

Anales de

Química

de la R S E Q

La revista de la Real Sociedad Española de Química

• Vol. 121 • N° 3 • www.analesdequimica.es •



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.

Editora Ejecutiva

Bibiana Campos Seijo

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.*

Comité Editorial

Fernando P. 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.*

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 Uribe
*Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universi-
dad 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



Entidad colaboradora



Miembros corporativos



Johnson & Johnson



SUMARIO

Carta del editor

Juan Á. Casares 120

Carta del presidente de la RSEQ

Antonio M. Echavarren 121

Carta del presidente de la Sociedad Mexicana de Química

Fernando Cortés Guzmán 122

Mesa redonda

La química en México: Desafíos y Oportunidades
Mesa redonda con los investigadores Lena Ruiz Azuara,
Gabriel Merino y Liliana Quintanar Vera

Jesús Campos y Uxue Uribe 123

Investigación química

Reacciones de arilación con sales de arildiazonio catalizadas por oro

Susana Porcel 126

Compuestos pinza POCOP *para*-funcionalizados:
de la síntesis a las aplicaciones

Jordi R.-Galindo, Andrés Amaya-Flórez, Juan S. Serrano-García,
David Morales-Morales 137

La creciente versatilidad del catión TEMPO⁺ en síntesis orgánica

Pedro López-Mendoza y Fernando Sartillo-Piscil 143

Hidroxidesoxigenación catalítica aplicada a biomasa

Alma Arévalo y Juventino J. García 148

Investigaciones en Energía, Salud y Medio Ambiente en el
contexto de los ODS, en Altamira, Tamaulipas, México

Felipe Caballero-Briones, Erika Alarcón, Liliana E. Arvizu-Rodríguez, Gladis G. Suárez-Velázquez, Sandra Edith Benito Santiago, Yarazett Hernández Castillo, Dulce Isaura Vallejo Rendón, M.^a Luisa Montes Rojas, Francisco López Huerta, Fernando Ruiz-Pérez, Santos López-Estrada, Ángeles Mantilla, Francisco Bautista, José Mustre de León, Francisco Javier Espinosa-Faller 153

Enseñanzas de la química

Los estados de oxidación del vanadio: Experimentos a todo color

Juan Carlos Flores 165

Ensayo

Moléculas mononucleares o átomos en la enseñanza de la química

Antonio Chamizo 173

Historia de la química

El legado de Modesto Bargalló en España y México
para la didáctica y la historia de la ciencia

Luis Moreno Martínez 179

Vida y obra de Andrés Manuel del Río, el científico
hispanomexicano que descubrió el vanadio

Gabriel Pinto Cañón y Gabriel Eduardo Cuevas González 188

Noticias 197

Obituario 205



Diseño y maquetación:
Ostraca Servicios editoriales

Ilustración portada:
Eugenio Vázquez Sentís

An. Quím. RSEQ, 121 (3), 2025, 117-207
ISSN: 2792-520X
e-ISSN: 2792-5250
D. L.: M-232-1958

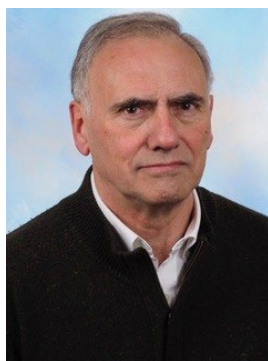
Carta del editor

Juan Á. Casares

Desde su nacimiento como *Anales de la Sociedad Española de Física y Química* hasta hoy, *Anales* se ha caracterizado por ser una revista abierta a la participación de autores de todo el mundo. A lo largo de su trayectoria ha publicado artículos de procedencias muy diversas, y como en cualquier revista científica, lo relevante no es el origen de los autores, sino el contenido científico de los trabajos. No obstante, de forma excepcional, este número está dedicado específicamente a México y, en la sección de investigación, se presenta una selección de artículos provenientes íntegramente de laboratorios mexicanos.

Lo cierto es que en este momento de la historia sufrimos una hiperconexión un tanto deshumanizante. A nuestro ordenador llegan continuamente alertas de trabajos relacionados con nuestra investigación 10 minutos después de haber sido aceptados en alguna importante revista, artículos que leemos con avidez sin que tengamos capacidad en la mayoría de los casos de ponerle cara a los autores, ni mucho menos de imaginar las circunstancias en las que se ha hecho ese trabajo. Nos resulta difícil conocer la historia y la trayectoria de otros científicos por el simple hecho de que son demasiados. A menudo se pierde la perspectiva de cuáles son los condicionantes concretos que enfrentan los investigadores en sus laboratorios, e ignoramos qué cosas nos unen y qué cosas nos diferencian. Ofrecer una perspectiva, aunque sea limitada, de la química que se hace en un país ajeno, puede ayudarnos a comprender las circunstancias que rodean la ciencia que se hace allí. Esa visión se echa particularmente de menos cuando se trata de científicos de países que nos resultan culturalmente muy cercanos. Por eso dedicar de forma excepcional un número íntegramente a México no solo está justificado, también es conveniente. Otra razón para hacer este número especial es la de dar a conocer a la Real Sociedad Española de Química entre los lectores de Iberoamérica. Muchas de las sociedades científicas iberoamericanas fueron fundadas por científicos españoles pertenecientes a la antigua RSEQ, muchos de ellos exiliados durante la Guerra Civil, que terminaron afincándose en distintos países americanos. Por esa razón, la estructura y la forma de funcionamiento de muchas sociedades químicas americanas es muy semejante a la de la Real Sociedad Española de Química. A pesar de eso, durante la segunda mitad del siglo XX se produjo una creciente desconexión entre los científicos a ambos lados del Atlántico. En la actualidad, en aspectos científicos, existe menos contacto del que sería deseable entre los distintos países de habla hispana.

Desde hace años *Anales de Química de la RSEQ* viene intentando impulsar la participación de todos los posibles



Juan Á. Casares.

autores hispanohablantes. Es destacable el esfuerzo realizado por mi predecesor, Miguel Ángel Sierra, en la apertura de *Anales* hacia América. Miguel Ángel se dio cuenta de la necesidad de abrir el Comité Editorial de la revista a miembros procedentes de América, y de la oportunidad que ofrece la difusión telemática de la revista para alcanzar al público en cualquier rincón de ese continente. Siguiendo su estela intentamos con este número llamar la atención de todos los potenciales lectores de México, y por extensión de América, sobre nuestra revista, que puede servirles para mantenerse al tanto de lo que hacen sus colegas científicos, pero

también para tener un foro de discusión acerca de temas relacionados con la química, su historia, la innovación en la docencia de la química, y para disfrutar de algunos ratos de lectura amable, con un contenido científico riguroso.

Abrimos la revista con una mesa redonda en la que Uxue Uribe y Jesús Campos dialogan con Lena Ruiz Azuara, Gabriel Merino y Liliana Quintanar Vera acerca del presente y el futuro de la investigación química en México. La sección de investigación recoge una selección de excelentes artículos de química organometálica, síntesis orgánica, química verde, y nuevos materiales. En enseñanza de la química tenemos un ejemplar y divertido conjunto de experimentos en torno al vanadio. Sirva como homenaje a uno de los químicos que más nos unen a los mexicanos y a los españoles, Andrés Manuel del Río.

Como ensayo publicamos un artículo en el que se discute el mero concepto de átomo en un texto que el autor define como "una posición marginal alrededor del aprendizaje de la química", y que quizá sirva para hacernos reflexionar acerca de los conceptos que usamos a diario, y también acerca de la conveniencia, o no, de modificar esos conceptos para mejorar la enseñanza de la química.

Finalmente, en la sección "Historia de la Química" se glosan dos figuras que entrelazan la historia de México y de España. Una, relativamente reciente, es la de Modesto Bargalló que dedicó su vida a la enseñanza de la química. La otra es la del citado Andrés Manuel del Río, científico ilustrado y descubridor del vanadio, cuya biografía se resume en un bonito artículo escrito en las dos orillas del Atlántico.

Agradezco la colaboración de todos los autores que han aceptado escribir en este número. Su contribución, imprescindible, ha dado lugar a un número de una calidad extraordinaria, que nos permite tener una visión del nivel de excelencia que mantiene la investigación química que se hace en México. Feliz lectura.

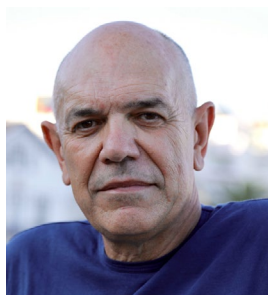
Carta del presidente de la RSEQ

Antonio M. Echavarren

La Sociedad Española de Física y Química (SEFQ) nació el 23 de enero de 1903 en la Universidad Central de Madrid bajo el impulso de José Rodríguez Carracido y con el respaldo de figuras como José Echegaray, primer presidente. Merece destacar que José Echegaray fue un dramaturgo, político y matemático español, que llegó a obtener el premio Nobel de Literatura en 1904.

Desde su inicio, la SEFQ tuvo como claro objetivo el fomentar el estudio y la difusión de la física y la química en España, y dar proyección internacional a la ciencia española. Desde sus primeros pasos, sus fundadores entendieron que el progreso de la física y la química era también el progreso del país, como parte de un proyecto colectivo de regeneración cultural y científica. Su historia refleja el esfuerzo constante por crear comunidad científica, generar conocimiento, conectar con Europa y situar a España en el mapa internacional de la ciencia. Ese mismo año comenzaron a publicarse los Anales de la SEFQ, la principal vía de comunicación científica. En 1904 la SEFQ contaba con 263 socios y 57 artículos publicados, financiándose con cuotas (15 pesetas anuales), anuncios y donaciones.

En los años veinte, gracias a las becas de la Junta para Ampliación de Estudios, muchos científicos españoles viajaron al extranjero y España recibió a grandes figuras como Curie, Einstein, Sabatier, Ostwald o Perrin. La SEFQ se integró en redes y congresos internacionales, y sus socios —Cajal, Cabrera, Torres Quevedo, Moles, entre otros— fueron invitados a conferencias y reconocidos fuera de nuestras fronteras. La consigna era “hacer ciencia y hacer patria”, logrando que España se hiciera un lugar en el panorama científico mundial. En 1928, con motivo de sus bodas de plata, el Rey Alfonso XIII concedió a la institución el título de Real Sociedad Española de Física y Química (RSEFQ), un espaldarazo al papel que venía desempeñando en la modernización de la ciencia en España. Poco después, en 1934, la Sociedad organizó en Madrid el IX Congreso Internacional de Química, el primero tras la Gran Guerra, reuniendo a más de 1.500 químicos de todo el mundo y con la presencia de las más altas autoridades



Antonio M. Echavarren.

de la República. La inauguración fue presidida por Niceto Alcalá Zamora, Presidente de la República, y Salvador de Madariaga, Ministro de Instrucción Pública.

En 1980 se dividió en las actuales Reales Sociedades Españolas de Química (RSEQ) y de Física (RSEF), aunque ambas sociedades comparten tanto grupos especializados mixtos, como espacios comunes en sus oficinas de la Universidad Complutense de Madrid. A finales del siglo pasado, la RSEQ pasó por un momento crítico, que fue finalmente superado con una profunda reorganización de la sociedad. Con el nuevo siglo, nuestra sociedad no ha dejado de crecer año a año, hasta tener más de 5500 miembros, estado bien estructurada en toda España a través de sus 20 secciones territoriales. En la actualidad, la RSEQ es la sociedad científica española con mayor número de miembros, siendo así una de las sociedades químicas más importantes de Europa. En los últimos años, se han creado 4 nuevos grupos especializados, por lo que la RSEQ cuenta con 28 grupos temáticos y un grupo adicional, que coordina las actividades de los jóvenes químicos. También se ha consolidado la reestructuración de nuestra sociedad, se han renovado los Estatutos, se ha mejorado la organización de las Olimpiadas de Química a nivel local, nacional e internacional y se ha incrementado el número de premios a jóvenes investigadores. Los premios de la RSEQ, otorgados en diferentes categorías, se encuentran entre los más prestigiosos en química en España. Finalmente, como parte de la política de descentralización, la ceremonia de entrega de premios se organiza anualmente en diferentes lugares de la geografía española.

Aún quedan muchas tareas que acometer. Una de las más importantes es la de convertir a la revista Anales de Química de la RSEQ en un punto de encuentro de todos los químicos de habla española. Con este objetivo, proponemos ahora firmar un acuerdo bilateral con la Sociedad Química de México, como primer paso para establecer relaciones más estrechas con todas las sociedades químicas hispanoamericanas.

CARTA DEL PRESIDENTE DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE QUÍMICA

Carta del presidente de la Sociedad Mexicana de Química

Fernando Cortés Guzmán

Queridos lectores de los Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química,

Antes que nada, agradezco este número especial enfocado en la química que se desarrolla en México por una comunidad cada día más grande y comprometida con la investigación y la formación de personas altamente especializadas en química.

La química en México tiene una larga historia que inicia con la llegada a México de la Real Expedición Botánica a la Nueva España y la traducción del libro fundacional de la química, el Tratado Elemental de Química de Lavoisier, por Vicente Cervantes Mendo, para la enseñanza de nuestra disciplina en el Real Seminario de Minería. Continúa con el trabajo de Andrés Manuel del Río que descubre el elemento vanadio y con la contribución a los productos naturales de Leopoldo Río de la Loza. Las guerras sucedidas en el siglo XIX pausaron el trabajo científico que resurge con el establecimiento de la Universidad Nacional y la llegada del exilio español. Es en este nuevo escenario cuando se da la síntesis de la noretisterona, principio activo de la pastilla anticonceptiva, y los importantes estudios de los sesterterpenos. A partir de este punto es que se da el crecimiento de las universidades estatales, el desarrollo de la infraestructura y la creación de los posgrados en las diferentes áreas de la química.

Actualmente, las áreas más cultivadas en el país son la fisicoquímica, las químicas orgánica, inorgánica, medicinal y de los materiales, además de los productos naturales, la organometálica y la catálisis. Actualmente, más de 40 universidades tienen facultades o departamentos en química dedicados a la docencia y la investigación. Existen 87 posgrados relacionados con química, 18 específicamente en Ciencias Químicas, con una graduación anual promedio de 225 doctores. La principal fortaleza de la química en México es la intensa vida académica que se da dentro de los grupos de investigación.

Los principales retos que enfrenta la química en México se pueden dividir en tres categorías. El financiamiento es insuficiente para cubrir la actualización de la infraestructura y sostener todas las líneas de investigación cultivadas en todas las instituciones. Los espacios en la academia y la industria



Fernando Cortés Guzmán.

no alcanzan para cubrir a los doctores generados en los posgrados. Y finalmente, las iniciativas de la comunidad no están coordinadas y frecuentemente compiten entre ellas, generando la dispersión de esfuerzos.

La Sociedad Química de México fue fundada en 1956 en la Ciudad de México por un grupo de ilustres químicos encabezados por los Químicos Rafael Illescas Frisbie y José Ignacio Bolívar Goyanes, los Ingenieros Químicos Manuel Madrazo Garamendi, Guillermo Cortina Anciola y la QFB. María del Consuelo Hidalgo Mondragón. La sociedad busca

promover el desarrollo de los profesionales y estudiantes de la química y sus ramas afines. Para ello agrupa a los profesionales, estudiantes y personas interesadas en el desarrollo y fortalecimiento de la Química en el país, tanto del sector industrial como del académico. El próximo año celebraremos el 70 aniversario con diferentes actividades presenciales y virtuales. La Sociedad otorga cada año el Premio Nacional de Química, Andrés Manuel del Río, que este año cumple su 60 aniversario.

Estos retos hacen que la Sociedad Química de México busque generar espacios para reflexionar sobre la manera de afrontarlos de manera conjunta, además de buscar acercar los temas de frontera y las nuevas tecnologías a las comunidades. Es por eso que estamos estableciendo un acuerdo con la Real Sociedad Española de Química para intercambiar experiencias, conocimientos y vinculación.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

La química en México: Desafíos y Oportunidades

Mesa redonda con los investigadores Lena Ruiz Azuara, Gabriel Merino y Liliana Quintanar Vera

Jesús Campos¹ y Uxue Uria²

¹ Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) CSIC, Universidad de Sevilla

² Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

² Comité editorial Anales de Química de la RSEQ

La química mexicana tiene una historia dilatada y cuenta con numerosos investigadores e investigadoras de prestigio a nivel internacional, así como con una producción científica de gran impacto. A pesar de esto se encuentra actualmente en un momento crucial, enfrentando desafíos importantes en aspectos esenciales como son la financiación, el acceso a infraestructuras o la atracción y retención de talento. A la vez que hace frente a estos retos, busca consolidar su posición internacional y generar oportunidades de crecimiento que le permitan avanzar y contribuir al desarrollo del país. En esta mesa redonda, exploramos a fondo estos temas con Lena Ruiz, Gabriel Merino y Liliana Quintanar, destacados profesores e investigadores que desarrollan su actividad en México, quienes nos ofrecen su valiosa perspectiva sobre la situación actual y futura de la química en su país.

Muchas gracias por acompañarnos hoy. Para empezar, y desde este foro de la Real Sociedad Española de Química, nos gustaría conocer vuestra visión sobre la Sociedad Química de México.

Lena: Fui presidenta de la Sociedad Química de México de 2013 a 2015, y allí me encontré con que la creación de asociaciones particulares de analítica, orgánica, inorgánica, bioquímica, etcétera empezaba a dispersar a la gente. En ese período lanzamos el eslogan "La Química nos Une", sin embargo, hasta ahora no se ha logrado tener la capacidad, o el encanto, para atraer a todas estas asociaciones específicas de áreas hacia una Sociedad de Química de México más fuerte y unificada. Es una labor muy importante que tenemos que proyectar, sobre todo hacia la gente joven como Liliana y Gabriel, que tienen que construir un frente común mucho más fuerte ante todas las cuestiones de investigación, educación en química o el contacto y la relación con la industria.

Liliana: Creo que es un asunto de visión y eso lo vemos, por ejemplo, en los Premios Nobel. Yo a mis colegas los escucho quejarse de que ya no hay premios Nobel que estén haciendo

Atraer a todas estas asociaciones específicas de áreas hacia una Sociedad de Química de México más fuerte y unificada. Es una labor muy importante que tenemos que proyectar, sobre todo hacia la gente joven

química: "¿Qué es eso de las proteínas y el AlphaFold?". En cambio, nosotros tenemos el privilegio de pensar a nivel molecular, de reconocer que hay grandes oportunidades para nosotros, los químicos, en resolver problemas complejos. No nos debe molestar que un premio Nobel en química se centre en aspectos de la química biológica. Al contrario, creo que nos debe dar orgullo cómo la contribución de la química está resolviendo problemas en otras áreas. Si cambiamos nuestra visión, quizás podríamos forjar departamentos e institutos donde tengamos una química más diversa y, por supuesto, construir una Sociedad Mexicana de Química que pueda acoger y atraer a todos.

