienal tuvo lugar en Granada en junio de 2022 y la siguiente, con una periodicidad excepcionalmente anual, se realizó en junio de 2023 en Zaragoza. Todas ellas han resultado ser un éxito científico y de participación, superando con creces los 1000 asistentes. Para la próxima XL reunión de 2025 en Bilbao, volvemos a recuperar el paso bienal.

Una de las tareas fundamentales de estos años ha sido la reorganización del trabajo de la oficina central de la RSEQ, para hacer que esta oficina sea la máquina bien engrasada que necesitábamos. Además, desde la oficina central, junto con la Tesorería de la RSEQ, se ha realizado una tarea de centralización de todas las cuentas bancarias para garantizar la transparencia y supervisión de la actividad económica, respetando, por otra parte, la autonomía de las Juntas de Grupos Especializados y Secciones Territoriales. Como ejemplo notable de esta profesionalización de la oficina central conviene destacar la reciente declaración de la RSEQ como

sociedad 'de utilidad pública', lo que es, sin lugar a dudas, un gran éxito de todos, pero muy especialmente de la nueva gestión de la oficina central, liderada por la Secretaria General. Afortunadamente, el rechazo de nuestra solicitud inicial por el informe negativo del Ministerio de Hacienda, que no entendía que la química fuese 'de utilidad pública', queda ya casi como anécdota pintoresca.

Seguir dirigiendo la sociedad científica que representa a la ciencia central es, sobre todo, un privilegio, especialmente contando con la colaboración de Sonsoles Martín Santamaría como Secretaria General y todos los miembros del Equipo de Gobierno, la Junta de Gobierno y la oficina central. Acabamos de tener unas elecciones en las que se han realizado mínimos cambios en la composición del Equipo de Gobierno para abordar los próximos dos años, hasta las siguientes elecciones que convocaremos en 2025, en las que entrará a dirigir la RSEQ un nuevo equipo. Aprovecho para dar la bienvenida a Fernando Cossío, nuevo Vicepresidente y a Juan Casares, nuevo Director de Publicaciones, agradeciendo a Conchita Gimeno y a Miguel Ángel Sierra por su buen hacer a lo largo de estos años en el Equipo de Gobierno.

ANTONIO M. ECHAVARREN
Presidente RSEQ

Comunicado de la RSEQ en apoyo a la comunidad científica argentina

La Real Sociedad Española de Química, la mayor sociedad científica española, quiere mostrar su preocupación por las consecuencias de las decisiones tomadas por el Gobierno de la República Argentina en lo que se refiere al sistema nacional de ciencia y tecnología y manifestar nuestro apoyo a la comunidad científica argentina. Aun siendo conscientes de la crítica situación económica del país y de la necesidad

de reformas, las medidas adoptadas causarán un grave perjuicio a la comunidad científica de Argentina y, en última instancia, a la generación de nuevo talento y la educación científica de las nuevas generaciones. En estos momentos, el apoyo público a la actividad científica resulta imprescindible para conseguir la competitividad de la economía y la prosperidad de Argentina.

Hidrocarburos como reactivos en reacciones de acoplamiento cruzado C–C catalizadas por paladio: Ventajas y retos con una mirada mecanística

INVESTIGACIÓN QUÍMICA

Ana C. Albéniz 



A. C. Albéniz

Instituto CINQUIMA/ Química
Inorgánica
Universidad de Valladolid Campus
Miguel Delibes
P.º Belén n.º 7, 47011 Valladolid
E-mail: albeniz@uva.es
ORCID: 0000-0002-4134-1333

Recibido: 21/12/2023
Aceptado: 12/02/2024
DOI: [10.62534/rseq.aq.1962](https://doi.org/10.62534/rseq.aq.1962)

Resumen: La funcionalización directa de hidrocarburos catalizada por complejos de paladio permite la formación de nuevos enlaces C–C desde las materias primas disponibles, sin necesidad de preparar los reactivos necesarios en reacciones de acoplamiento cruzado convencionales, y por ello es una alternativa sostenible. Estas reacciones requieren la activación de enlaces C–H, un proceso difícil y sujeto a problemas de selectividad. Este artículo recoge una perspectiva general de las reacciones de funcionalización C–H catalizadas por paladio, así como las líneas de trabajo principales en el área para conseguir sistemas catalíticos más activos y reacciones más selectivas.

Palabras clave: Catálisis homogénea, activación C–H, funcionalización C–H, paladio, cooperación metal-ligando

Abstract: The direct functionalization of hydrocarbons catalyzed by palladium complexes allows the formation of new C–C bonds from the available raw materials, avoiding the need to prepare the reactants needed in conventional C–C cross coupling reactions. Thus, this is a more sustainable alternative. These reactions require the activation of C–H bonds which is a difficult process, and it is affected by serious selectivity issues. This article is intended to give an overview of the types of C–H functionalization reactions catalyzed by palladium complexes, as well as the main approaches in the area to achieve more active catalytic systems and more selective reactions.

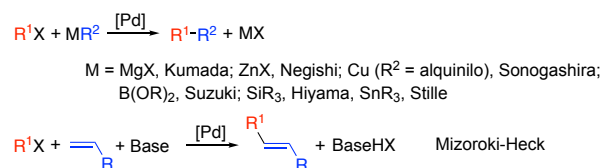
Keywords: Homogeneous catalysis, C–H activation, C–H functionalization, palladium, metal-ligand cooperation

Introducción

La construcción de moléculas complejas se lleva a cabo a través del ensamblado de fragmentos más pequeños mediante la creación de nuevos enlaces C–C o C–X (X = heteroátomo). Para ello, las reacciones catalizadas por metales de transición son fundamentales y entre ellas destacan las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio cuyo uso está muy extendido en síntesis tanto en el laboratorio como en la industria.¹ Su enorme importancia fue reconocida en 2010 con la concesión del Premio Nobel a tres de los investigadores que las desarrollaron: E.-I. Negishi, R. F. Heck y A. Suzuki.²

El Esquema 1 muestra simplificada los tipos fundamentales de reacciones de este tipo. De forma general los procesos consisten en la reacción de un fragmento orgánico de naturaleza electrofílica (un haluro o un sulfonato orgánico generalmente) y otro de tipo nucleofílico. Este último puede ser un derivado organometálico de un elemento representativo (B, Si, Sn, Mg, Zn, etc.) y la identidad del mismo da lugar a las distintas reacciones conocidas, etiquetadas con el nombre de su descubridor o de quien la desarrolló (Esquema 1). Cuando el reactivo nucleofílico es una olefina, la reacción produce un alqueno sustituido y se denomina reacción de Mizoroki-Heck. En el caso de que se genere un reactivo nucleofílico con un heteroátomo desde reactivos

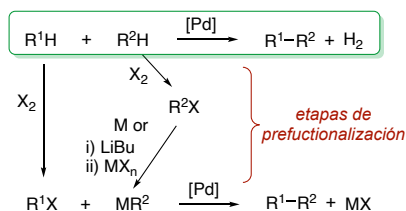
como aminas, alcoholes, etc. la reacción lleva a la formación de enlaces C–X, de gran importancia, aunque no se considerarán en este artículo. La asignación del carácter nucleofílico o electrofílico a los reactivos es una simplificación útil pero en ningún caso supone una implicación sobre cuál es el mecanismo de la reacción. Ambos reactivos entran en la esfera de coordinación del paladio, usado como catalizador, donde sus características electrónicas cambian y en dicha esfera se produce la formación del nuevo enlace C–C.



Esquema 1. Reacciones convencionales de acoplamiento C–C.

En todos estos procesos los reactivos empleados necesitan ser preparados previamente a partir de las materias primas que constituyen la fuente principal de los reactivos orgánicos: los hidrocarburos. Para ello son necesarios al menos un paso de transformación para sintetizar los haluros orgánicos y dos o tres etapas para los reactivos organometálicos. Indudablemente es mucho más ventajoso y sostenible evitar estos pro-

cesos previos de prefuncionalización de los hidrocarburos, usándolos directamente como reactivos (Esquema 2), y en las últimas décadas se han producido numerosos avances en este sentido.³⁻⁷ Dado el enorme uso de las reacciones de acoplamiento C–C catalizadas por paladio este es un camino evidente para conseguir una síntesis química más respetuosa, ahorrando recursos y energía en un menor número etapas sintéticas y evitando la generación de residuos.



Esquema 2. Pasos de prefucionalización necesarios para preparar los reactivos en acoplamientos convencionales que pueden evitarse usando los hidrocarburos directamente.

El uso de hidrocarburos como reactivos requiere la ruptura de al menos un enlace C–H y esto es más difícil que la ruptura de enlaces C–X y C–M en los acoplamientos convencionales. Las razones son termodinámicas, pues los enlaces C–H son más fuertes,⁸ y también cinéticas pues la polaridad de los enlaces C–H es menor y esto es cinéticamente desfavorable. Es necesario desarrollar sistemas catalíticos capaces de proporcionar caminos accesibles para producir la ruptura C–H con formación de un enlace $M(cat)-C$ (activación C–H) que posteriormente pueda transformarse en un nuevo derivado C–R, produciendo así la transformación de un enlace C–H en otro C–R, lo que genéricamente se denomina funcionalización C–H. Así pues, uno de los retos a que se enfrenta este campo de aproximación a una síntesis más sostenible es el desarrollo de catalizadores más activos de los hasta ahora disponibles, que puedan llevar a cabo las reacciones de funcionalización C–H en condiciones no muy extremas y con tiempos de reacción razonables. El segundo problema y no menos importante es la selectividad. Seleccionar un enlace C–H concreto en cualquier molécula orgánica es una tarea complicada, pues en ella el número de estas entidades es alto y sus características electrónicas son a menudo parecidas.

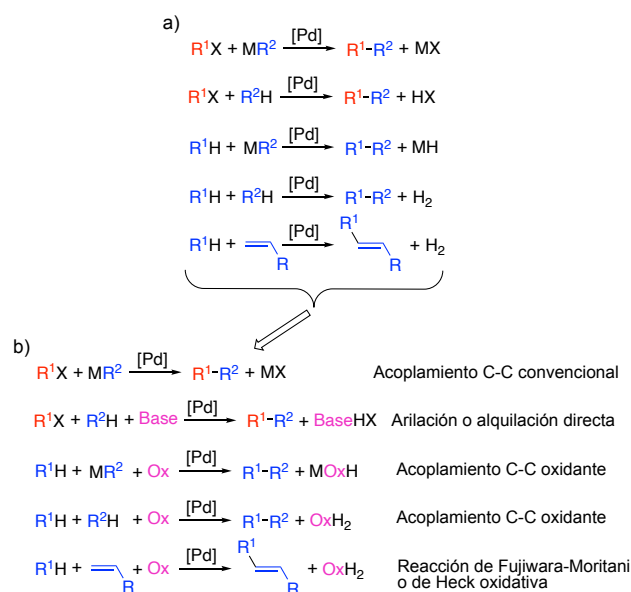
Este artículo pretende dar una visión general de las reacciones de acoplamiento C–C de hidrocarburos catalizadas por paladio, con especial énfasis en la funcionalización de arenos, a través de ejemplos que ilustren cómo pueden enfrentarse los retos anteriores incluidos algunos de los resultados de nuestro grupo en el uso de ligandos diseñados para asistir la ruptura de enlaces C–H.

Tipos generales de reacciones de acoplamiento con hidrocarburos

La sustitución de uno o los dos reactivos convencionales en las reacciones de acoplamiento C–C por hidrocarburos lleva a diferentes reacciones de funcionalización de dichos

hidrocarburos, que se muestran ajustadas de la forma más simple posible en el Esquema 3a. Como puede observarse, así escritas, las reacciones tienen una alta economía atómica y unos parámetros muy favorables en el contexto de la química verde. Desafortunadamente, estos procesos necesitan estar acoplados a otras reacciones químicas que hagan el proceso global termodinámicamente más favorable y, a menudo, alguno de los aditivos empleados favorece también la cinética de la reacción.

El Esquema 3b muestra estas reacciones tal y como se llevan a cabo en la práctica. La sustitución del derivado organometálico por un hidrocarburo lleva a las denominadas reacciones de arilación (alquilación) directa cuando R^1X es un haluro de arilo (o alquilo).^{9,10} La reacción sustituye formalmente el reactivo nucleofílico, el derivado organometálico, por un hidrocarburo donde la polaridad del enlace C–H hace del carbono un centro débilmente nucleofílico. La reacción se combina con la neutralización del ácido HX generado mediante adición de una base. Cuando el electrófilo orgánico o ambos reactivos convencionales se sustituyen por hidrocarburos el acoplamiento ocurre formalmente entre dos nucleófilos y la reacción puede desprender derivados reducidos (H_2 por ejemplo) pero habitualmente necesita la adición de un oxidante que haga la reacción global más favorable. Este tipo de reacciones se denominan genéricamente acoplamientos oxidantes.^{11,12} Los aditivos empleados (bases, oxidantes) necesariamente perjudican la economía atómica de la reacción y han de ser elegidos si es posible de forma que minimicen ese efecto: Bases de alcalinos, oxígeno o peróxido de hidrógeno como oxidantes por ejemplo, en vez de bases no inocuas o sales metálicas de Cu , Ag y quinonas como oxidantes.



Ox = Oxidante (sales de Cu o Ag , peróxidos orgánicos quinonas, O_2)

Esquema 3. Reacciones de acoplamiento C–C de hidrocarburos: a) ajuste sin aditivos; b) ajuste con los reactivos adicionales necesarios para favorecer los procesos.

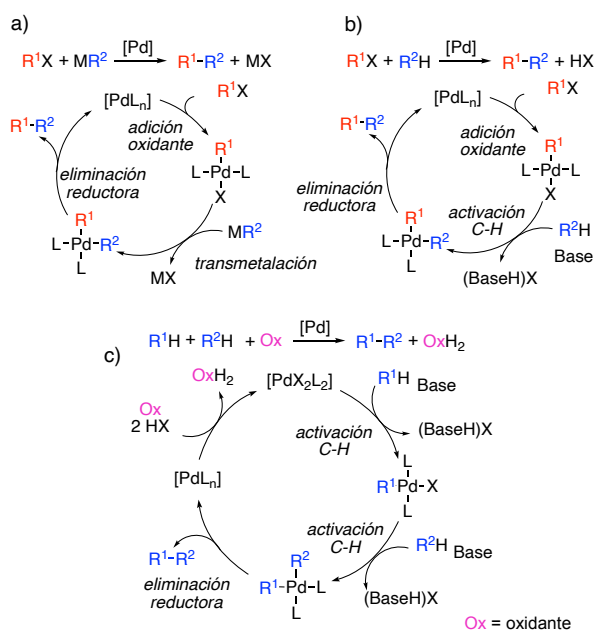
Desde el punto de vista mecanístico las reacciones del Esquema 3b tienen etapas comunes con las reacciones de acoplamiento C–C convencionales, pero a diferencia de estas, incluyen una o dos etapas de activación C–H donde se rompe dicho enlace para producir un enlace Pd–C. El Esquema 4 muestra los mecanismos simplificados, más comúnmente aceptados para estas reacciones, en comparación con los acoplamientos convencionales. En todos ellos el metal alterna los estados de oxidación Pd(0)/Pd(II). La reacción de arilación directa transcurre por un camino análogo a los acoplamientos convencionales, con una etapa inicial de adición oxidante y una final de eliminación reductora, si bien la transmetalación de un grupo R² desde el derivado organometálico de un metal representativo a paladio se sustituye por una activación C–H (Esquema 4a y 4b). Esta diferencia no es menor pues la ruptura C–H, con las dificultades mencionadas anteriormente, suele ser la etapa que limita la velocidad de la reacción. En algunos casos se ha propuesto que estas reacciones transcurren a través de un ciclo catalítico donde se forman especies de Pd en estados de oxidación II/IV. Los casos inequívocos y bien apoyados de este tipo de mecanismo usan electrófilos muy fuertes y muy oxidantes como sales de yodonio (IAr₂X o IArX₂) en vez de haluros de arilo,¹³ o bien corresponden a la funcionalización de enlaces C(sp³)–H que forman complejos de Pd(II) intermedios de reacción muy ricos en densidad electrónica y más fácilmente oxidables.¹⁴

Las reacciones de acoplamiento oxidante transcurren a través de un ciclo catalítico donde se producen dos reacciones de activación C–H sucesivas sobre un complejo de Pd(II). El intermedio con los dos fragmentos orgánicos coordinados sufre una eliminación reductora generando el producto final y un complejo de Pd(0) que necesita reoxidarse a Pd(II) para

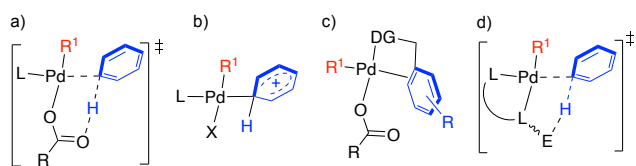
entrar en un nuevo ciclo y lo hace gracias a la presencia de un oxidante en la mezcla de reacción (Esquema 4c).

Como he mencionado anteriormente, la etapa de activación C–H suele ser la más lenta del ciclo y la que controla la actividad del catalizador. El mecanismo más habitual por el que se produce dicha ruptura en complejos de Pd(II) es el denominado metalación-deprotonación concertada (“concerted metalation deprotonation”, CMD), también llamado activación metal-ligando ambifílica (“ambiphilic metal ligand activation”, AMLA). En este mecanismo el areno se coordina al metal y mediante la asistencia de una base añadida (generalmente un carboxilato o un carbonato) el enlace C–H se deprotona formalmente y se forma un nuevo enlace Pd–C (Esquema 5a).¹⁵⁻¹⁷ En algunas ocasiones se produce la ruptura de forma no concertada mediante un mecanismo de sustitución electrofílica aromática (S_EAr) donde el Pd(II) ataca al areno formando un intermedio de Wheeland (etapa lenta, Esquema 5b) que posteriormente sufre deprotonación.¹⁸ Entre ambos extremos se han encontrado situaciones intermedias donde el estado de transición de la ruptura C–H está más cerca de un proceso S_EAr o de una ruptura totalmente concertada (CMD). Para aludir a estas situaciones se ha acuñado el acrónimo e-CMD (*electrophilic concerted metalation deprotonation*).^{15,19}

Una mayor actividad de los catalizadores ha de seguirse con sistemas donde la barrera energética de la ruptura C–H sea más baja, y hay básicamente dos formas de alcanzar más fácilmente el estado de transición de tipo CMD para la activación C–H representado en el Esquema 5a. Una de ellas permite superar la dificultad de coordinación al metal de un ligando tan débil como es un areno. Consiste en usar arenos que contengan un sustituyente dador con la estructura adecuada para que, una vez unido al metal, se produzca el acercamiento del anillo aromático y su coordinación (Esquema 5c). Esta estrategia se denomina activación C–H asistida por formación de un quelato (*chelate assisted C–H activation*) y aunque lleva a una más fácil activación C–H y a menudo a una mejor selectividad (ver más adelante) tiene la desventaja de que hay que funcionalizar el areno previamente, y eliminar el grupo coordinante a posteriori, introduciendo etapas de síntesis adicionales. La activación C–H de alcanos (activación C(sp³)–H) requiere la presencia de estos grupos coordinantes en su estructura pues un alcano en sí mismo es aún peor ligando que un areno y es difícil que interaccione con el metal y se produzca la activación C–H si no hay un anclaje previo. Por ello, generalmente esta activación está asistida por formación de un quelato.²⁰ La segunda forma de favorecer la activación C–H consiste en



Esquema 4. Ciclos catalíticos simplificados de las reacciones: a) acoplamiento C–C convencional; b) arilación (alquilación) directa; c) acoplamiento oxidante de hidrocarburos.



Esquema 5. Activación C–H con complejos de paladio: a) estado de transición en una metalación deprotonación concertada (CMD). b) Intermedio en un mecanismo de tipo S_EAr. c) Activación C–H asistida por formación de un quelato. d) Cooperación metal ligando en la activación C–H.

evitar la necesidad de coordinar al metal una base externa (carboxilato o carbonato) mediante el uso de ligandos que contengan un grupo que pueda realizar esta función asistiendo en la ruptura C–H mediante la denominada cooperación metal-ligando (Esquema 5d).

Catalizadores más activos: cooperación metal-ligando

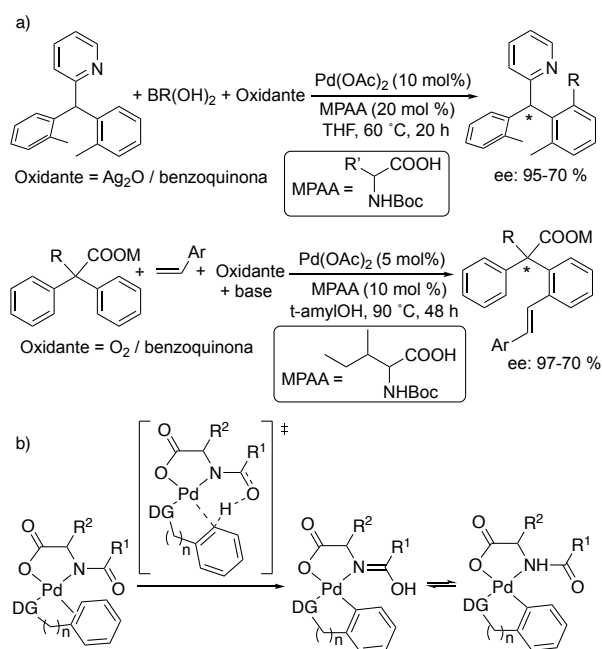
El término cooperación metal-ligando en un proceso catalítico se refiere a aquellas situaciones donde el ligando, además de modificar por coordinación las características electrónicas y estéricas del metal como es habitual, interviene en alguna de las etapas del ciclo favoreciendo la ruptura o formación de enlaces y sufriendo en el proceso una transformación química que suele ser reversible.²¹ Esta transformación puede ser, por ejemplo, una protonación-deprotonación o una transferencia electrónica. Tanto el metal como el ligando intervienen simultáneamente en el proceso de ruptura o formación de enlaces y se modifican, cambiando, como consecuencia, el modo de coordinación del ligando al metal. La cooperación metal-ligando ha sido usada con éxito en diferentes procesos, incluida la activación de hidrógeno usando metales como Ru e Ir empleando ligandos tridentados de tipo pincer deprotonables.²²

En el contexto de la funcionalización C–H con complejos de paladio dos familias de ligandos han alcanzado una gran importancia: los aminoácidos *N*-monoprottegidos (MPAA) y las piridonas.

Aminoácidos *N*-Monoprottegidos (MPAA)

En 2008, el grupo de J. Q. Yu publicó la aplicación de aminoácidos monoprottegidos con un grupo acilo como ligandos que permitían llevar a cabo reacciones de funcionalización enantioselectiva de arenos.^{23,24} En aquel primer ejemplo, la reacción en cuestión era una alquilación oxidativa de arenos con un ácido borónico. El mismo grupo observó el efecto acelerador de estos ligandos,²⁵ y aprovechó la accesibilidad de los mismos para desarrollar otras reacciones de funcionalización de arenos enantioselectivas (Esquema 6a).²⁶ La importancia de esta familia de ligandos es actualmente enorme y su aplicación muy extendida.²⁷

Los aminoácidos son ligandos polidentados con numerosos modos de coordinación posibles, lo que puede hacer que el número y tipo de complejos de paladio que pueden formarse y coexistir en condiciones catalíticas sea alto. Aunque el estudio de estos sistemas no es fácil, el modelo de consenso que explica la actividad de estos ligandos indica que el MPAA se coordina a paladio en su forma dianiónica quelato. En este intermedio es el oxígeno del grupo acilo el que, actuando como base en un estado de transición de tipo CMD, asiste la ruptura del enlace C–H y rebaja la energía de activación de esta etapa acelerando la reacción (Esquema 6b). Asimismo, este modelo explica la enantioselección observada en algunos procesos.^{27c} El modelo ha sido apoyado por numerosos estudios compu-

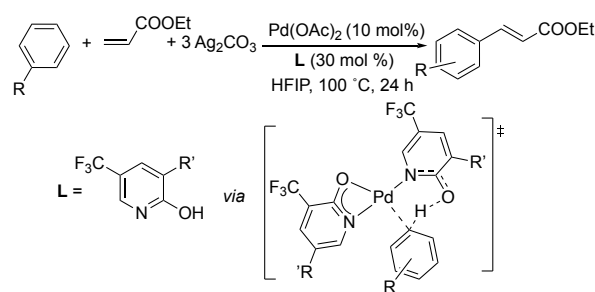


Esquema 6. Primeras reacciones de funcionalización C–H con MPAA como ligandos (a) y modelo que muestra la cooperación para la activación C–H de estos ligandos (b) (DG = grupo director que se coordina al metal).

tacionales y sólo recientemente mediante estudios experimentales en complejos de paladio modelo bien definidos.²⁸ Como puede observarse, la presencia del oxígeno del grupo acilo como receptor del protón tras la ruptura de enlace C–H hace innecesaria la coordinación de una base externa (carboxilato o carbonato, ver Esquema 5a) lo que entrópicamente facilita alcanzar el estado de transición y rebaja su barrera energética.