Gabriel: Estoy de acuerdo en que se requiere un esfuerzo mayor para poder crear algo más sólido. La Sociedad Química de México es nuestro representante ante las diversas instituciones internacionales (ACS, RSC...). Sé que ha habido esfuerzos para una unificación mayor, pero no han fructificado. Sin embargo, ha habido también otros esfuerzos, pero no son oficiales, como el proyecto que tenemos junto con Liliana y muchos otros de LatinXChem, que nació justo después de la pandemia y ha sido bastante atractivo. Nació para que los jóvenes pudieran exponer sus proyectos, sin ningún coste, y conseguimos que varias editoriales bastante fuertes lo apoyaran y que llegara más allá de la química latina. Actualmente, en torno al 10% de los estudiantes que presentan sus trabajos han sido atraídos de otras regiones, como Europa o India.

Teniendo en cuenta todo lo que nos une a nivel cultural y científico, ¿Cómo veis la conexión entre nuestras dos sociedades?

Lena: Yo ahora soy la presidenta del Consejo Consultivo de la Sociedad Mexicana de Química, aunque en enero habrá cambio de presidente. Voy a aprovechar para discutir y plantear posibilidades de colaboración entre ambas sociedades, algo que puede llevarse a cabo de muchas maneras, por ejemplo, mediante coorganización de eventos, intercambio de investigadores, o en los comités editoriales de las revistas. Aprovecho para hacer un poquito de propaganda de la revista de la Sociedad Química de México, que desde 2005 se publica en inglés (JCR), con un factor de impacto y credibilidad de la revista que va creciendo. Creo que desde esta plataforma también podemos hacer cosas en común y yo les invito a publicar también con nosotros.

¿Cuáles son los mayores retos y desafíos que enfrenta la química en México en este momento?

Lena: En México hay mucho talento, tenemos muchísima gente formada en las diversas áreas de la química. Sin embargo, creo que el mayor reto que tiene hoy en día México es albergar a toda esta gente joven. Se han formado aquí y en el extranjero, vuelven a México con especialidades de frontera, pero muchos no encuentran un futuro.

Liliana: Uno de los problemas fundamentales es el financiamiento. Las políticas actuales para financiar ciencia están muy enfocadas en ejes estratégicos para resolver problemas nacionales, pero si estás haciendo investigación básica no hay prácticamente nada, y esto es un problema grave. En los últimos años hemos sufrido un recorte importante (alrededor del 30%) al presupuesto de ciencia y educación, y ahora la competencia por proyectos es altísima. Sí que tenemos una muy buena infraestructura, pero los fondos para mantenimiento son escasos y esto no va a durar para siempre si no podemos invertir más.

Gabriel: En esta línea yo creo que hay 3 limitantes importantes: La primera, como dice Liliana, es un financiamiento muy limitado y bastante variable. La segunda es la burocracia, los procesos administrativos son tan lentos que limitan mucho la forma de ejecutar esos pocos recursos. Y la tercera, la continuidad. Ahora tenemos que ejecutar esos proyectos de forma anual, pero la ciencia no se hace en periodos cortos y se pueden necesitar varios años para obtener los resultados. Éste es un problema no solamente de México, sino un problema global. Hay que tratar de sensibilizar a los políticos, a la gente que toma esas decisiones para que revierta esta dinámica.

Ahondando en esta línea, ¿Consideráis que en México hay una dependencia fuerte entre los cambios de gobierno y las políticas científicas a largo plazo? ¿Cómo impacta en la ciencia cotidiana los cambios de gobierno?

Gabriel: Cada 6 años reconstruimos el país y queremos reconstruir también la ciencia. Nuevas políticas, nuevas formas de proceder y entonces, no se da continuidad a los proyectos. De nada sirve que haya un programa muy fuerte, si después no se le da seguimiento. Desde hace ya varias décadas, se ha planteado que se requiere al menos el 1% del PIB para la inversión en ciencia, y es importante mantenerlo, pero esto no se ha cumplido.

De nada sirve que haya un programa muy fuerte, si después no se le da seguimiento

Liliana: La realidad es que en 2025 solamente se está destinando el 0,16% del PIB a ciencia y tecnología. Es de los más bajos de América Latina y muy inferior al promedio de inversión en ciencia en los países de la OCDE, que está en torno al 2,7%. Esta situación es un drama, especialmente para los investigadores más jóvenes que necesitan el apoyo para poder comenzar sus líneas de investigación. Hace 20 años, cuando comenzamos Gabriel o yo, tuvimos un nivel de apoyo y financiamiento que ahora no existe.

Y saltando a la política internacional, teniendo en cuenta que compartís una amplia frontera con Estados Unidos, ¿os han afectado de alguna manera las políticas de la administración Trump?

Lena: Está afectando de manera importante a la movilidad académica. Por lo pronto, están deportando estudiantes, han cortado todos los programas que había con latinoamericanos, hay más retraso en la adquisición de materiales y reactivos que compramos de EEUU, y se ha encarecido todo.

Liliana: También tiene un impacto muy importante en las oportunidades que pueden tener los egresados de nuestros posgrados. Yo he tenido alumnos que después de obtener el doctorado, fácilmente obtenían una beca Fulbright, por ejemplo, y ahora con los recortes en esta línea será imposible. Por otro lado, no quisiera ser completamente negativa: creo que gente de otros continentes, por ejemplo Asia, que a lo mejor estaba pensando hacer una estancia postdoctoral en Estados Unidos, ahora están viendo otras posibilidades en el continente. Quizás podríamos aprovechar para captar talento que se está quedando fuera de EEUU por las nuevas políticas de inmigración.

Gabriel: También nos afecta en el intercambio de ideas (congresos, colaboraciones...). A diferencia de España, donde tienen una movilidad clara en Europa para discutir sus ideas, nosotros en estos momentos tenemos detenido este intercambio con nuestro vecino. Proyectos bilaterales que se habían mantenido durante años, pues ahora es muy difícil saber si tendrán continuidad. Vemos mucha menos participación de agencias y colegas de Estados Unidos en foros latinoamericanos, donde aportaban ideas. También hay un punto importante a nivel comercial y de la transferencia tecnológica. Se tendrá que renegociar el T-MEC (Tratado entre México, Estados Unidos y Canadá) y eso también va a tener implicaciones en industria, incluida la industria química.

Quizás podríamos aprovechar para captar talento que se está quedando fuera de EEUU por las nuevas políticas de inmigración

¿Cuál es la conexión entre la industria química y la academia en México?

Lena: Antes la industria química mexicana captaba muchos estudiantes, porque era muy fuerte en productos petroquímicos y polímeros. También la industria farmacéutica, con productos nacionales muy importantes como fue la píldora anticonceptiva, que se desarrolló aquí en México. Pero todo fue comprado por compañías extranjeras y ahora, la industria es fuerte, pero no desarrollan nuevos productos, el desarrollo lo hacen en sus casas matrices. Esto también limita, porque hay una menor capacidad para captar todos los talentos que se han formado aquí.

Gabriel: Creo que nos faltan nuevos esquemas institucionales que permitan establecer colaboraciones con el sector productivo, con la industria química. Efectivamente, esta industria no está absorbiendo a nuestros egresados, en parte, porque no tenemos esta vinculación.

Liliana: Hubo un tiempo en que tuvimos un desarrollo importante de parques tecnológicos, uniendo instituciones académicas y empresas. La idea era que de ahí podían surgir *start-ups*, y esto se acompañaba de convocatorias de proyectos específicos entre academia e industria. No obstante, esto requiere una política gubernamental que ponga los ingredientes sobre la mesa, y ahora yo lo veo difícil. Pienso que es fundamental promover estos lazos y proyectos comunes, y quizás sea la industria farmacéutica la más interesada en estos momentos. Un ejemplo es Neolpharma, que en colaboración con Cinvestav, han creado un premio para proyectos de investigación en el área de nano y biotecnología. Considero que una de las instituciones de México que ha sido más exitosa en este sentido es el Instituto Politécnico Nacional, con una oficina de transferencia tecnológica y varios casos de éxito.

Habéis discutido sobre problemas y desafíos a los que se enfrenta la química mexicana, y es increíble toda la producción científica de México a pesar de las limitaciones presupuestarias. ¿Cómo se consigue esto?

Gabriel: Como científicos en México hemos tratado de compensar las limitaciones con cooperaciones internacionales, trabajamos mano a mano con colegas en muchas partes del mundo. Aunque ahora hay una crisis con Estados Unidos, hay un lazo tremendo con ellos, y también con Europa, sobre todo España, Francia... Hay mucha colaboración y movilidad y creo que eso nos ayuda a compensar. Además, históricamente, ha habido muchos beneficios derivados de migración. El ejemplo es España, cuando científicos migraron a México durante la dictadura. También cuando colapsó la Unión Soviética hubo una migración importante que benefició a México.

Desde luego, fue un episodio de solidaridad histórica de México con España y hay muchos químicos y químicas que se exiliaron en México. Tenemos, de hecho, un premio en España con el nombre de María Teresa Toral, una de tantas exiliadas.

Lena: María Teresa Toral estuvo en mi facultad, en la UNAM. Una gran persona, muy, muy querida por todos que se jubiló y se regresó a España. Al final todo el mundo quiere volver a sus raíces, a su terruño. Aun así, existe el problema de la fuga de cerebros. Decía Liliana que hace 20 años, cuando ella y

Gabriel comenzaron, encontraron apoyo. Cuando yo regresé con el doctorado de Edimburgo estaba apenas surgiendo CONACYT. Ni siquiera había un centro ya establecido, ni siquiera laboratorios. Poco a poco fuimos surgiendo, fuimos haciéndonos con equipos con unas convocatorias muy fuertes sobre infraestructura con las que pudimos equipar la facultad, pero esto ha cambiado. Con la situación actual, muchos chicos se van de posdoctorado y no vuelven.

Liliana: La fuga de cerebros es un problema que siempre hemos tenido, muchos de nuestros colegas que tienen talento no se quedan en México, terminan en Estados Unidos o Europa.

Gabriel: Otro problema que dificulta la reincorporación de jóvenes es la concentración de recursos. Estamos en un país donde se concentra todo en la Ciudad de México. La mayor cantidad de recursos de gente está ahí, pero se necesita establecer también diferentes puntos de contacto a lo largo del país. Hay otros puntos importantes en el norte: Monterrey, Guadalajara, Veracruz... Necesitamos crecer un poco más, y esto ayudará a la atracción y retención de talento.

Como científicos en México hemos tratado de compensar las limitaciones con cooperaciones internacionales... Hay mucha colaboración y movilidad y creo que eso nos ayuda a compensar

Para terminar, en vuestra opinión, ¿Cuál es el área de la investigación química donde México es más fuerte? ¿Cuál es el campo por el que mejor se os valora a nivel internacional?

Lena: Originalmente la química en México se desarrolló con la química orgánica a partir de bancos de productos naturales, y esa fue el área más fuerte hará unos 30 o 40 años. Obviamente, México fue un país minero muy importante, y por ello tradicionalmente toda la química asociada a la minería ha sido de gran importancia, aunque todas las minas fueron concesionadas a países extranjeros. A partir de ahí, se empezó a impulsar la fisicoquímica y la química inorgánica y a día de hoy, yo siento que mientras la orgánica ha disminuido mucho, la inorgánica y la fisicoquímica ha crecido, especialmente la parte teórica.

Gabriel: Hace un rato publicamos un artículo en la Royal Society of Chemistry analizando todo esto, en concreto, la ciencia en Latinoamérica, no solo en México. Entre todos sumamos el 4% de todas las contribuciones a nivel mundial. En México, en particular, el área que más destacaba en este momento era la fisicoquímica. Como decía Lena la parte que dominó durante muchos años fue la parte de química orgánica, sobre todo lo relacionado con productos naturales. Poco a poco, de alguna forma, se fueron desarrollando líneas nuevas y la que más ha destacado es la fisicoquímica en cuanto al número de artículos, no estoy diciendo en impacto, sino por el número de artículos que era la métrica que teníamos en ese momento.

Liliana: Sí, yo creo que la química teórica, o fisicoquímica en general, pero química teórica en particular ha crecido bastante y es una comunidad muy fuerte. Veo los programas de los congresos de fisicoquímica teórica y digo, "¡estaría bien ir!". Yo creo que también tenemos muy buenos estudios de química de materiales, y no solo de materiales, también desarrollo de sensores fluorescentes para detección de moléculas en células, estudio de anticancerígenos, etc. Creo que ha crecido mucho la química biológica, de hecho, hay una comunidad muy fuerte de bioquímica de proteínas. Pero fue muy relevador ver que

hay muchas áreas en la que publica la comunidad de química mexicana, lo que tenemos que hacer, como comentábamos, es unificarnos y encontrar un frente común que atraiga a científicos de todas estas áreas.

Muchas gracias por atendernos y compartir con nosotros vuestras experiencias y reflexiones en torno a la situación de la química en México. Mucha suerte en el futuro.



Lena Ruiz Azuara

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM
Laboratorio de Química inorgánica medicinal
 E-mail: lenar701@gmail.com
 ORCID: 0000-0003-3035-4507

Química de la F.Q. de la UNAM, PhD en la Universidad de Edimburgo (U.K.), Profesora Emérita por la Facultad de Química 2024, UNAM, Investigadora Nacional Emérita del SNII 2018. Áreas de investigación, Química Inorgánica, Química de Coordinación: Bioinorgánica, Química Inorgánica Medicinal, pionera de estas áreas en México. Fundadora y coordinadora de la Serie de conferencias "La Ciencia más allá del Aula" desde hace 26 años. Su producción es de 106 tesis, 23 son de doctorado, 210 artículos indizados con 5300 citas. Distinguished Visiting Scholar of the Global Science Institute Berkeley 2019, Fellow of the RSC2016, Premio Nacional de Ciencias y Artes 2021.



José Gabriel Merino Hernández

Departamento de Física Aplicada
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav) Mérida, México
 E-mail: gmerino@cinvestav.mx
 ORCID: 0000-0003-1961-8321

Gabriel Merino es doctor en Química Teórica por el Cinvestav y realizó estancias posdoctorales en las universidades de Dresden y Cornell. Actualmente es investigador en el Departamento de Física Aplicada del Cinvestav Mérida y miembro Nivel III del SNI. Ha recibido reconocimientos como el Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río" y el Walter Kohn Award del ICTP. Es editor asociado de Chemical Science y forma parte de los comités editoriales de Angewandte Chemie y otras revistas internacionales. Ha publicado más de 260 artículos, dirigido 15 tesis doctorales y desde 2023 es Fellow de la Royal Society of Chemistry.



Liliana Quintanar Vera

Departamento de Química, y Centro de Investigación sobre el Envejecimiento (CIE)
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav)
 E-mail: lilianaq@cinvestav.mx
 ORCID: 0000-0003-3090-7175

Liliana Quintanar Vera es química egresada de la UNAM, con doctorado en química de la Universidad de Stanford. Desde 2005 labora en Cinvestav, donde se enfoca al estudio espectroscópico de interacciones metal-proteína importantes en enfermedades degenerativas. Es miembro del SNII, de la Academia Mexicana de Ciencias (AMC) y la Academia de Ciencias de América Latina. Ha ganado la Beca L'Oreal-UNESCO-AMC para Mujeres en la Ciencia, la Cátedra Marcos Moshinsky y el Premio de Investigación de la AMC. Es miembro del EAB de revistas como ACS Central Science y Accounts of Chemical Research, y es editora de la revista de divulgación Avance y Perspectiva.

Reacciones de arilación con sales de arildiazonio catalizadas por oro

Arylation reactions with aryldiazonium salts catalysed by gold

Susana Porcel*

Departamento de Síntesis Orgánica, Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

PALABRAS CLAVE:

Sales de arildiazonio
Oro
Catálisis
Ácido ascórbico
Acoplamiento

RESUMEN:

En los últimos años han emergido varias estrategias que facilitan la oxidación de catalizadores homogéneos de Au(I), permitiendo la exploración del potencial sintético asociado a ciclos redox Au(I)/Au(III). En este contexto, nuestro grupo de investigación ha participado en el desarrollo de metodologías que posibilitan la creación de enlaces C(S)-arilo, empleando sales de arildiazonio como electrófilos. El presente artículo resume el estado del arte de la investigación en esta área y nuestra contribución al respecto. Además, muestra un tipo de reactividad menos explorada, en la que las sales de arildiazonio conservan el grupo diazo, lo que conduce a la formación de heterociclos nitrogenados.

KEYWORDS:

Aryldiazonium salts
Gold
Catalysis
Ascorbic acid
Coupling

ABSTRACT:

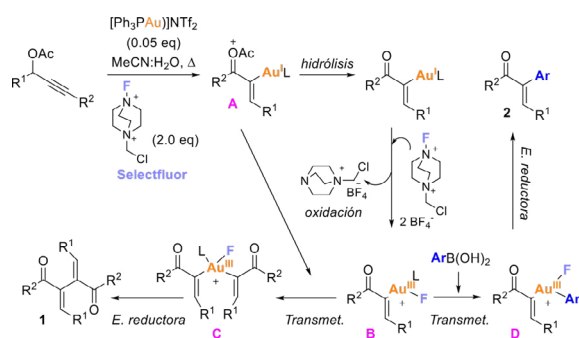
In recent years, various protocols that facilitate the oxidation of homogeneous Au(I) catalysts have emerged. The latter has allowed the exploration of the synthetic potential associated with the implementation of Au(I)/Au(III) redox cycles. In this context, our research group has contributed to the development of gold-mediated or -catalysed methodologies that enable the formation of C(S)-aryl bonds, utilizing aryldiazonium salts as electrophiles. This article summarizes the state of the art of research in this area and our contribution to it. Furthermore, it reveals a less-explored type of reactivity in which aryldiazonium salts retain the diazo group, resulting in nitrogen heterocyclic compounds.

Introducción

A finales del siglo pasado se evidenció que el oro presenta una actividad catalítica inigualable en reacciones de adición de nucleófilos a enlaces múltiples C-C.^[1-7] Estas reacciones transcurren mediante coordinación de un complejo de Au(I) o de Au(III) sobre un enlace C-C insaturado, lo que provoca una activación π y posterior ataque nucleofílico, sin que ocurra un cambio en el estado de oxidación del metal. La inesperada actividad catalítica del oro propició un creciente interés por estudiar el alcance de su reactividad. Pronto quedó patente que el alto valor del potencial redox Au(I)/Au(III) ($E^\circ = +1.41$ V vs SHE), era una limitante para el diseño de ciclos catalíticos en los que se requiere que el metal experimente un aumento en el estado de oxidación. Motivados en un inicio por razones fundamentalmente descriptivas, y por el interés que ostenta el desarrollo de procesos catalíticos con un metal de baja toxicidad, se llevaron a cabo los primeros intentos por impulsar ciclos redox empleando catalizadores homogéneos de oro. Fue el grupo de Zhang en 2009 el que logró desarrollar los primeros ejemplos de reacciones de homoacoplamiento y acoplamiento cruzado en presencia de un catalizador homogéneo de oro, mediante la adición al sistema catalítico de cantidades estequiométricas de un oxidante externo.^[8] Se observó que acetatos propargílicos

experimentan reacciones de homoacoplamiento o de acoplamiento cruzado con ácidos arilborónicos, en presencia del complejo $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{NTf}_2$ como catalizador y Selectfluor como oxidante. Los resultados de los estudios mecanísticos realizados, los llevaron a proponer el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 1): el precursor de Au(I) inicial reacciona con el acetato propargílico dando una especie vinil-Au(I) (**A**), la cual debido a su naturaleza rica en electrones es eficientemente oxidada por Selectfluor generando la especie vinil-Au(III) **B**. La anterior puede experimentar una etapa de transmetalación con **A** o un ácido arilborónico, formando los intermedios divinil-Au(III) (**C**) o aril-Au(III)-vinil (**D**), los cuales evolucionan vía eliminación reductora a dienonas (**1**) o α -arilenonas (**2**).

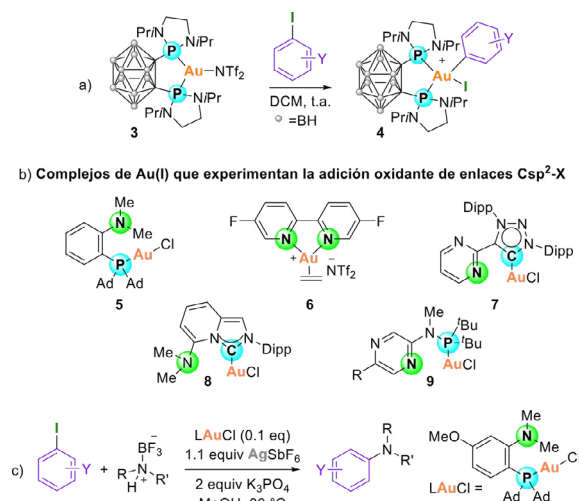
De manera paralela a esta estrategia inicial se desarrollaron otras alternativas. Una de las más eficientes consiste en el diseño de ligandos bidentados con sitios de coordinación en posiciones estratégicas capaces de satisfacer los requerimientos geométricos y electrónicos, tanto de Au(I) como de Au(III).^[9] La primera aplicación de este concepto, se debe al grupo Dr. Didier Bourissou quien en el año 2014 evidenció que la coordinación de un ligando difosfina carborano a un centro catiónico de Au(I) (**3**, Esquema 2a), posibilita que este experimente la adición oxidante de yoduros de arilo a temperatura ambiente (**4**,



Esquema 1. Acoplamiento C-C catalizado por el par Au(I)/Au(III) en presencia de oxidantes fuertes.

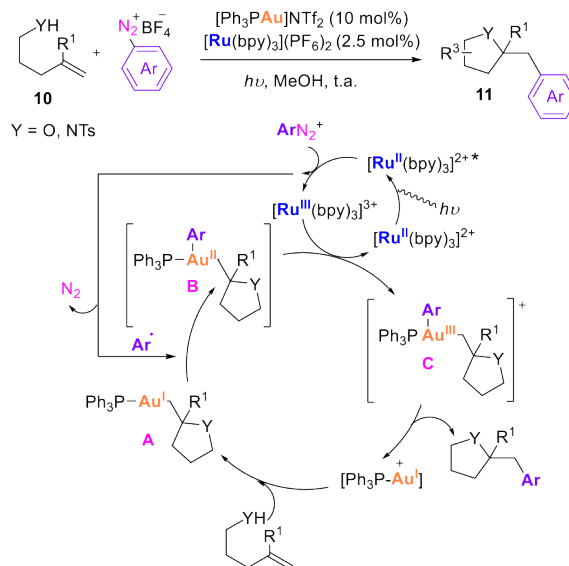
Esquema 2a).^[10] Esto es debido a que este ligando, en lugar de coordinar al centro catiónico de Au(I) con una geometría lineal típica de complejos $L_2Au(I)$, lo obliga a adoptar una geometría angular (ángulo 100.73°).^[11-14] Lo anterior tiene dos efectos; por un lado incrementa la energía del HOMO del fragmento $L_2Au(I)$ incrementando su nucleofilia, y por otro aproxima la geometría del centro de Au(I) a la geometría plano-cuadrada que tendrá en el Au(III). La suma de ambos factores posibilita una disminución de la barrera energética de la oxidación.^[15] A partir de este ejemplo se han diseñado otros ligandos que siguen el mismo principio. La mayoría de ellos son ligandos hemilábiles que poseen un centro de coordinación blando (P o C) capaz de coordinar a Au(I), y un centro de coordinación duro (N), capaz de estabilizar Au(III) (Esquema 2b).^[16-21] Algunos de los complejos de Au(I) con estos ligandos, se han empleado con éxito en catálisis, siendo el ligando MeDalpos (**5**, Esquema 2b) el más versátil a la fecha. En el Esquema 2c se muestra un ejemplo reciente del grupo de Patil que permite llevar a cabo el acoplamiento cruzado de yoduros de arilo con sales de trifluoroborato de aminas alifáticas, empleando un derivado del ligando MeDalpos.^[22]

De entre los métodos que permiten llevar a cabo ciclos redox Au(I)/Au(III), la estrategia que hasta el momento ha dado lugar al mayor número de aplicaciones en catálisis, es el em-



Esquema 2. a) Adición oxidante de yoduros de arilo sobre complejos difosfina carbaboranoAu(I); b) complejos que experimenten la adición oxidante de halogenuros de arilo; c) acoplamiento de sales de trifluoroborato de aminas alifáticas empleando un derivado de MeDalpos.

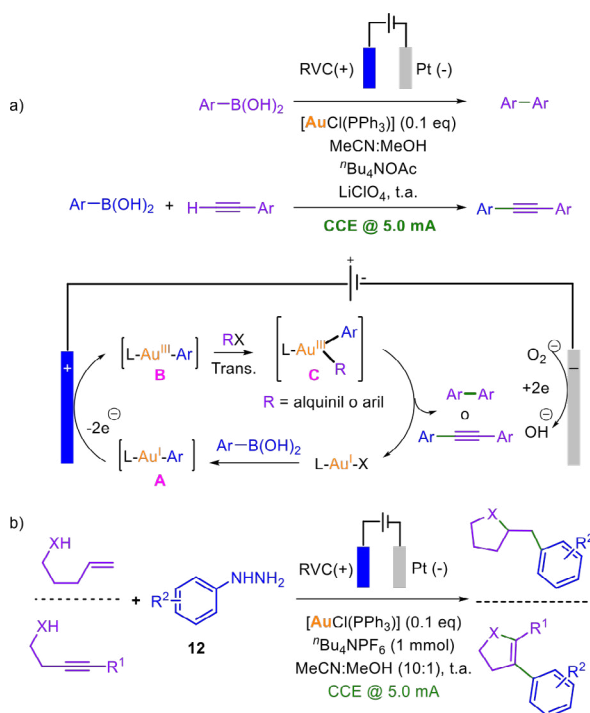
pleo de sales de arildiazonio como electrófilos.^[23-25] Las sales de arildiazonio son electrófilos fuertes que pueden emplearse como equivalentes sintéticos de halogenuros o triflatos de arilo en reacciones de acoplamiento con Pd.^[26-29] Una de las ventajas de su uso es que son fácilmente obtenidas a partir de arilaminas, y que al ser más electrofílicas que los halogenuros de arilo, en general no requieren de altas temperaturas ni de la adición de ligandos. El uso de las sales de arildiazonio como electrófilos en reacciones redox con oro, emerge de la mano del desarrollo de la química fotoredox.^[30-33] En el año 2013 el grupo de Glorius decidió aplicar con éxito un sistema de catálisis dual fotoredox (Au(I)/Ru(III)), para favorecer una reacción de oxi- y aminoarilación de alquenos (Esquema 3).^[34] En este sistema el catalizador de Au(I), es oxidado a Au(III) mediante dos etapas de transferencia monoeléctronica (SET) promovidas por el fotocatalizador de Ru(III) de la siguiente forma: en presencia de luz, el fotocatalizador de rutenio pasa a un estado excitado con energía suficiente para reducir a una sal de arildiazonio. En este proceso el fotocatalizador es oxidado a Ru(III) y se genera un radical arilo. Por otro lado, el catalizador de Au(I) promueve la ciclación del alqueno (**10**) generando una especie alquil-Au(I) (**A**), la cual a su vez experimenta la adición del radical arilo, dando un intermedio de Au(II) (**B**). Este último es oxidado a Au(III) (**C**) por reacción con la forma oxidada del catalizador, el cual se regenera en esta etapa. Finalmente, **C** evoluciona mediante eliminación reductora, para dar productos de oxi- o aminoarilación (**11**) y la forma inicial del catalizador de Au(I). Esta aplicación inicial que involucra una 1,2-difuncionalización del alqueno, fue seguida por aplicaciones posteriores en reacciones de acoplamiento con ácidos borónicos,^[35-37] silanos,^[38-40] arilgermanos,^[41] o reacciones de reordenamiento de tipo Meyer-Schuster entre otras.^[42]



Esquema 3. Alcoxi- y aminoarilación de alquenos promovida por un sistema fotoredox de catálisis dual.

La última estrategia que se ha aplicado al desarrollo de ciclos redox Au(I)/Au(III) es la oxidación anódica electroquímica.^[43] En 2021 el grupo de Shi mostró que se puede llevar a cabo tanto el homoacoplamiento de ácidos arilborónicos como su acoplamiento cruzado con alquinos, generando *in situ* una especie aril-Au(III) mediante oxidación en un ánodo de Pt (Esquema 4a). En este protocolo, el complejo de Au(I) inicial experimenta una reacción de transmetalación con el ácido bo-

rónico formando una especie aril-Au(I) (**A**), la cual es oxidada en el ánodo a aril-Au(III) (**B**). **B** tras una segunda etapa de transmetalación y posterior eliminación reductora, da lugar a los correspondientes productos de acoplamiento (Esquema 4a).^[44] Además de oxidar directamente Au(I) a Au(III), la oxidación anódica electroquímica se ha utilizado con una función similar a la de los catalizadores fotorédox. En 2023 el grupo de Xie evidenció que se pueden utilizar arilhidrazinas (**12**) como precursoras de radicales arilo empleando una celda electroquímica con un electrodo de Pt. Una vez generados, estos radicales en presencia de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ se adicionan sobre el metal dando especies aril-Au(III), las cuales son oxidadas en el ánodo de Pt formando intermedios aril-Au(III), capaces de promover reacciones de cicloarilación similares a las descritas bajo condiciones oxidantes (Esquema 4b).^[45]

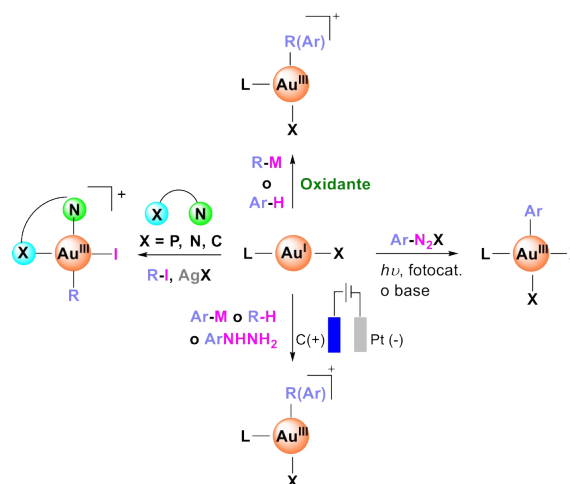


Esquema 4. Acoplamientos C-C con oro promovidos por oxidación electroquímica.

Contribución al desarrollo de reacciones de arilación

El Esquema 5 muestra una visión general de los métodos desarrollados hasta el momento para habilitar ciclos redox Au(I)/Au(III). Aunque se han logrado avances importantes en el diseño de estos ciclos, todavía existen ciertas limitaciones: a) la adición de oxidantes externos adolece de la necesidad de emplear oxidantes fuertes en cantidades superestequiométricas, b) el empleo de ligandos hemilábiles, aunque permite emplear cantidades catalíticas del precursor de Au(I), requiere la presencia de cantidades estequiométricas de una sal de Ag(I), c) los métodos electroquímicos necesitan ajustar las condiciones en cada caso, para evitar reacciones indeseadas de homoacoplamiento o la reducción de los intermedios de Au(I) y Au(III) y d) los procesos fotorédox requieren en la mayoría de los casos la adición de un fotocatalizador, aunque en ciertas ocasiones estas reacciones pueden proceder sólo mediante irradiación o la adición de ciertas bases y/o ligandos.^[46,47]

Nuestro grupo de investigación en 2016 se interesó por el estudio de métodos de arilación empleando sales de aril-



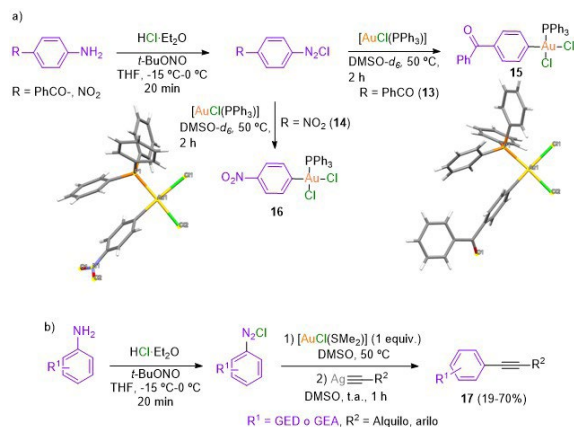
Esquema 5. Estrategias para el desarrollo de ciclos Au(I)/Au(III).

diazonio. El objetivo inicial fue analizar si la oxidación puede transcurrir por vía térmica en una sola etapa, mediante un proceso de dos electrones, similar al que ocurre con Pd.^[26-29] Para ello nos enfocamos en estudiar la etapa de oxidación bajo condiciones térmicas, empleando sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-atrayentes (**PhCO** (**13**), **NO₂** (**14**)), y que tuviesen como contraión un ión cloruro, con el objetivo de formar complejos de Au(III) neutros potencialmente más estables. Al monitorear mediante RMN de ¹H la reacción de cloruro de *p*-benzoilbencendiazonio (**13**), y cloruro de *p*-nitrobencendiazonio (**14**) con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ en DMSO-d_6 a 50°C, pudimos observar que tras 2 h las señales de la sal de arildiazonio de partida se habían consumido, siendo reemplazadas por un conjunto de señales a campo más alto, indicativas de la coordinación a un átomo con mayor densidad electrónica. Los complejos de Au(III) formados (**15** y **16**) pudieron ser aislados y caracterizados por varias técnicas, entre ellas la difracción de rayos-X de monocristal (Esquema 6a). Aunque son relativamente estables, con el tiempo (días), tienden a experimentar eliminación reductora generando el correspondiente cloruro de arilo y el complejo $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ inicial. Por otro lado, comprobamos que la presencia de la fosfina no es indispensable para que la reacción tenga lugar, de modo que el complejo $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ también experimenta la arilación oxidativa, aunque en tiempos de reacción más prolongados.^[48]

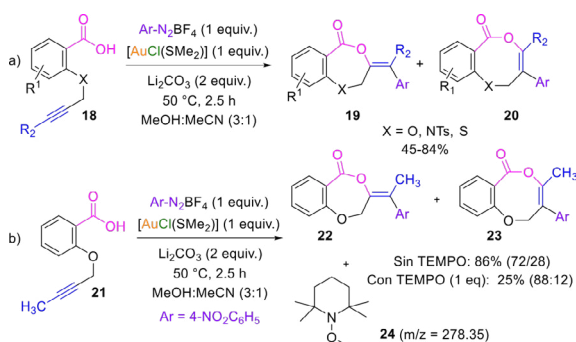
Habiendo establecido condiciones para llevar a cabo la oxidación bajo condiciones térmicas, estudiamos inicialmente la aplicabilidad de este protocolo en la reacción de acoplamiento $\text{C(sp}^2\text{)-C(sp)}$ de sales de arildiazonio con acetiluros de Ag(I) (Esquema 6b). La reacción se llevó a cabo de manera *one pot* en tres etapas, que incluyen la reacción de diazotización, la adición oxidante sobre $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y posterior acoplamiento con un acetiluro de plata. Se obtuvieron aril-alquil o diaril acetilenos (**17**) con un rendimiento global del 19-70%.

Una vez comprobado que la arilación oxidante bajo condiciones térmicas es aplicable a una variedad de sales de arildiazonio y que puede utilizarse para construir enlaces C-C, decidimos examinar si las especies aril-Au(III) obtenidas de esta forma, podían emplearse para promover una reacción de 1,2-carboxiarilación de ácidos alquínicos (**18**). En efecto, pudimos confirmar que ácidos alquínicos provenientes del ácido salicílico y derivados, reaccionan con sales de arildiazonio, formando alquiliden-lactonas de 7 y 8 miembros (**19** y **20** Esquema 7a).^[49] Con el propósito de obtener indicios sobre si en esta transformación la oxidación de Au(I) ocurre en un paso, o bien tiene lugar mediante dos etapas de SET, en este trabajo estu-

diamos el efecto de añadir un inhibidor de radicales (TEMPO = 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)óxido) (Esquema 7b). El resultado fue una disminución del rendimiento de reacción y la detección por masas del producto de captura del radical arilo por el TEMPO (**24**). Ambas observaciones nos evidencian de que a pesar de que la reacción de arilación oxidativa se realiza en ausencia de un fotocatalizador, en ella se generan radicales.



Esquema 6. a) Arilación oxidante de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ con ArN_2Cl ($\text{Ar} = 4\text{-PhCOC}_6\text{H}_5$, $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$); b) acoplamiento $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp})$ mediado por oro.