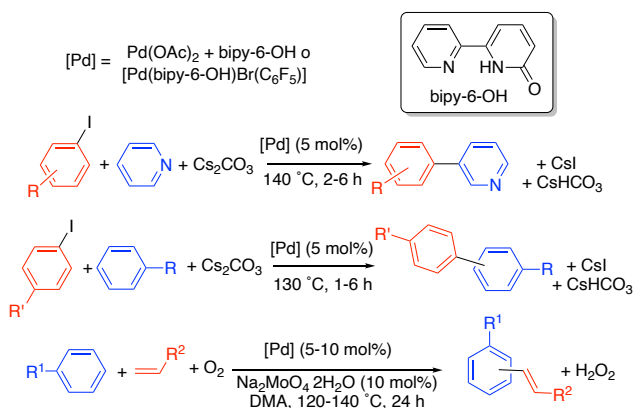
Piridonas

Las 2-piridonas son derivados que coordinados al metal pueden actuar también como ligandos cooperativos en activación C–H. J. Q. Yu y col. emplearon este tipo de ligandos en la reacción de Heck oxidativa de arenos y propusieron la intervención del oxígeno de la piridona actuando como base en la ruptura del enlace C–H, apoyándose en estudios computacionales (Esquema 7).²⁹



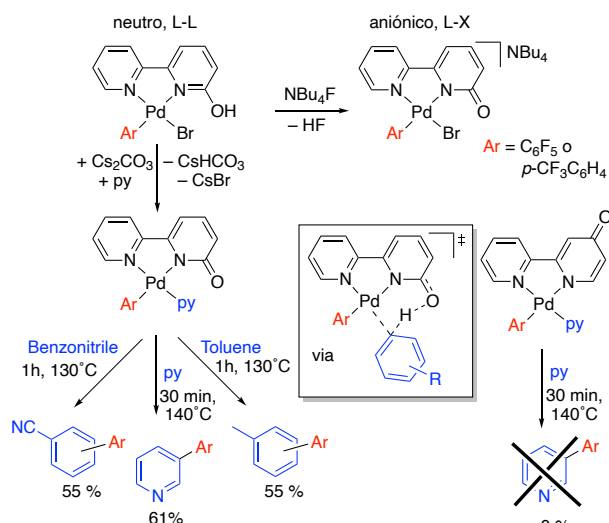
Esquema 7. Piridonas monodentadas como ligandos cooperativos y propuesta de mecanismo de actuación.

Nuestro grupo introdujo ligandos quelato de tipo bipyridona para acelerar notablemente reacciones de arilación directa de piridina,³⁰ para permitir la arilación de arenos simples,³¹ y también de reacciones de Heck oxidativas con oxígeno como oxidante que no ocurren en ausencia de ligando cooperativo (Esquema 8).³² Otros ligandos quelato derivados de la piridona se han empleado en los últimos años.^{33,34}



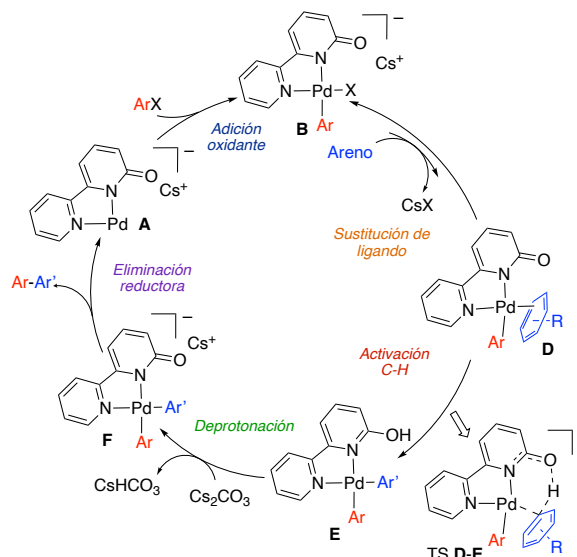
Esquema 8. Reacciones de arilación directa y Heck oxidativa mediadas por el ligando cooperativo bipy-6-OH.

El Esquema 9 muestra los dos modos de coordinación de estos ligandos, neutro y monoaniónico, en complejos modelo sintetizados independientemente. La descomposición térmica de los complejos aislados en presencia de arenos lleva a los productos de acoplamiento de dichos arenos y permite demostrar experimentalmente la capacidad de los ligandos deprotonados para asistir la ruptura del enlace C-H (Esquema 9). Estos experimentos muestran claramente que no sólo es necesaria la presencia del oxígeno de la piridona sino que la activación C-H solo se produce si el oxígeno está en una posición próxima al metal, lo que indudablemente apoya el mecanismo de cooperación propuesto.



Esquema 9. Complejos con el ligando bipy-6-OH y prueba experimental de la cooperación del ligando en activación C-H de arenos.

El mecanismo de arilación directa con el sistema catalítico Pd/bipy-6-OH se ha estudiado con detalle y corresponde a la representación mostrada en el Esquema 10.^{30,31}

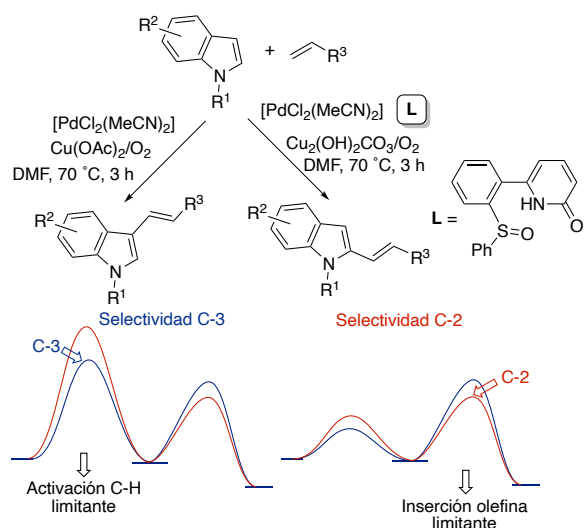


Esquema 10. Mecanismo de las reacciones de arilación directa catalizada por complejos de paladio con el ligando bipy-6-OH.

La velocidad de la reacción es independiente de la concentración de ArX, lo que indica que la adición oxidante es rápida. La ruptura del enlace C-H (activación C-H) es la etapa limitante del proceso como muestran los altos valores del efecto isotópico cinético encontrados en experimentos separados (KIE = 3-4). En el caso de los arenos menos coordinantes como es el tolueno es crucial la elección de bases con cationes que produzcan haluros insolubles en el medio de reacción (por ejemplo CsX). Esto permite desplazar el equilibrio de coordinación del areno al metal e incrementar la concentración del intermedio D (Esquema 10) que ha de sufrir la activación C-H y por consiguiente aumentar la velocidad de la reacción.

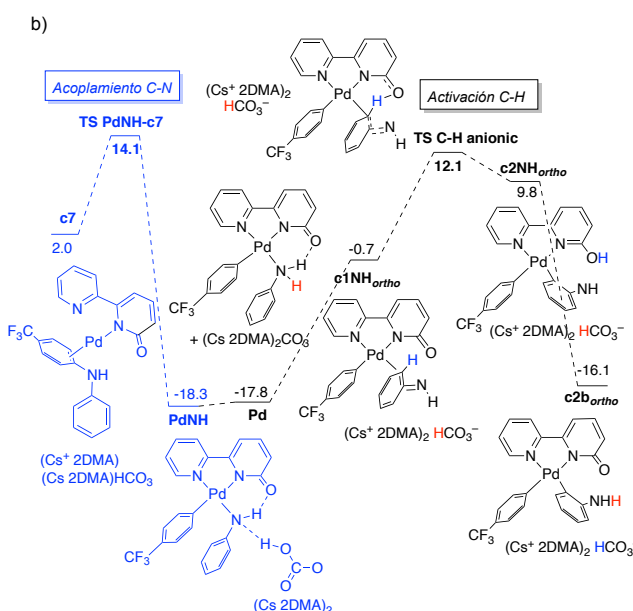
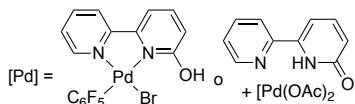
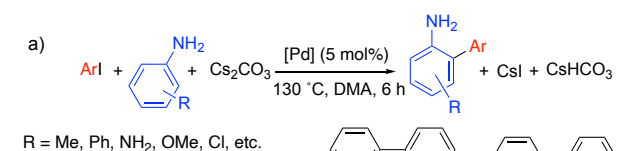
La notable rebaja de la barrera energética para la activación C-H que produce la intervención de las piridonas como ligandos cooperativos abre la puerta a que otras etapas del ciclo catalítico controlen la velocidad de la reacción o a que se pueda introducir una selectividad distinta. Uno de estos casos es la reacción de Heck oxidativa con un ligando cooperativo de tipo sulfóxido-piridona. En este ejemplo, en presencia del ligando piridona, la activación C-H es rápida y reversible, mientras que la coordinación-inserción de la olefina es la etapa más lenta del proceso y, por ello la que controla no sólo la velocidad de la reacción sino la regioselectividad observada. Ésta es diferente a la que se observa en ausencia de ligando (Esquema 11).³³

Nuestro grupo ha estudiado las reacciones de arilación directa regioselectiva, en posición *orto*, de anilinas sin proteger (Esquema 12a). El proceso es llamativo porque la reacción es quimioselectiva y se produce sin competencia de la reacción de aminación de Buchwald-Hartwig, la más



Esquema 11. Cambio en la etapa que controla la velocidad de reacción al introducir un ligando cooperativo en la activación C–H y consecuencias en la regioselectividad.

habitual en reacciones catalizadas por paladio que combinan dichos reactivos.³⁵ Habitualmente la funcionalización



Esquema 12. Anilación directa quimio- y regioselectiva de anilinas catalizada por el sistema Pd/bipy-6-OH: a) reacción general; b) comparación entre las barreras calculadas para la activación C–H (en negro) y para la eliminación reductora C–N (en azul). Se muestran las energías en kcal mol⁻¹.

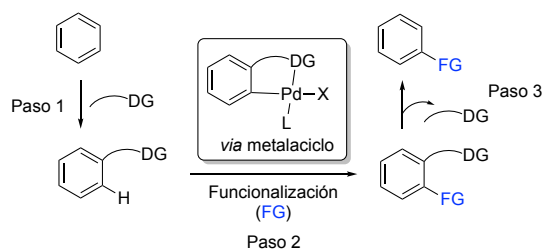
del anillo de la anilina requiere la protección previa del nitrógeno para evitar el acoplamiento C–N pero cuando se emplea el sistema catalítico Pd/bipy-6-OH no es necesaria esta protección. Los estudios mecanísticos realizados con una combinación de métodos experimentales y computacionales, muestran que la anilina se deprotona en las condiciones de reacción y la activación C–H se produce en un intermedio aniónico de tipo amiduro asistida por el ligando. La presencia del ligando cooperativo rebaja la barrera para la ruptura C–H hasta unos valores inferiores a la de la eliminación reductora C–N con este ligando, haciendo el proceso quimioselectivo (Esquema 12b). El uso de bipy-6-OH como ligando cooperativo permite disponer por tanto de una forma de funcionalización de anilinas ortogonal al acoplamiento C–N.

Estrategias para mejorar la selectividad

La funcionalización selectiva de uno de los enlaces C–H de una molécula orgánica es una tarea complicada por el alto número de enlaces de este tipo con características similares presentes en cualquier reactivo. Conseguir selectividad sin comprometer el grado de sostenibilidad alcanzado con la funcionalización directa del hidrocarburo requiere además un delicado equilibrio. Algunos arenos, en particular algunos heterociclos, han mostrado una alta regioselectividad intrínseca, como es el caso de la piridina (*meta*),^{30,36} y del óxido de piridina (*orto*),³⁷ así como arenos fluorados (*orto*).³⁸ Sin embargo, para controlar la posición de funcionalización es necesario a menudo no sólo el elegir las condiciones de reacción y el sistema catalítico sino modificar el hidrocarburo con la introducción de grupos adicionales que determinen la posición reactiva. A estos grupos se les denomina grupos directores (DG).³⁹

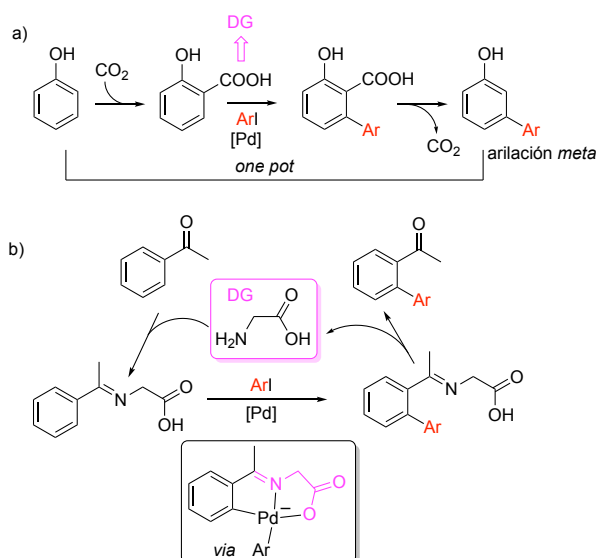
La introducción de grupos directores en el areno o alcano a funcionalizar es la forma más habitual de dirigir la regioselectividad de las reacciones. Los grupos introducidos (DG) suelen tener átomos dadores que se coordinan durante la reacción y acercan al metal una posición concreta de la molécula. Como ya se ha comentado más arriba, este procedimiento favorece la interacción del metal con el areno y hace el proceso de activación C–H más favorable (*chelate assisted C–H activation*) además de seleccionar la posición que va a reaccionar (Esquema 13). Ésta suele ser aquella que permite la formación de un quelato más favorable y, en el caso de arenos, la posición de funcionalización es generalmente la *orto*. Se han empleado multitud de grupos directores para este propósito,⁴⁰ y todos tienen la desventaja de necesitar la previa funcionalización del hidrocarburo y la eliminación del grupo tras la reacción, lo que introduce un mínimo de dos etapas de síntesis adicionales.

Para aliviar este problema sin renunciar a esta estrategia de funcionalización regioselectiva se han introducido los denominados grupos directores transitorios (*transient directing groups*, TDG). El procedimiento consiste en generar el grupo director in situ en el seno de la reacción de funcionalización y destruirlo con facilidad una vez llevada a cabo su función,



Esquema 13. Uso de grupos directores (DG) para la funcionalización C-H selectiva (chelate-assisted C-H functionalization).

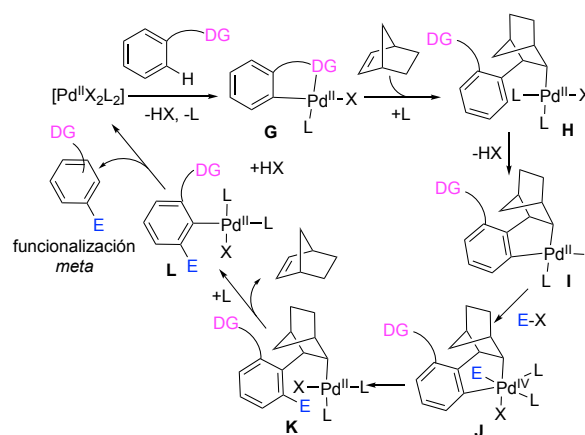
a ser posible en el mismo paso. El esquema 14 muestra dos ejemplos de este tipo de grupos. El primero consiste en la formación transitoria de un ácido carboxílico por reacción con CO_2 , que permite la funcionalización selectiva de fenoles en posición *meta* al OH (*orto* al carboxilato generado). El compuesto funcionalizado se descarboxila en el seno de la reacción y todo el proceso se puede llevar a cabo sin aislar los productos intermedios (Esquema 14a).⁴¹ El segundo ejemplo muestra como la adición de una cantidad catalítica de un aminoácido en la reacción de funcionalización C-H de cetonas permite generar in situ una imina como grupo director para la funcionalización en *orto*. La imina se hidroliza tras la reacción regenerando el aminoácido y la cetona sustituida (Esquema 14b).



Esquema 14. Ejemplos de uso de grupos directores transitorios generados y destruidos in situ para la funcionalización C-H selectiva: a) arilación de fenoles en *meta*; b) arilación de metil cetonas en *orto*.

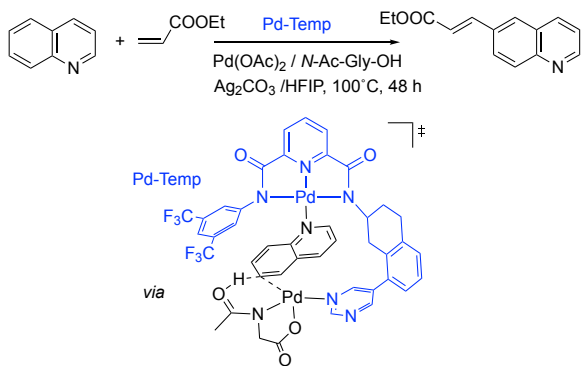
Usando los grupos directores más habituales, la funcionalización de arenos tiene lugar generalmente en *orto* a la posición del DG, pues ésta corresponde a la formación del metalaciclo más estable (Esquemas 13 y 14). Sin embargo, es posible la funcionalización de la posición *meta* al DG usando derivados de norborneno como aditivo mediante un mecanismo de inserción-desinserción de norborneno que des-

plaza el paladio a la posición *meta* y permite la funcionalización de esa posición. Este modo de actuación del norborneno fue descubierto por M. Catellani en los años 1980,⁴² y en las últimas décadas se ha empleado profusamente en el campo de la funcionalización C-H.⁴³ El esquema general del camino de reacción se representa en el Esquema 15. Una vez producida la activación C-H en *orto* con intervención del grupo director (DG) y formación del paladaciclo correspondiente (G, Esquema 15) se produce la inserción de norborneno en el enlace Pd-C (H, Esquema 15) y una nueva activación C-H con formación de un nuevo metalaciclo (I, Esquema 15). Esto lleva al paladio a una posición *meta* respecto al DG, que en este punto sufre la funcionalización, generalmente mediante adición oxidante de un derivado EX (J) y eliminación reductora C-E hasta formar el intermedio K (Esquema 15). El producto final se genera por β -C eliminación y extrusión de norborneno formando un nuevo arilo de paladio (L, Esquema 15) que en la propuesta más habitual se destruye por protonólisis. El uso de derivados de norborneno quirales como (+)-2-(carbomethoxy)-norbornene ((+)-NB-COOMe) ha permitido la funcionalización en posición *meta* de biarilos de forma enantioselectiva.⁴⁴



Esquema 15. Uso de norborneno como aditivo para conseguir la funcionalización de arenos en posición *meta*.

La funcionalización en posiciones alejadas del grupo director (*meta* y *para* en arenos, posiciones remotas en policiclos aromáticos o γ en activación $\text{Csp}^3\text{-H}$) puede conseguirse también con grupos plantilla especialmente diseñados para acercar un determinado C-H al metal.⁴⁵ La síntesis de estas plantillas no es trivial e indudablemente introducen varios pasos de síntesis que afectan a la sostenibilidad global del proceso a cambio de una regioselectividad diferenciada. Un ejemplo se muestra en el Esquema 16 donde la plantilla es un complejo de paladio y los autores proponen que la activación C-H se produce con la intervención de dos centros metálicos: uno de ellos orienta el sustrato (Pd-temp) mientras el otro es responsable de la activación C-H con el concurso de un aminoácido monoprottegido como ligando cooperativo.⁴⁶ El resultado es una exquisita selectividad en la posición C6 de la quinolina en una reacción de Heck oxidativa.



Esquema 16. Uso de un complejo de paladio (Pd-Temp) como plantilla para la funcionalización selectiva C-6 de la quinolina.

Conclusiones

La funcionalización C–H de hidrocarburos y en particular de arenos catalizada por complejos de paladio ha alcanzado un grado de desarrollo muy importante que hace que este tipo de reacciones sean competitivas y una alternativa viable a las reacciones convencionales de acoplamiento cruzado C–C. Por ello su implantación como herramienta de síntesis tanto en el laboratorio como en la industria avanza a buen paso. La ventaja de hacer reaccionar directamente los hidrocarburos sin tener que preparar ni usar derivados organometálicos como reactivos es una característica atractiva que mejora la sostenibilidad de la síntesis global.

Existen aún diversos retos que afrontar en este campo. El primero es conseguir catalizadores más activos capaces de producir la ruptura de enlaces C–H en condiciones más suaves de las hasta ahora empleadas (temperaturas más bajas y tiempos de reacción más cortos). Para ello la cooperación metal-ligando se ha desvelado como una estrategia exitosa y entre los ligandos cooperativos destacan los aminoácidos *N*-monoprotectados (MPAA) y los ligandos con un fragmento de tipo 2-piridona.

La transformación selectiva de uno de los múltiples enlaces C–H presentes en una molécula es una dificultad intrínseca de la funcionalización C–H. Junto al diseño del catalizador mediante la elección de los ligandos cooperativos y auxiliares adecuados así como las condiciones de reacción, el uso de sustituyentes en el reactivo que favorezcan la reactividad de un enlace C–H concreto en la molécula ha sido ampliamente utilizado. La introducción en el hidrocarburo de sustituyentes que se coordinen al metal y actúen como grupos directores facilita la activación de aquellos enlaces C–H que produzcan un metalacido estable (generalmente una posición próxima para dar un ciclo de 5 o 6 miembros). El uso de grupos directores supone pasos de síntesis adicionales en el reactivo (introducción) y en el producto (eliminación) que perjudica la economía atómica del proceso. Sin embargo ya se ha conseguido en algunos casos llevar a cabo estos procesos *in situ* en el transcurso de la reacción de funcionalización (*transient directing groups*). Actualmente es posible la funcionalización C–H selectivamente en posiciones alejadas del grupo director

mediante el uso de norborneno como aditivo o compuestos plantilla que orientan el reactivo de forma adecuada para conseguir la activación de un C–H remoto.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a los investigadores que han participado en el desarrollo de la química que hemos hecho estos años en funcionalización de arenos: Vanesa Salamanca, Francisco Villalba, Cintya Pinilla, Sara-Fernández Moyano, en el grupo Catálisis y Polímeros de la UVa y a Agustí Lledós de la UAB. Asimismo, mi agradecimiento a las instituciones que han financiado nuestra investigación: MLCINN/AEI (PID2019-111406GB-I00 y PID2022-142100NB-I00) y la Junta de Castilla y León-FEDER (VA224P20).

Abreviaturas

AMLA: Activación metal-ligando ambifílica (ambiphilic metal ligand activation).
 bipy-6-OH: [2,2'-bipiridin]-6(1H)-ona.
 CMD: Metalación deprotonación concertada (concerted metalation deprotonation).
 e-CMD: Metalación deprotonación concertada electrofílica ("electrophilic concerted metalation deprotonation").
 DG: Grupo director (directing group).
 MPAA: Aminoácido *N*-monoprotectado (*N*-monoprotected aminoacid).
 S_EAr: Sustitución aromática electrofílica.
 TDG: Grupo director transitorio (transient directing group).

Bibliografía

- 1) a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*. A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich Eds. Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
 b) L.-C. Campeau, N. Hazari, N. *Organometallics* **2019**, *38*, 3-35.
- 2) X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047-9050.
- 3) Ver número temático sobre funcionalización C–H: *Chem. Rev.* **2017**, *117*, número 13.
- 4) a) T. Gensch, M. J. James, T. Dalton, F. Glorius. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2296-2306. b) T. Dalton, T. Faber, F. Glorius, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 245–261.
- 5) S. Kaltenberg, M. van Gemmeren, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 2459–2472.
- 6) S. Kancherla, K. B. Jorgensen, M. A. Fernández-Ibáñez, *Synthesis* **2019**, *51*, 643–663.
- 7) M. J. Caplin, D. J. Foley, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4646-4660.
- 8) Comparar, por ejemplo, las energías de disociación (kcal mol⁻¹) de: C(Ph)-Br (80), XMg-C(Ph) (69) y C(Ph)-H (112). Y. R. Luo "Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies" CRC Press, Boca Ratón, 2007.
- 9) Arilación directa: a) L. C. Campeau, K. Fagnou. *Chem. Commun.* **2006**, 1253–1264. b) R. Vicente, A. R. Kapdi, L. Ackermann. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792-9826.

- [10] Funcionalización con haluros de alquilo: S. B. Ankade, A. B. Shabade, V. Soni, B. Punji, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3268–3292.
- [11] Acoplamiento de dos RH: Y. Yang, J. Lan and J. You, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8787.
- [12] Heck oxidativa: a) W. Zhu, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6746. b) W. Ali, G. Prakash, D. Maiti, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2735.
- [13] a) J. J. Topczewski, M. S. Sanford, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 70–76. b) A. K. Cook, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3109–3118.
- [14] a) D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3965–3972. b) S. Poveda, I. Alonso, M. A. Fernández-Ibáñez, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3873–3882. c) W. G. Whitehurst, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14169–14177.
- [15] A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2629–2638.
- [16] a) B. Biswas, M. Sugimoto, S. Sakaki, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3895–3908. b) D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754–13755. c) D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066–1067. d) M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754–8756.
- [17] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315–1345.
- [18] B. Martín Matute, C. Mateo, D. J. Cárdenas, A. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2341–2348.
- [19] L. Wang, B. P. Carrow, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6821–6836.
- [20] a) J. He, M. Wasa, K. S. L. Chan, Q. Shao, J. -Q. Yu, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8754–8786. b) B. Cendón, M. Font, J. L. Mascareñas, M. Gulías, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3425–3430. c) M. Martínez-Mingo, A. García-Viada, D. Sowa Prendes, I. Alonso, N. Rodríguez, R. Gómez Arrayás, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209865. d) C. -H. Yuan, X. -X. Wang, L. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300854. e) D. A. Strassfeld, C. Y. Chen, H. S. Park, D. Q. Phan, J. -Q. Yu, *Nature*, **2023**, *622*, 80–86.
- [21] a) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236 – 12273. b) T. Higashi, S. Kusumoto, K. Nozaki, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10393–10402.
- [22] a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602. b) P. Hu, E. Fogler, Y. Diskin-Posner, M. A. Iron, D. Milstein, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6859.
- [23] B. F. Shi, N. Mangel, Y. H. Zhang, J. Q. Yu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4882–4886.
- [24] Precedente y prueba de concepto sobre la utilidad de MPAAAs para inducir enantioselectividad: V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 537–546.
- [25] K. M. Engle, D. H. Wang, J. Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14137–14151.
- [26] B. F. Shi, Y. H. Zhang, J. K. Lam, D. H. Wangand, J. Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 460–461.
- [27] a) K. M. Engle, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 119–138. b) D. Wang, A. B. Weinstein, P. B. White, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2636–2679. c) Q. Shao, K. Wu, Z. Zhuang, S. Qian, J. Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 833–851. d) S. K. Sinha, S. Guin, S. Maiti, J. P. Biswas, S. Porey, D. Maiti, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 5682–5841.
- [28] S. Fernández-Moyano, V. Salamanca, A. C. Albéniz, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 6688–6694.
- [29] P. Wang, P. Verma, G. Xia, J. Shi, J. X. Qiao, S. Tao, P. T. W. Cheng, M. A. Poss, M. E. Farmer, K. -S. Yeung, J. -Q. Yu, *Nature* **2017**, *551*, 489–493.
- [30] V. Salamanca, A. Toledo A. C. Albéniz, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17851–17856.
- [31] V. Salamanca, A. C. Albéniz, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1941–1951.
- [32] F. Villalba, A. C. Albéniz, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 4795–4804.
- [33] Y. J. Wang, C. H. Yuan, D. Z. Chu, L. Jiao, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11042–11054.
- [34] Z. Wang, L. Hu, N. Chekshin, Z. Zhuang, S. Qian, J. X. Qiao, J. -Q. Yu, *Science* **2021**, *374*, 1281–1285.
- [35] C. Pinilla, V. Salamanca, A. Lledós, A. C. Albéniz, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14527–14532.
- [36] a) M. Ye, G. -L. Gao, J. -Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6964–6967. b) M. Ye, G. -L. Gao, A. J. F. Edmunds, P. A. Worthington, J. A. Morris, J. -Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19090–19093.
- [37] L. C. Campeau, S. Rousseaux, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18020–18021.
- [38] O. Eisenstein, J. Milani, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8710–8753.
- [39] a) S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936–946. S. b) Rej, A. Das, N. Chatani, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *431*, 213683.
- [40] a) A. Tomberg, M. E. Muratore, M. J. Johansson, I. Terstiege, C. Sköld, P. O. Norrby, *iScience*, **2019**, *20*, 373–391 b) S. Rej, Y. Ano, N. Chatani, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1788–1887.
- [41] J. Luo, S. Preciado, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4109–4112.
- [42] N. Della Ca', M. Fontana, E. Motti, M. Catellani, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1389–1400.
- [43] a) J. Wang, G. Dong, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7478–7528.
- [44] a) H. Shi, A. N. Herron, Y. Shao, Q. Shao, J. -Q. Yu, *Nature*, **2018**, *558*, 581–585. b) J. -J. Li, J. -H. Zhao, H. -C. Shen, K. Wu, X. Kuang, P. Wang, J. -Q. Yu, *Chem.* **2023**, *9*, 1452–1463.
- [45] G. Meng, N. Y. S. Lam, E. L. Lucas, T. G. Saint-Denis, P. Verma, N. Chekshin, J. -Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10571–10591.
- [46] Z. Fan, X. Chen, K. Tanaka, H. S. Park, N. Y. S. Lam, J. J. Wong, K. N. Houk, J. -Q. Yu, *Nature*, **2022**, *610*, 87–93.

Adición oxidante en complejos de bismuto

INVESTIGACIÓN
QUÍMICA

Mauro Mato  y Josep Cornellà 



M. Mato

J. Cornellà

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim an
der Ruhr, Alemania

C-e: mato@kofo.mpg.de

ORCID: 0000-0002-2931-5060

C-e: cornella@kofo.mpg.de

ORCID: 0000-0003-4152-7098

Recibido: 14/12/2023

Aceptado: 25/01/2024

DOI: 10.62534/rseq.aq.1955

Resumen: La adición oxidante es un proceso fundamental en química organometálica que desempeña un papel crucial en una amplia variedad de reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición. En los últimos años el bismuto se ha erigido como una alternativa del grupo principal capaz de emular y complementar la reactividad de los metales de transición para participar en ciclos catalíticos redox. Estos procesos también son promovidos por reacciones de adición oxidante, que pueden ocurrir tanto en centros de Bi(I) como de Bi(III). Este artículo de revisión tiene como objetivo resumir algunos de los descubrimientos más importantes relativos a la adición oxidante en complejos de bismuto que han impulsado el desarrollo del campo de la catálisis redox con bismuto.

Palabras clave: bismuto, adición oxidante, catálisis redox.

Abstract: Oxidative addition is a cornerstone process in organometallic chemistry that plays a pivotal role as a key step in numerous transition-metal-catalyzed coupling reactions. Recent years have witnessed the emergence of bismuth as a main-group element capable of mimicking and complementing the ability of transition metals to engage in redox catalytic cycles. These processes are also driven by oxidative-addition reactions, which can occur at both Bi(I) and Bi(III) centers. This review article aims to summarize some of the most relevant studies on oxidative addition into well-defined bismuth complexes, paving the way for the development of the rapidly evolving field of bismuth redox catalysis.

Keywords: bismuth, oxidative addition, redox catalysis.

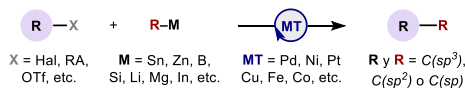
Introducción

En química organometálica, la adición oxidante se define como la inserción de un centro metálico a un enlace covalente. En este proceso redox, generalmente, aumenta en dos unidades tanto el estado de oxidación como el número de coordinación del metal (Figura 1, derecha).¹ La adición oxidante es un paso clave en una gran cantidad de procesos catalíticos de alta relevancia académica e industrial.² Por ejemplo, las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición han revolucionado las estrategias para abordar la síntesis de moléculas orgánicas en campos como la medicina, la agricultura o la ciencia de materiales.³ Generalmente, el ciclo catalítico detrás de estos procesos se inicia con una adición oxidante al catalizador metálico. Esta es seguida por un proceso de transmetalación y posteriormente una eliminación reductora, dando lugar al producto de acoplamiento cruzado y a su vez regenerando el catalizador. De esta forma, el metal actúa como "punto de encuentro" para la unión de los dos fragmentos orgánicos (Figura 1). El impacto global causado por esta estrategia catalítica fue reconocido en el año 2010 con el Premio Nobel de Química otorgado a Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki.⁴

El proceso de adición oxidante puede ocurrir a través de diversos mecanismos, dependiendo de la naturaleza del complejo metálico (M) y del electrófilo (R-X) que participan

en la reacción (Figura 2).⁵ Las adiciones oxidantes pueden ser polares, por reactividad de pares de electrones, o radicalarias a través de intermedios radicales libres con un electrón desapareado. Entre los mecanismos polares son frecuentes mecanismos de tipo sustitución nucleofílica, como las S_N2 en haluros de alquilo, o las S_NAr en haluros de arilo pobres en

Reacción de acoplamiento cruzado catalizada por metales de transición



Mecanismo general de las reacciones de acoplamiento cruzado

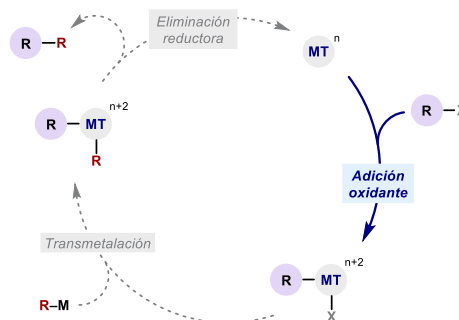


Figura 1. Adición oxidante como paso clave de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición (MT).

electrones (Figura 2A). Un mecanismo alternativo, generalmente propuesto para metales de transición, es la adición oxidante concertada a través de intermedios cíclicos de tres centros (Figura 2B). Por ejemplo, en el caso de haluros de arilo, estos sistemas de tres centros se forman por coordinación π del anillo aromático con los orbitales vacíos del metal.

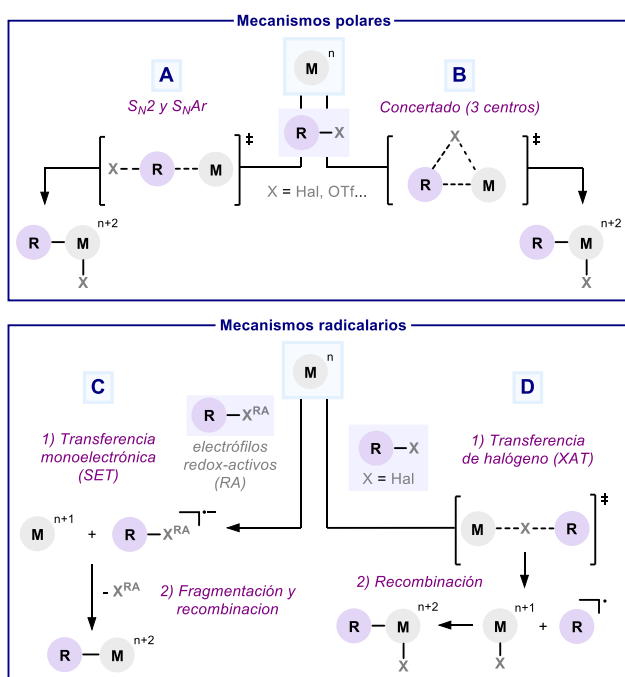


Figura 2. Mecanismos generales de adición oxidante en complejos metálicos.

Por otro lado, se encuentran los mecanismos radicalarios. Los centros metálicos ricos en electrones tienen tendencia a transferir electrones de forma individual (transferencia monoeléctrica, o *SET*—single-electron transfer) a electrófilos redox-activos, que pueden ser por ejemplo haluros y pseudo-haluros orgánicos, ésteres activados o sales de sulfonio, piridinio y diazonio. Los intermedios resultantes de esta *SET* se fragmentan rápidamente, liberando radicales orgánicos que se recombinan con el metal M^{n+1} , dando lugar formalmente a complejos de adición oxidante $R-M^{n+2}$ (Figura 2C). También se han propuesto mecanismos de abstracción concertada o transferencia de halógenos como método de generación de radicales orgánicos, que pueden recombinarse con centros metálicos para dar complejos tipo $R-M^{n+2}$ (Figura 2D).^{5,6}

En el contexto de la catálisis homogénea, este tipo de procesos redox han sido evaluados casi exclusivamente utilizando metales de transición.³ Sin embargo, durante las últimas dos décadas ha habido un auge en el estudio y el uso de elementos del grupo principal para emular, complementar y expandir la reactividad redox de los metales nobles.⁷ Entre dichos elementos de grupo principal destaca el bismuto—el elemento estable más pesado de la tabla periódica.⁸ En comparación con otros metales pesados, la toxicidad de los compuestos de bismuto es relativamente baja,⁹ lo que lo

hace un elemento relevante en la preparación de aleaciones, pigmentos o medicamentos.^{8,10} En el área de la catálisis homogénea y particularmente, en síntesis orgánica, las sales de Bi(III) se han utilizado mayoritariamente como ácidos de Lewis en la activación selectiva de enlaces π o compuestos carbonílicos.¹¹ Por otro lado, recientemente se ha establecido el concepto de la catálisis redox con bismuto, donde la variación del estado de oxidación del átomo de bismuto en el catalizador a lo largo del ciclo catalítico varía entre +1 y +3 (catálisis de baja valencia) o entre +3 y +5 (catálisis de alta valencia).¹² Además, en los últimos años, la química o catálisis radicalaria con bismuto ha resurgido, impulsada por el desarrollo de aplicaciones sintéticas basadas en compuestos de bismuto con estado de oxidación +2.¹³ En general, la mayor parte de estos procesos redox catalíticos con bismuto tienen en común el ocurrir a través de una adición oxidante como paso clave.¹² Este artículo ofrece unas pinceladas de algunos de los avances más importantes en el estudio de la adición oxidante en complejos de bismuto. En la medida de lo posible, estos descubrimientos serán contextualizados tanto a nivel mecanístico como a nivel de aplicaciones en el área de la síntesis orgánica y la catálisis redox.

Perspectiva histórica

La química de los compuestos de organobismuto se remonta al año 1850,¹⁴ cuando Löwig y Schweizer prepararon trietilbismuto, un complejo altamente inflamable que limitaba significativamente las investigaciones en este campo.¹⁵ El trifenilbismuto (BiPh_3 , **1**) fue el primer compuestos de organobismuto estable al aire en ser estudiado, y su preparación fue descrita por Michaelis y Polis en 1887.¹⁶ La síntesis original de estos complejos organometálicos de Bi(III) recuerda a la típica preparación de compuestos de organomagnesio (reactivos de Grignard), organosodio u organolitio. Estos se obtienen como resultado de la reacción entre el correspondiente elemento metálico ($\text{Mg}(0)$, $\text{Li}(0)$ o $\text{Na}(0)$: metales altamente reductores) y haluros de alquilo o arilo, a través de una *SET*, fragmentación del anión radical, y recombinación del radical orgánico con el metal correspondiente (Figura 2C).¹⁷ Sin embargo, por sí mismo, el bismuto metálico no es suficientemente reductor como para activar haluros de arilo a través de este mecanismo. Por ello, la preparación original de trifenilbismuto (**1**) requirió la reacción de bromobenceno con una combinación de sodio y bismuto metálicos. Esta reacción se puede interpretar como la activación de bromobenceno por parte del sodio, generando radicales fenilo que reaccionan con el bismuto, dando lugar finalmente a trifenilbismuto (Figura 3).

Sin embargo, estos métodos sintéticos de adición oxidante formal utilizando bismuto metálico fueron mayormente abandonados, debido a su baja eficiencia o selectividad y dependencia del uso de amalgamas de bismuto con otros metales altamente reactivos.^{15,16} Esto dio paso a otras técnicas de preparación de organobismutos, en su mayoría basadas en la transmetalación de compuestos de organolitio o reactivos de Grignard con haluros de Bi(III).¹⁸

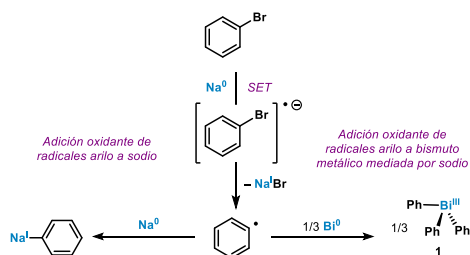


Figura 3. Preparación original de trifenilbismuto por adición oxidante de bromobenceno a una combinación de sodio y bismuto metálicos.

A pesar de ello, en los últimos años, se ha realizado un gran progreso en el estudio de los procesos de adición oxidante en complejos organometálicos de bismuto.¹² Este creciente interés surge a raíz de la identificación de catalizadores de bismuto redox-activos que permiten el desarrollo de nuevos procesos en los que el bismuto varía su estado de oxidación a lo largo del ciclo catalítico.¹² De forma análoga a la catálisis redox con metales de transición, la adición oxidante es el primer paso clave en estas reacciones catalíticas.^{1,2} Esto ha desembocado en un gran interés por el estudio de esta reacción elemental en complejos de bismuto de baja valencia —Bi(I)— o alta valencia —Bi(III). Además, es importante resaltar que, a pesar de que los estudios se encuentran en sus primeras etapas de desarrollo, las adiciones oxidantes en complejos de bismuto pueden tener lugar a través de diferentes mecanismos (Figura 2). La vía mecanística predominante en cada caso depende de la naturaleza del electrófilo y del complejo de organobismuto.

Adición oxidante en complejos de Bi(III)

Además de los ejemplos aislados mencionados en la sección anterior, los primeros procesos de adición oxidante a complejos de bismuto en ser estudiados en detalle se centraban en el par redox Bi(III)/V.⁸ Esto se debe a que el estado de oxidación del metal predominante en los complejos de organobismuto estables es +3. La configuración electrónica del bismuto es [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³. Debido al efecto del par inerte, los electrones 6s² son poco reactivos, otorgando una gran estabilidad (y una baja nucleofilicidad) a los complejos de Bi(III). Como consecuencia de esto, las adiciones oxidantes a compuestos de organobismuto(III) como **2** requieren el uso de oxidantes relativamente fuertes (Figura 4A). Algunos ejemplos de electrófilos capaces de reaccionar con Bi(III) son los halógenos elementales (X₂), diferentes cloruros de azufre, el difluoruro de xenón, los perácidos orgánicos (como mCPBA), el ozono (O₃) o compuestos con enlaces N–halógeno (como NBS). A pesar de que no hay gran cantidad de estudios mecanísticos concluyentes, de forma genérica, se suele proponer que los procesos de adición oxidante a complejos de Bi(III) transcurren a través de mecanismos polares.⁸

Algunas de las primeras aplicaciones de estos complejos de Bi(V) preparados mediante adición oxidante fueron desarrolladas por Barton y colaboradores a finales de los años

70. Por ejemplo, compuestos tipo **3** permiten la oxidación estequiométrica de alcoholes a aldehídos o cetonas, entre otros procesos.¹⁹ En 1981, el mismo grupo describió la ruptura oxidativa catalítica de 1,2-dioles **5** para dar cetonas **6**, utilizando trifenilbismuto como catalizador (Figura 4B).²⁰ Este proceso se inicia a través de la adición oxidante de NBS (*N*-bromosuccinimida) a Ph₃Bi en presencia de agua, dando lugar a intermedios de Bi(V) como **4**. El complejo de Bi(V) puede entonces oxidar el 1,2-diol correspondiente, rompiendo el enlace C–C y al mismo tiempo regenerar el Ph₃Bi catalíticamente activo. Esta ruptura tiene lugar asistida por carbonato, y se ha propuesto que ocurre a través de intermedios tipo **7**. Por otro lado, también se ha estudiado la evolución de estos complejos de Bi(V) a través de acoplamiento oxidantes de ligandos (Figura 4C), un proceso que, por analogía con los metales de transición, se puede considerar como una eliminación reductora. Esta estrategia fue utilizada por Barton y colaboradores para la arilación de fenoles (Figura 4C, derecha).²¹ En la década de los 80, diversos grupos de investigación describieron la utilización de intermedios de Bi(V) en diferentes procesos de acoplamiento de ligandos.^{8,22}

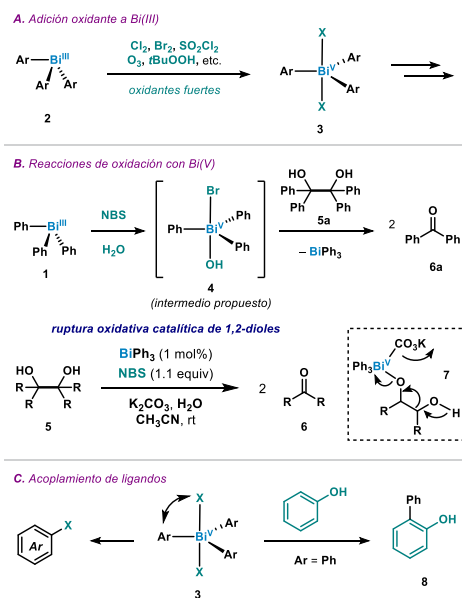


Figura 4. Primeros ejemplos de adición oxidante a complejos de Bi(III). Ejemplos de reactividad de los complejos de Bi(V) en reacciones de oxidación o de acoplamiento de ligandos.

Recientemente, el grupo de Ball generalizó este concepto para la arilación regioselectiva de fenoles utilizando bismacroclos como **10**, que se pueden preparar mediante transmetalación con ácidos borónicos (Figura 5).²³ La adición oxidante de **10** con ácido *meta*-cloroperbenzoico (mCPBA) genera el correspondiente complejo de Bi(V), que en presencia de un fenol da lugar al producto de *ortho*-arilación en menos de 10 minutos a temperatura ambiente. El mismo grupo de investigación empleó una estrategia sintética similar para la α -arilación de compuestos 1,3-dicarbonílicos,²⁴ o para la *O*-arilación de piridonas.²⁵

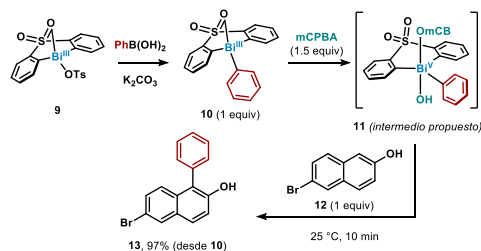


Figura 5. Reacciones de arilación a través de complejos de Bi(V).

Por otro lado, el grupo de Cornellá describió la posibilidad de realizar esta secuencia de transmetalación, adición oxidante y acoplamiento de ligandos (o eliminación reductora) de forma catalítica. Esto permitió la fluoración de ésteres borónicos catalizada por complejos como **18**.²⁶ El paso clave para la optimización de este proceso es la adición oxidante de *N*-fluoropiridinas a complejos de Bi(III) como **14**, dando lugar a compuestos de Bi(V). Finalmente, el acoplamiento cruzado de los ligandos fluoruro y arilo da lugar al correspondiente fluoruro de arilo **17**, regenerando a su vez el complejo de Bi(III) **18** (Figura 6A). De esta manera, este sistema catalítico se aplicó para la fluoración de diferentes ésteres borónicos como **19**, utilizando un 10 mol% de complejo **18**, fluoropiridina **15** y NaF (Figura 6B). Además, el mismo sistema se pudo extender a la síntesis catalítica de triflatos y nonaflatos de arilo a partir de ácidos borónicos.²⁷

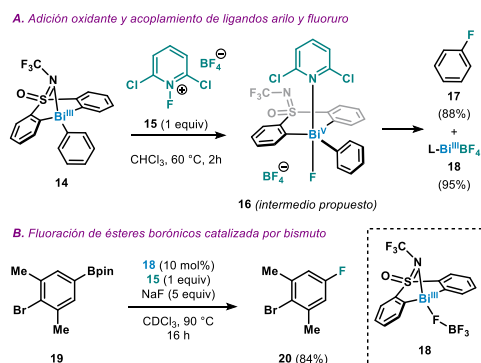


Figura 6. Catalisis redox mediante oxidación de complejos de Bi(III): fluoración de ésteres borónicos.