Esquema 7. a) 1,2-Carboxiarilación de ácidos alquínicos con sales de arildiazonio; b) efecto de la adición de TEMPO.

La evidencia de la formación de radicales arilo en nuestro protocolo de arilación oxidante, nos llevó a explorar la posibilidad de acelerar la reacción mediante la adición de ácido ascórbico. El anterior es un reductor abundante y barato, cuya capacidad para formar radicales arilo a partir de sales de arildiazonio ha sido puesta de manifiesto en varias ocasiones por los grupos de Bravo-Díaz, Martín y Carrillo.^[50-51] Se esperaba que la incorporación de ácido ascórbico en el medio de reacción incrementase la concentración de radicales y si estos eran responsables de la oxidación, se acelerase la formación de los complejos de $\text{Au}(\text{III})$. Para el estudio, añadimos ácido ascórbico (0.1 eq) a una solución de $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ y $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ en DMSO-d_6 a 25°C . Tras 30 min por RMN de ^1H , pudimos observar la completa desaparición de la sal de diazonio y la aparición de las señales características del complejo $[\text{Au}(\text{III})\text{ArCl}_2]$. La adición de ácido ascórbico disminuyó por tanto el tiempo de reacción, incluso a temperatura ambiente. Mediante estudios de resonancia paramagnética electrónica, pudimos corroborar la formación de radicales arilo (Figura 1). Al adicionar ácido ascórbico (0.1 eq) a una solución de $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ en DMSO , en presencia del *N*-óxido de la 5,5-dimetil-1-pirro-

lina (DMPO), cuya función es estabilizar radicales de vida corta, se pudieron detectar dos tipos de señales, un sextuplete y un triplete. El sextuplete es consistente con un radical centrado en carbono que corresponde al aducto estabilizado $\text{DMPO}/4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\cdot$ ($a_N = 14.3\text{ G}$, $a_H = 20.9\text{ G}$), mientras que el triplete corresponde a un producto de degradación de este. En ausencia de ácido ascórbico se observa el mismo tipo de señales, pero en menor intensidad, lo que señala que el ácido ascórbico incrementa la concentración de radicales.^[52]

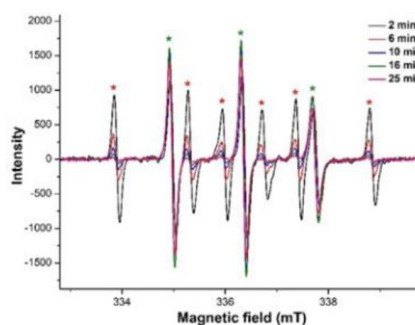


Figura 1. Espectro de RPE de $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$, ácido ascórbico y DMPO.

La detección de radicales arilo nos condujo a indagar, cómo ocurría la oxidación en ausencia de fotocatalizador. Una hipótesis era considerar que transcurriera por dos etapas de SET, siendo la primera la reacción del radical arilo con el precursor de $\text{Au}(\text{I})$ para dar un intermedio de tipo $[\text{Au}(\text{II})\text{ArCl}_2]$, y que este fuese oxidado a $[\text{Au}(\text{III})\text{ArCl}_2]$ por reacción con una segunda molécula de sal de arildiazonio. Para evaluar esta hipótesis, examinamos el perfil energético de la reacción de los radicales $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\cdot$ y $4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\cdot$ con $[\text{AuCl}(\text{DMSO})]$ mediante cálculos DFT (Esquema 8). Observamos que la adición de ambos radicales sobre $[\text{AuCl}(\text{DMSO})]$ es exergónica y ocurre sin barrera energética, dando el complejo $[\text{Au}(\text{II})\text{ArCl}_2]$ con una geometría tipo T. Sorprendentemente, este reacciona con una segunda molécula de sal de diazonio también de manera exergónica y sin barrera energética, generando el complejo $[\text{Au}(\text{III})\text{ArCl}_2]$ y un radical bencendiazonio. La fuerza motriz de este paso de reacción es la afinidad del anión cloruro por el átomo de $\text{Au}(\text{II})$. Un análisis por orbitales moleculares (MO) mostró que la oxidación de $\text{Au}(\text{II})$ a $\text{Au}(\text{III})$, ocurre solo cuando el átomo de cloro se encuentra muy cerca del átomo de $\text{Au}(\text{II})$. Durante la mayoría de la aproximación del Cl al $\text{Au}(\text{II})$ el SOMO está sobre el metal y solo cuando está a una distancia de 2.5 Å del $\text{Au}(\text{II})$ ocurre la oxidación (Figura 2). Finalmente, el radical benzodiazonio se fragmenta en un radical arilo y nitrógeno. Este último paso ocurre con una energía de activación pequeña (7.3 kcal/mol para $\text{R} = \text{NO}_2$, 9.5 kcal/mol para $\text{R} = \text{OMe}$). Los valores de energía obtenidos indican que la adición oxidante en presencia del anión Cl^- es favorable, independientemente de la naturaleza electrónica del sustituyente sobre la sal de arildiazonio.

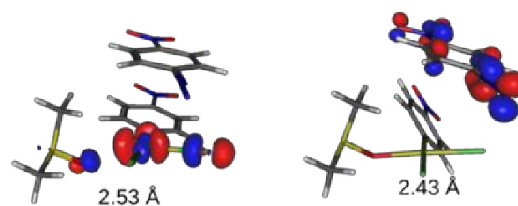
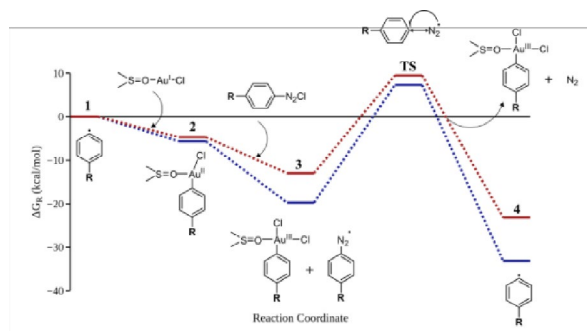
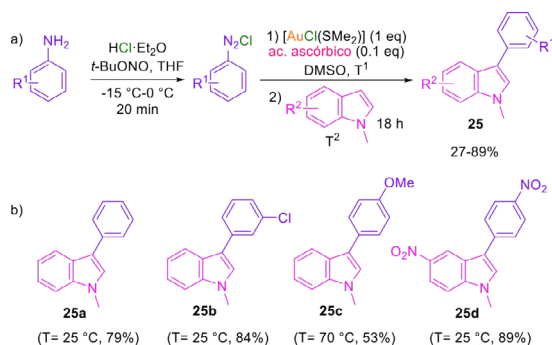


Figura 2. SOMOs del aducto $[\text{4-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{AuCl}][\text{4-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}]$ con Au-Cl fijado a diferentes distancias. Isosuperficie a 0.075 a.u.



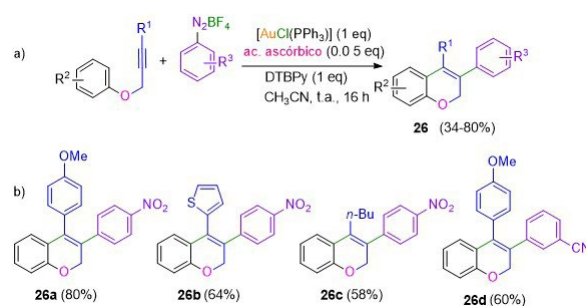
Esquema 8. Perfil energético de las reacciones de $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot$ (azul) y $4\text{-OMeC}_6\text{H}_4\cdot$ (rojo). Calculado por DFT (a nivel M06/def2TZVP).

Posteriormente, aplicamos el protocolo de arilación oxidante en presencia de ácido ascórbico, a una reacción de arilación *one-pot* de *N*-metil indoles. La reacción consta de tres etapas: la generación *in situ* de las sales de arildiazonio, la adición oxidante sobre el complejo $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$, y la posterior arilación del *N*-metil indol. Como resultado se obtuvieron 3-aril-indoles (**25**) con rendimientos de moderados a buenos (Esquema 9). Se observó que la reacción procede con sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-donantes y electrón-atrayentes en posiciones *orto*, *meta* y *para*. Debido a la alta nucleofilia de los *N*-metil indoles, no fue posible desarrollar un proceso catalítico, dado que la reacción de acoplamiento azo con las sales de arildiazonio ocurre competitivamente de manera muy rápida.



Esquema 9. a) Arilación de indoles; b) ejemplos seleccionados.

Satisfactoriamente, el empleo de arilpropargil éteres como nucleófilos nos permitió desarrollar una reacción de carbociclación arilativa empleando 10 mol% de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Pudimos observar que los arilpropargil éteres reaccionan con tetrafluoroboratos de arildiazonio en presencia 2,6-*diterbutil*piridina (DTBPy) como base, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y ácido ascórbico para dar 3,4-diaryl-2H-cromenos (**26**) de manera regio y estereoselectiva (Esquema 10). En este caso fue necesario emplear como contraión de la sal de diazonio, el anión tetrafluoroborato para facilitar la coordinación del alquino. Cálculos DFT mostraron que el anión tetrafluoroborato asiste la oxidación de Au(II) a Au(III) de manera similar al ión cloruro. Sin embargo, experimentalmente se comprobó que, con este contraión, las sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-donantes resultaron no reactivas. Por otro lado, interesantemente uno de los 3,4-diaryl-2H-cromenos obtenidos presentó polimorfismo. El 3,4-diaryl-2H-cromeno **26a** (Esquema 10b), puede cristalizar en dos formas distintas (Figura 3, I (sólido rojo) y II (sólido amarillo)), que difieren en el ángulo diedro entre los anillos aromáticos situados en posiciones 3 y 4. Ambas estructuras son estables a la temperatura y funden con puntos de fusión diferentes sin que haya interconversión.^[53]



Esquema 10. a) Carbociclación arilativa de arilpropargil éteres; b) ejemplos seleccionados.

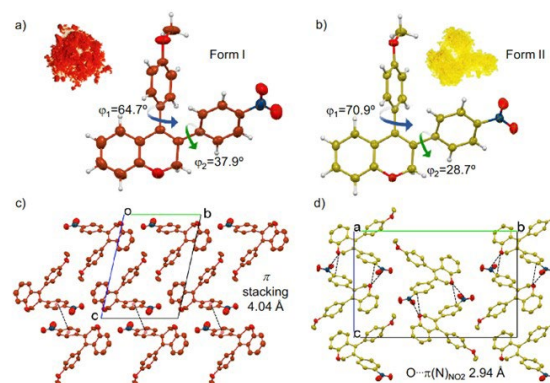


Figura 3. a y b) Diagramas ORTEP de los sólidos I y II; c y d) Interacciones intermoleculares.

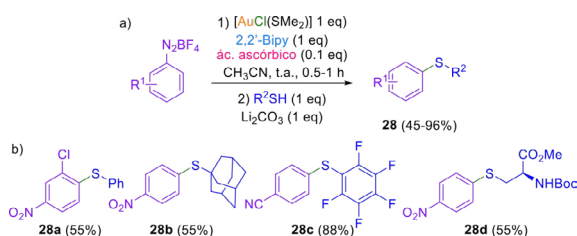
Otros de los nucleófilos compatibles con nuestras condiciones de arilación oxidante fueron los ácidos borónicos, permitiéndonos desarrollar una reacción de tipo Suzuki-Miyaura. En 1996 el grupo de Gênet mostró que los trifluoroboratos de arildiazonio pueden emplearse como electrófilos en reacciones de Suzuki-Miyaura catalizadas por Pd.^[54] Estudios posteriores evidenciaron que el uso de sales de arildiazonio tiene la ventaja de que no es necesario añadir una base, y de que el empleo de ligandos es opcional.^[55,56] Aunado a lo anterior, el grupo de Shi en 2016 mostró los primeros indicios de que el oro puede catalizar el acoplamiento de ácidos arilborónicos con sales de arildiazonio.^[47] Aplicando nuestras condiciones de arilación oxidante, observamos que el tetrafluoroborato de 4-nitrobenzodiazonio es tan reactivo, que da la reacción de acoplamiento en presencia de KF, sin necesidad de añadir ácido ascórbico (Esquema 11a, condiciones A). Sales de arildiazonio con grupos menos electrón-atrayentes requieren la presencia de ácido ascórbico (Esquema 11a, condiciones B) mientras que las sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-donantes necesitan además de ácido ascórbico, de la irradiación con luz, para que el acoplamiento tenga lugar con buenos rendimientos (Esquema 11a, condiciones C).^[57]

Con el objetivo de ampliar nuestro protocolo de arilación oxidante a la formación de enlaces C-S, nos interesamos por estudiar el acoplamiento con ariltioles para la obtención de biariltioéteres. Este tipo de nucleófilos presentan el inconveniente de que el azufre tiene una alta afinidad por el oro pudiendo envenenar el catalizador. Por otro lado, las sales de arildiazonio dan rápidamente el acoplamiento azo formando diazosulfuros.^[58] A pesar de los retos impuestos por la naturaleza de los ariltioles, pudimos encontrar condiciones para llevar a cabo el acoplamiento utilizando cantidades estequiométricas de $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$.^[59-62] Empleamos nuevamente una reacción *one-*



Esquema 11. a) Acoplamiento de ácidos arilborónicos con sales de arildiazonio catalizado por oro, b) ejemplos seleccionados.

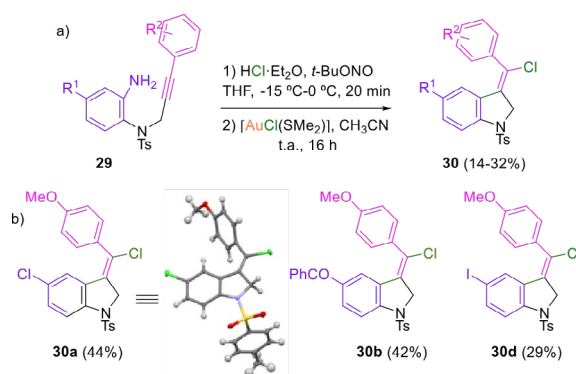
pot en la que en primer lugar se realiza la arilación oxidante sobre $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ (para evitar la formación del diazosulfuro), y después se lleva a cabo el ataque nucleofílico con el ariltiol. Entre los ligandos y las bases que se examinaron, la bipyridina y el Li_2CO_3 fueron los que llevaron a rendimientos más altos (Esquema 12a).^[63] Satisfactoriamente el acoplamiento se pudo aplicar a sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-donantes o electrón-atrayentes. El alcance sobre el tiol fue amplio, pudiéndose emplear tioles ricos y pobres en electrones, e incluso un derivado de la cisteína (**28d**, Esquema 12b).



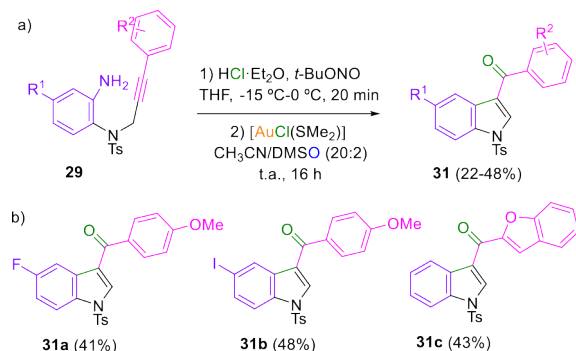
Esquema 12. a) Acoplamiento de ariltioles con sales de arildiazonio catalizado por oro, b) ejemplos seleccionados.

Además de aplicar nuestro protocolo de arilación oxidante a reacciones de 1,2-carboxiarilación y acoplamiento, nos interesamos por estudiar la posibilidad de realizar reacciones de inserción en alquinos. Estudios teóricos sobre la estabilidad de complejos $\text{Au}(\text{III})$ -alquino aislados,^[64,65] han revelado que el enlace $\text{Au}(\text{III})$ -alquino casi no tiene contribución de retrodonación por parte del metal y que su estabilidad se atribuye fundamentalmente a una donación σ por parte del alquino. Como consecuencia, cuando el $\text{Au}(\text{III})$ se coordina con un alquino, el intermedio formado tiene un notable carácter de catión vinílico lo que acentúa su tendencia a experimentar ataques nucleofílicos. Por esta razón a la fecha sólo existe un número limitado de ejemplos en los que el $\text{Au}(\text{III})$ lleva a cabo una reacción de inserción sobre un alquino.^[66,67] Con el objetivo de estudiar la competencia entre inserción y ataque nucleofílico, decidimos explorar la reactividad de alquinos sustituidos con un sustituyente arildiazo en una posición geoméricamente accesible. Para ello sintetizamos como materias primas 2-aminoaril-3-arilpropargil-benzenesulfonamidas (**29**, Esquema 13a), las cuales fueron convertidas *in situ* en las correspondientes sales de arildiazonio. Al tratar estas sales de arildiazonio con $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ en CH_3CN a t.a. obtuvimos 3-(clorometilén)indolinas con una geometría Z alrededor del doble enlace (**30**, Esquema 13a).^[68] La estereoquímica (corroborada por RMN y difracción de rayos X de monocristal), indica que el átomo de Cl se incorporó en la estructura por ataque nucleofílico *anti* sobre un intermedio aril- $\text{Au}(\text{III})$ -alquino. Cuando la reacción se lleva a cabo en mezclas $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ como disolvente, en lugar de Z-3-(clorometilén)indolinas se obtienen 3-benzilindoles, provenientes del ataque nucleofí-

co de la DMSO sobre el intermedio aril- $\text{Au}(\text{III})$ -alquino (Esquema 14). Ambos resultados señalan que aun cuando el alquino se encuentre en una disposición geométrica accesible, el ataque sobre el alquino de cualquier nucleófilo eventual presente en el medio, es más favorable que la inserción. Efectivamente, cálculos DFT (a nivel $\text{SMD}(\text{MeCN})\text{-M06/Def2TZVP}$) mostraron que el ataque nucleofílico del Cl⁻ ocurre sin barrera energética (Vía A, Esquema 15), mientras que el ataque de la DMSO ocurre con una pequeña barrera de 3.6 kcal/mol (Vía B, Esquema 15), y la inserción 1,2 (Vía C, Esquema 15) requiere una energía de 17.5 kcal/mol.