Adición oxidante en complejos de Bi(I)

En el estado de oxidación +1, el átomo de bismuto posee un par de electrones $6p^2$ que, a diferencia del par $6s^2$, es altamente nucleofílico y reductor.^{8,12,13} Esto se traduce en una facilidad mucho mayor para participar en reacciones de adición oxidante, dando lugar a aductos de Bi(III). No obstante, la elevada reactividad e inestabilidad del Bi(I) ha ralentizado el estudio de estos procesos de oxidación. Recientemente, se ha establecido que el uso de ligandos tridentados *N,C,N* permite la estabilización del bismuto en el estado de oxidación +1 en forma de complejos monometálicos. De esta manera, la síntesis de compuestos monoméricos de Bi(I)

como **23** (también llamados bismutinidenos por analogía con los nitrenos), se suele abordar mediante la reducción de los correspondientes dihaluros de Bi(III), como describió el grupo de Dostál en 2010.²⁸ La forma más sencilla es la reacción de complejos tipo **21** con una fuente de hidruros, como K-Selectride. En esta reacción, el dihidruro de bismuto **22** se ha propuesto como intermedio que libera rápidamente hidrógeno (H_2), dando lugar al correspondiente bismutinideno **23** (Figura 7).²⁹ Es importante mencionar que, a pesar de que el proceso opuesto —la activación de H_2 por adición oxidante— sí se ha observado en compuestos análogos de pnictógenos más ligeros, como el antimonio,³⁰ todavía no se ha identificado en complejos de Bi(I). También es posible reducir dihaluros de Bi(III) por transferencia electrónica. Por ejemplo, los bismutinidenos **24** y **25** fueron preparados mediante reducción radicalaria con cobaltoceno.^{31,32}

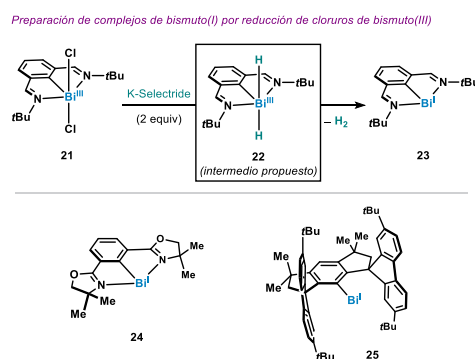
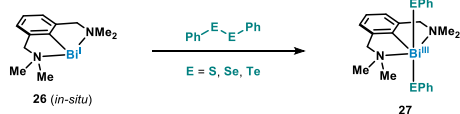


Figura 7. Síntesis de complejos monoméricos de Bi(I) estables a temperatura ambiente.

Estos complejos de baja valencia tienen una naturaleza reductora, y reaccionan rápidamente con oxígeno y otras moléculas inorgánicas, como N_2O , para dar óxidos de Bi(III).³³ Recientemente, estos bismutinidenos han encontrado aplicaciones sintéticas,¹² como por ejemplo, la hidrogenación de azarenos (a través de mecanismos de transferencia de hidruros),³⁴ la trifluorometilación directa de compuestos aromáticos,³⁵ o la aminociclación de aceptores de Michael (mediante activación nucleofílica).³⁶

Recientemente, se ha demostrado la capacidad de los bismutinidenos (**23**) para activar una gran variedad de electrófilos orgánicos, emulando y complementando la reactividad de los metales de transición, los cuales se utilizan habitualmente para catalizar reacciones de acoplamiento cruzado. En 2013, Dostál y colaboradores describieron la reacción entre compuestos dicalcógenos y complejos de Bi(I) como ejemplo inicial de adición oxidante en este tipo de bismutinidenos (Figura 8A).³⁷ Dependiendo de la naturaleza del electrófilo, las adiciones oxidantes a Bi(I) pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos. La reactividad polar (a través de pares de electrones) se manifiesta como consecuencia de la nucleofilicidad del centro de Bi(I). Por ejemplo, los grupos de Dostál y Cornellá exploraron la adición oxidante de numerosos (pseudo)haluros de alquilo a complejos tipo **23**. La hipótesis más plausible es que estas reacciones tienen lugar a través de mecanismos de sustitución nucleofílica tipo S_N2 (Figura 8B y Figura 2A).^{38,39}

A. Adición oxidante de dicalcógenos a complejos de Bi(I)



B. Adición oxidante de (pseudo)haluros de alquilo a complejos de Bi(I)

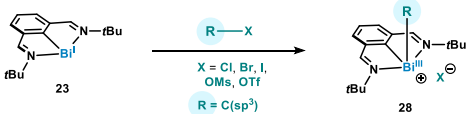
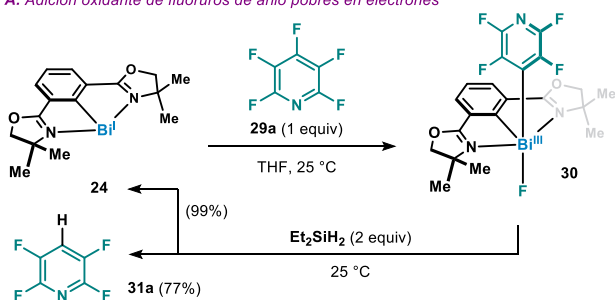


Figura 8. Adición oxidante de dicalcógenos y de (pseudo)haluros de alquilo a Bi(I).

El complejo de Bi(I) **24** participa en reacciones de adición oxidante con compuestos (hetero)aromáticos polifluorados como **29a**.³¹ La naturaleza pobre en electrones de los electrófilos **29** es consistente con un mecanismo de activación tipo S_NAr . Los complejos de aril-Bi(III) como **30** reaccionan con fuentes de hidruros (como silanos o $LiAlH_4$) para dar los productos de eliminación reductora formal: el compuesto de Bi(I) original **24** y el correspondiente producto de hidrofluoración **31a**. De esta manera, se desarrolló una hidrofluoración catalítica y regioselectiva de arilos polifluorados, utilizando dietilsilano como agente reductor y bismutinideno **23** o **24** como catalizadores. Esto permitió la preparación selectiva de compuestos como **31a-d**.

A. Adición oxidante de fluoruros de arilo pobres en electrones



B. Reducción catalítica de (hetero)arenos polifluorados

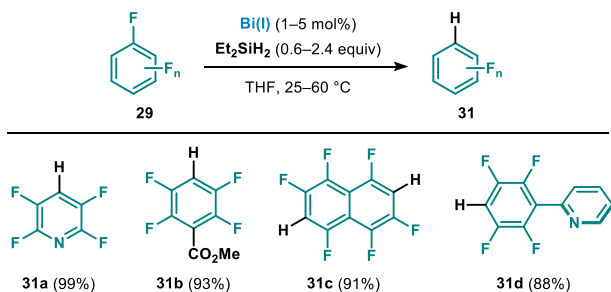
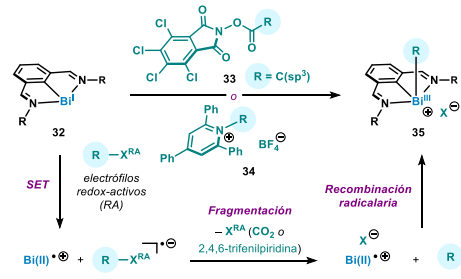


Figura 9. Adición oxidante de fluorarenos a Bi(I) y reducción catalítica.

Por otro lado, la elevada capacidad reductora de estas especies de Bi(I) también permite promover reactividad radicalaria a través de transferencias monoeléctricas (SET).^{13,39} De esta manera, los complejos **32** pudieron ser utilizados para la activación de electrófilos redox-activos, como éste-

res de falimid **33** o sales de alquil piridinio **34** (o sales de Katritzky), para dar lugar a complejos de alquil-Bi(III) **35**. Una propuesta mecanística plausible para estos procesos de adición oxidante radicalaria es una secuencia de SET , fragmentación y recombinación radicalaria, tal como se describe en las Figuras 2C y 10A. Con este descubrimiento, Cornella y colaboradores desarrollaron una reacción de acoplamiento cruzado C–N utilizando el complejo de Bi(I) **23** como catalizador. De esta forma, se pudieron acoplar una serie de ésteres redox-activos como **36** con una gran variedad de nucleófilos N–H heterocíclicos, dando lugar a los productos **38**, que presentan estructuras relevantes en el ámbito de la química médica (Figura 10B).

A. Adición oxidante radicalaria de electrófilos redox-activos a Bi(I)



B. Reacción de acoplamiento cruzado C–N mediante catálisis radicalaria con bismuto

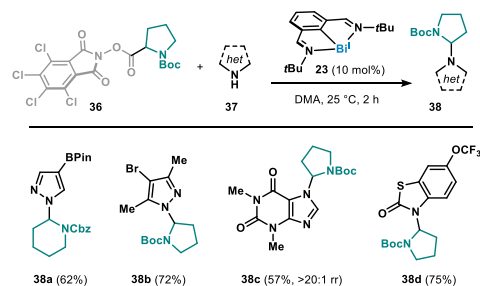


Figura 10. Adición oxidante radicalaria de electrófilos redox-activos a Bi(I). Catálisis radicalaria con bismuto.

Más recientemente, el grupo de Cornella también describió como estos compuestos de Bi(I) no solo participan en adiciones oxidantes con electrófilos alquilo (Figuras 8 y 10), sino también con electrófilos aromáticos con una amplia variedad de propiedades electrónicas, emulando la reactividad canónica de los metales de transición como el paladio o el níquel (Figura 11).⁴⁰ El complejo **23** reacciona rápidamente con electrófilos altamente oxidantes, como las sales de aril diazonio (**39**) y aril yodonio (**40**) para dar los productos de adición oxidante **41** y **42**, respectivamente. Al contrario, **23** no reacciona por sí mismo con electrófilos aromáticos menos oxidantes, como simples haluros de arilo. Sin embargo, estos complejos de Bi(I) han sido identificados como especies fotoquímicamente activas, y bajo irradiación con luz visible de baja energía (roja), pueden participar de forma selectiva en reacciones de adición oxidante con sales de aril sulfonio (**43**) o yoduros de arilo (**44**), dando aductos de Bi(III) como **45** y **46**, respectivamente. Aunque los aspectos mecanísticos y foto físicos que hay detrás de estos procesos aún están siendo

estudiados, se ha propuesto que estas adiciones oxidantes tienen lugar mediante mecanismos radicalarios (Figura 2C–D) a través de estados excitados de complejos como **23**. Estos estados excitados se acceden fácilmente por absorción de luz visible por parte de estos complejos, que generalmente muestran un color verde azulado muy intenso.

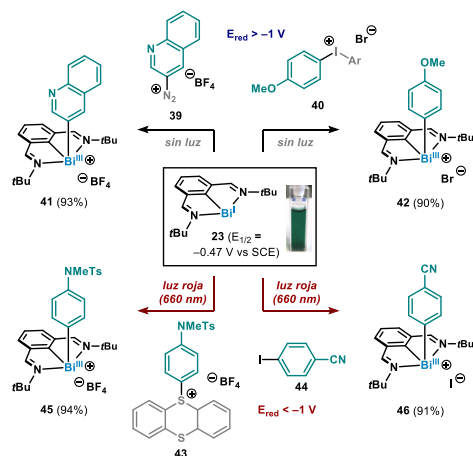


Figura 11. Adición oxidante de electrófilos aromáticos a un complejo de Bi(I) activo bajo radiación con luz roja.

De esta manera, esta clase de compuestos de Bi(I) se ha establecido recientemente como una plataforma clave para estudiar procesos redox y transformaciones catalíticas basadas en este elemento de grupo principal.^{12,13}

Conclusiones

En resumen, en los últimos años se ha realizado un gran progreso en el estudio de los procesos de adición oxidante en complejos de bismuto. Estos avances realzan el bismuto como un elemento del grupo principal capaz de emular, complementar y expandir la reactividad redox tradicional de los metales de transición. Particularmente, el bismuto, a través de sus diferentes estados de oxidación, ha demostrado poder combinar en un solo elemento procesos de adición oxidante mecanísticamente muy diversos. Como consecuencia directa de estos descubrimientos fundamentales se han desarrollado nuevos métodos catalíticos en los que este elemento puede variar su estado de oxidación a lo largo del ciclo. Gracias a ello, la química redox del bismuto no solo está emergiendo como una alternativa prometedora al uso de metales nobles (de elevado precio y poco abundantes), sino que también permite explorar procesos químicos fundamentalmente nuevos, previamente inaccesibles utilizando metales de transición.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la *Max-Planck-Gesellschaft* y al *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung* por la financiación recibida. También expresan su

agradecimiento al *European Research Council* (ERC Starting Grant No. 850496, JC) y al programa *Horizon Europe* de la Unión Europea (MSCA-IF No. 101062098, MM) por su apoyo económico. Asimismo, JC expresa su agradecimiento a la Real Sociedad Española de Química por el Premio RSEQ Joven Investigador 2023 en la modalidad Líder Investigador.

Bibliografía

- [1] J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, 1st Ed., University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [2] J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- [3] a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, P. Stang), Wiley-VCH, New York, **2008**.
- [4] *The Nobel Prize in Chemistry 2010 - Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki*. NobelPrize.org. Acceso el 21/11/2023.
- [5] a) L. Xue, Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1692–1705. b) J. A. Labinger *Organometallics* **2015**, *34*, 4784–4795; c) J. B. Diccianni, J. Katigbak, C. Hu, T. Diao, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1788–1796. d) C. Sandford, L. R. Fries, T. E. Ball, S. D. Minter, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18877–18889.
- [6] Z. Zhang, B. Górski, D. Leonori, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1986–1992.
- [7] a) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177. b) C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213–4228. c) R. L. Melen, *Science* **2019**, *363*, 479–484.
- [8] H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, 1st Ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [9] B. A. Fowler, M. J. Sexton, *Bismuth en Handbook on the toxicology of metals*, Academic Press, **2007**, p. 433.
- [10] J. Krüger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück, H. U. Wolf, *Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 171–189.
- [11] *Bismuth-Mediated Organic Reactions* (Ed.: T. Ollevier), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [12] a) O. Planas, *An. Quím.* **2021**, *117*, 266–273. b) H. W. Moon, J. Cornella, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1382–1393.
- [13] M. Mato, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202315046.
- [14] C. Löwig, E. Schweizer, *Liebigs Ann.* **1850**, *75*, 355.
- [15] H. Gilman, H. L. Yale, *Chem. Rev.* **1942**, *30*, 281–320.
- [16] A. Michaelis, A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 54–57.
- [17] J. F. Garst, M. P. Soriaga, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 623–652.
- [18] a) D. H. R. Barton, J.-P. Finet, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 937–946. b) J.-P. Finet, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1487–1501.
- [19] a) D. H. R. Barton, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. Barros Papoula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 705–707. b) D. H. R. Barton, J. P. Kitchin, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. Barros Papoula, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 73–79.
- [20] D. H. R. Barton, W. B. Motherwell, A. Stobie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1232–1233.
- [21] D. H. R. Barton, N. Yadav-Bhatnagar, J.-P. Finet, J. Khamisi, W. B. Motherwell, S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 323–332.
- [22] H. Suzuki, T. Murafuji, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1593–1600.

- [23] M. Jurrat, L. Maggi, W. Lewis, L. T. Ball, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 260–269.
- [24] K. Ruffell, S. P. Argent, K. B. Ling, L. T. Ball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210840.
- [25] K. Ruffell, L. C. Gallegos, K. B. Ling, R. S. Paton, L. T. Ball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212873.
- [26] a) O. Planas, F. Wang, M. Leutzsch, J. Cornella, *Science* **2020**, *367*, 313–317. b) O. Planas, V. Peciukenas, M. Leutzsch, N. Nöthling, D. A. Pantazis, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14489–14504.
- [27] O. Planas, V. Peciukenas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11382–11387.
- [28] a) P. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžčika, L. Dostál, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5468–5471. b) I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžčika, F. De Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917–16928. c) G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335–4339.
- [29] C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 484–486.
- [30] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2023020.
- [31] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, F. Katzenburg, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12487–12493.
- [32] Y. Pang, N. Nöthling, M. Leutzsch, L. Kang, E. Bill, M. van Gastel, E. Reijerse, R. Goddard, L. Wagner, D. Santalucia, S. DeBeer, F. Neese, J. Cornella, *Science* **2023**, *380*, 1043–1048.
- [33] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19473–19479.
- [34] a) F. Wang, O. Planas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4235–4240. b) H. W. Moon, F. Wang, K. Bhattacharyya, O. Planas, M. Leutzsch, N. Nöthling, A. A. Aver, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202313578.
- [35] T. Tsuruta, D. Spinnato, H. W. Moon, M. Leutzsch, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, doi: 10.1021/jacs.3c10333.
- [36] M. Mato, F. Wang, J. Cornella, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 740–744.
- [37] P. Šimon, R. Jambor, A. Růžčika, L. Dostál, *Organometallics* **2013**, *32*, 239–248.
- [38] M. Hejda, R. Jirásko, A. Růžčika, R. Jambor, L. Dostál, *Organometallics* **2020**, *39*, 4320–4328.
- [39] M. Mato, D. Spinnato, M. Leutzsch, H. W. Moon, E. J. Reijerse, J. Cornella *Nat. Chem.* **2023**, 1138–1145.
- [40] M. Mato, P. C. Bruzzese, F. Takahashi, M. Leutzsch, E. J. Reijerse, A. Schnegg, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18742–18747.



**XXIX Reunión Bienal
de Química Orgánica**

Santa Cruz de Tenerife
26 - 28 junio de 2024











Geles poliméricos. 1. Algunos conceptos básicos y reología de geles

Coro Echeverría  y Carmen Mijangos 

INVESTIGACIÓN QUÍMICA



C. Echeverría

C. Mijangos

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, Madrid 28006

C-e: cecheverria@ictp.csic.es

ORCID: 0000-0002-0734-766X

C-e: cmijangos@ictp.csic.es

ORCID: 0000-0003-3347-3181

Recibido: 21/09/2023

Aceptado: 05/02/2024

DOI: 10.62534/rseq.aq.1934

Resumen: Los geles poliméricos están constituidos por polímero y disolvente y poseen tanto las propiedades cohesivas de los sólidos como las propiedades de transporte de los líquidos. Esta dualidad permite modular la actividad de los geles de forma controlada y elucidar aspectos estructurales de los mismos. Los geles abarcan un gran espectro de diferentes polímeros (sintéticos y de origen natural), disolventes (el agua es el más común: hidrogeles), tamaños (macro-, micro- y nanogeles) y propiedades específicas, muy atractivas de cara a sus aplicaciones. El estudio de las propiedades viscoelásticas y la aplicación de distintos modelos permite conocer su organización estructural. Los geles han demostrado su utilidad como sistemas eficaces de almacenaje/incorporación de disolventes y otros componentes, liberación de fármacos y en hipertermia magnética, entre otros. Este trabajo resume muy brevemente algunos conceptos y se centra en las propiedades reológicas donde se han recogido los modelos y teorías más relevantes aplicadas tanto a geles como a microgeles poliméricos.

Palabras clave: Geles, microgeles, nanogeles, geles híbridos, respuesta a estímulos, propiedades viscoelásticas.

Abstract: Polymer gels, made up of polymer and solvent, have both the cohesive properties of solids and the transport properties of liquids. This duality allows modulating the activity of the gels in a controlled way and elucidating their structural aspects. Gels cover a wide spectrum of different polymers (synthetic and natural), solvents (water is the most common: hydrogels), sizes (macro-, micro- and nanogels) and specific properties, very attractive for their applications. The study of the viscoelastic properties and the application of different models, allows knowing its structural organization. Gels have demonstrated their importance as efficient storage/incorporation systems for solvents and other components, drug release and magnetic hyperthermia, among others. This work briefly summarizes some concepts and focuses on the rheological properties, where the most relevant models and theories applied to both gels and polymeric microgels have been collected.

Keywords: Gels, microgels, nanogels, hybrid gels, response to stimuli, viscoelastic properties.

1. Introducción

Los geles poliméricos son sistemas reticulados formados por polímero y disolvente que poseen tanto las propiedades cohesivas de los sólidos como las propiedades de transporte (difusión) de los líquidos. Los geles son elásticamente blandos y muy activos osmóticamente. Este carácter dual confiere a los geles sus atractivas propiedades reológicas y de absorción, que son la base de muchas de sus importantes aplicaciones.^{1,2} La reticulación covalente entre las cadenas de polímeros conduce a la formación de geles químicos, esto es, geles irreversibles. Cuando los enlaces entre cadenas resultan de interacciones débiles, enlaces de hidrógeno, complejación de iones o fuerzas de van der Waals, éstos pueden romperse. Su número y fuerza dependen de parámetros termodinámicos y mecánicos. Los geles correspondientes son reversibles y se denominan geles físicos. Además, los geles poliméricos se pueden hinchar o contraer bajo la acción o cambios de parámetros (estímulos) externos: fuerza iónica, pH, temperatura, tipo de solvente, campos eléctricos, magnéticos, etc.³ Estos se pueden denominar también como geles inteligentes o *smart*.

Al igual que en el caso de los vidrios, existen grandes dificultades para comprender las condiciones de preparación, los mecanismos de gelación, la estructura y las propiedades de los geles. Incluso si para un sistema polímero-disolvente dado que no es posible predecir su capacidad de formación del gel, ni determinar cuál es el proceso clave en el fenómeno de gelación o cómo la estructura de un gel afecta a sus propiedades, aun así, los sistemas formadores de geles han encontrado numerosas aplicaciones específicas en muchos sectores de la medicina, agricultura, alimentación, etc.^{4,5,6}

De la necesidad de obtener de los geles una respuesta a los estímulos más rápida, surgió la necesidad de reducir el tamaño de los mismos dando lugar a la aparición de los microgeles. Se podría decir que la exigencia de llegar o atravesar barreras (células, etc.) dió lugar a la aparición de los nanogeles y la necesidad de modular las propiedades de los mismos diversificaron los geles hacia los geles híbridos y a las redes semiinterpenetradas (redes formadas por dos o más redes poliméricas).⁷

El estudio y desarrollo de nuevos geles multirespuesta, nano y microestructurados, con nuevas propiedades/fun-

cionalidades, *smart gels*, está dando lugar al desarrollo de nuevos dispositivos y estructuras que han sido recogidos en numerosas ocasiones en la bibliografía: varias enciclopedias, monografías y en múltiples revisiones etc. Por poner algún ejemplo, utilizando hidrogeles basados en polímeros sensibles a la temperatura como el sistema poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), se pueden obtener dispositivos útiles para aplicaciones en el suministro de fármacos y genes.⁸ Otras aplicaciones están relacionadas con el gran volumen libre interno y la hidrofilia de los micro e hidrogeles que los convierten en sistemas apropiados para la encapsulación de diversas especies como ADN, ARN, moléculas pequeñas, proteínas o iones metálicos.^{9,10} El volumen libre permite que los geles se utilicen como nanorreactores, convirtiéndose en recipientes de reacción donde ocurre la síntesis de nanopartículas magnéticas o metálicas. En este contexto, la incorporación de nanopartículas metálicas o magnéticas amplía el campo de aplicación de los geles (híbridos) hacia aplicaciones como sensores y tratamientos de hipertermia y, en general, de geles que responden a estímulos.¹¹

Pero además, hoy en día las potenciales aplicaciones de los geles y microgeles son muy diversas; liberación controlada de fármacos desde geles de microagujas (*microneedles*); materiales para regeneración tisular; microgeles como biolubricantes; geles que son andamios capaces de imitar la matriz extracelular de los tejidos y actuar en regeneración tisular, etc.^{12,13,14}

Este trabajo pretende dar una breve visión general sobre los geles poliméricos: definición, clasificación e historia. En un segundo apartado desarrolla con más amplitud algunos conceptos básicos de la reología, en particular sobre los microgeles, y por último una mención sobre la importancia de la reología en el procesado de geles por impresión 3D.

2. Definición y Clasificación. Evolución histórica

Los geles poliméricos abarcan un gran espectro de materiales, tamaños, propiedades y aplicaciones e incluso de modelos teóricos para la interpretación de su estructura y propiedades. Es, por tanto, un grupo muy heterogéneo de materiales con algunas características comunes

2.1. Definición de gel y clasificación

Definición: El término “gel” se utiliza para describir una amplia variedad de sistemas coloidales diferentes que comparten la característica de exhibir, bajo ciertas condiciones, un comportamiento similar al de los sólidos. Esto significa que los geles tienen una estructura continua a nivel macroscópico y esta estructura muestra cierta durabilidad. Además, un gel tiene la propiedad exclusiva de absorber y retener cantidades de solvente que exceden la proporción del componente principal. En algunos casos, un gel puede contener hasta un 99% de disolvente, como es el caso de los denominados polímeros superabsorbentes, que son hidrogeles ligeramente

reticulados que contienen grupos hidrofílicos fuertes capaces de retener gran cantidad de agua.¹⁵

La definición topológica más aceptada de un gel es la de una estructura tridimensional compuesta por elementos fundamentales interconectados de alguna manera y que se encuentran hinchados por un disolvente.^{16,17} Aunque esta definición es generalmente aceptada, los requisitos específicos que debe cumplir un gel no siempre están claramente establecidos. La literatura recopila diversos criterios, desde los más simples, como la capacidad de extraer un gel del recipiente sin perder su forma o integridad, hasta criterios más rigurosos. Por ejemplo, desde una perspectiva reológica, un gel se caracteriza por tener un módulo elástico superior al módulo viscoso y presentar un valor de módulo elástico finito en el límite de frecuencia cero.¹⁸ Otro requisito de los geles es que su formación debe ocurrir a través de una transición de primer orden, lo que implica la creación de un orden mínimo a partir de la disolución inicialmente desordenada.

Clasificación: Existen diversas formas de categorizar los geles poliméricos:

- Por la composición química del polímero formador: geles de PVC, geles de polialcohol vinílico (PVA), geles de gelatina, geles agarosa, etc.
- Por la naturaleza del disolvente: hidrogeles (cuando el disolvente es agua), organogeles (cuando el disolvente es orgánico). En este caso, hay mayor diversidad/amplitud de criterios.
- Por la naturaleza química del entrecruzamiento: geles químicos y geles físicos. En el caso de los geles químicos, las conexiones tienen lugar mediante enlaces covalentes, por lo que son irreversibles por calentamiento sucediendo su degradación. En cambio, los geles físicos la unión entre cadenas tiene lugar mediante, enlaces cooperativos, interacciones Van der Waals, siendo estos geles reversibles por calentamiento. (Ver Figura 1)

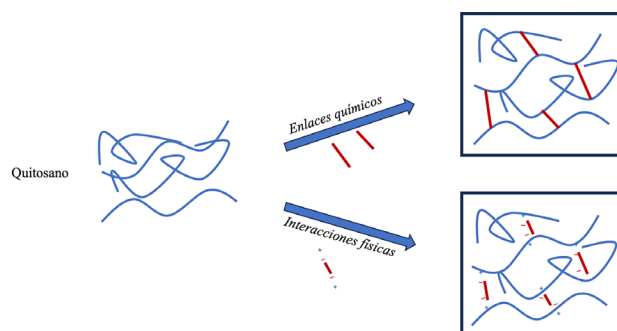


Figura 1. Representación esquemática de enlaces físicos y químicos en la formación de geles físico y químicos.

- Por el tamaño: macro, micro y nanogeles.
- Por la composición de otros componentes del material de partida: Geles compuestos o geles híbridos, cuando llevan incorporados partículas o cargas. Ej geles magnéticos, etc.

- Geles con respuesta (*responsive gels*). Son geles que responden a un estímulo. Los microgeles sensibles a un estímulo, ya sea a la temperatura, pH, campo eléctrico o magnético, etc., pueden hincharse o deshincharse en respuesta a un sutil cambio del estímulo. Los microgeles no sensibles a estímulos se hinchan simplemente por la absorción de agua

2.2. Evolución/historia

Los geles de polímeros de origen natural datan de hace muchísimos años, siendo difícil de precisar. El origen de las gelatinas (colágenos), ciertos adhesivos o los geles empleados en cosmética son conocidos desde la antigüedad. Desde el punto de vista científico y tecnológico, la evolución de los geles tanto de poliméricos sintéticos como de origen natural, ha sido espectacular. Desde el año 2015, existe una publicación específica sobre geles, *Gels* (MDPI), y una gran variedad de revisiones, monografías y enciclopedias. Anteriormente existió otra publicación denominada *Polymer gels and Networks* (Elsevier)

En lo que respecta a microgeles y nanogeles, el conocimiento científico y tecnológico es muy posterior. Los microgeles existen prácticamente desde el comienzo de la síntesis industrial de polímeros y de la química macromolecular, década 1920-1930. Los microgeles aparecen por primera vez como productos no deseados en el proceso de síntesis de elastómeros dando lugar a la formación de grietas y afectando negativamente a las propiedades. Aunque existe cierta controversia sobre el origen de los mismos, fueron Staudinger y Husemann¹⁹ los primeros, en 1935, en sintetizar de manera sistemática partículas poliméricas entrecruzadas hinchadas (partículas de gel), mediante la preparación de microgeles de divinilbenceno en un disolvente adecuado. Baker fue el primero, en 1945, en utilizar la palabra microgel en el artículo titulado "*Microgel, A new*

Macromolecule"²⁰, considerado como la primera revisión bibliografía del tema, hasta ese momento. En ella se recoge que en las emulsiones de elastómeros se forman estructuras intramolecularmente entrecruzadas que constituyen una nueva forma de molécula polimérica. En el mismo trabajo también se sugirió, por primera vez, que la copolimerización en emulsión es una técnica que permite restringir la gelificación a "dimensiones pequeñas".

Desde entonces, pero de manera más destacada desde la década de los 90 (ver figura 2), los trabajos de investigación sobre microgeles poliméricos se han incrementado significativamente. En el año 2021, el número de publicaciones relativo a microgeles es de 369 mientras que en el 2022 es de 520, incrementándose en un 40% en solo un año, lo que evidencia el gran interés que suscita este tema.

3. Propiedades reológicas/viscoelásticas y modelos

Los geles presentan dos características específicas, las propiedades de hinchamiento y las propiedades viscoelásticas, junto con otra serie de propiedades que les hacen idóneos para multitud de aplicaciones. La reología no solo revela información sobre el comportamiento de flujo de los líquidos sino también sobre el comportamiento a la deformación de los sólidos, por ello, es una herramienta que permite conocer la organización estructural de los geles poliméricos. Es un hecho que las estructuras anisótropas de los geles, a ciertas escalas de longitud, a menudo, son autosimilares y se pueden describir en términos de geometría fractal empleando modelos basados en leyes de escala. Además, la reología oscilatoria permite variar la amplitud y la frecuencia de la deformación aplicada y, por tanto, estudiar una amplia gama de escalas de tiempo y comportamientos. En el caso de los geles de polímeros, los experimentos oscilatorios se pueden llevar a cabo dentro del régimen viscoelástico lineal lo que permite investigar la respuesta del gel sin alterar la estructura del mismo.

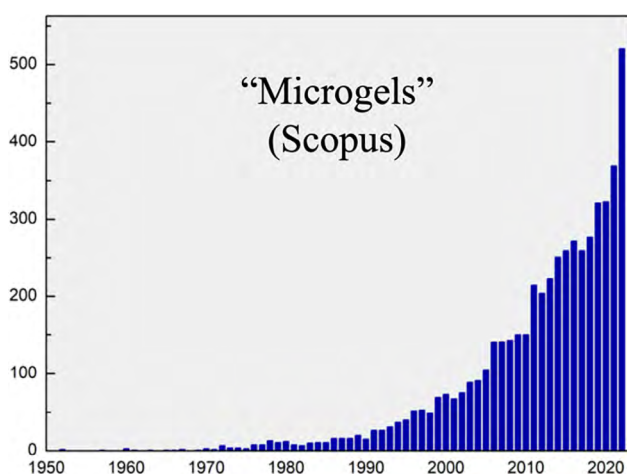


Figura 2. Evolución del número de publicaciones sobre "Microgeles" desde 1950 hasta 2022.

(Fuente: Scopus)

3.1 Macrogeles

El comportamiento viscoelástico de los (macro)geles, tanto químicos como físicos, ha sido objeto de numerosos estudios y descrito en muchas monografías. Este breve trabajo solo pretende recordar algunas de las ecuaciones y modelos más generales o admitidos. En este sentido existen diversas teorías que relacionan el módulo elástico con la concentración, pero principalmente son tres las teorías que se han empleado para explicar la elasticidad de los geles. Para el caso de macrogeles químicos existe la teoría de la elasticidad del caucho. Esta teoría predice una relación entre el módulo elástico y la concentración definida por la siguiente ecuación:

$$G = NkT = \frac{\rho RT}{M_c}$$

donde N es el número de cadenas de la red por unidad de volumen, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura

absoluta, R la constante de los gases, ρ es la densidad de la red y M_c es el peso molecular entre las asociaciones que constituyen la red. Esta teoría no puede aplicarse a geles físicos puesto que los entrecruzamientos son puntuales y las cadenas poliméricas pueden encontrarse más o menos ordenadas.

En el caso de macrogeles termorreversibles (geles físicos), la dependencia del módulo con la concentración se analiza principalmente a partir de dos teorías diferentes como son el modelo en cascada de Clark y Ross-Murphy o el modelo de red rígida de Jones y Marques, que son modificaciones de las teorías desarrolladas para los geles químicos. En el modelo de Clark y Ross-Murphy las modificaciones conducen a las siguientes expresiones:

$$G = \frac{\alpha RT(f-1) \alpha(1-\nu)^2(1-\beta)}{2k(1-\alpha)^2} \left(\frac{C}{C_0} \right) (1000) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$K = \frac{\alpha}{Nf(1-\alpha)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$C_0 = \frac{M(f-1)}{Kf(1-\alpha)^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Donde α es un factor de no idealidad que mide la desviación de la elasticidad ideal del caucho y K es una constante del equilibrio determinada suponiendo una reacción de segundo orden para la formación de nudos de la red y de primer orden para la reacción contraria, N es el número de moles de polímero por litro, C_0 es la concentración crítica, M peso molecular del monómero.

El modelo de Jones y Marques desarrolla una aproximación, considerando una dimensión fractal de los objetos que conectan las uniones de red, relacionando el módulo del gel con la concentración mediante leyes de potencia, y considerando dos tipos de elasticidad: entálpica y entrópica. La elasticidad entálpica (G_e) está ligada a la deformación de objetos rígidos (bastoncillos), cuya conformación está fijada y no puede cambiarse. Este tipo de elasticidad se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$G \approx \frac{er^4}{\alpha^4} \left(\frac{\varphi\alpha^2}{nr^2} \right)^{(3\nu+1)/(3\nu-1)} \quad (\text{Eq. 4})$$

donde e es el módulo del elemento, α es la longitud del elemento considerado ν es el inverso de la dimensión fractal, φ es la concentración de la red y r es el radio de sección del bastoncillo.

En el caso de la elasticidad entrópica, está se define de la siguiente manera:

$$G_e \approx \varphi \frac{3\nu}{3\nu-1} \quad (\text{Eq. 5})$$

donde ν es el inverso de la dimensión fractal.

Teniendo en cuenta que estos son casos ideales, es posible que en un mismo sistema existan ambos tipos de elasticidad lo que implica que el módulo global se exprese de esta forma:

$$G^{-1} = G_e^{-1} + G_r^{-1} \quad (\text{Eq. 6})$$

En el caso de geles de PVC la aplicación de ambas teorías permitió determinar que el origen de la elasticidad es entálpica si bien ésta cambia de entálpica a entrópica con la temperatura, haciéndose estructuras menos rígidas, a medida que se eliminan los cloros de la cadena del PVC.²¹

3.2 Microgeles

Las dispersiones de microgeles combinan las propiedades de los geles con las características de los sistemas coloidales, lo que da lugar a diversas aplicaciones. Estos microgeles pueden modificar fácilmente sus propiedades químicas o físicas a través de cambios en el pH, la temperatura o la fuerza iónica. En la mayoría de las aplicaciones, los microgeles están sujetos a condiciones de cizallamiento, deformación o compresión y, por lo tanto, es crucial determinar e interpretar las propiedades reológicas de las dispersiones de microgeles.

El estudio de la reología de microgeles comenzó en el campo de la reología de coloides y látex con el objetivo de mejorar los recubrimientos poliméricos. Los investigadores descubrieron que al incorporar microgeles en las formulaciones, la estructura y el grado de entrecruzamiento de las partículas de gel afectaban directamente la viscosidad. Al comprender esta relación entre estructura y viscosidad, fue posible diseñar sistemas personalizados con las propiedades reológicas adecuadas para diferentes aplicaciones. A diferencia de los polímeros lineales, los microgeles presentan un aumento de viscosidad mediante un mecanismo diferente. A bajas concentraciones, tanto los polímeros lineales como los microgeles muestran un aumento de viscosidad proporcional al producto de la viscosidad intrínseca y la concentración. Sin embargo, a altas concentraciones, los polímeros lineales se enmarañan, lo que resulta en un rápido aumento de la viscosidad, mientras que los microgeles se empaquetan y quedan confinados por sus vecinos -arresto coloidal-, lo que lleva a un aumento de viscosidad más rápido que en los polímeros lineales. Además, a partir de cierta concentración y a bajos esfuerzos, las dispersiones de microgeles presentan un comportamiento similar al de un sólido.

En este sentido la reología se presenta como una herramienta para explorar la existencia de interacciones entre los microgeles, interacciones que pueden dar lugar a formaciones de estructuras más complejas e, incluso, a determinar la temperatura de solución crítica mínima (LCST).

Comprender el comportamiento reológico de las dispersiones de microgeles es crucial para optimizar el desarrollo de sistemas. La capacidad de correlacionar la reología con los parámetros estructurales del microgel facilita el diseño de microgeles adaptados a aplicaciones específicas como se mencionara más adelante.^{22,23}

Determinación de la estructura de agregados y dimensión fractal. Modelos teóricos

Al igual que con los geles macroscópicos, en el caso de los microgeles también se pueden describir en términos de geometría fractal. Con objeto de realizar el análisis fractal de los microgeles y poder aplicar la teoría de escala cuyo

resultado determinará, desde un punto de vista reológico, la relación estructura (composición)-propiedades, es necesario conocer el módulo elástico *plateau*, G'_0 , y la deformación crítica, γ_{0c} , del sistema a diferentes concentraciones de dispersión.

En el estudio de las propiedades viscoelásticas de los microgeles, existen dos modelos teóricos, Wu y Morbidelli y Shih y col., cuya aplicación a partir de la determinación de los módulos elásticos en función de la concentración permite conocer (aproximarse a) la estructura íntima del microgel.

Según el modelo de Shih et al., la pendiente obtenida de la representación de la deformación crítica con la concentración de microgeles indica el régimen de unión de los microgeles. Si la pendiente es positiva, es decir, si el límite de linealidad se incrementa con la concentración de microgeles, esto es indicativo de un *régimen de unión débil* y se representa mediante las siguientes ecuaciones

$$G'_0 \sim \varphi^{(d-2)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\gamma_{0c} \sim \varphi^{1/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Por el contrario, si la pendiente obtenida es negativa, indica que el sistema está bajo un *régimen de uniones fuertes* y las ecuaciones correspondientes a este régimen son:

$$G'_0 \sim \varphi^{(d+x)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\gamma_{0c} \sim \varphi^{-(1+x)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 10})$$

donde d es la dimensión euclidiana o espacial del sistema, D es la dimensión fractal y x un número menor que la dimensión fractal de los agregados, D , pero mayor que la unidad. Para ampliar información ver ref [24]

El modelo desarrollado por Shih et al. describe dos situaciones extremas, pero la transición entre ambos regímenes puede dar lugar a comportamientos intermedios en los que tanto las interacciones entre los agregados (inter) como dentro de los propios agregados (intra) contribuyen a la elasticidad general del gel coloidal. Es por eso que Wu y Morbidelli [25], basándose en el desarrollo realizado por Shih et al., propusieron un modelo en el cual también se considera una transición gradual de un modelo a otro, dando lugar a un modelo más representativo. Las ecuaciones correspondientes a este modelo, que se muestran a continuación, varían ligeramente respecto del modelo de Shih et al.:

$$G'_0 \sim \varphi^{\beta/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\gamma_{0c} \sim \varphi^{(d-\beta-1)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\beta = (d-2) + (2+x)(1-\alpha) \quad (\text{Eq. 13})$$

En particular, se incluye la contante β donde se encuentra el parámetro β cuyo valor está comprendido en el rango de [0,1]. Este parámetro permite identificar el tipo régimen de uniones (Ver figura) que se dan entre los microgeles además de su transición entre los dos regímenes.

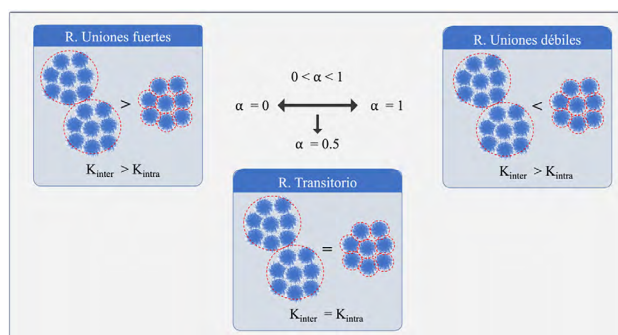


Figura 3. Representación esquemática de los modelos Shih et al., y Wu y Morbidelli.

Con el fin de facilitar la comprensión, se describe el procedimiento seguido en el estudio de microgeles basado en Poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm). Para ello, se partió de tres diferentes concentraciones (fracción de volumen) de microgeles, $1,6 \cdot 10^{-2}$, $4,0 \cdot 10^{-2}$ y $7,7 \cdot 10^{-2}$, y se estudió las propiedades viscoelásticas a 2 temperaturas distintas. El hecho de estudiar a dos temperaturas distintas, a 20 °C y 40 °C, se debe a que estos microgeles son termosensibles y colapsan, reducen su tamaño con el aumento de la temperatura. Esta termosensibilidad proviene del propio polímero PNIPAAm; este polímero tiene una LCST a 32 °C, es decir, tiene una temperatura crítica por debajo de la cual es miscible en agua a cualquier proporción, debido a los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares, pero por encima de esta temperatura crítica se separa en fases. En el caso de los microgeles de PNIPAAm, al estar reticulados, la respuesta con la temperatura produce un hinchamiento de los mismos a temperaturas por debajo de la LCST, mientras que por encima de la temperatura crítica estos microgeles se deshinchan, expulsando el agua de su interior.

En este estudio que se muestra a título de ejemplo se ha empleado la reología y las teorías de escala de Shih et al., y Wu y Morbidelli para mediante el análisis fractal de las mismas determinar el tipo de interacciones que suceden dependiendo del estado hinchado (a 20 °C) o colapsado (a 40 °C) de los microgeles.

Primeramente, se determinó el rango de viscoelasticidad lineal, a partir del módulo elástico, G' , y viscoso, G'' , en función de la deformación, para distintas concentraciones (Figura 4A) a 20 °C y, en segundo lugar, se repitió el estudio a la temperatura de 40 °C (Figura 4A y 4B).

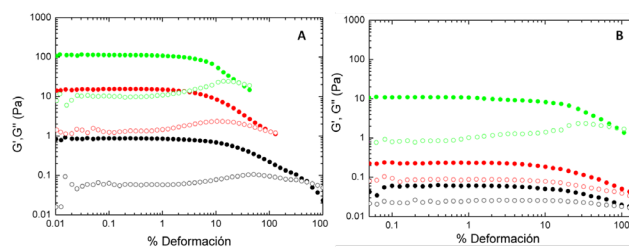


Figura 4. Módulo elástico G' (símbolos llenos) y módulo viscoso G'' (símbolos vacíos) en función del % de deformación para las muestras con una fracción en volumen de $1,6 \cdot 10^{-2}$ (negro), $4,10^{-2}$ (rojo) y $7,7 \cdot 10^{-2}$ (verde) de microgeles de la muestra p(NIPAM-AA/10MBA) a (A) 20 °C y (B) 40 °C.

Como se observa en la figura 4A, para todo el rango de deformaciones estudiado, el módulo elástico es superior al viscoso, es decir, predomina la respuesta elástica. Además, el incremento de la concentración ϕ , lo que es lo mismo, de la fracción de volumen, provoca un aumento de los módulos G' y G'' .

A partir de dichas gráficas, se construyen dos representaciones en escala doble logarítmica. 1) evolución de los valores del módulo elástico (*plateau*), G'_0 , con la fracción en volumen y 2) la deformación crítica, γ_0 , con la fracción en volumen. Figuras 5A y 5B.

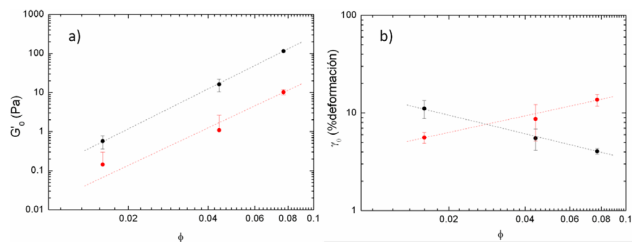


Figura 5. Representación doble logarítmica del (a) módulo elástico *plateau* y (b) la deformación crítica frente a la fracción de volumen de microgeles.

A primera vista se observa que tanto el módulo elástico *plateau* como la deformación crítica siguen la ley exponencial con la fracción de volumen, y se ajustan a las siguientes expresiones: $G'_0 \sim \phi^a$; $\gamma_0 \sim \phi^b$.

Aplicando las ecuaciones tanto del modelo Shih *et al.*, como Wu y Morbidelli se obtienen los resultados recogidos en la tabla.

Tabla 1: Resumen de los resultados obtenidos de la aplicación de las teorías de escala de Shih *et al.* y Wu y Morbidelli.

| | Shih <i>et al.</i> | | | | Wu y Morbidelli | | | |
|---------------------|--------------------|------|-----|---------|-----------------|---------|----------|--------------------|
| | A | B | D | Régimen | D | β | α | Régimen |
| a 20° C (Hinchado) | 3.4 | -0.6 | 2.0 | Fuerte | 2.3 | 2.4 | 0.5 | Transición |
| a 40° C (Colapsado) | 3.2 | 0.5 | 2.7 | Débil | 2.5 | 1.7 | 0.8 | Transición (Débil) |

Según el modelo de Shih *et al.*, las pendiente obtenida de la representación de la deformación crítica con la concentración de microgeles recogida en la tabla 1 (pendiente B) indica por un lado que los microgeles en el estado hinchado, 20 °C, cuyo límite de linealidad disminuye con la concentración, se encuentran bajo un régimen de uniones fuertes, la elasticidad de la muestra es debida a las interacciones entre los agregados de microgeles (inter-aglomerado) y no a las interacciones entre las propias partículas de microgeles (intra-aglomerado). Por el contrario, la muestra en el estado colapsado, 40 °C, se encuentra bajo un régimen de uniones débiles. Sin embargo, aplicando la teoría de Wu y Morbidelli, se ha observado que los microgeles en el estado hinchado se encuentran en un régimen transitorio donde tanto las inte-

racciones entre partículas de microgeles y entre agregados contribuyen a la elasticidad final del sistema, pero además se puede concluir que existe una evolución hacia un régimen de uniones débiles a medida que el sistema pasa de estar en el estado hinchado a estar en el estado colapsado, puesto que las interacciones entre las propias partículas de microgel son las que gobiernan principalmente la elasticidad del sistema. Si en el estado hinchado predominan las interacciones polímero-solvente y en el colapsado las interacciones polímero-polímero, ¿cómo se observan estas interacciones en los resultados reológicos y en los módulos G' y G'' ?

Este es uno de los ejemplos en los que el uso de teorías de escala permite predecir e interpretar el tipo de interacciones que suceden en una dispersión de microgeles. Pero también se han realizado estudios utilizando microgeles híbridos –con nanopartículas magnéticas, metálicas encapsuladas en su interior– en los que se ha podido alterar las interacciones que suceden entre los microgeles variando la cantidad de nanopartículas encapsulada en su interior. El hecho de controlar de alguna manera estas interacciones afecta directamente al comportamiento reológico, de flujo de las dispersiones. En este sentido tener la capacidad de controlar y programar el comportamiento del flujo en una dispersión de microgeles puede ser sumamente beneficioso para asegurar el éxito de su aplicación final, especialmente en sistemas de administración controlada de medicamentos. La capacidad de adaptar cómo los microgeles sensibles a estímulos se comportan ante la deformación y en reposo ayudaría a evitar problemas indeseables o inesperados de aglomeración que podrían limitar su capacidad de respuesta o tener consecuencias graves, como la formación de coágulos sanguíneos, en el caso del uso real in vivo de estas dispersiones inteligentes.

Con lo expuesto anteriormente, queda patente la importancia que tiene conocer las propiedades viscoelásticas de los geles tanto a nivel macro- como micro-, nanoscópico.

De hecho, conocer este comportamiento es crucial para el procesado y desarrollo de nuevos materiales utilizando técnicas tan avanzadas como es la impresión 3D.

4. La importancia de la reología en las técnicas de impresión 3D de (hidro)geles

Una de las aplicaciones más actuales de los geles (hidrogeles) se encuentra en el ámbito de la biomedicina, en concreto en el desarrollo de andamios 3D que permiten imitar la estructura de la matriz extracelular. Desde la aparición de técnicas de impresión 3D, que permiten crear estos andamios tridimensionales definidos por su forma, el desarrollo de tintas biocompatibles constituye un campo de investigación intensivo. Y es en este ámbito donde los hidrogeles están jugando un papel muy importante como material de elección para fabricar estos andamios a partir de impresión 3D. Sin embargo, existe un número limitado de hidrogeles adecuados que puedan formularse como tintas poliméricas, puesto que el ajuste de sus propiedades, y en concreto, las propiedades

reológicas siguen siendo un desafío. Por ejemplo, las tintas poliméricas necesitan tener ciertas propiedades mecánicas como una viscosidad mínima y la capacidad de reticulación para mantener la estructura después de la impresión. A continuación, vamos a destacar los parámetros reológicos críticos que se estudian en los hidrogeles para que puedan actuar como biotintas en impresión 3D.