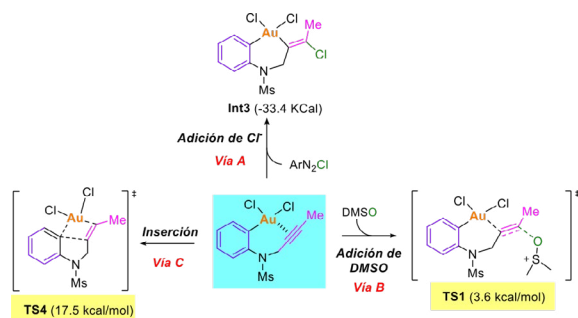
Esquema 13. a) Síntesis de Z-3-(halometilén)indolinas; b) ejemplos seleccionados.



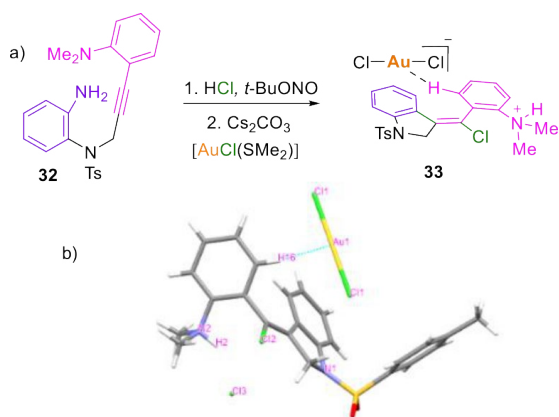
Esquema 14. Síntesis de 3-benzilindoles; b) ejemplos seleccionados.

En un intento por favorecer la inserción mediante estabilización del intermedio alquenil- $\text{Au}(\text{III})$ -aril que se generaría tras la inserción, sintetizamos una 2-aminoaril-3-arilpropargil-benzenesulfonamida con un grupo $2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ sobre el alquino (**32**, Esquema 16). El seguimiento de la reacción con $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ se realizó por RMN de ^1H en CD_3CN . Tras llevar a cabo la reacción de diazotización de **32**, añadir Cs_2CO_3 (para eliminar el exceso de ácido) y $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$, se obtuvo de nuevo un compuesto de tipo indolina, en donde el grupo Me_2N se encuentra protonado en forma de sal de amonio. Esta sal tiende a cristalizar en el medio de reacción, lo que nos permitió elucidar su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal (Esquema 16b). Curiosamente, la estructura formada (**33**) contiene un anión $[\text{AuCl}_2]^-$ que interacciona a corta distancia con uno de los hidrógenos del anillo de arilamonio (H16, Esquema 16b). La distancia $\text{Au}\cdots\text{H-C}$ es de 2.71 (1) Å y el ángulo $\text{Au}\cdots\text{H-C}$ es de 162.10°. Se trata de una de las distancias más cortas encontradas para contactos $\text{Au}\cdots\text{H-C}$ (los valores descritos se encuentran en el rango de 2.74 a 3.67 (1) Å).^[69] El ángulo y la distancia observados permiten describir el contacto $\text{Au}\cdots\text{H-C}$ como un enlace de H donde el Au es el aceptor de hidrógeno. La estructura

se encuentra mantenida adicionalmente por interacciones de tipo electrostático entre el anión cloruro (Cl⁻, Esquema 16b) y la carga positiva del grupo dimetilamonio.



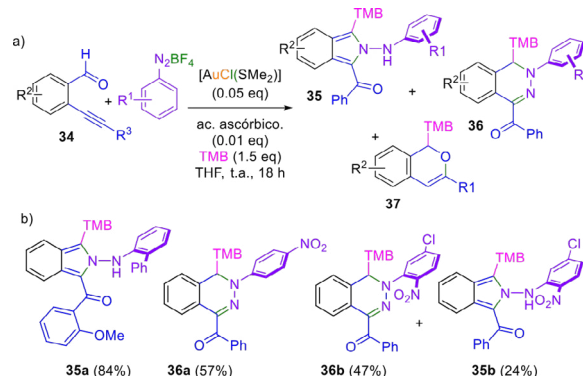
Esquema 15. Valores de energía de intermedios y estados de transición asociados a los procesos de ataque nucleofílico e inserción calculados a nivel de teoría SMD(MeCN)/M06/Def2TZVP.



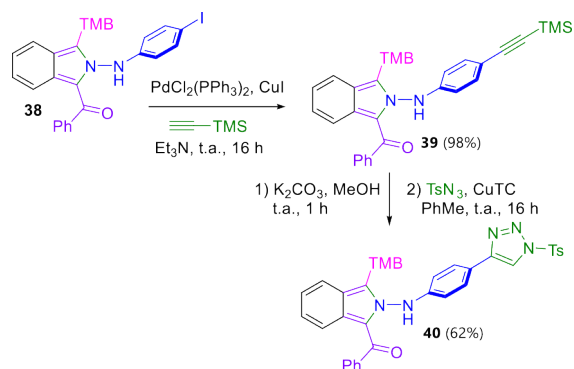
Esquema 16. Reactividad de 2-aminoaril-3-arylpropargil-benzenesulfonamida (**32**) con $[AuCl(SMe_2)]$; b) estructura de rayos-X de **33** e interacción $Au \cdots H-C$.

Aunadas a las reacciones de acoplamiento y de ciclación arilativa, recientemente hemos utilizado las sales de arildiazonio en transformaciones en las que se retiene el grupo diazo obteniendo estructuras heterocíclicas interesantes. Aunque no muy frecuente, este tipo de reactividad ha sido observada en algunas ocasiones, en las que intermedios de tipo vinil-oro actúan como nucleófilos atrapando sales de arildiazonio.^[70-72] En nuestro grupo de investigación, desarrollamos una reacción tricomponente de *o*-alquínilbenzaldehídos (**34**), sales de arildiazonio y trimetoxibenceno (TMB), que da lugar a compuestos de tipo isoindol y/o 1,2-dihidroftalacinas (Esquema 17a).^[73] Ambos compuestos son isómeros estructurales, la formación de uno u otro viene dictada por las características electrónicas y estéricas de la sal de arildiazonio. Así las sales de arildiazonio con sustituyentes voluminosos y/o electrón-donadores, favorecen la formación de compuestos de tipo isoindol (**35a**, **35b**, Esquema 17b), mientras que las sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-atrayentes y poco impedidas favorecen la obtención de 1,2-dihidroftalacinas (**36a**, **36b**, Esquema 17b). Junto a ambos isómeros, se obtiene como subproducto en ciertas ocasiones estructuras de tipo 2*H*-cromeno (**37**, Esquema 17a). La reacción resultó ser bastante general tolerando una gran variedad de sustituyentes sobre el *o*-alquínilbenzaldehído y la sal de arildiazonio. Fue posible escalarla a 1 mmol, y se logró derivatizar uno de los isoindoles obtenidos (**38**), mostrando la estabilidad de la estructura de isoindol (Esquema 18). Para ob-

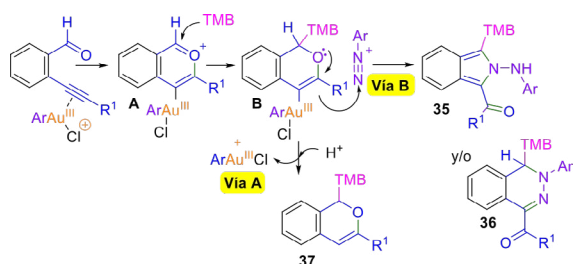
tener indicios acerca del mecanismo de reacción, se llevaron a cabo varios ensayos en los que se evidenció que la reacción es catalizada por especies aril-Au(III).^[73] Una vez generadas, estas especies se coordinarían al alquino promoviendo el ataque nucleofílico intramolecular del grupo aldehído lo que generaría un intermedio de tipo benzopirilio (**A**, Esquema 19). El anterior evolucionaría al alquenil-Au(III) (**B**) por ataque nucleofílico del TMB. A partir de este intermedio se podrían generar los subproductos de tipo 2*H*-cromeno mediante protodemetalación, o bien las estructuras de tipo isoindol o 1,2-dihidroftalacina por ataque nucleofílico sobre la sal de arildiazonio y posterior reordenamiento.



Esquema 17. a) Reactividad de *o*-alquínilbenzaldehídos con sales de arildiazonio y TMB; b) ejemplos seleccionados.



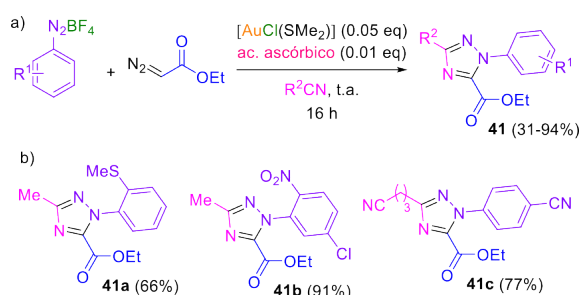
Esquema 18. Derivatización de isoindol **38**.



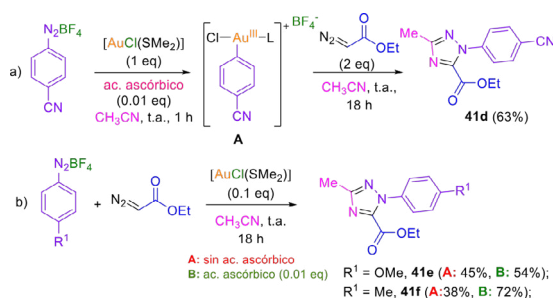
Esquema 19. Propuesta mecanística.

Otra de las transformaciones en la que hemos observado la incorporación del grupo diazo, es la reacción tricomponente de sales de arildiazonio con diazoacetato de etilo y nitrilos. Como resultado se obtienen 1,2,4-triazoles 1,3,5-trisustituidos de manera completamente regioselectiva (Esquema 20a).^[74] La reacción procede bajo condiciones suaves y tolera la presencia de sustituyentes electrón-donantes y electrón-atrayentes en posiciones *orto*, *meta* y *para* de la sal de arildiazonio, así

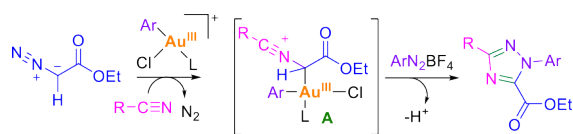
como una variedad de sustituyentes sobre el nitrilo. Podría ser catalizada por Au(I) u Au(III), sin embargo, los estudios mecanísticos realizados apuntan a especies de aril-Au(III) (Esquema 21). Así por ejemplo, se pudo corroborar que cuando se trata 1 eq de 4-CNC₆H₄N₂BF₄ con 1 eq de [AuCl(SMe₂)] en presencia de ácido ascórbico (0.1 eq), se obtiene un complejo aril-Au(III) (**A**, Esquema 21a), el cual reacciona con diazoacetato de etilo, produciendo el triazol **41d** en 63% de rendimiento. Por otro lado, se comprobó que cuando se lleva a cabo la reacción en ausencia de ácido ascórbico, empleando sales de arildiazonio sustituidas con grupos electrón-donadores (OMe, Me, Esquema 21b), que son las menos propensas a formar radicales arilo, el rendimiento decae de manera significativa. Ambos resultados señalan que la especie catalíticamente más activa, es formada en presencia de radicales arilo y es de tipo aril-Au(III).



Esquema 20. a) Síntesis de 1,2,4-triazoles 1,35-trisustituidos; b) ejemplos seleccionados.



Esquema 21. a) Síntesis de triazoles mediada por Au(III), b) disminución de rendimiento en ausencia de ácido ascórbico.



Esquema 22. Propuesta mecanística.

Aunque no se puede excluir totalmente una catálisis mediante Au(I), los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de reacción procede mayoritariamente vía formación de una especie aril-Au(III). La anterior reaccionaría con el diazoacetato de etilo en presencia del nitrilo para generar un iluro de nitrilo de Au(III) (**A**, Esquema 22), el cual evolucionaría vía una reacción de cicloadición [3+2], con la sal de arildiazonio, para generar el triazol correspondiente.^[73]

Conclusiones y perspectivas

Las sales de arildiazonio son electrófilos versátiles que promueven la formación de especies aril-Au(III) bajo condiciones

fotorédox, vía térmica o por la adición de ciertas bases y/o ligandos. En nuestro grupo de investigación hemos constatado, que el ácido ascórbico, un reductor abundante y barato puede promover su oxidación de la siguiente forma: a) generación de un radical, b) adición del radical sobre el precursor de Au(I) para dar una especie aril-Au(II) y c) oxidación de la especie aril-Au(II) a aril-Au(III) mediante reacción con una segunda molécula de sal de arildiazonio. La naturaleza del contra ión de la sal de arildiazonio es importante, ya que este facilita la oxidación de Au(II) a Au(III) transfiriendo densidad electrónica. Un aspecto positivo de este tipo de química es que en muchas ocasiones hemos observado que la reacción se favorece con ligandos muy sencillos. La presencia de fosfinas que usualmente favorece procesos catalíticos, en nuestro caso parece no mejorar los rendimientos. Lo anterior puede deberse a que las fosfinas son propensas reaccionar con la sal de arildiazonio generando un radical fosfonio, o bien experimentar un acoplamiento azo para dar sales de azafosfonio.^[76] Durante el desarrollo de la reacción de acoplamiento de sales de arildiazonio con ariltioles, observamos que el ligando bipyridina es clave para aumentar el rendimiento. Lo anterior podría estar relacionado con el ángulo de mordedura impuesto por la bipyridina, similar a lo observado en la adición oxidante de yoduros de arilo en presencia de ligandos hemilábiles. Por otro lado, hemos advertido que las sales de arildiazonio además de ser fuente de grupos arilo, pueden conducir a compuestos en los que se retiene el grupo diazo. Este tipo de reactividad es atractiva con vistas a la de obtención de heterociclos. La combinación de procesos de ciclación y captura de sales de arildiazonio, podría dar cabida al desarrollo de nuevas reacciones multicomponente que conduzcan a la obtención de heterociclos difíciles de obtener por otras vías.

Bibliografía

- [1] A. S. K. Hashmi, F. D. Toste (eds.), *Modern Gold-Catalyzed Synthesis* Hashmi, A. S. K.; Toste, F. D., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**, <https://doi.org/10.1002/9783527646869>.
- [2] V. Michelet, F. D. Toste, *Gold Catalysis: An Homogeneous Approach*, Imperial College Press, London, UK, **2014**.
- [3] L. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 877-88, <https://doi.org/10.1021/ar400181x>.
- [4] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028-9072, <https://doi.org/10.1021/cr500691k>.
- [5] R. J. Harris, R. A. Widenhoefer, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4533-4551, <https://doi.org/10.1039/C6CS00171H>.
- [6] C. C. Chintawar, A. K. Yadav, A. Kumar, S. P. Sancheti, N. T. Patil, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8478-8558; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00903>.
- [7] T. Wang, A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8948-8978, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00811>.
- [8] G. Zhang, Y. Peng, L. Cui, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3112-3115, <https://doi.org/10.1002/anie.200900585>.
- [9] P. Font, H. Valdés, X. Ribas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202405824, <https://doi.org/10.1002/anie.202405824>.
- [10] M. Joost, A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoun, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654-14657, <https://doi.org/10.1021/ja506978c>.
- [11] O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1601-1605, <https://doi.org/10.1039/DT9920001601>.
- [12] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511-522, <https://doi.org/10.1021/cr960361q>.
- [13] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M.