- La viscosidad: Aumenta con la concentración del polímero, así como con su peso molecular. Generalmente una viscosidad elevada favorece la impresión 3D porque previene la formación de gotas, y defectos, evitando así el colapso de la estructura final. Pero una viscosidad demasiado alta puede bloquear la boquilla. Por lo tanto, es crucial que la biotinta (o el hidrogel) tengan un comportamiento *shear-thinning*, es decir, que disminuye la viscosidad con la velocidad de deformación aplicada. Esto facilita su impresión.^{26,27}
- Esfuerzo de cedencia (*Yield stress*): Se define como el esfuerzo crítico por encima del cual la tinta fluiría y se comportaría como un líquido. Este parámetro es crítico porque un aumento en el esfuerzo de cedencia requiere mayores presiones de extrusión, lo cual puede afectar negativamente la viabilidad celular.^[28]
- La relación "d" entre el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G''), ($d = G'/G''$) afecta directamente a la calidad de la impresión. Cuando d es excesivamente alta la biotinta presenta un comportamiento similar al de un fluido y, por lo tanto, la estructura se colapsa después de ser impresa. Si es excesivamente baja, la estructura impresa tendría una mala extrudabilidad y un filamento no uniforme.²⁷
- Recuperación del comportamiento sólido o tipo gel. Para que el hidrogel utilizado pueda imprimirse en forma de andamio 3D y actuar imitando la matriz extracelular es necesario que después de la impresión 3D –después de extruir– la biotinta debe tener una recuperación rápida y casi completa del comportamiento sólido después de la impresión para garantizar que adquiera la forma deseada.
- Además, la reología también juega un papel importante en la adhesión de las capas impresas. Durante el proceso de impresión, las capas individuales de polímero se depositan una sobre otra. La viscoelasticidad del polímero determina su capacidad para adherirse correctamente a la capa inferior y mantener su forma sin deformarse o deslizarse. Un polímero con propiedades reológicas adecuadas garantizará una buena adhesión entre las capas y una estructura impresa dimensionalmente precisa.

5. Conclusiones

Los geles poliméricos son sistemas versátiles que combinan propiedades de sólidos y líquidos, lo que los hace útiles en una amplia gama de aplicaciones en campos como la medicina, la agricultura y la alimentación. Este artículo aborda

conceptos relevantes de los geles poliméricos desde su definición y clasificación hasta su evolución histórica y proporciona una visión detallada de las propiedades reológicas.

En concreto, destaca la importancia de comprender las propiedades reológicas de los geles, tanto a nivel macro como micro, ya que estas propiedades son fundamentales para diseñar materiales con propiedades específicas. Se discuten modelos teóricos que permiten interpretar el comportamiento de los geles, especialmente los microgeles, y cómo pueden variar en respuesta a estímulos como la temperatura, el pH y la fuerza iónica. Se resalta el creciente interés en los microgeles y su capacidad para cambiar sus propiedades en función de las condiciones externas. Esto los convierte en candidatos prometedores para aplicaciones en la administración controlada de fármacos y otros campos. Además, se menciona la importancia de la reología en el procesamiento de geles mediante técnicas avanzadas como la impresión 3D.

En resumen, este artículo subraya la importancia de los geles poliméricos en diversas aplicaciones y resalta la necesidad de comprender y controlar sus propiedades reológicas para aprovechar al máximo su potencial en la ciencia y la tecnología moderna.

Agradecimientos

Las autoras agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de los proyectos PID2021-123553OA-I00 y PID2020-113045GB-C22 y al CSIC el proyecto de incorporación 2022601149.

Bibliografía

- [1] D. López García, Gelificación del policloruro de vinilo. Influencia de la microestructura del polímero, Universidad Complutense de Madrid (UCM), 1996.
- [2] R. Hernández Velasco, Estructura y propiedades viscoelásticas de nuevos hidrogeles basados en polialcohol vinílico, Universidad Complutense de Madrid (UCM), 2004.
- [3] V. Zamora Mora, Development of hybrid chitosan hydrogels :combined application in magnetic hyperthermia and drug delivery, Universidad Complutense de Madrid (UCM).
- [4] C. Mijangos, D. Lopez, M. E. Munoz, and A. Santamaria, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5693-5697, doi: 10.1021/ma00073a025.
- [5] E. Fernández, D. López, E. López-Cabarcos, C. Mijangos, *Polymer*, **2005**, *46*, 2211-2217.
- [6] R. Hernández, J. Sacristán, A. Nogales, T. A. Ezquerro, C. Mijangos, *Langmuir*, **2009**, *25*, 13212-13218, doi: 10.1021/la902441s.
- [7] C. Echeverría Zabala, Desarrollo de microgeles termosensibles híbridos. De la estructura a las potenciales aplicaciones (EHU), 2011.
- [8] J. Rubio-Retama, N. E. Zafeiropoulos, C. Serafinelli, R. Rojas-Reyna, B. Voit, E. Lopez Cabarcos, and M. Stamm, *Langmuir* **2007**, *23*, 10280-10285, doi: 10.1021/la7009594.

- [9] C. Echeverría, C. Mijangos, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 54–58, doi:10.1002/marc.200900394.1.
- [10] C. Echeverría, C. Mijangos, *Langmuir*, **2011**, *27*, 8027–8035, doi: 10.1021/la200579j.
- [11] V. Zamora-Mora, M. Fernández-Gutiérrez, J.S. Román, G. Goya, R. Hernández, C. Mijangos, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 691–698, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.10.101.
- [12] Y. Han, J. Yang, W. Zhao, H. Wang, Y. Sun, Y. Chen, J. Luo, L. Deng, X. Xu, W. Cui, H. Zhang, *Bioact. Mater.*, **2021**, *6*, 3596–3607, doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.03.022.
- [13] S. Chen, H. Matsumoto, Y. Moro-oka, M. Tanaka, Y. Miyahara, T. Suganami, A. Matsumoto, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807369, doi: 10.1002/adfm.201807369.
- [14] P. Xia, K. Zhang, S. Yan, G. Li, J. Yin, *Chem. Eng. J.* **2021**, *414*, 128714, doi: 10.1016/j.cej.2021.128714.
- [15] W. Zhang, P. Wang, Y. Deng, X. He, X. Yang, R. Chen, Z. Lei, *Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 106760, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106760.
- [16] C. Echeverría, S. N. S. Fernandes, M. M. H. Godinho, J. P. J. Borges, P. P. I. P. Soares, *Gels* **2018**, *4*, 54, doi:10.3390/gels4020054.
- [17] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 821–836, doi:10.1039/b417081b.
- [18] S. K. Ahn, R. M. Kasi, S. C. Kim, N. Sharma, Y. Zhou, **2008**, *4*, 1151–1157, doi:10.1039/B714376A.
- [19] H. Staudinger, E. Husemann, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, **68**: 1618–1634. doi: 10.1002/cber.19350680841.
- [20] W. O. Baker. *Industrial & Eng. Chem.* 1949 *41* (3), 511–520, doi: 10.1021/ie50471a016.
- [21] D. López, C. Mijangos, M. E. Muñoz, A. Santamaría, *Macromolecules*, **1996**, *29* (22), 7108–7115, doi: 10.1021/ma960097.
- [22] C. Echeverría, C. Mijangos, *Nanomaterials*, **2019**, *9*, 1499, doi: doi.org/10.3390/nano9101499.
- [23] C. Echeverría, C. Mijangos, *Polymers*, **2022**, *14*, 1279. https://doi.org/10.3390/polym14071279.
- [24] W. H. Shih, W. Y. Shih, S. I. Kim, J. Liu, J., I. A. Aksay. *Phys. Rev. A*, **1990**, *42*, 4772–4779, doi:10.1103/PhysRevA.42.4772.
- [25] H. Wu, M. Morbidelli, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1030–1036, doi: 10.1021/la001121f.
- [26] H. Li, S. Liu, L. Li., *Int. J. Bioprinting*, **2016**, *2*, 54–66, doi: 10.18063/IJB.2016.02.007.
- [27] T. Gao, G. J. Gillispie, J. S. Copus, A.P.R. Kumar, Y. J. Seol, A. Atala, J. J. Yoo, S. J. Lee, *Biofabrication*, **2018**, *10*, 034106, doi: 10.1088/1758-5090/AACDC7.
- [28] M. E. Cooke, D. H. Rosenzweig. *Bioeng.*, **2021**, Feb 4;5(1): 011502. doi: 10.1063/5.0031475.



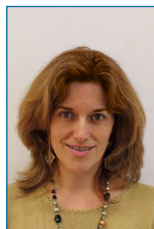
¿Quieres formar parte de una de las sociedades científicas más importantes de España?

Si tienes menos de 26 años hazte miembro por 15€



www.rseq.org





O. Val-Castillo

I.E.S. Lluís Simarro Lacabra
46800 Xativa, (Valencia)
E-mail: o.valcastillo@edu.gva.es
ORCID: 0000-0003-0335-3162

Recibido: 14/01//2024
Aceptado: 19/02/2024
DOI: [10.62534/rseq.aq.1963](https://doi.org/10.62534/rseq.aq.1963)

El sentido del momento dipolar

Otilia Val-Castillo 

Resumen: Explicar y razonar los conceptos fundamentales que se encuentran en la base de la química aplicando los conceptos, leyes y teorías de otras disciplinas científicas, especialmente de la física”, es la competencia número 6.1 en la asignatura de Química, recogida en el Real Decreto 243/2022. El sentido del momento dipolar difiere según se consulten textos de Química o de Física. En este artículo se hace una breve reflexión al respecto.

Palabras clave: Sentido del momento dipolar, momento dipolar, polaridad, dipolo, Debye.

Abstract: Explain and reason the fundamental concepts that are at the base of chemistry by applying the concepts, laws and theories of other scientific disciplines, especially physics”, is the competence number 6.1 of the Chemistry subject, included in Royal Decree 243/2022. The direction of the dipole moment differs depending on whether one consults Chemistry or Physics texts. This article briefly reflects on this.

Keywords: Direction of the dipole moment, dipole moment, polarity, dipole, Debye.

1. Introducción

La determinación, representación o justificación de la polaridad de moléculas es pregunta habitual en las pruebas de acceso a la universidad.^[1,2] El apartado: *Polaridad de enlaces y moléculas*, aparece específicamente en los contenidos de los currículos de la asignatura de Química del segundo curso de Bachillerato de varias Comunidades Autónomas (Andalucía, Comunidad de Madrid, Comunidad Valenciana y Extremadura),^[3-6] desarrollados a partir del *Real Decreto 243/2022, de 5 de abril, por el que se establecen la ordenación y las enseñanzas mínimas del Bachillerato*.^[7]

El apartado: *Fuerzas intermoleculares a partir de las características del enlace químico y la geometría de las moléculas* aparece en todas las comunidades autónomas, y puesto que estas interacciones están relacionadas con la presencia de dipolos, ya sean permanentes o inducidos, la polaridad seguirá siendo un contenido a tratar.^[8]

2. El momento dipolar

Gran cantidad de información sobre la estructura de las moléculas puede ser obtenida por el estudio de las propiedades eléctricas de las sustancias. Una sustancia introducida en un campo eléctrico experimenta una polarización eléctrica, relacionada con las propiedades de los átomos, iones o moléculas que componen la sustancia.^[9] El momento dipolar de una molécula es la propiedad más importante, relacionada con la distribución de carga de dicha molécula, que puede ser medida experimentalmente.^[10]

La polaridad surge como consecuencia de una asimétrica distribución de los electrones que intervienen en un enlace, resultando una parte con cierta densidad de carga negativa y, en consecuencia, otra parte con densidad de carga positiva. Decimos que están polarizadas, poseen un momento dipolar permanente y en presencia de un campo eléctrico exterior se encontrarán sometidas a un par de fuerzas que tenderá a orientarlas en la dirección del campo.^[11]

La importancia del efecto de la polarización para la interpretación de las fuerzas moleculares fue mencionada por primera vez por Peter Debye en 1920,^[12] cuya contribución en el tema data de 1912-1913.^[13] Otros investigadores empezaron a realizar conexiones cuantitativas entre la disposición geométrica de los átomos en una sustancia química y la asimetría debida a la medida del momento eléctrico,^[14,15] así como el propio Debye,^[10] a quien le fue otorgado el Premio Nobel de Química de 1936 por su contribución al conocimiento de la estructura de las moléculas.

Para medir la polaridad de un enlace se define el momento dipolar, o momento dipolar eléctrico, como el producto de dicha carga parcial por la distancia entre los átomos. La unidad práctica en la que se mide el momento dipolar es $1 \cdot 10^{-18}$ u.e.e.-cm (unidad electrostática de carga, o franklin o statcoulomb, por centímetro),^[9] a la que en su honor se le dio el nombre de Debye,^[13] que en unidades del Sistema Internacional equivale a $3,336 \cdot 10^{-30}$ culombios-metro.^[16,17] El estudio de los momentos dipolares permitió a Linus Pauling confeccionar su escala de electronegatividades.^[9] justificándose el momento dipolar por la diferente electronegatividad de los átomos que forman enlace en dicha molécula, creándose la carga parcial positiva en el elemento menos electronegativo, y la carga parcial negativa en el más electronegativo.

3. El sentido del momento dipolar en los libros de texto

De las medidas del momento dipolar, colocando la sustancia entre las placas de un condensador y midiendo el efecto que tiene sobre la capacidad del mismo, pueden deducirse datos acerca de la geometría molecular, como se ha comentado anteriormente.^[10,14,15] El hecho de que determinadas moléculas con enlaces polares den lugar a moléculas sin polaridad, apolares, muestra que esta propiedad es vectorial, dependiendo entonces del carácter polar de cada uno de los enlaces que forman la molécula, de forma que la geometría molecular puede anular dicha polaridad. Por tanto, en una molécula poliatómica, el momento dipolar resultante de la molécula es la suma vectorial de los momentos dipolares de sus distintos enlaces,^[18]

$$\vec{\mu}_{\text{molécula}} = \sum \vec{\mu}_{\text{enlace}}$$

lo que hace útil conocer el sentido de dicho vector. Esta información sirve para comprender ciertas propiedades macroscópicas como la solubilidad, el punto de ebullición, las fuerzas intermoleculares y otras propiedades físicas y químicas.

Cuando el concepto del momento dipolar se aborda en los libros de texto, de la asignatura de Química, nos encontramos con varias posibilidades:

- Hay libros que, aunque incluyen la fórmula e indican que el momento dipolar es una magnitud vectorial, no especifican el sentido del vector ni dan ejemplos.^[18-25]
- Otros libros exponen que, el momento dipolar es una magnitud vectorial pero no definen el sentido, aunque luego aparece representado en figuras y ejemplos, con sentido de la carga positiva a la negativa.^[26-32]
- Según Barrow,^[33] de ordinario es adecuado representar esquemáticamente el momento dipolar con una flecha que señala la dirección desde la carga positiva a la negativa, y su magnitud por la longitud de la flecha. Siguen este mismo criterio, un vector orientado del átomo menos electronegativo al átomo más electronegativo, los libros de texto de las editoriales Bruño,^[34,35] McGraw-Hill,^[36] Ecir,^[37] SM,^[38] Santillana,^[39,40] Anaya,^[41] Oxford,^[42,43] Casals^[44] ...
- y, aunque escasos, hay libros de texto que explican que los vectores que representan los momentos dipolares se orientan de los polos negativos hacia los positivos, como el de la editorial McGraw-Hill^[45] o el de la editorial Oxford,^[46] ambos del año 2023, es decir que, el momento dipolar tiene como origen la carga parcial negativa y como extremo la carga parcial positiva. Vidal y Peña^[46] explican en este texto que:

“Para evaluar la polaridad de un enlace y la de las moléculas, resulta más ilustrativo representar el campo eléctrico entre las cargas que el vector momento dipolar. De este modo, (*el campo eléctrico*), apunta a la parte del enlace o de la molécula donde se acumulan los electrones”.

4. El sentido del momento dipolar en física

Las líneas de campo, curvas que representan el vector fuerza ejercida sobre una carga positiva unidad de prueba, de dos cargas de igual magnitud pero de sentido opuesto, dipolo eléctrico, empiezan en las cargas positivas y terminan en las negativas.

Cuando se aplica el principio de superposición al cálculo del campo eléctrico debido a un dipolo eléctrico, en un punto que se encuentra a una distancia “r” fuera de la línea que une las cargas, se obtiene que este campo es

$$\vec{E} = \frac{kdQ}{r^3} \vec{i}$$

(donde el vector \vec{i} va de la carga positiva a la negativa). (Figura 1.a). En el caso de un dipolo molecular, el producto $d \cdot Q$ (longitud de enlace por carga) representa el valor del llamado momento dipolar μ .^[47,48]

En Física el momento dipolar eléctrico, \vec{p} , se define como una magnitud vectorial igual al producto de las cargas, q , por la distancia que las separa, d , cuya dirección va de la carga negativa a la positiva,^[49] por tanto el campo generado por el dipolo eléctrico tiene sentido contrario al del momento dipolar eléctrico (Figura 1.b).

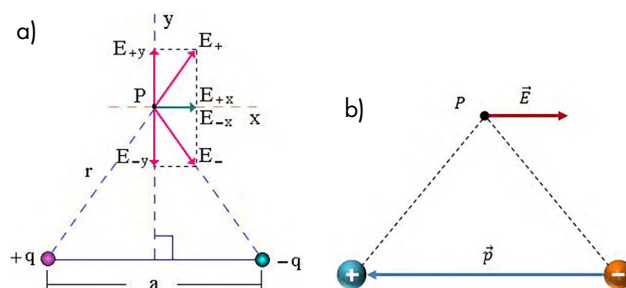


Figura 1.a) Campo eléctrico debido a un dipolo eléctrico, en un punto que se encuentra a una distancia “r” fuera de la línea que une las cargas. (Fuente: problemas de electromagnetismo. Xunta de Galicia.
b) Sentido del momento dipolar y del campo eléctrico creado por dos cargas de igual magnitud pero de sentido opuesto. Fuente: <https://www.calculista.com/topics/electricidad/331>

En el libro de Física de Alonso y Finn, *Vol II*^[50] (1971), se pueden observar dibujos de algunas moléculas dipolares como el cloruro de hidrógeno, HCl, “... y la molécula presenta un momento dipolar dirigido del átomo de Cl al átomo de H”, que se acompaña de la correspondiente representación (Fig. 14.34 Pág. 494 de su libro) en la que se puede ver el vector en la dirección desde el Cl⁻ hacia el H⁺. De la misma forma también aparecen representados los momentos dipolares de las moléculas de monóxido de carbono, de agua y de dióxido de carbono. (Figura 2)

Uno de los criterios de evaluación de la competencia específica C4 de la asignatura de Química, recogida en el Decreto 108/2022, de 5 de agosto, del Consell, es “Interpretar los códigos y lenguaje de la química de forma adecuada y rigurosa, en la descripción de procesos experimentales y teóricos”.^[5] Con lo expuesto hasta ahora, ¿cuál es el sentido del momento dipolar de forma rigurosa?

494 Interacción eléctrica

(14.11)

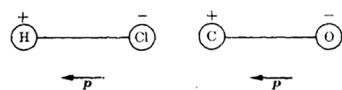


Fig. 14-84. Moléculas diatómicas polares.

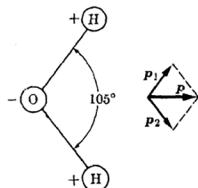


Fig. 14-85. Dipolo eléctrico de la molécula H₂O.

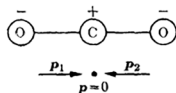


Fig. 14-86. La molécula de CO₂ no tiene dipolo eléctrico.

Figura 2. Momento dipolar de las moléculas de HCl, CO, H₂O y de CO₂. Sacado de M. Alonso, E. Finn, *Física*, Vol II. Página 494. Fondo Educativo Interamericano (1971).

Hovick y Poler^[51] en el artículo titulado: *Misconceptions in Sign Conventions: Flipping the Electric Dipole Moment*, ya abordan este tema:

“No es un secreto que los químicos obtienen la dirección del dipolo al revés... Peter J. W. Debye define correctamente la polaridad de las moléculas en 1929.^[10] Linus Pauling utilizó el sentido contrario de la convención en su famoso libro de texto de 1939, *La naturaleza del enlace químico*^[9] que continúa en su libro de texto de química general (Pauling, L. *General Chemistry*; W. H. Freeman: San Francisco, 1947; p 129). Pauling afirma que “... los símbolos de enlace A—B se escriben con el elemento menos electronegativo precediendo al elemento más electronegativo, de modo que el momento eléctrico tiene la orientación



... Este es exactamente el símbolo que utilizan los textos modernos de química general. Esta convención está al revés, y conduce a conceptos erróneos cuando se aplica a un análisis más cuantitativo de las interacciones moleculares.”

Si consultamos el término “Electric Dipole Moment” en el *Gold Book Terms*^[52] (Compendio de Terminología Química publicado por la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, y disponible on line en <https://goldbook.iupac.org/terms/index/all>) encontramos que el sentido del momento dipolar o momento dipolar eléctrico es de la carga negativa a la positiva (Figura 3).

Los artículos de Química sobre el momento dipolar también siguen este criterio,^[53] así como la definición de la Enciclopedia Britannica.^[54]

Conclusión

En Física se asigna al momento dipolar el sentido que va de la carga negativa a la positiva. La IUPAC asigna al momento dipolar el mismo sentido que le asignan los físicos.

Sin embargo, en la mayoría de los libros de texto de la asignatura de Química, el momento dipolar está orientado del elemento más electropositivo hacia el más electronegativo. Hovick y Poler ya se hicieron eco de esta contradicción en 2005.

En algunos de los libros de texto publicados más recientemente aparece el criterio correcto.

No es lógico que la comunidad científica no aplique el mismo criterio en el sentido del momento dipolar, y sería conveniente que todos los libros de texto de química aplicaran el mismo criterio que aplican los físicos.

Bibliografía

- [1] S. Menargues Irlas, A. Gomez Siurana, *37 años de problemas y cuestiones de química en las Pruebas de Acceso a las Universidades Públicas de la Comunidad Valenciana (1987-2023)*, 2023. Disponible on-line https://colegioquimicos.com/wp-content/uploads/2023/09/QUI_EBAU_23JUL_compressed.pdf [consultado el 01/12/2023].
- [2] J.M. Teijón, J.A. García, *Química. Pruebas de Acceso a la Universidad "Selectividad"*. 2000. Ed. Tébar. Albacete. España.
- [3] Orden de 30 de mayo de 2023, por la que se desarrolla el currículo correspondiente a la etapa de Bachillerato en la Comunidad Autónoma de Andalucía, se regulan determinados aspectos de la atención a la diversidad y a las diferencias individuales y se establece la ordenación de la evaluación del proceso de aprendizaje del alumnado. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, 104, 2 de junio de 2023, pp. 9728/402 - 9728/410. https://www.juntadeandalucia.es/boja/2023/104/BOJA23-104-00297-9728-02_00284744.pdf.
- [4] DECRETO 64/2022, de 20 de julio, del Consejo de Gobierno, por el que se establecen para la Comunidad de Madrid la ordenación y el currículo del Bachillerato. Boletín Oficial de la Comunidad de Madrid, 176, de 26 de julio de 2022 pp. 365-372. https://www.bocm.es/boletin/CM_Orden_BOCM/2022/07/26/BOCM-20220726-1.PDF.
- [5] DECRETO 108/2022, de 5 de agosto, del Consell, por el que se establecen la ordenación y el currículo de Bachillerato. Diario Oficial de la Generalitat Valenciana, 9404, de 12 de

Figura 3. Momento dipolar eléctrico según la IUPAC, revisado en febrero de 2014, y ya en el libro de 2006. DOI: 10.1351/goldbook

Fuente: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/E01929>

- agosto de 2022, pp. 44034-44040. https://dogv.gva.es/datos/2022/08/12/pdf/2022_7578.pdf.
- [6] DECRETO 109/2022, de 22 de agosto, por el que se establecen la ordenación y el currículo del Bachillerato para la Comunidad Autónoma de Extremadura, Diario Oficial de Extremadura, 164, de 25 de Agosto de 2022, 42418-42437. <https://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2022/1640o/22040164.pdf>.
- [7] Real Decreto 243/2022, de 5 de abril, por el que se establecen la ordenación y las enseñanzas mínimas del Bachillerato. Boletín Oficial del Estado, 82, de 6 de abril de 2022, pp. 298-305. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2022/04/05/243/con>.
- [8] Educagob. Portal del sistema educativo español. Currículos en las Comunidades Autónomas: <https://educagob.educacionyfp.gob.es/curriculo/curriculo-lomloe/curriculos-ccaa.html> [consultado el 06/12/2023].
- [9] L. Pauling, *The nature of the chemical bond 3ªed.*, Cornell Univ., New York, 1960. p. 605.
- [10] P. J. W. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, New York, 1945.
- [11] J.A. Fidalgo, M.R. Fernández, *Física General*. 7ª ed. Everest. 1997, pp.433-488.
- [12] P. J. W. Debye, Die van der Waalschen Kohasionskräfte. *Phys. Z.* **1920**, 21, 178.
- [13] J.W. Williams, *Peter Josseph Wilhelm Debye 1884-1966. A Biographical Memoir*, National Academy of Sciences. Washington D.C., 1975, 31.
- [14] C.P. Smyth, S.O. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 1030.
- [15] K. Højendahl, *Nature*, **1926**, 117, 892.
- [16] M. Sauret Hernández, *Química 2 Bachillerato*. Bruño. 2003, pp. 90-92.
- [17] C. Guardia Villarroel, A.I. Menéndez Hurtado, *Química 2 Bachillerato, Serie Investiga*. Santillana. 2016, pp. 114-117.
- [18] J.A. Babor, J. Ibarz Arnárez. *Química General Moderna*, Ed. Marín 8ª ed. 1979, p. 212.
- [19] M.D. Masjuan, J.M. Dou, J. Pelegrín, *Química 2 Bachillerato*, Casals, Barcelona, 2000, pp. 68-69.
- [20] Gray, H.B., Haight G.P.Jr., *Principios básicos de Química*, Ed. Reverte. Barcelona, 1969, p. 11.27.
- [21] H. R. Christen. *Química 2ª ed.* Ed. Reverté, Barcelona, 1972. pp. 82-117.
- [22] C. Guillem Monzons, *Química COU 2ª ed.* Ed. Marfil, Alcoy, 1979, p. 69.
- [23] P. Alonso García, R. Cebeira Mateos, M.J. García Acebes, *Curso de Química 2 Bachillerato*. Mc Graw Hill. Madrid, 1999, p. 74.
- [24] S. Zubiaurre Cortés, J. M. Arsuaga Ferreras, B. Garzón Sánchez, *2 Química Bachillerato*, Anaya, 2003, p. 79.
- [25] A. Pozas Magariños, R. Martín Sánchez, Á. Rodríguez Cardona, A. Ruiz Sáenz de Miera, A.J. Vasco Merino, *Química 2 Bachillerato*, Mc Graw Hill. Madrid, 2016, p. 51.
- [26] M.C. Arróspide Román, M.I. Piñar Gallardo, *Química C.O.U.*, Ed. Luis Vives. Zaragoza, 1992, p. 118.
- [27] J. Morcillo Rubio, M. Fernández González, *Química COU*, Grupo Anaya, Barcelona, 1995. pp. 137-139.
- [28] A. Pozas Margariño, J. Illana Rubio, A. Garrido, A. Romero Salvador, J.M. Teijón Rivera. *Curso de Química COU*. McGraw-Hill. Madrid. 1993.
- [29] Viché Berga, J. *Química C.O.U.* 1996. Ed Librería Mora. Valencia, p. 89.
- [30] J.I. del Barrio Barrero, C. Montejo Cristóbal, *Química 2 Bachillerato*, Ediciones sm, Madrid, 1997, p. 105.
- [31] P. Alonso García, R. Cebeira Mateos, M.J. García Acebes *Curso de Química 2 Bachillerato*. McGraw Hill. Madrid, 1999, p. 74.
- [32] J. Peña Tresancos, M.C. Vidal Fernández, *Química 2 Bachillerato Proyecto Exedra*, Oxford Educación, Navarra 2005, p. 97.
- [33] G.M. Barrow, *Química Física Vol I*. 2ª ed. Ed. Reverte. Barcelona, 1976, pp. 290-291.
- [34] M. Sauret. *Química COU*. Bruño, Madrid, 1991, pp.129-130
- [35] M. Sauret Hernández, *Química Bachillerato 2*. Bruño. 2009. pp. 89-91.
- [36] J.L. Ganuza Fernández, M.P. Casas González, M.P. Queipo Alejandro, *Schaum QUIMICA Estequiometría· Estructuras·Termoquímica·Equilibrios·Química Orgánica*. McGraw-Hill, Madrid, 1991, 104.
- [37] J. Quiles Pardo, S. Lorente Carbonell, F. Sánchez Bañuls, F. Chorro Guardiola, E. Enciso Orellana, *Química 2 Bachillerato*, Ecir, Valencia, 1998, 104-105.
- [38] J.I. del Barrio Barrero, A.I. Barcena Martín, A. Sánchez Sobrón, A. Caamaño Ros, *Química 2 Bachillerato*. Ediciones SM. Madrid, 2009, 85.
- [39] L.A. Oro, J.L. Andreu, M.C. Fernández, J. J Pérez-Torrente, *Química 2 Bachillerato*. Santillana, 1997. 214-215.
- [40] C. Guardia Villarroel, A.I. Menéndez Hurtado, *Química 2 Bachillerato, Serie Investiga*. Santillana, 2016. 114-117.
- [41] J.A. Illana Rubio, J.A. Araque Guerrero, A. Liebana Collado, J.M. Tejón Rivera. *Bachillerato Química 2*. Anaya. Madrid, 2016, p. 103.
- [42] J. Peña Tresancos, M.C. Vidal Fernández, *Química 2 Bachillerato. Tesela*. Oxford Educación, Vizcaya, 2009, pp.112-113.
- [43] M.C. Vidal Fernández, J. Peña Tresancos, *Química 2 Bachillerato. Inicia Dual*. Oxford Educación, Madrid, 2016, pp. 124-125.
- [44] P. Compte Vila, E. Contra Carné, X, Moyá Toran. *Química 2*, Casals, Barcelona, 2023, p. 21.
- [45] A. Pozas Magariños, R. Martín Sánchez, Á. Rodríguez Cardona, A. Ruiz Sáenz de Miera, Vasco Merino, A.J. *2 Bachillerato Química*. Mc Graw Hill. Madrid, 2023, p. 58.
- [46] M.C. Vidal Fernández, J. Peña Tresancos, *Química 2 Bachillerato. GenioxPro*. Oxford Educación, Madrid, 2023, p.104.
- [47] J. Barrio Gómez de Agüero, *Física 2 Bachillerato*, Oxford, Navarra, 2000, p. 110.
- [48] E. Caturla, F. Vidal, *Física 1 Batxillerat*. Castellnou, 1997, Barcelona, pp. 286-287.
- [49] H.D. Young, R.A. Freedman, *Física universitaria con física moderna*, Vol. 2, 12ed., Pearson Educación. México, 2009, pp.735-736.
- [50] M. Alonso, E. Finn, *Física, Vol. II*, 1971, p. 494.
- [51] J.W. Hovick, J.C. Poler. Misconceptions in Sign Conventions; Flipping the Electric Dipole Moment. *J.Chem Edu*, **2005**, 82, 6, 889. <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/ed082p889>
- [52] IUPAC, *Gold Book*. Disponible on line <https://goldbook.iupac.org/terms/index/all> [consultado el 02/01/2024].
- [53] V.I. Minkin, O.A. Osipov, Y.A. Zhdanov, W.E. Vaughan, Nature of the Dipole Moment and Methods for Its Determination. In: Vaughan, W.E. (eds) *Dipole Moments in Organic Chemistry. Physical Methods in Organic Chemistry*. Springer, Boston, MA. 1970. 41 https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1770-8_2.
- [54] <https://www.britannica.com/science/electric-dipole> [consultado el 13/01/2024].

Noticias de la RSEQ

La Real Sociedad Española de Química declarada de utilidad pública

La Real Sociedad Española de Química ha sido declarada 'de utilidad pública', según la Orden INT/199/2024 del 21 de febrero, publicada en el BOE del pasado día 5 de marzo de 2024.

La declaración de utilidad pública reconoce que una asociación trabaja con el fin de lograr un interés general, es decir, en beneficio de la sociedad en la que actúa. Constituye, por tanto, un reconocimiento oficial de la labor que realizamos para promover, desarrollar y difundir la Química en España.

Este reconocimiento responde al buen hacer de toda la RSEQ, desde la Secretaría Técnica al Equipo de Gobierno, las Juntas de los Grupos y las Secciones Territoriales, y todos los miembros de nuestra sociedad que participan en la organización de congresos, olimpiadas científicas y en muchas otras actividades.

Gracias por vuestra labor en beneficio de todos.

Equipo de Gobierno de la RSEQ

Anales de Química de la RSEQ: cambios en el comité editorial

A comienzos del 2024 el Prof. Juan Ángel Casares González, del Departamento de Química Física y Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid, asumió su cargo como nuevo director de publicaciones de la Real Sociedad Española de Química y como Editor General de la Revista Anales de Química de la RSEQ.

De igual forma, se ha procedido a la renovación de parte del Comité Editorial de la revista.

Sus nuevos miembros son:

1. Luís Echegoyen, Investigador Distinguido del ICIQ (Tarragona) y Profesor Emérito de la Universidad de Tejas (El Paso).
2. Ana M. Geer, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC-Universidad de Zaragoza.
3. Carlos Martí-Gastaldo, Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia.
4. Alfonso Salinas Castillo, Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada.
5. Uxue Uría Pujana, Departamento de Química Orgánica de la Universidad del País Vasco.

Se puede consultar la lista completa del Comité Editorial en la sección Publicaciones.

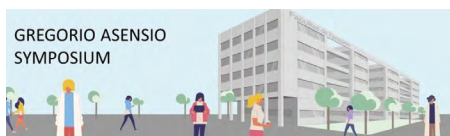
Desde estas líneas se agradece la labor de quienes dejan de formar parte de este Comité.



De izquierda a derecha y de arriba a abajo: Juan Ángel Casares González, Luís Echegoyen, Ana M. Geer, Carlos Martí-Gastaldo, Alfonso Salinas Castillo y Uxue Uría Pujana.

Grupos Especializados y Secciones Territoriales

I Jornada Científica Gregorio Asensio en la Universidad de Valencia



El pasado 12 de enero celebramos en la Universitat de València la I Jornada Científica Gregorio Asensio. En esta primera edición contamos con la participación de excelentes científicos con una significativa vinculación a la trayectoria del profesor Asensio. Tras la apertura de la jornada por parte de Sonsoles Martín Santamaría (Secretaria General RSEQ, CIB, CSIC), participaron como ponentes de la sesión matinal José Manuel González (Universidad de Oviedo), Jesús Jiménez-Barbero (CIC BioGUNE), Pedro J. Pérez (Universidad de Huelva) y Julia Pérez-Prieto (Universitat de València). La clausura del acto correspondió a Antonio M. Echavarren (Presidente RSEQ, ICIQ). Entre los más de cien asistentes y ponentes, nos encontramos con los cuatro anteriores secretarios generales de la RSEQ, las

presidentas de los grupos especializados GEQOR y GEQO, antiguos doctorandos, compañeros, amigos y familiares del profesor Asensio. El objetivo de la Jornada es conmemorar la figura de Gregorio Asensio a través de la celebración de reuniones anuales sobre temas científicos de relevancia actual en química. En las próximas ediciones se incluirán comunicaciones orales y se abrirá la participación a investigadores jóvenes. Desde estas líneas agradecemos a los ponentes y asistentes haber hecho posible la celebración de este memorable homenaje y a las siguientes entidades colaboradoras su soporte: Facultad de Farmacia de la Universitat de València, Grupo Especializado de Química Orgánica, Grupo Especializado de Química Organometálica y Sección Territorial de Valencia de la Real Sociedad Española de Química.

ANDREA OLMOS
CARMEN RAMÍREZ DE ARELLANO
Universidad de Valencia



De izquierda a derecha: Jesús Jiménez-Barbero, Carmen Ramírez de Arellano, José Manuel González, Julia Pérez-Prieto, Antonio M. Echavarren, Adela Valero, Pedro J. Pérez, Andrea Olmos y Sonsoles Martín Santamaría.

Celebración del XXXI Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino. Entrega de Premios GE3C 2024

El pasado día 16 de enero tuvo lugar la XXXI Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino (GE3C) que se celebró en el Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) de Tarragona. Durante el simposio se procedió a la entrega de los premios y distinciones que anualmente concede el GE3C en sus distintas categorías:

La Insignia de Oro del GE3C fue concedida a la Profesora Pilar Gómez Sal, de la Universidad de Alcalá de Henares, en reconocimiento a toda una vida dedicada al campo de la cristalografía.

El Premio Sagrario Martínez Carrera – Parolab fue otorgado al Dr. Jorge Pasán García, de la Universidad de La Laguna, con el objetivo de reconocer la trayectoria de cristalógrafos relevantes en España en etapas intermedias de su carrera.

El Premio Xavier Solans – Bruker fue entregado a Álvaro Vélchez Cózar, de la Universidad de Málaga, por su trabajo titulado "*Tuning the activity of cobalt 2-hydroxyphosphonates-derived electrocatalysts for water splitting and oxygen reduction: Insights into the local order by pair distribution function analysis*". Este premio reconoce el mejor trabajo científico en el área de la Cristalografía y el Crecimiento Cristalino publicado por un joven investigador en el año anterior a su concesión.

Además, durante el simposio se aprobó el nuevo logotipo del Grupo. Este nuevo diseño, creado por Almudena Inchausti y Gustavo Luna, fue seleccionado como ganador del concurso lanzado por el GE3C.

Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino GE3C de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química.

© 2024 Real Sociedad Española de Química



Entrega de los Premios GE3C 2024. De izquierda a derecha: Pilar Gómez Sal, Insignia de oro, Jorge Pasán García, Premio Sagrario Martínez Carrera, y Álvaro Vélchez Cózar, Premio Xavier Solans.

Nuevo Grupo Especializado de Química Verde

La Real Sociedad Española de Química incrementa el número de grupos con la reciente creación del Grupo Especializado de Química Verde (GEQV). Este Grupo Especializado busca responder a las necesidades estratégicas de la química en un presente cada vez más comprometido con la sostenibilidad. Su principal objetivo es destacar la labor que se lleva a cabo en España en este ámbito, fomentando el avance del conocimiento y la adopción de metodologías sostenibles, así como la formación de jóvenes investigadores y la promoción de colaboraciones tanto a nivel nacional como internacional.

La junta directiva del GEQV, aprobada por la RSEQ, estará constituida por los siguientes miembros:

- **Presidente:** Pedro Lozano Rodríguez, *UMU*.
- **Vicepresidente:** Eduardo García-Verdugo Cepeda, *UJI*.
- **Vicepresidente:** María José Hernaiz Gómez-Décano, *UCM*.
- **Secretario:** Arjan Willem Kleij, *ICIQ-CSIC*.
- **Tesorera:** Belén Altava Benito, *UJI*.
- **Vocales:**
 - María Elena Ibáñez Ezequiel, *CIAL/ IICA-CSIC*.
 - Joaquín García Álvarez, *UNIOVI*.
 - María José Sabater Picot, *ITQ-CSIC-UPV*.



- Pedro Cintas Moreno, *UNEX*.
- Beatriz Giner Parache, *USJ*.
- René Rodríguez Curiel, *OLON-Derivados Químicos*.
- Juana María Bernal Palazón, *TAHE Productos Cosméticos*.
- Uwe Pischel, *UHU*.

Os invitamos a formar parte de este nuevo grupo y hacerlo extensivo a cualquier colega que pueda estar interesado. Para ello solo debéis contactarnos en el correo: socios@rseq.org.

Anuncio de Ciclo de videoconferencias “Energy pills”

El Grupo Especializado de Energía y Sostenibilidad (GEEN) de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) con el firme propósito de difundir y formar en el ámbito de la energía dentro del contexto de sostenibilidad, organiza el ciclo de videoconferencias *Energy Pills*. Con el objetivo de exponer una amplia visión, que abarque desde los avances en investigación, hasta perspectivas más globales y divulgativas, se propone el siguiente programa:

- 8 de marzo – Dra. Amparo Ruiz Carretero, Institut Charles Sadron (CNRS).
- 22 de marzo – Dr. Fernando Gomollón Bel, Agata Communications.
- 12 de abril – Dra. Monsterrat Casas Cabanas, CIC EnergiGUNE.
- 26 de abril – Dr. Antonio Turiel, Instituto de Ciencias del Mar (CSIC).
- 10 de mayo – Dr. Robin Troiville, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université –



CNRS) y Dr. Matías Blanco, Universidad Autónoma de Madrid.

- 24 de mayo – Dra. Alicia Valero, Universidad de Zaragoza.
- 7 de junio – pendiente de confirmación.

Los detalles acerca del modo de retransmisión se harán públicos mediante correo electrónico a los socios del grupo, así como a través de las redes sociales del grupo.

Premios y reconocimientos

Miquel Costas, Premio Ciamician-González Lectureship 2023

La Sociedad Química Italiana ha concedido el galardón Ciamician-González Lectureship 2023 a nuestro compañero Miquel Costas. Con este galardón la Sociedad de Química de Italia reconoce sus destacadas contribuciones científicas en la interfase entre la Química Orgánica, la Química Inorgánica y la Catálisis Aplicada. Como señalan en su comunicado “Los estudios del Prof. Costas mejoran el papel y el potencial de los metales de transición de la primera fila, en el diseño racional y la implementación de procesos catalíticos sostenibles y eficientes para la funcionalización enantioselectiva de enlaces C-H y C=C”.

La Cátedra Ciamician-González 2023 se otorga en el marco del Convenio de Colaboración entre la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y la Società Chimica Italiana (SCI). El Prof. Miquel Costas será invitado a exponer su trabajo en tres universidades o institutos de investigación en Italia durante este año.

El Prof. Miquel Costas, catedrático del Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC) de la UdG, y líder de grupo en QBIS-CAT, ha recibido numerosos reconocimientos por su destacada trayectoria científica, como el “Premio a la



Miquel Costas.

Excelencia Investigadora de la RSEQ 2014” o la “Medalla Rafael Usón del GEQO – RSEQ 2023”.



Javier García Martínez, nombrado miembro del Consejo Internacional de Ciencia

Nuestro compañero el Prof. Javier García Martínez ha sido nombrado Fellow del Consejo Internacional de Ciencia (International Science Council, ISC). El ISC es el organismo mundial al que pertenecen la mayoría de Academias de Ciencias y principales organismos científicos internacionales. Como se subraya en su página web “los ISC Fellows son personas que por sus destacadas contribuciones a la promoción de la ciencia como un bien público mundial han sido reconocidos por el ISC. Este reconocimiento es el honor más alto que puede conferir a una persona el Consejo Internacional de Ciencias”.

Según las palabras de Peter Gluckman, presidente del Consejo Internacional de Ciencias: “Queremos reconocer claramente a aquellos científicos que han contribuido y continúan contribuyendo a la voz mundial de la ciencia. De esa manera ampliamos nuestra huella y nuestra voz. La ciencia necesita campeones, no solo aquellos que reciben premios científicos de alto perfil, sino campeones que puedan dar voz a la voz mundial de la ciencia”.

Las personas que han sido reconocidas como miembros del ISC son eminentes científicos, ingenieros y líderes intelectuales de la esfera de la ciencia y la política que han realizado contribuciones notables para promover la comprensión y el compromiso con la ciencia. Como expertos científicos y como intermediarios del conocimiento, defienden la visión del ISC de la ciencia como un bien público global, del conocimiento que se comparte abierta y libremente con todos los que deseen analizarlo y utilizarlo para una mayor comprensión.



Imagen tomada de ‘Javier García, nuevo Premio Nacional de Investigación para la Universidad de Alicante’. El Español, 22 sep. 2023

Esta distinción se une a los numerosos reconocimientos que ha recibido nuestro compañero. Javier García Martínez es Catedrático de Química Inorgánica y director del Laboratorio de Nanotecnología Molecular de la Universidad de Alicante (UA). Además, Javier se convirtió, en 2022, en el primer español en presidir la IUPAC. También es presidente de la Academia Joven de España (AJE), una institución que representa y da visibilidad a los científicos jóvenes, preferentemente del ámbito de las ciencias experimentales.

Desde estas líneas queremos dar la enhorabuena a nuestro compañero por este merecido reconocimiento.

Pedro J. Pérez ha sido elegido miembro de la Academia Europea de Ciencias (EURASC)

El profesor Pedro J. Pérez, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Huelva y director del Centro de Investigación en Química Sostenible de la misma, ha sido admitido en la European Academy of Sciences (EURASC). La EURASC es una organización independiente internacional que reúne a científicos e ingenieros europeos destacados en sus respectivos campos de trabajo, con el objetivo de promover el desarrollo de la investigación para establecer un espacio europeo de investigación con metas comunes. La Academia cuenta con más de mil miembros de diversas áreas científicas, de los cuales solamente cuarenta y cinco son españoles.

Junto a su labor como profesor universitario, Pedro J. Pérez ha construido una destacada carrera científica, ampliamente aclamada por su impulso a la investigación, principalmente en el ámbito de la catálisis homogénea y en la búsqueda de



Pie de foto: Ingreso del profesor Pedro J. Pérez en la European Academy of Sciences

nuevos procesos amigables con el medio ambiente. Este reconocimiento al profesor Pérez se suma a otros reconocimientos internacionales que ha recibido, tales como su designación como Chemistry Europe Fellow en 2020, su nombramiento como miembro de la Academia Europaea en 2018, así como los reconocimientos otorgados por la Royal Society of Chemis-

try del Reino Unido, como el Homogeneous Catalysis Award en 2014 y su nombramiento como Fellow RSC en el mismo año.

Estos premios internacionales tienen su contraparte a nivel nacional en los galardones otorgados por la Real Sociedad Española de Química en 2016 (Medalla de Oro y Premio de Investigación) y en 2007 (Premio del Área de Química Inorgánica).

Sonsoles Martín Santamaría, nombrada Académica Correspondiente de la RANF

El pasado martes 20 de febrero, la Real Academia Nacional de Farmacia celebró la Sesión Pública para la toma de posesión como Académica Correspondiente de la Dra. Sonsoles Martín Santamaría, del Centro de Investigaciones Biológicas "Margarita Salas" del CSIC. En el solemne acto pronunció la conferencia titulada "Mecanismos moleculares de la inmunomodulación. Estudios desde la química computacional". Fue presentada por Excmo. Sr. D. José Carlos Menéndez Ramos. Académico de Número y presidente de la Sección de "Química y Física".

Sonsoles es Doctora en Farmacia por la Universidad Complutense de Madrid, donde realizó su Tesis Doctoral bajo la supervisión de las Profas. Avendaño y Espada en el Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica. Realizó una primera estancia postdoctoral en el Imperial College London (1998-2000) en el grupo del Prof. Rzepa y una segunda estancia postdoctoral en la Universidad de Alcalá (2001-03) en el grupo del Prof. Gago. Con un contrato Ramón y Cajal (2004-08), se incorporó al grupo de las Profas. de Pascual-Teresa y Ramos de la Universidad CEU San Pablo, donde fue profesora adjunta y titular (2009-14). En 2014 se incorporó al Centro de Investigaciones Biológicas "Margarita Salas" del CSIC como Científico Titular y promocionó a Investigador Científico en 2023. Desde el año 2012, dirige el Grupo de



Pie de foto: Toma de posesión de la Dra. Sonsoles Martín Santamaría

Química Biológica Computacional. Ha sido Editora Asociada de la revista "Anales de Química de la RSEQ", cofundadora del Grupo Especializado de Química Biológica de la RSEQ (secretaria, 2011-2016; presidente, 2016-19) y es Secretaria General de la RSEQ desde 2018.

Desde la RSEQ queremos felicitar a nuestra compañera por este merecido reconocimiento.

Miguel Ángel Alario y Franco, Medalla Complutense al Mérito Docente e Investigador 2023

Miguel Ángel Alario y Franco nació en Carabanchel Bajo en 1942 y ha desarrollado su carrera académica, esencialmente, en la Universidad Complutense, en la que ha sido Dr. en Ciencias 1970, Profesor Agregado de Química Inorgánica, Catedrático, Profesor Emérito Honorífico y Decano de la Facultad de Ciencias Químicas. Realizó estudios post-doctorales en Gran Bretaña y ha sido profesor visitante en las universidades de Cambridge, Grenoble, Berkeley y San Diego.

Pionero en la enseñanza de la Química del Estado Sólido y la Ciencia de Materiales dentro y fuera de España, Alario introdujo dicha materia en los planes de estudio de Ciencias Químicas y fue fundador (1973) y director (1973-2017) del Grupo de Investigación en Química del Estado Sólido de la Facultad de Químicas de la UCM, una Escuela Científica de prestigio internacional, por la que han pasado más de cien estudiantes españoles y más de cincuenta visitantes extranjeros, entre ellos diecisiete mejicanos.

Precursor de la utilización de la Microscopía Electrónica en Química del Estado Sólido, puso en marcha tres laboratorios en la UCM: El Centro de Microscopía Electrónica "Luis Bru" en 1987; un Laboratorio de Electroquímica en Estado Sólido en 1990 y, en 1995, el Laboratorio Complutense de Altas Presiones, único en su género en España: <http://www.ucm.es/info/labcoap/index.htm>. Destacan, entre muchos otros, sus tempranos trabajos en Materiales Superconductores de Alta Temperatura Crítica, primeros en nuestro país.

Director/Codirector de veintisiete tesis doctorales, y de varios postdoctorales, entre sus discípulos se cuentan 15 Catedráticos y tres Profesores Titulares de Universidad, además de múltiples investigadores en diferentes centros en España, Francia y Méjico y todos coordinan grupos de investigación!

Académico Numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España desde 1991, fue Presidente de la Sección de Física y Química 2006-2009 y Presidente 2009-2012. Miguel Ángel Alario fue, además, Fundador y Primer Presidente del Grupo de Química del Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Química (GEQES), Coordinador de Ciencias (1991-1995) y Director



Entrega de la Medalla Complutense al Mérito Docente e Investigador al profesor Miguel Ángel Alario.



El profesor Alario con el Rector Goyache tras la entrega de la Medalla.