- López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. L. Pérez, M. A. Ramón, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2061-2038, <https://doi.org/10.1021/ic0259843>.
- [14] R. Visbal, I. Ospino, J. M. López-de-Luzuriaga, A. Laguna, M. C. Gimeno, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4712-4715, <https://doi.org/10.1021/ja401523x>.
- [15] I. Fernández, L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 2140-2145, <https://doi.org/10.1002/jcc.23734>.
- [16] A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 565, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00672-8>.
- [17] M. J. Harper, C. J. Arthur, J. Crosby, E. J. Emmett, R. L. Falconer, A. J. Fensham-Smith, P. J. Gates, T. Leman, J. E. McGrady, J. F. Bower, C. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4440-4445, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01411>.
- [18] P. Font, H. Valdés, G. Guisado-Barrios, X. Ribas, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 9351-9360, <https://doi.org/10.1039/D2SC01966C>.
- [19] S. C. Scott, J. A. Cadge, G. K. Boden, J. F. Bower, C. A. Russell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e2023015626, <https://doi.org/10.1002/anie.202301526>.
- [20] P. Gao, J. Xu, T. Zhou, Y. Liu, E. Bisz, B. Dziuk, R. Lalancette, R. Szostak, D. Zhang, M. Szostak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202218427, <https://doi.org/10.1002/anie.202218427>.
- [21] K. Muratov, E. Zaripov, M. V. Berezvoski, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 3660-3674, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08943>.
- [22] Urvashi, S. Rai, G. Shukla, Nisha, N. T. Patil, *Org. Lett.* **2025**, 27, 2364-2370, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c00203>.
- [23] M. Zhang, C. Zhu, L.-W. Ye, *Synthesis* **2017**, 49, 1150-1157, <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588365>.
- [24] A. Nijamudheen, A. Datta, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 1442-1487, <https://doi.org/10.1002/chem.201903377>.
- [25] I. Medina-Mercado, S. Porcel, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 16206-16221, <https://doi.org/10.1002/chem.202000884>.
- [26] A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4622-4643, <https://doi.org/10.1021/cr0509861>.
- [27] F.-X. Felpin, L. Nassar-Hardy, F. Le Callonnec, E. Fouquet, *Tetrahedron* **2011**, 67, 2815-2831, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.051>.
- [28] F. Mo, G. Dong, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 1582-1593, <https://doi.org/10.1039/C3OB27366K>.
- [29] F. Mo, D. Qiui, L. Zhang, J. Wang, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 5741-5829, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01030>.
- [30] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 102-113, <https://doi.org/10.1039/B913880N>.
- [31] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322-5363, <https://doi.org/10.1021/cr300503r>.
- [32] J. C. Tellis, C. B. Kelly, D. N. Primer, M. Joffroy, N. R. Patel, G. A. Molander, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1429-1439, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00214>.
- [33] A. Y. Chan, I. B. Perry, N. B. Bissonnette, B. F. Buksh, G. A. Edwards, L. I. Frye, O. L. Garry, M. N. Lavagnino, B. X. Li, Y. Liang, E. Mao, A. Millet, J. V. Oakley, N. L. Reed, H. A. Sakai, C. P. Seath, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1485-1542, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00383>.
- [34] B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5505-5508, <https://doi.org/10.1021/ja400311h>.
- [35] T. Cornilleau, P. Hermange, E. Fouquet, *E. Chem. Commun.* **2016**, 52, 10040-10043, <https://doi.org/10.1039/C6CC04239B>.
- [36] A. Tabey, M. Berlande, P. Hermange, E. Fouquet, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 12867-12870, <https://doi.org/10.1039/C8CC07530A>.
- [37] M. Barbero, S. Dughera, *S. Tetrahedron*, **2018**, 74, 5758-5769, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.08.018>.
- [38] S. Kim, J. Rojas-Martin, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 85-88, <https://doi.org/10.1039/C5SC03025K>.
- [39] B. Alcaide, P. Almendros, E. Busto, C. Lázaro-Milla, C. J. Org. Chem. **2017**, 82, 2177-2186, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b03006>.
- [40] Alcaide, B.; Almendros, P.; Bustos, E.; Herrera, F.; Lázaro-Milla, C.; Luna, A. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 2640-2652, <https://doi.org/10.1002/adsc.201700427>.
- [41] G. J. Sherborne, A. G. Gevondian, I. Funez-Ardoiz, A. Dahiya, C. Fricke, F. Schoenebeck, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 15673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 15543-15548, <https://doi.org/10.1002/anie.202005066>.
- [42] B. Alcaide, P. Almendros, E. Busto, A. Luna, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1526-1533, <https://doi.org/10.1002/adsc.201600158>.
- [43] A. Kumar, N. Bhattacharya, N. T. Patil, *ChemCatChem* **2024**, 16, e202401112, <https://doi.org/10.1002/cctc.202401112>.
- [44] S. Zhang, X. Ye, L. Wojtas, W. Hao, X. Shi, *Green Synth. Catal.* **2021**, 2, 82-86, <https://doi.org/10.1016/j.gresc.2021.01.008>.
- [45] H. Liang, Y. Julaiti, C.-G. Zhao, J. Xie, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 338-347, <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00219-w>.
- [46] L. Huang, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, J. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4808-4813, <https://doi.org/10.1002/anie.201511487>.
- [47] R. Cai, M. Lu, E. Y. Aguilera, Y. Xi, N. G. Akhmedov, J. L. Peterson, H. Chen, X. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8772-8776, <https://doi.org/10.1002/anie.201503546>.
- [48] E. O. Asomoza-Solis, J. Rojas-Ocampo, R. A. Toscano, S. Porcel, **2016**, 52, 7295-7298, <https://doi.org/10.1039/C6CC03105F>.
- [49] U. A. Carrillo-Arcos, S. Porcel, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 1837-1842, <https://doi.org/10.1039/C7OB02447A>.
- [50] U. Costas-Costas, E. González-Romero, C. Bravo-Díaz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 632-648, [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010321\)84:3%3C632::AID-HLCA632%3E3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010321)84:3%3C632::AID-HLCA632%3E3.0.CO;2-O).
- [51] F. P. Crisóstomo, T. Martín, R. Carrillo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2181-2185, <https://doi.org/10.1002/anie.201309761>.
- [52] I. Medina-Mercado, E. O. Asomoza-Solis, E. Martínez-González, V. M. Ugalde-Saldivar, L. G. Ledesma-Olvera, J. E. Barquera-Lozada, V. Gómez-Vidales, J. Barroso-Flores, B. A. Frontana-Urbe, S. Porcel, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 634-642, <https://doi.org/10.1002/chem.201904413>.
- [53] I. Medina-Mercado, A. Colin-Molina, J. E. Barquera-Lozada, B. Rodríguez-Molina, S. Porcel, *ACS Catal.* **2021**, 11, 8968-8977, <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01826>.
- [54] S. Darses, T. Jeffery, J.-P. Gènet, J.-L. Brayer, J.-P. Demoute, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3857-3860, [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)00699-5](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)00699-5).
- [55] F.-X. Felpin, S. Sengupta, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 1150-1193, <https://doi.org/10.1039/C8CS00453F>.
- [56] H. Bonin, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3063-3084, <https://doi.org/10.1002/adsc.201100531>.
- [57] I. Medina-Mercado, S. Porcel, *Synthesis* **2022**, 54, 5077-5088, <https://doi.org/10.1055/s-0041-1737882>.
- [58] O. Stadler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 2075-2081, <https://doi.org/10.1002/cber.188401702106>.

- [59] L. Currie, L. Rocchigiani, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 6333–6343, <https://doi.org/10.1039/C8DT00906F>.
- [60] M. S. Messina, J. M. Stauber, M. A. Waddington, A. L. Rheingold, H. D. Maynard, A. M. Spokoyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7065–7069, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04115>.
- [61] M. N. Wenzel, R. Bonsignore, S. R. Thomas, D. Bourissou, G. Barone, A. Casini, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 7628–764, <https://doi.org/10.1002/chem.201901535>.
- [62] S.-L. Zhang, J.-J. Dong, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 1245–1253, <https://doi.org/10.1039/C8OB03143F>.
- [63] A. Caballero-Muñoz, M. Rosas-Ortega, H. Díaz-Salazar, S. Porcel, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26 e202300203, <https://doi.org/10.1002/ejoc.202300203>.
- [64] M. Pernpointner, A. S. K. Hashmi, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2717–2725, <https://doi.org/10.1021/ct900441f>.
- [65] L. Gregori, D. Sorbelli, L. Belpassi, F. Tarantelli, P. Belanzoni, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 3115–3129, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03172>.
- [66] J.-R. Deng, W.-C. Chang, N. C.-H. Lai, B. Yang, C.-S. Tsang, B. C.-B. Ko, S. L.-F. Chan, M.-K. Wong, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 7537–7544, <https://doi.org/10.1039/C7SC02294H>.
- [67] L. Rocchigiani, J. Fernandez-Cestau, G. Agonigi, I. Chambrier, P. H. M. Budzelaar, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13861–13865, <https://doi.org/10.1002/anie.201708640>.
- [68] H. Díaz-Salazar, I. Medina-Mercado, R. Salvador-Reyes, J. E. Barquera-Lozada, D. Martínez-Otero, S. Porcel, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202302074, <https://doi.org/10.1002/chem.202302074>.
- [69] H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer, L. Dobrzanska, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 345–380, <https://doi.org/10.1039/C3CS60251F>.
- [70] S. Taschinski, R. Döpp, M. Ackermann, F. Rominger, F. De Vries, M. F. S. J. Menger, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 16988–16993, <https://doi.org/10.1002/anie.201908268>.
- [71] T. Yuan, Q. Tang, C. Shan, X. Ye, J. Wang, P. Zhao, L. Wotjas, N. Hadler, H. Chen, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4074–4082, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01811>.
- [72] J. Li, H. Shi, S. Zhang, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Org. Lett.* **2021**, 23, 7713–7717, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c02621>.
- [73] H. Díaz-Salazar, G. Osorio-Ocampo, S. Porcel, *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 10163–10174, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c01039>.
- [74] H. Díaz-Salazar, C. M. Ramírez-González, M. A. Rosas-Ortega, S. Porcel, *Tetrahedron* **2024**, 168, 134358, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134358>.
- [75] H. Li, X. Wu, W. Hao, H. Li, Y. Zhao, Y. Wang, P. Lian, Y. Zheng, X. Bao, X. Wan, *Org. Lett.* **2018**, 20, 5224–5227, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02172>.
- [76] E. R. M. Habraken, A. R. Jupp, J. C. Slootweg, *Synlett* **2019**, 30, 875–884, <https://doi.org/10.1055/s-0037-1612109>.



Susana Porcel

Departamento de Síntesis Orgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

C-e: sporcel@unam.mx

ORCID: 0000-0001-7954-7479

Lda. en Química (Universidad de Granada 2001). Estancia de investigación (CNRS, París, 2001-2003). Doctora por la Universidad Autónoma de Madrid (2007). Posdoctorado en la Universidad Paul Sabatier (LHFA, Toulouse, 2007-2010). En 2010 se incorporó al I. de Química de la UNAM como investigadora asociada. Actualmente ejerce como investigadora Titular en dicha institución, impartiendo clases a nivel de Licenciatura en la Facultad de Química de la UNAM y en el posgrado en C.C. Químicas de la UNAM. Su línea de investigación está vinculada al desarrollo de nuevos procesos catalíticos mediados por oro y plata con aplicación en síntesis orgánica.

Connecting the best minds

Chemistry Europe

European Chemical Societies Publishing

Compuestos pinza POCOP *para*-funcionalizados: de la síntesis a las aplicaciones

para-functionalized POCOP pincer compounds: from synthesis to applications

Jordi R.-Galindo, Andrés Amaya-Flórez, Juan S. Serrano-García, David Morales-Morales*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad de México, México.

PALABRAS CLAVE:

Compuestos organometálicos
Compuestos pinza POCOP
Catálisis homogénea
Metalofármacos
Electrocatalizadores

RESUMEN:

En la actualidad, el interés por los compuestos organometálicos ha aumentado significativamente debido a sus diversas aplicaciones. Entre ellos, los compuestos pinza destacan por su alta estabilidad, lo que los hace ideales como catalizadores y para el desarrollo de metalofármacos. Esta revisión explora aspectos clave de estos compuestos, incluyendo las rutas sintéticas para su obtención, una descripción detallada de su estructura y las contribuciones de nuestro grupo de investigación en catálisis homogénea, electrocatálisis y química medicinal, empleando compuestos pinza POCOP *para*-funcionalizados.

KEYWORDS:

Organometallic compounds
POCOP pincer compounds
Homogeneous catalysis
Metallo drugs
Electrocatalysts

ABSTRACT:

Currently, organometallic compounds have gained significant attention due to their diverse applications. Among them, pincer compounds stand out for their high stability, making them ideal candidates as catalysts and for the development of new metallo drugs. This review explores key aspects of these compounds, including synthetic routes, a detailed description of their structure and the contributions of our research group in homogeneous catalysis, electrocatalysis, and medicinal chemistry, focusing on *para*-functionalized POCOP pincer compounds.

Introducción

La gran relevancia de la química organometálica se debe, entre otros factores, a las múltiples aplicaciones de este tipo de compuestos. La presencia de un enlace σ carbono-metal (C-M) les otorga propiedades fisicoquímicas excepcionales, tales como estabilidad química, diversidad estructural y propiedades foto- y electroquímicas, lo cual amplía sus aplicaciones, destacando particularmente en áreas como la catálisis y la química medicinal.^[1-4] En la actualidad, existe una gran variedad de complejos organometálicos, entre los cuales los complejos tipo pinza han captado la atención de la comunidad científica por su notable versatilidad en diseño y aplicabilidad.^[5]

La estructura de estos compuestos se compone de un ligante tridentado que puede coordinarse a un centro metálico (M) mediante dos grupos donadores (D, D') en una conformación *trans*, específicamente en una conformación meridional k^3 -DED', donde el átomo donador central (E) puede ser neutro o iónico. Esta disposición favorece la formación de un compuesto estable por efecto quelato, generando dos metalaciclos que pueden ser de cinco y/o seis miembros, dependiendo del tipo de conector (L, L'). Además, el ligante auxiliar (X) permite modular la esfera de coordinación del centro metálico, como se ilustra en la Figura 1.^[6]

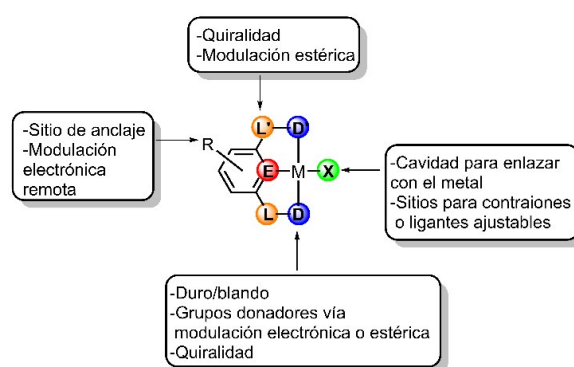


Figura 1. Representación estructural de los compuestos tipo pinza.

Actualmente, los complejos tipo pinza pueden ser clasificados como clásicos y no clásicos, siendo la principal diferencia el tipo de átomos donadores y el átomo central presentes en la estructura. Las pinzas clásicas son aquellas en las que el átomo central es aniónico y sus dos grupos donadores son neutros, mientras que las pinzas que no cumplen estas características se denominan no clásicas.^[7,8] La variedad de ligantes tridentados que pueden coordinarse al centro metálico da lugar a una

amplia gama de estos compuestos. Así, existen tanto pinzas simétricas (PNP, POCOP, PNCNP, SCS, NNN, CCC, PCP) como no simétricas (SCN, PCN), tal como se ilustra en la Figura 2.

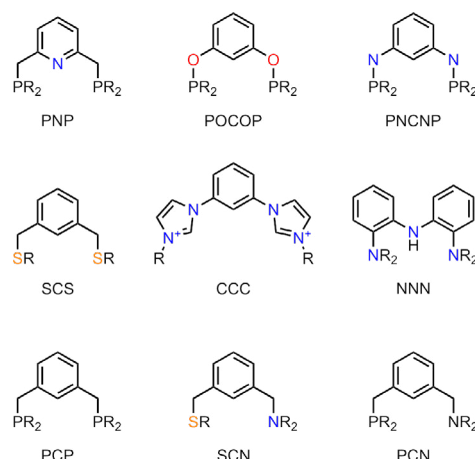


Figura 2. Tipos de estructuras de ligantes tipo pinza.

Recientemente, se han desarrollado ligantes tipo pinza donde el donador central (E), puede ser un metal de grupo principal o un metaloide, cuya estructura general se muestra en la Figura 3. Este tipo de ligantes exhiben ambientes estéricos inusuales difíciles de lograr con ligantes orgánicos clásicos como aminas o fosfinas. Además, debido a la acidez y la baja electronegatividad del donador central, estos ligantes presentan propiedades electrónicas y modos de coordinación característicos.^[9,10]

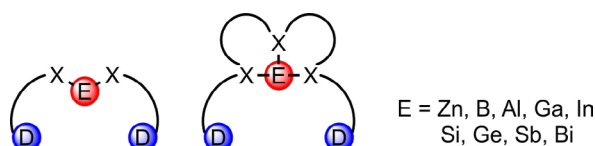


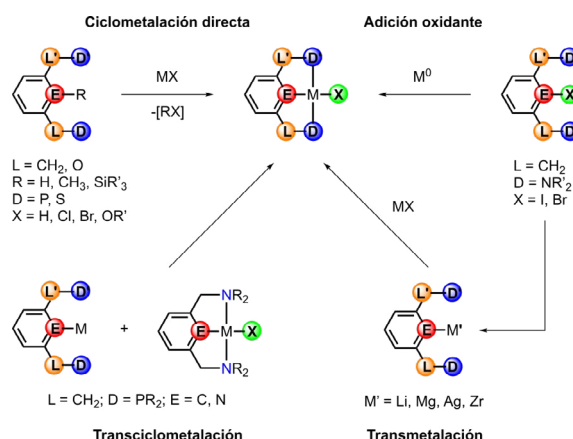
Figura 3. Ligantes tipo pinza con metales de grupo principal y metaloides.

Esta revisión tiene como objetivo familiarizar al lector con los compuestos tipo pinza y las rutas sintéticas para su obtención, con un énfasis particular en las pinzas POCOP, analizando sus características estructurales, además de las aplicaciones y las contribuciones de los compuestos pinza POCOP para-funcionalizados realizadas por nuestro grupo de investigación en áreas como la catálisis homogénea y la química medicinal.

Síntesis de compuestos tipo pinza

Existen distintas estrategias sintéticas para la obtención de compuestos tipo pinza las cuales se presentan en el Esquema 1.^[11,12] La síntesis por ciclometalación directa consiste en la activación de un enlace C-R (donde R = H, CH₃, SiR'₃) para formar los metalociclos, sin modificar el estado de oxidación del metal. De esta manera, no se requiere la activación previa del ligante ni el uso de reactivos adicionales, lo que hace que se considere un método de síntesis sencillo.^[13] Esta metodología es preferida para la formación de pinzas PCP y SCS con metales del grupo 10, incluyendo, por ejemplo, las pinzas POCOP de Ni, Pd y Pt.^[14-16]

La síntesis por adición oxidante se emplea cuando los sustituyentes del ligante pinza son sensibles a ácidos o termolábiles, ya que la activación del enlace C-H en la ciclometalación



Esquema 1. Rutas sintéticas de compuestos tipo pinza.

directa libera ácido como subproducto. Este proceso ocurre mediante la adición del metal al enlace C-X del ligante, oxidando al metal en el proceso.^[17,18] La transmetalación implica la coordinación del ligante a un metal intermediario (M = Li, Mg, Ag, Zr), que posteriormente es intercambiado por el metal de interés.^[13,19] Esta ruta es especialmente útil para la obtención de compuestos pinza con carbenos en su estructura.^[20,21] La síntesis por transciclometalación se utiliza para obtener compuestos tipo pinza cuya síntesis no ha sido posible mediante otros métodos. Este proceso se lleva a cabo mediante el intercambio de un ligante ciclometalado por otro. La fuerza motriz de esta reacción se debe a una mayor interacción entre el metal y los átomos donadores del ligante receptor.^[22,23]

El mecanismo de la ciclometalación de los compuestos tipo pinza comienza con la coordinación de los átomos donadores laterales, seguida por la activación del enlace C-R. Esta activación generalmente se desarrolla mediante adición oxidante/eliminación reductora, metátesis sigma, o disociación iónica/desprotonación asistida por ion como se muestra en la Figura 4, dependiendo del metal utilizado y de la fuerza del enlace M-C y M-R.^[24] En 2012, Vabre y colaboradores realizaron un estudio utilizando Teoría del Funcional de Densidad (DFT), en el que calcularon las energías de los mecanismos mencionados para pinzas PC_{sp}3P. Los resultados mostraron que el mecanismo de menor energía consistía en un proceso de dos pasos, comenzando con la disociación iónica seguida de una desprotonación asistida por anión.^[25] Además, se observó que la formación de intermediarios diméricos podía originar competencias o menores rendimientos.^[26]

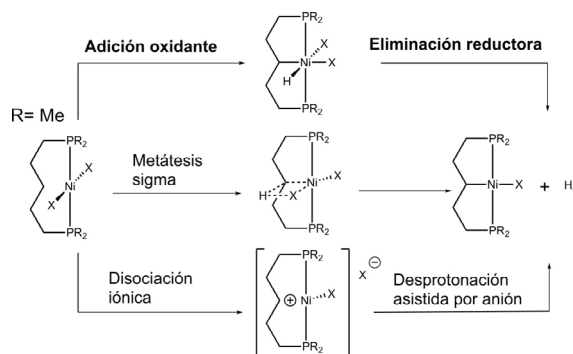


Figura 4. Mecanismos de metalación para pinzas PCP, calculados mediante DFT.

Compuestos tipo pinza POCOP

El éxito de los compuestos pinza radica en la versatilidad de aplicaciones que ofrece su estructura sencilla. Como se indicó anteriormente, estos compuestos han sido empleados como catalizadores en diversas reacciones, tales como la reacción de Heck,^[27,28] la activación de enlaces C-H,^[29,30] o el acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura,^[31,32] entre otras. Además, se han utilizado como sensores,^[33] sintones para la síntesis de dendrímeros,^[6,34] y potenciales agentes anticancerosos.^[35-38] También se han encontrado en los sitios activos de algunas metaloproteínas, como la lactato racemasa y la Ni/Fe-monóxido de carbono deshidrogenasa.^[39,40]

A pesar de sus múltiples aplicaciones, la síntesis de estos complejos no es trivial. En particular, en los complejos tipo pinza PCP, la dificultad principal radica en la activación del enlace C-H o en la desactivación que algunos de estos compuestos experimentan bajo ciertas condiciones de reacción cuando se emplean como catalizadores.^[15] Para superar estas limitaciones, se reportó de manera independiente la síntesis de un nuevo ligante bisfosfinito y sus complejos de paladio, primero por Morales-Morales y Jensen,^[27] unos meses después por el grupo de Bedford los cuales se muestran en la Figura 5.^[31]

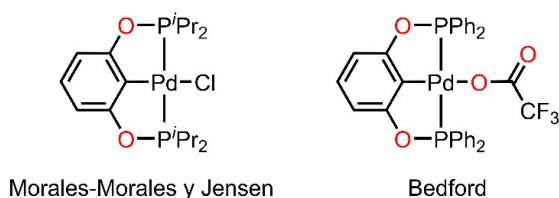
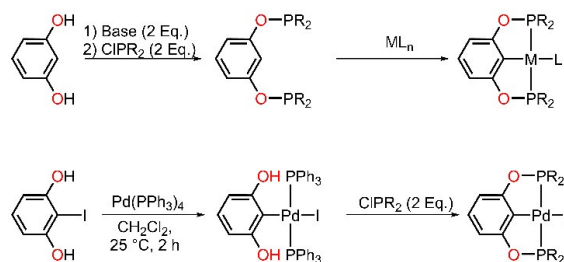


Figura 5. Primeros compuestos tipo pinza POCOP publicados.

Estos sistemas, hoy en día conocidos como compuestos tipo pinza POCOP, están formados por un ligante bisfosfinito alquilo o aril- sustituido, derivado del resorcinol o de sus análogos, y un fragmento metálico. Estos compuestos surgieron como una alternativa a los clásicos sistemas PCP, ya que presentan características similares, como alta estabilidad térmica, robustez y mayor reactividad. No obstante, en comparación con los sistemas tipo bisfosfina, los ligantes POCOP pueden sintetizarse con mayor facilidad.^[15,41]

La ruta convencional de síntesis mostrada en el Esquema 2 (arriba) consiste en la formación del ligante pinza a través de una reacción ácido-base entre el resorcinol o sus análogos con una base orgánica, como trietilamina o dimetilaminopiridina, o una base inorgánica fuerte, como el hidruro de sodio. A continuación, se añade la clorofosfina correspondiente para formar el ligante bisfosfinito, y el complejo se obtiene mediante ciclo-metalación directa.^[27] Como ruta alternativa, la síntesis puede realizarse a través de la adición oxidante de un precursor metálico al yodoresorcinol, seguida de la adición electrofílica de la clorofosfina correspondiente al complejo previamente formado, tal como se presenta en el Esquema 2 (abajo).^[42]

El entorno químico que rodea al metal en los compuestos tipo pinza modula sus propiedades estéricas y electrónicas. En particular, los ligantes bisfosfinito se destacan por poseer propiedades estéricas similares a las fosfinas, estabilizando geometrías con bajo número de coordinación cuando presentan sustituyentes estéricamente demandantes, como el *tert*-butilo. Sin embargo, al emplear sustituyentes menos voluminosos, la esfera de coordinación se expande a geometrías como la octaédrica.^[43,44] Adicionalmente, en comparación con el ligante bisfosfinito, los compuestos pinza POCOP son estables a la humedad y resistentes a la oxidación, debido a que el enlace



Esquema 2. Síntesis de compuestos pinza POCOP. Ciclo-metalación (arriba) y adición oxidante (abajo).

P-O les confiere propiedades electrónicas similares a las de los fosfitos. Esto incrementa la capacidad π -aceptora del átomo de fósforo, favoreciendo el efecto de retrodonación y resultando en enlaces P-M más cortos que los de sus análogos PCP.^[41]

El creciente interés en los compuestos pinza ha llevado al estudio de su síntesis con distintos metales de transición, como el níquel, con el objetivo de aprovechar sus propiedades redox y su capacidad para llevar a cabo distintos mecanismos de reacción.^[45] El primer compuesto POCOP-Ni(II) sintetizado, que se muestra en la Figura 6, fue descrito por nuestro grupo de investigación en 2006,^[46] y se evaluó su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-S. Posteriormente, Zargarian reportó diversos compuestos POCOP-Ni(II) modificando tanto el ligante auxiliar como el alquilo sustituyente de la fosfina.^[47] En el año 2015, nuestro grupo de investigación publicó la síntesis de una serie de compuestos POCOP-Ni(II) funcionalizados en la posición *para*- con un grupo hidroxilo, lo que permitió la derivatización de esta pinza hacia una serie de complejos adicionales.^[16]

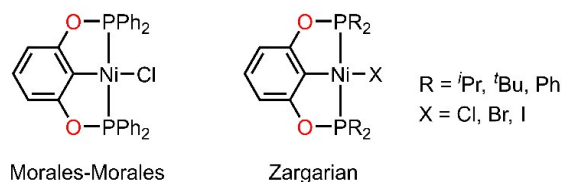


Figura 6. Primeros compuestos tipo pinza POCOP-Ni(II) publicados.

Aplicaciones de compuestos tipo pinza POCOP para-sustituidos

La capacidad como sensores moleculares de una serie de pinzas POCOP *para*-hidroxil funcionalizadas (**1-3**) los cuales se presentan en la Figura 7, fue evaluada.^[33] Estos compuestos detectaron algunos iones inorgánicos (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , SO_4^{2-} , CN^-) y acetato. En una disolución de CH_3CN , el ion fluoruro (**1-F**) generó un efecto batocrómico con un cambio colorimétrico y la activación simultánea de la fluorescencia en los compuestos **1-3**. El cambio colorimétrico se debe al intercambio del ligante auxiliar cloruro por cianuro (**1-CN**) con una alta selectividad $\log K_a = 4.38 - 5.03 \text{ M}^{-1}$. Adicionalmente, el compuesto **1** permitió la detección selectiva del anión fluoruro sobre otros aniones, mediante fluorescencia con un límite de detección de $5.66 \mu\text{M}$, atribuible a la deprotonación del grupo hidroxilo.

Los compuestos **1-3** también han sido empleados en el ámbito de las energías limpias, como modificadores en electrodos de pasta de carbono para la electro-oxidación de metanol con el objetivo de fabricar celdas de combustible.^[50] Se identificó la presencia del par redox Ni(II)/Ni(III) y se estableció una relación entre las variaciones en los potenciales de oxida-

ción y el efecto estérico de los sustituyentes alquilo en el ligante pinza. La presencia de un grupo sustituyente estéricamente demandante como ^tBu provocó una disminución de la actividad electrocatalítica. Así, el compuesto **1** presentó la mejor actividad ($5.2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), con una densidad de corriente de 429.5 mA cm^{-2} .

Recientemente, la evaluación de la actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado C-S para la tiolación de iodobenceno de una serie de compuestos pinza *para*-naftil y *para*-bifenil funcionalizados (**4 - 9**, Figura 7) fue reportada, usando como referencia los compuestos *para*-hidroxi funcionalizados (**1 - 3**).^[1] Exceptuando **2**, **6** y **7**, los compuestos presentaron porcentajes de conversión superiores al 97%. De manera interesante, se observó un incremento del 12% de conversión en **2**, a 99% y 97% en **5** y **7** respectivamente.

La actividad citotóxica contra líneas celulares cancerosas de los compuestos **1 - 3** y **10** (Figura 7) fue evaluada,^[49] empleando la línea celular COS-7 como control y *cis*platino como referencia. Tanto el compuesto **1** como el **3**, presentaron una actividad superior al *cis*platino en las líneas de glía, colon y mama (U251, HCT-15 y MCF7, respectivamente). El compuesto **3** fue el más activo de toda la serie, con un valor de $\text{IC}_{50} = 2.43 \pm 0.3 \mu\text{M}$ contra la línea celular de glioblastoma de SNC. Mediante estudios de *docking*, se encontró que **3** es capaz de unirse al DNA y a la Topoisomerasa I. En cuanto al análisis de la actividad antioxidante, el compuesto **10** presentó actividades similares al BHT y al α -tocoferol empleados como referencia.

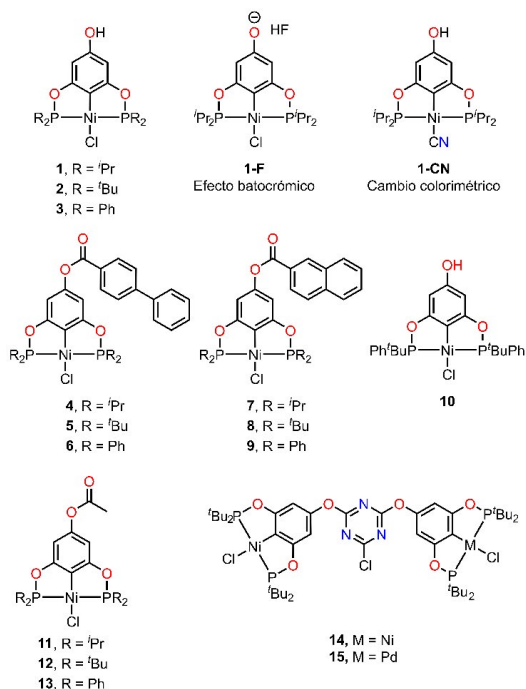


Figura 7. Aplicaciones de compuestos pinza POCOP *ph*-hidroxisustituídos.

Adicionalmente, fue evaluada la actividad citotóxica contra diversas líneas celulares cancerosas humanas de una serie de compuestos pinza *para*-acetil funcionalizados (**11 - 13**, Figura 7), se emplearon la línea celular COS-7 como control y *cis*platino como referencia.^[35] La inhibición de la proliferación celular fue significativa en algunas líneas celulares, por ejemplo en leucemia (K-512), el compuesto **11** tuvo una actividad ($\text{IC}_{50} = 7.32 \pm 0.60 \mu\text{M}$) superior al *cis*platino ($\text{IC}_{50} = 8.6 \pm 0.9 \mu\text{M}$). Mientras que en la línea celular MCF7

presentó una actividad moderada ($\text{IC}_{50} = 14.36 \pm 0.02 \mu\text{M}$) en comparación con el *cis*platino ($\text{IC}_{50} = 7.32 \pm 0.60 \mu\text{M}$). Finalmente, mediante estudios de *docking* se encontró que el compuesto **11** interactúa con el receptor de progesterona con un valor de marcaje de acoplamiento de $\Delta G^\circ = -4.15 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Asimismo, los compuestos tipo pinza POCOP fueron funcionalizados con *s*-triazina para el desarrollo de sintones aptos para el diseño de compuestos dendriméricos o polimetálicos.^[50] Con esta ruta de síntesis se obtuvieron de manera sencilla los compuestos bimetalicos de Ni(II) y heterobimetalico de Ni(II)/Pd(II). Igualmente, se realizó un análisis supramolecular de las estructuras de rayos X, donde se identificaron interacciones tipo π - π entre los anillos de triazina. Investigaciones actuales de nuestro grupo de investigación se enfocan en evaluar las propiedades catalíticas de estos materiales.

Conclusiones

Este artículo revisa los compuestos tipo pinza, con un enfoque especial en los complejos POCOP publicados por nuestro grupo de investigación, abordando su estructura, métodos de síntesis, y aplicaciones en distintas áreas. A lo largo de la revisión, se describen las rutas de síntesis comúnmente empleadas para estos compuestos, resaltando los mecanismos específicos de activación del enlace C-X y su flexibilidad estructural, que les permite ser empleados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado, en detección molecular, como potenciales agentes anticancerosos y en celdas de combustible para la producción de energías verdes. En resumen, los compuestos tipo pinza POCOP demuestran una notable versatilidad tanto estructural como funcional, además de diversidad en los campos de aplicación.

Agradecimientos

J. R.-G., A. A.-F., y J. S. S.-G. agradecen al CONAHCyT por las becas de doctorado otorgadas, CVU 1099979, 1032866 y 997800, respectivamente. D. M.-M. agradece el apoyo financiero para esta investigación otorgado por PAPIIT-DGPA-UNAM (PAPIIT IN223323).

Bibliografía

- [1] L. E. López-Robledo, E. E. Ortiz-Fuentes, E. Rufino-Felipe, J. S. Serrano-García, A. Arenaza-Corona, S. Hernandez-Ortega, H. Valdés, L. Gonzalez-Sebastian, V. Reyes-Márquez, D. Morales-Morales, *New J. Chem.* **2024**, <https://doi.org/10.1039/D4N1J03776F>.
- [2] R. Favela-Mendoza, E. Rufino-Felipe, H. Valdés, R. A. Toscano, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *512*, 119920, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119920>.
- [3] G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3-25, <https://doi.org/10.1021/jm100020w>.
- [4] S. M. Qader, Azhin hamad mohammed, A. M. Muhammed, R. A. Omer, E. I. Abdulkareem, R. F. Rashid, *Rev. Inorg. Chem.* **2024**, <https://doi.org/10.1515/revic-2024-0066>.
- [5] J. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales, *Curr. Org. Synth.* **2009**, *6*, 169-192, <https://doi.org/10.2174/157017909788167293>.
- [6] H. Valdés, L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 229-257, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.05.034>.
- [7] M. Vogt, R. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3885-3898, <https://doi.org/10.1002/ejic.202000513>.
- [8] S. G. Churusova, D. V. Aleksanyan, E. Yu. Rybalkina, O. Yu. Susova, A. S. Peregudov, V. V. Brunova, E. I. Gutsul, Z. S. Klemenko

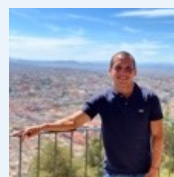
- va, Y. V. Nelyubina, V. N. Glushko, V. A. Kozlov, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 9880–9898, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01138>.
- [9] J. Takaya, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 1964–1981, <https://doi.org/10.1039/D0SC04238B>.
- [10] J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203096, <https://doi.org/10.1002/chem.202203096>.
- [11] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 3750–3781, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011015\)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6).
- [12] D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quím. Mex.* **2004**, 48, 338–346.
- [13] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576–623, <https://doi.org/10.1021/cr900279a>.
- [14] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024, <https://doi.org/10.1039/DT9760001020>.
- [15] D. Morales-Morales, *Mini Rev. Org. Chem.* **2008**, 5, 141–152, <https://doi.org/10.2174/157019308784223578>.
- [16] M. A. García-Eleno, E. Padilla-Mata, F. Estudiante-Negrete, F. Pichal-Cerda, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *New J. Chem.* **2015**, 39, 3361–3365, <https://doi.org/10.1039/C5NJ00052A>.
- [17] W. Eder, D. Himmelbauer, B. Stöger, L. F. Veiros, M. Pignitter, K. Kirchner, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 13915–13924, <https://doi.org/10.1039/D1DT02407H>.
- [18] S. S. Racharlawar, A. Kumar, N. Mirzadeh, S. K. Bhargava, J. Wagler, P. R. Likhar, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772–773, 182–187, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.09.017>.
- [19] A. Pape, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2281–2284, <https://doi.org/10.1002/anie.199422811>.
- [20] X.-Y. Liu, Y.-C. Zhang, W. Huang, R. Jin, Z. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2023**, 994, 122728, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122728>.
- [21] H. H. Pham, B. Donnadieu, T. K. Hollis, *Appl. Organomet. Chem.* **2024**, 38, <https://doi.org/10.1002/aoc.6789>.
- [22] M. Gagliardo, C. H. M. Amijs, M. Lutz, A. L. Spek, R. W. A. Havenith, F. Hartl, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11133–11144, <https://doi.org/10.1021/ic701501q>.
- [23] P. Dani, M. A. M. Toorneman, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, 19, 5287–5296, <https://doi.org/10.1021/om0005001>.
- [24] V. Subramaniyan, B. Dutta, A. Govindaraj, G. Mani, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7203–7210, <https://doi.org/10.1039/C8DT03413C>.
- [25] B. Vabre, M. L. Lambert, A. Petit, D. H. Ess, D. Zargarian, *Organometallics* **2012**, 31, 6041–6053, <https://doi.org/10.1021/om3003784>.
- [26] A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Organometallics* **2008**, 27, 5723–5732, <https://doi.org/10.1021/om8005454>.
- [27] D. Morales-Morales, C. Gause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 958–963, [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00616-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00616-7).
- [28] A. Naghipour, S. J. Sabounchei, D. Morales-Morales, D. Canseco-González, C. M. Jensen, *Polyhedron* **2007**, 26, 1445–1448, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.11.023>.
- [29] J. S. Serrano-García, A. Amaya-Flórez, J. R.-Galindo, L. González-Sebastián, L. H. Delgado-Rangel, D. Morales-Morales, *Inorganics* **2024**, 12, 221, <https://doi.org/10.3390/inorganics12080221>.
- [30] H. Valdés, E. Rufino-Felipe, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 898, 120864, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.07.015>.
- [31] R. B. Bedford, S. M. Draper, P. Noelle Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, 24, 745–747, <https://doi.org/10.1039/B004793G>.
- [32] S. Ogo, Y. Takebe, K. Uehara, T. Yamazaki, H. Nakai, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *Organometallics* **2006**, 25, 331–338, <https://doi.org/10.1021/om0503592>.
- [33] M. K. Salomón-Flores, I. J. Bazany-Rodríguez, D. Martínez-Otero, M. A. García-Eleno, J. J. Guerra-García, D. Morales-Morales, A. Dorazco-González, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4950–4959, <https://doi.org/10.1039/C6DT04897H>.
- [34] M. Esfandiari, G. Havaei, S. Zahiri, G. Mohammadnezhad, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 472, 214778, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214778>.
- [35] A. Sánchez-Mora, E. Briñez, A. Pico, L. González-Sebastián, J. Antonio Cruz-Navarro, A. Arenaza-Corona, N. Puentes-Díaz, J. Ali-Torres, V. Reyes-Márquez, D. Morales-Morales, *Chem. Biodiversity* **2024**, 21, e202400995, <https://doi.org/10.1002/cbdv.202400995>.
- [36] M. Hosseini-Kharat, D. Zargarian, A. M. Alizadeh, K. Karami, M. Saeidifar, S. Khalighfar, L. Dubrulle, M. Zakariazadeh, J. P. Cloutier, Z. Sohrabijam, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 16944–16957, <https://doi.org/10.1039/c8dt03079k>.
- [37] T. Zou, J. Liu, C. T. Lum, C. Ma, R. C. Chan, C. Lok, W. Kwok, C. Che, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10283–10287, <https://doi.org/10.1002/ange.201405384>.
- [38] M. Hosseini-Kharat, R. Rahimi, D. Zargarian, Z. Mehri Lighvan, A. A. Montazi-Borjani, T. Sharifi, E. Abdollahi, H. Tavakol, T. Mohammadi, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2019**, 37, 3788–3802, <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1527724>.
- [39] T. Xu, G. Bauer, X. Hu, *ChemBioChem* **2016**, 17, 31–32, <https://doi.org/10.1002/cbic.201500498>.
- [40] M. D. Wodrich, X. Hu, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 2, 0099, <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0099>.
- [41] D. M. Roddick, en *Organometallic Pincer Chemistry* (Eds.: G. van Koten, D. Milstein), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 49–88, https://doi.org/10.1007/978-3-642-31081-2_3.
- [42] T. Kimura, Y. Uozumi, *Organometallics* **2006**, 25, 4883–4887, <https://doi.org/10.1021/om060506b>.
- [43] J. M. Goldberg, G. W. Wong, K. E. Brastow, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2015**, 34, 753–762, <https://doi.org/10.1021/om501166w>.
- [44] J. Jover, J. Cirera, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15036–15048, <https://doi.org/10.1039/C9DT02876E>.
- [45] M. Asay, D. Morales-Morales, en *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications* (Eds.: G. van Koten, R.A. Gossage), Springer, Cham, **2015**, pp. 239–268, https://doi.org/10.1007/3418_2015_135.
- [46] V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059–5062, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.05.094>.
- [47] V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics* **2007**, 26, 4321–4334, <https://doi.org/10.1021/om700400x>.
- [48] F. Hernández-García, A. T. Sanchez-Mora, J. S. Serrano-García, A. Amaya-Florez, L. A. Ortiz-Frade, G. A. Alvarez-Romero, J. A. Cruz-Navarro, D. Morales-Morales, *Processes* **2024**, 12, 1466, <https://doi.org/10.3390/pr12071466>.
- [49] A. Amaya-Flórez, J. S. Serrano-García, J. Ruiz-Galindo, A. Arenaza-Corona, J. A. Cruz-Navarro, A. L. Orjuela, J. Ali-Torres, M. Flores-Alamo, P. Cano-Sanchez, V. Reyes-Márquez, D. Morales-Morales, *Front. Chem.* **2024**, 12, 1483999, <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1483999>.
- [50] J. S. Serrano-García, M. A. García-Eleno, A. Arenaza-Corona, E. Rufino-Felipe, H. Valdés, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.* **2024**, <https://doi.org/10.1039/d4dt02841d>.