(1996-1998) de los Cursos de Verano de la Universidad Complutense de Madrid en San Lorenzo de El Escorial.

En el plano internacional, el profesor Alario es ampliamente reconocido y ha sido, entre otras actividades, *Chairman* del *International Symposium "On the "Reactivity of Solids"* Madrid, en 1992, *Co-Chairman* del *"Solid State Chemistry Symposium" MRS/USA USA*, Boston 2002 y *Chair* de la *"Gordon Research Conference" in Solid State Chemistry*, Oxford, 2003. También fue *Chair*, en ocho ocasiones en el USA-Mexican-MRS Congress en Cancún. Ha dictado conferencias invitadas en más de veinticinco países de los cinco continentes.

Miguel Ángel Alario es Miembro Correspondiente de la Academia de Ciencias de la República Argentina, Miembro de Honor de la Academia Colombiana y de la MRS de la India, *Honorary member of the University of Aberystwith* y miembro numerario de la Academia Europea de Ciencias (EURASC).

Esta amplia y destacada trayectoria se ha visto recompensada por una serie de distinciones y premios tales como: **Premio de la Real Sociedad Española de Física y Química** en 1973 (noveles); **Premio Rey Jaime I** en 1991; Medalla de Oro de la Real Sociedad Española de Química en 1996, **Diploma "En reconocimiento a los 50 años de socio"** de la misma en 2016; **Premio México de Ciencia y Tecnología** en 2009; **Premio Miguel Catalán** de la Comunidad de Madrid en 2010; **Medalla de oro y diamantes** de la Asociación de Químicos de Madrid en 2016, y **Fray International Sustainability Award** por su destacado trabajo en Química del Estado Sólido en 2022.

Artículo en Tribuna Complutense: <https://tribuna.ucm.es/news/miguel-angel-alario-medalla-complutense-al-merito-docente-e-investigador>.

Video de la entrega: <https://www.ucm.es/directo/1371>.

REGINO SÁEZ PUCHE, Expresidente del Grupo Especializado de Química de Estado Sólido (GEQES)
TEÓFILO ROJO APARICIO, Expresidente GEQES
FLAVIANO GARCÍA ALVARADO, Presidente GEQES

Fe de erratas: esta noticia ha cambiado respecto a la publicada en la web el 27 de marzo de 2023.

Chemistry Europe Fellows 2022/23

Chemistry Europe anuncia su última promoción de investigadores reconocidos como "Chemistry Europe Fellows". Chemistry Europe es una asociación de 16 sociedades químicas con sede en 15 países europeos, reconocida por la publicación de una familia de revistas de química de alta calidad que cubren una amplia gama de disciplinas y la revista *ChemistryViews*. El nombramiento de "Chemistry Europe Fellows" es el mayor reconocimiento que otorga esta organización que representa a más de 75.000 químicos de toda Europa, y que nació en 2015 con el objetivo de fortalecer el espíritu científico europeo. De esta forma y gracias a estos reconocimientos se pone en valor los logros y contribuciones sobresalientes de los miembros de las sociedades químicas de Europa.

El programa Chemistry Europe Fellows, otorgado bianualmente desde 2015, honra a miembros destacados de las sociedades de Chemistry Europe, entre las que está la RSEQ, con el objeto de destacar el impacto de las contribuciones en el ámbito de la química de sus socios. Reconoce a individuos cuyo trabajo impactante enriquece el campo de la química y fortalece los esfuerzos colectivos de Chemistry Europe. Entre los pasados Fellows fueron premiados los Premios Nobel Ben Feringa (Países Bajos), Jean-Marie Lehn (Francia) y Sir Fraser Stoddart (EE. UU.).

La Promoción de 2022/23 consiste en 22 químicos sobresalientes entre ellos, tres españoles: M. Concepción Gimeno



De izquierda a derecha: Prof. M. Concepción Gimeno, Prof. Eva Hevia y Prof. Miguel Á. Sierra

del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, Eva Hevia de Bern University y Miguel A. Sierra de la Universidad Complutense de Madrid. Este distinguido grupo ha sido seleccionado por sus notables contribuciones a Chemistry Europe, incorporando la excelencia en investigación, creatividad e innovación, reflejando así la amplitud y profundidad del talento dentro de Chemistry Europe.

Los Chemistry Europe Fellows serán homenajeados por sus respectivas sociedades nacionales y celebrados en una recepción especial durante el 9º Congreso de Química de la EuChemS en Dublín en julio de 2024.



Otras noticias

Los ganadores de las Olimpiadas Científicas de 2023 reciben el reconocimiento en el Ministerio de Educación y Formación Profesional

Los alumnos ganadores de las fases nacionales, internacionales e iberoamericanas de las Olimpiadas Científicas recibieron el pasado día 18 de diciembre el reconocimiento del Ministerio de Educación y Formación Profesional por las medallas obtenidas en estas competiciones.

La directora general de Planificación y Gestión Educativa, María del Ángel Muñoz, presidió la ceremonia de entrega de diplomas. El acto, celebrado en la sede del Instituto de España, reunió a 47 de los 70 ganadores de los Premios Nacionales de las Olimpiadas Científicas de 2023 en las disciplinas de Química, Matemáticas, Biología, Física, Geología, Economía e Informática. Ha contado, además, con la participación de las Reales Sociedades científicas y asociaciones vinculadas.

En representación del área de Química estuvieron presentes los alumnos Sergio Garrido Bourkhaeva, medalla de oro y ganador de la Olimpiada Nacional; Álvaro Mairlot Níguez, medalla de oro en la Olimpiada Nacional y medalla de plata en la Olimpiada Iberoamericana; Carmen Fuentes Campos, medalla de oro en la Olimpiada Nacional y medalla de bronce en la Olimpiada Iberoamericana; junto a Miguel Martín Rodríguez, Sergio Martín Fe, Enrique Rubio Miralles y Gael Peter Ferrer Capelín, medallas de oro en la Olimpiada Nacional.

Los Olímpicos estuvieron acompañados por Jesús M^o Arsuaga Ferreras, Presidente de la Comisión de Olimpiadas de la RSEQ, y por los mentores Óscar Rodríguez Montoro y María Mar Ramos Gallego.



Foto oficial de los Olímpicos acompañados por la Directora general de Planificación y Gestión Educativa, María del Ángel Muñoz y el Presidente de la Comisión de Olimpiadas de la RSEQ, Jesús M^o Arsuaga Ferreras (Fuente: Ministerio de Educación y Formación Profesional)

Reunión inicial de la Red Organometallic Chemistry for Sustainable Solutions (OASIS)

Los días 30 de noviembre y 1 de diciembre de 2023 tuvo lugar en Valladolid la reunión de lanzamiento de la Red de Investigación *Organometallic Chemistry for Sustainable Solutions (OASIS)*. Esta Red se ha constituido a partir de una solicitud en la convocatoria para Redes de Investigación de 2022 y aglutina a un número importante de grupos que trabajan en campos relacionados con la Química Organometálica. OASIS se centra en el desarrollo de nuevas vías hacia una química sostenible, buscando posibles soluciones para algunos de los retos importantes de la química en la actualidad. Tiene como principales objetivos:

- Utilización de gases de efecto invernadero como materias primas.
- Disminución/eliminación de subproductos en la síntesis química.
- Desarrollo de sistemas catalíticos de bajo o nulo coste energético.
- Utilización de medios de reacción no convencionales y sostenibles.

- Desarrollo u optimización del reciclado en procesos catalíticos.
- Estudios mecanísticos para la consecución de los objetivos anteriores.

La Red la conforman 36 grupos de investigación, agrupados en 15 nodos, pertenecientes a 17 Universidades, así como a varios Centros del CSIC y al ICIQ. La Red nace con un espíritu abierto y colaborativo para compartir experiencia, infraestructuras y aunar esfuerzos que permitan avanzar más deprisa en la consecución de los objetivos propuestos.

En esta primera Reunión se establecieron los primeros contactos entre los distintos grupos para la realización de actividades conjuntas. Asistió como invitado el Profesor Paul Chirik, de Princeton University, que además de compartir sus últimos resultados de investigación, conoció de manera directa las líneas de trabajo de los grupos que integran la Red.

ANA C. ALBÉNIZ, Universidad de Valladolid
PEDRO J. PÉREZ, Universidad de Huelva



Foto de grupo de los asistentes a la reunión de lanzamiento de la Red OASIS.

Reseñas

La Tabla Periódica. Un cómic con mucha química

Raquel Gu y Adela Muñoz Páez (coord.)

Empezaré reconociendo que cuando se me propuso llevar a cabo una reseña de este libro, mi primera intención fue negarme a hacerla porque me planteaba unos problemas que me hacían temer que mis comentarios pudieran tener un sesgo negativo, tal vez injusto.

La primera dificultad provenía de la fobia que desarrollé en mis tiempos de estudiante en relación con el Sistema Periódico, derivada, probablemente de que tuve que aprenderlo de memoria. Esto que acabo de indicar no disminuye mi admiración por Mendeleev y por la pureza que supuso su obra, que le permitió inferir las propiedades de elementos desconocidos y de sus compuestos. También me parece genial que alterase el sitio de colocación de algunos elementos cuando al ordenar estos según su peso atómico, había que introducir alguna inversión para respetar la distribución en columnas definida por la analogía de sus propiedades químicas. Solo años más tarde, cuando Moseley llevó a cabo sus experimentos, pudieron explicarse estas aparentes anomalías. No solo eso, según los conocimientos de la época de Mendeleev, los átomos de los distintos elementos no tenían nada en común y no había nada que los relacionara. El explicar la periodicidad de los elementos estimuló la especulación sobre la estructura de los átomos. Sin duda eso contribuyó al desarrollo de la química cuántica en los periodos iniciales de ésta. Y en eso, creo yo, radica la importancia del descubrimiento de Mendeleev. Mi fobia hacia el sistema periódico se incrementó cuando tuve que aprender de memoria las configuraciones electrónicas de los elementos, adquiriendo así un conocimiento que no he usado nunca más en mi vida. Más aún, las configuraciones electrónicas pueden inducir al error de que en un sistema de partículas que interactúan puede describirse separadamente cada una de ellas.

Esta primera dificultad, para mí, de referirme a un libro sobre el Sistema Periódico, se superó rápidamente porque el libro no va de eso, es decir no se refiere a los elementos como conjunto, sino que pasa revista a estos, uno por uno, resaltando sus propiedades. Esto me parece un acierto.

La segunda dificultad para mí estribó en que no estoy a favor de la divulgación científica, porque, generalmente, se hace mal. Pese a ello debo reconocer la probabilidad de un error por mi parte, porque hoy día son muchos los científicos de todos los campos que se empeñan en la tarea “evangelizadora” de divulgar la ciencia. Pero esa tarea tiene un riesgo: si no se hace bien puede dar lugar a una vulgarización de la ciencia que lleva a muchos a usar términos y expresiones científicas donde no procede. Yo he oído expresiones tales como “está en el ADN del Sevilla (futbol club) ganar la UEFA” o “la entropía social está creciendo”, que, sin duda,



Editorial: ANDANA

https://www.andana.net/libro/la-tabla-periodica_149717/

Versión castellano

ISBN 978-84-19605-11-5

Páginas 120

Ancho 19 cm

Alto 26 cm

Edición 1

Precio 15,90€

Versión catalán

ISBN 978-84-19605-10-8

Páginas 120

Ancho 19 cm

Alto 26 cm

Edición 1

Precio 15,90€

distorsionan el significado de conceptos (ADN, entropía) atribuyéndoles un significado distinto del científico.

Afortunadamente, este libro no cae en los defectos de la mala divulgación. No promueve la sensación de que uno, tras leerlo, se ha hecho un experto en la materia y, sobre todo, incita a interesarse por determinadas cuestiones. Por ejemplo, al referirse a los distintos colores de los compuestos de los elementos de transición, está induciendo al lector a interesarse por la causa de esto, lo que le puede llevar a profundizar en la espectroscopía y en la teoría de los complejos de coordinación.

Como se ha indicado más arriba, en el libro se pasa revista a los elementos de la tabla periódica, resaltando sus propiedades y aplicaciones, así como algunas curiosidades sobre su descubrimiento e historia. Es una obra colectiva, dado que los autores de los textos son 91 químicos y químicas de toda España, la mitad de los cuales han estudiado en la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla. El resto son profesores de quince universidades españolas y de dos institutos de enseñanza secundaria, e investigadores de tres centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. A consecuencia de la heterogeneidad de los autores, los enfoques con los que se han abordado cada uno de los ele-

mentos son también variados. Esta revisión de los elementos químicos se hace de una forma novedosa: en un cómic en el que cada elemento está representado por una persona con los rasgos físicos del químico/a que ha escrito el texto según la ha interpretado Raquel García Uldemolins, RaquelGU, la artista gráfica que ha dado vida a los elementos personificados en sus autores.

Yo he aprendido cosas que no conocía leyendo este libro y, además, me ha llevado a revisar otras que tenía olvidadas, como el proceso de Haber-Bosch de obtención del amoníaco (Este proceso, no sé bien por qué, me llevó a repasar el método de las cámaras de plomo para la obtención del ácido sulfúrico). Me parece, pues, un libro altamente recomendable. A condición de que sugiramos a quienes se lo recomendamos que traten de profundizar en el conocimiento de los conceptos que no entiendan.

Pero mis alabanzas carecerían de valor si no señalase algunos defectos. Por ejemplo, la definición de *átomo* que aparece en el glosario, que es la clásica, no es rigurosa: un átomo no presenta las mismas propiedades que los elementos en cantidades macroscópicas. Asimismo, aunque clásicamente esta característica se introduce en la definición,

los *catalizadores* tras actuar como tales no necesariamente permanecen inalterados. Y puestos a hacer puntualizaciones, conviene recordar que el *flúor* se emplea para separar el isótopo del uranio de masa 235, que es el fisiónable, del más abundante de masa 238; para entender este proceso recomiendo al lector interesado el estudio de la teoría de la difusión.

Estas imprecisiones, probablemente fruto de la falta de espacio para explicar en detalle conceptos complejos, no restan valor al libro que pienso regalar a los jóvenes que me rodean. Finalmente quiero agradecer a quienes me encargaron la recensión, la coordinadora Adela Muñoz y uno de los autores, Enrique Sánchez, el haberlo hecho, porque eso me ha permitido leer el libro con la debida atención. Tal vez siempre deberíamos leer los libros como si luego tuviéramos que opinar sobre ellos por escrito. El maestro George Steiner así lo recomendaba.

FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS
Catedrático de Química Física de la Universidad de Sevilla
Académico numerario de la Real Academia Sevillana
de Ciencias

OBITUARIO

Rafael Pedrosa Sáez (1948-2023)

El pasado 25 de diciembre de 2023 falleció en Madrid Rafael Pedrosa Sáez, a los 75 años de edad. El Dr. Rafael Pedrosa era catedrático jubilado de Química Orgánica de la Universidad de Valladolid (UVa) y una de las figuras más destacadas de la Síntesis Asimétrica en España. Su pérdida nos ha dejado profundamente entristecidos a todos sus compañeros de la Facultad de Ciencias y del IU Cinquma (Centro de Innovación en Química y Materiales Avanzados) que compartimos con él labores docentes e investigadoras. Fue un gran maestro e investigador y un amigo excelente, al que siempre recordaremos.

Rafael Pedrosa nació en Burgos el 17 de noviembre de 1948 y estudió Química en la Universidad de Valladolid. Tras licenciarse en el año 1972, obtuvo una plaza de profesor ayudante en el Departamento de Química Orgánica de la misma Universidad donde, bajo la dirección del profesor Ángel Alberola, realizó su tesis doctoral ("Reacción de nitrosocompuestos aromáticos con compuestos organoaluminicos"), que presentó en 1977. Fue profesor agregado interino (1977-1982) y profesor adjunto (1982-1992) en la Universidad de Valladolid. En el año 1982 realizó una estancia post-doctoral de 12 meses en la Universidad de Stanford en el grupo del profesor Prof. W. S. Johnson donde trabajó en la síntesis de esteroides. Posteriormente en el año 1985 realizó otra estancia de 4 meses en el grupo del profesor W. Oppolzer en la Universidad de Génova. De vuelta en Valladolid, reorientó su investigación hacia el campo de la Síntesis Asimétrica utilizando inicialmente, entre otros, perhidrobenzoxazinas quirales derivadas de (-)-8-amino mentol como auxiliar quiral en la síntesis de heterociclos nitrogenados, α -dibencilamino aldehídos como chiral-pools o diferentes β -amino alcoholes como ligandos quirales en la adición de reactivos organocíclicos a compuestos carbonílicos. En 1992 consiguió una plaza de catedrático de universidad, cargo que desempeñó hasta su jubilación en agosto de 2019.

Como docente en la Facultad de Ciencias, destacó por la completa dedicación a sus alumnos, transmitiendo a numerosas promociones de la licenciatura y Grado en Química sus conocimientos, y sabiendo atraer a su grupo de investigación un gran número de estudiantes que le siguen considerando un maestro.

Coordinador del GIR Síntesis Asimétrica y Catálisis (SyntACat) desde su creación, fue uno de los promotores, junto a los profesores Pablo Espinet, José Luis Bernal y José Luis Alonso de la construcción del edificio de Química Fina y Materiales Avanzados (Quifima), inaugurado en el campus "Miguel Delibes" de la Universidad de Valladolid en noviembre de 2008. Este edificio es la sede del



Instituto Universitario CINQUIMA, creado para generar sinergias entre las diferentes ramas de la química en la Uva. Además, fue profesor visitante en el Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif sur Yvette (París, 1991), en el Institut Català d'Investigació Química, ICIQ, (Tarragona, 2011) y en la School of Chemistry, Leeds University, (Leeds, 2012).

En cuanto a sus responsabilidades institucionales, desempeñó el cargo de vicerrector de investigación de la Uva en la etapa del rector Francisco Javier Álvarez Guisasaola (1994-1998). Durante su gestión se preocupó de la mejora de los recursos bibliográficos de que disponía la Universidad de Valladolid y de impulsar el programa de becas predoctorales de la Uva. Participó también en la Comisión de Evaluación de la Investigación de la Agencia para la Calidad del Sistema Universitario de Castilla y León (2001-2008). Miembro muy activo de la RSEQ durante sus más de 45 años como socio, presidió el comité organizador de la XXI Reunión Bial de Química Orgánica (2006) y fue Presidente de la Sección Territorial de Valladolid. Además, perteneció a la American Chemical Society (1982-) y a la Royal Society of Chemistry (1987-).

Durante su dilatada trayectoria investigadora fue investigador principal de 24 proyectos competitivos, publicó 145 trabajos científicos y dirigió 21 tesis doctorales, formando a un gran número de investigadores y futuros profesores universitarios, muchos de los cuales han seguido su carrera docente

e investigadora en el Departamento de Química Orgánica de la UVa. Científico creativo, destacó en diferentes líneas de investigación, trabajando durante su última etapa en la utilización de organocatalizadores quirales y de sus análogos soportados en transformaciones enantioselectivas.

Asistente habitual de las reuniones del GEQOR, Bienales de la RSEQ, SISOC, SIBEAQO y de tribunales de tesis doctorales por toda España, los que le conocieron en esos eventos pudieron apreciar su enorme categoría científica y personal.

El pasado 27 de octubre, no pudo asistir, debido a la enfermedad, a la ceremonia de entrega de los Premios y Distinciones de la RSEQ correspondientes a la edición de 2023, celebrada en el Paraninfo de la Universidad de Sevilla, donde había sido invitado para recibir junto a otros socios el reconocimiento por sus cuarenta y cinco años de vinculación a la Sociedad.

Fuimos compañeros de trabajo en el apasionante mundo de la Síntesis Asimétrica, disfrutando durante más de treinta años de nuestro quehacer diario, celebrando nuestros hallazgos, solventando los problemas que surgían y reorientando

nuestras investigaciones cuando era necesario, aprovechando los fracasos en muchas ocasiones como nuevas oportunidades.

Aparte de la Química, otra de sus grandes pasiones fue la pesca, afición que compartió con sus compañeros de Departamento, "los Alfonsos", y que retomó, después de su jubilación, con un viejo compañero de estudios. Todavía recordamos el reparto de truchas entre sus colegas después de sus excursiones a la Laguna Negra, en aquellos tiempos en los que todavía había truchas en nuestros ríos de Castilla y León.

Es imposible resumir en estas líneas los recuerdos y anécdotas de tantos años compartidos.

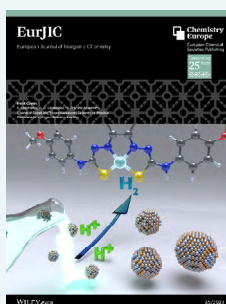
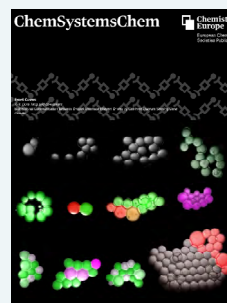
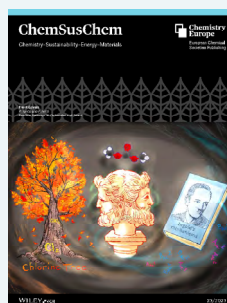
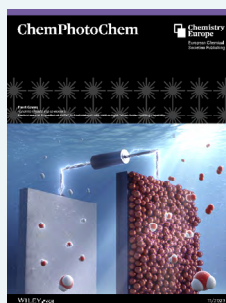
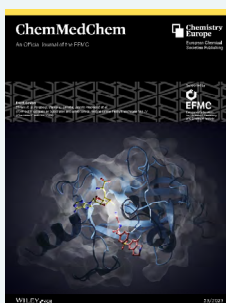
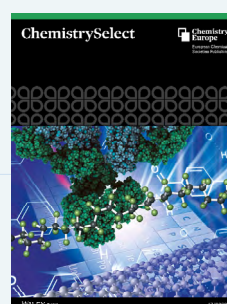
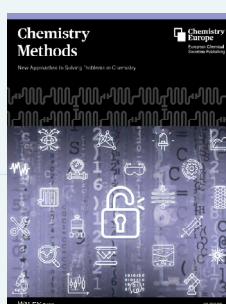
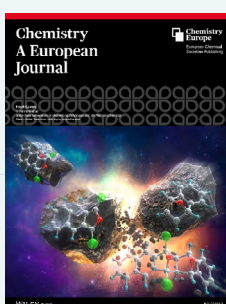
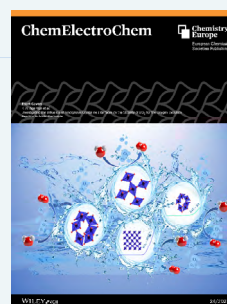
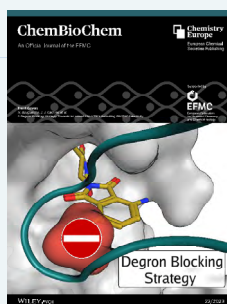
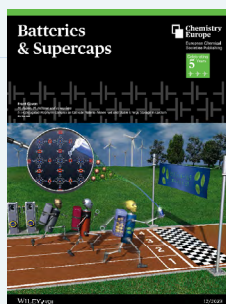
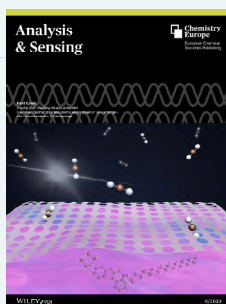
A Loli, a sus hijas María y Cristina y a sus hermanos les queremos hacer llegar todo nuestro pesar y nuestro cariño.

JOSÉ MARÍA ANDRÉS GARCÍA

CELIA ANDRÉS JUAN

Departamento de Química Orgánica-IU Cinquima.
Universidad de Valladolid.

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química



Cylinder-Free Hydrogenation

H-Genie® Lite: On-Demand Hydrogen Generator

Replace cylinders and reduce risks with the H-Genie® Lite, a high-pressure smart hydrogen generator. The H-Genie® Lite can generate hydrogen from water up to 50 bar (725 psi) on demand; offering a safe, simple, compact alternative to cylinders.



Key Features

- Hydrogen generation from deionized water – no cylinders needed
- High pressure to expand your chemistry capabilities
- Compatible with any reactors and balloons
- Simple setup and use: Click & go
- Run multiple reactors with one H-Genie® Lite
- Compact footprint to save space
- Internal hydrogen detector for improved safety

Benefits of H-Genie® Lite Technology

- **Safe** The H-Genie® Lite is equipped with built-in internal hydrogen leak detectors.
- **Simple** The H-Genie® Lite can generate hydrogen from deionized water with a simple click and go. It's compatible with any reactors and balloons; in addition, you can run multiple reactors with one H-Genie® Lite.
- **Compact** The H-Genie® Lite can easily fit in any fume hood with its compact size and can be relocated around the lab as needed.



The Life Science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

© 2022 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Merck, the vibrant M, Sigma-Aldrich, and H-Genie Lite are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

MK_FL11589EN Ver. 1.0 45062 10/2022