**Jordi R. Galindo**

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM
Circuito exterior s/n Circuito de la Investigación Científica, C.U., 04510 Ciudad de México, CDMX

C-e: jordi.ruiz@cch.unam.mx
 ORCID: 0009-0004-4639-767X

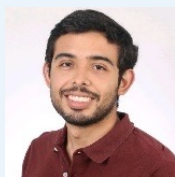
Jordi Ruiz Galindo realizó sus estudios de licenciatura en la Facultad de Química de la UNAM, donde trabajó en la síntesis de complejos NHC de Ru(II). Posteriormente, cursó la maestría en el Instituto de Química de la UNAM, enfocando su tesis en la síntesis y funcionalización de complejos pinza POCOP no simétricos de Ni(II). Desde 2023, desarrolla sus estudios de doctorado bajo la dirección del Dr. David Morales. Su investigación se centra en la síntesis de complejos pinza bimetálicos funcionalizados con bases de Schiff y la evaluación de su actividad biológica.

**Andrés Amaya-Florez**

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM
Circuito exterior s/n Circuito de la Investigación Científica, C.U., 04510 Ciudad de México, CDMX

C-e: Andresamaya93@comunidad.unam.mx
 ORCID: 0000-0001-6378-2570

Andrés Amaya obtuvo el título de químico en 2018 por la Universidad Santiago de Cali, Colombia. Posteriormente, realizó estudios de maestría en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) bajo la dirección del Dr. David Morales Morales, enfocándose en la síntesis de complejos pinza POCOP-Ni(II) funcionalizados con fragmentos de ftalimida, evaluados en ensayos antioxidantes y de citotoxicidad. Desde 2022, cursa el doctorado en el mismo grupo de investigación, desarrollando complejos pinza POCOP homobimetálicos de níquel para estudios de citotoxicidad.

**Juan S. Serrano-García**

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM
Circuito exterior s/n Circuito de la Investigación Científica, C.U., 04510 Ciudad de México, CDMX

C-e: juan.serrano8@comunidad.unam.mx
 ORCID: 0000-0001-5191-3764

Juan S. Serrano-García comenzó su formación académica como químico en la Universidad Industrial de Santander (UIS) en Bucaramanga, Colombia; obteniendo su grado de químico en 2019. Posteriormente, realizó sus estudios de Maestría en Ciencias Químicas en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) bajo la dirección del Dr. David Morales Morales, donde realizó la síntesis, evaluación catalítica y biológica de complejos tipo pinza POCOP-Ni(II) funcionalizados con pirenos. En 2021, inició su Doctorado en Ciencias Químicas en el mismo grupo de investigación, donde se encuentra desarrollando compuestos polimetálicos tipo pinza POCOP de Ni(II) y Pd(II).

**David Morales-Morales, FRSC**

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM
Circuito exterior s/n Circuito de la Investigación Científica, C.U., 04510 Ciudad de México, CDMX

C-e: damor@unam.mx
 ORCID: 0000-0002-7984-1819

David Morales-Morales cuenta con más de 250 publicaciones, más de 8000 citas y un índice H = 43. Ha dirigido 136 tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado, y asesorado a 18 estudiantes posdoctorales. Imparte los cursos de Química Organometálica y Química Verde en licenciatura y posgrado en la UNAM. Fungió como editor de los libros "The Chemistry of the Pincer Compounds" (Elsevier, 2007) y "Pincer Compounds. Chemistry and Applications" (Elsevier-2018). Ha presentado más de 150 conferencias en cuatro continentes. Perteneció al Sistema Nacional de Investigadores (Nivel III) y al PRIDE-UNAM (Nivel D). Su trabajo se centra en química organometálica y de coordinación y sus aplicaciones. Forma parte del "Advisory Board" del International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC) y a partir de 2024 funge como editor en jefe de la revista Applied Organometallic Chemistry (Wiley).

La creciente versatilidad del catión TEMPO⁺ en síntesis orgánica

The rising versatility of TEMPO⁺ cation in organic synthesis

Pedro López-Mendoza y Fernando Sartillo-Piscil*

Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP),
Puebla, México.

PALABRAS CLAVE:

Catión TEMPO⁺
Funcionalización C(sp³)-H
Ácido de Lewis
Reordenamiento de Ferrier
Libre de metales de transición

RESUMEN:

El catión 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-*N*-oxoammonio (TEMPO⁺) y derivados, han encontrado diversas aplicaciones en síntesis orgánica, principalmente como oxidante de alcoholes. Sin embargo, el TEMPO⁺ también ha resultado ser un reactivo eficiente y selectivo para la funcionalización C(sp³)-H de *N*-heterociclos, y recientemente se descubrió que actúa como ácido de Lewis en reacciones de adición electrofílica, ordenamiento de Nazarov y re-arreglo de Ferrier. Debido a su naturaleza no metálica, alta estabilidad y baja toxicidad, el TEMPO⁺ y derivados se consideran reactivos "verdes". Por tanto, en este artículo exploraremos brevemente la evolución de la química del TEMPO⁺ y su aplicación en diversas transformaciones químicas. Mostraremos ejemplos representativos y describiremos sus mecanismos de reacción para resaltar el privilegiado papel que el TEMPO⁺ juega en síntesis orgánica.

KEYWORDS:

TEMPO⁺ cation
C(sp³)-H Functionalization
Lewis Acid
Ferrier rearrangement
Transition-metal-free

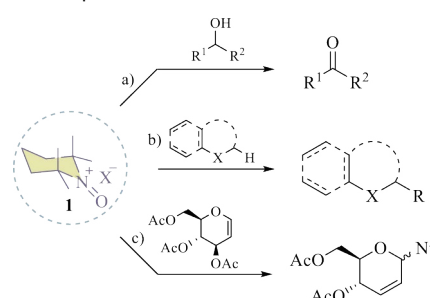
ABSTRACT:

Cation derived from the tetramethylpiperidine-*N*-oxoammonium (TEMPO⁺) have found several applications in organic synthesis, mainly as oxidizing agents for obtaining carbonyls from alcohols. TEMPO⁺ has also proven to be highly efficient and selective for promoting C(sp³)-H functionalization of *N*-heterocycles. Recently, it was discovered that can act as Lewis acid in electrophilic addition reactions, Nazarov and Ferrier rearrangement. Owing to their non-metallic nature, high stability, and low toxicity, TEMPO⁺ cations are highly valuable and affordable reagents. In this article, we will briefly explore the evolution of the chemistry of the TEMPO⁺ and its application in different chemical transformations. We will show some representative examples describing certain key reaction mechanisms to highlight the privileged role that TEMPO⁺ plays in organic synthesis.

1. Introducción

Desde que Golubev descubrió en 1965 las propiedades oxidantes del catión 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxoammonio (TEMPO⁺, **1**),^[1] esta especie química ha sido ampliamente aprovechada en síntesis orgánica debido a su versátil e intrínseca reactividad. Su uso común es el de agente oxidante no metálico para la obtención de aldehídos y cetonas a partir de alcoholes primarios y secundarios, respectivamente (Esquema 1a).^[2-4] Y, aunque en las últimas dos décadas se ha realizado una intensa investigación en el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas para la funcionalización C(sp³)-H catalizada por metales de transición, el catión TEMPO⁺ ha resultado ser un buen reactivo no metálico para la funcionalización selectiva de enlaces C(sp³)-H, especialmente en *N*-heterociclos (Esquema 1b).^[5] Recientemente, se ha descubierto que el catión TEMPO⁺ puede funcionar como ácido de Lewis. Por ejemplo, en el reordenamiento de Ferrier (Esquema 1c).^[6-7] Sin embargo, los rasgos más distintivos de este agente químico son su poca o nula toxicidad y su elevada estabilidad a la intemperie; y debido a su naturaleza no metálica, permite

que las reacciones se lleven a cabo bajo condiciones suaves, en donde no se requiere atmósfera inerte ni disolventes anhidros.



Esquema 1. Distinta reactividad del catión TEMPO⁺.

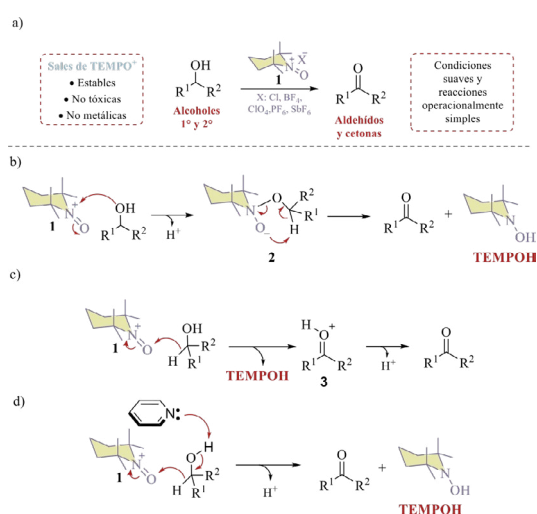
2. Aplicación del catión TEMPO⁺

2.1. Oxidación de alcoholes a aldehídos y cetonas

En 1965, Golubev y colaboradores reportaron la obtención del cloruro de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina-1-oxoammonio a

partir de la oxidación del radical 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina-1-oxil con cloro molecular.^[1] Este compuesto, descrito como una sal diamagnética de color brillante, resultó ser un agente oxidante efectivo para la obtención de aldehídos y cetonas a partir de alcoholes primarios y secundarios, respectivamente. A raíz de este trabajo, varios grupos de investigación comenzaron a explorar la reactividad del catión TEMPO⁺ y desarrollaron distintos protocolos para la oxidación de alcoholes primarios y secundarios empleando cantidades estequiométricas o catalíticas a partir de un derivado del radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) en presencia de un agente co-oxidante.^[4] Por tanto, la química del TEMPO⁺ ha sido ampliamente adoptada en síntesis orgánica como un método efectivo, selectivo, sostenible y operativamente simple para la obtención de compuestos carbonílicos (Esquema 2a).

Desde su descubrimiento, el estudio del mecanismo de reacción de las oxidaciones mediadas por el TEMPO⁺ ha sido objeto de intensas investigaciones. En su publicación inicial, Golubev propuso que la formación del compuesto carbonílico a partir del alcohol podía ocurrir a través de la formación del intermediario **2**, generado por la adición nucleofílica del alcohol al átomo de nitrógeno del catión TEMPO⁺, seguida de una eliminación concertada intramolecular (Esquema 2b).^[1] Posteriormente, a partir de un estudio cinético, el mismo Golubev propuso que la oxidación del alcohol ocurría mediante la transferencia de un hidruro desde el enlace C-H adyacente al grupo hidroxilo hacia el átomo de oxígeno del catión TEMPO⁺, para formar el correspondiente compuesto carbonílico y 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol (TEMPOH), tal como se muestra en el esquema 2c.^[6] Más adelante, Semmelhack y colaboradores realizaron estudios cinéticos con distintos alcoholes bencílicos, a partir de los cuales, excluyeron un posible mecanismo de transferencia de hidruro.^[9] Al mismo tiempo, mediante la determinación del efecto cinético isotópico de deuterio y experimentos de adición nucleofílica sobre el catión TEMPO⁺, validaron la formación del intermediario **2** propuesto por Golubev, y al que llamaron complejo de preoxidación (Esquema 2b). El mecanismo mostrado en el esquema 2b fue soportado posteriormente con un estudio computacional de DFT (B3LYP/6-31+G*) por Bobbit y colaboradores, en el cual, estudiaron la oxidación de alcoholes primarios y secundarios por el catión TEMPO⁺ en medio básico.^[10]



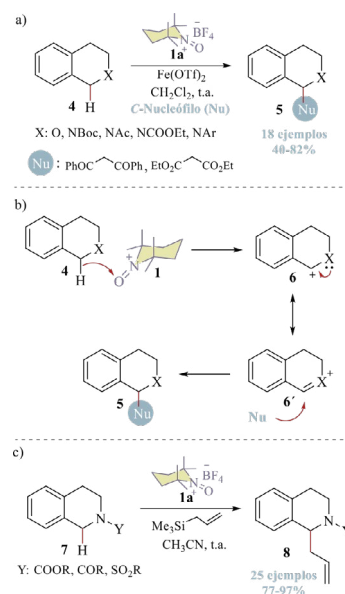
Esquema 2. Oxidación de alcoholes con TEMPO⁺. a) Reacción general. b) Mecanismo de formación del complejo de preoxidación. c) Mecanismo de transferencia de hidruro. d) Mecanismo de transferencia de hidruro mediado por una base.

Sin embargo, más tarde el propio Bobbit, consciente de que la adición del alcohol hacia el átomo de nitrógeno presenta demasiado impedimento estérico y basado en algunos antecedentes, se inclinó por el mecanismo de transferencia de hidruro (Esquema 2c).^[11] Sabiendo, a partir de datos experimentales, que la presencia de una base como la piridina acelera la velocidad de la reacción, finalmente propuso que la transferencia de hidruro es acelerada por la base, tal como se muestra en el esquema 2d. Cálculos computacionales realizados por Leadbeater y colaboradores,^[12] han permitido unificar este mecanismo de reacción, el cual, actualmente es el más aceptado para la oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos.

Todos los datos experimentales y computacionales colectados por diferentes grupos de investigación durante el estudio del mecanismo de reacción discutido en esta sección sentaron las bases para el entendimiento de la reactividad del catión TEMPO⁺ y permitieron explorar otros procesos químicos, ampliando así las aplicaciones sintéticas de esta especie química.

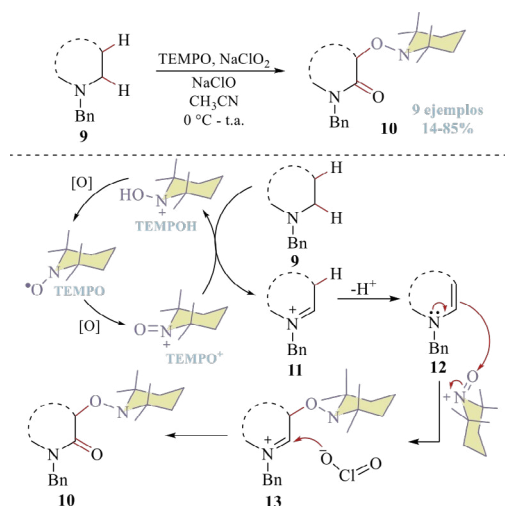
2.2 Funcionalización C(sp³)-H_α de N-heterociclos

El reconocimiento de que el catión TEMPO⁺ puede reaccionar a través de un proceso de transferencia de hidruro sentó las bases para explorar la funcionalización de enlaces C(sp³)-H_α en N-heterociclos. En este contexto, García-Manchego y colaboradores reportaron en 2010 la funcionalización C(sp³)-H_α de isocromanos y de tetrahidroisquinolinas N-sustituidas **4**→**5** empleando distintos nucleófilos de carbono y TEMPO⁺BF₄⁻ en presencia de Fe(OTf)₃ (Esquema 3a).^[13] De manera similar a las oxidaciones de alcoholes, García-Manchego propuso que esta funcionalización C(sp³)-H_α inicia con la transferencia de hidruro para formar el carbocatión **6**, el cual, se encuentra estabilizado por el heteroátomo adyacente (Esquema 3b). Finalmente, el ataque del nucleófilo a **6**⁺ genera el producto final **5**. Por su parte, Wang y colaboradores reportaron la alilación C(sp³)-H_α de N-acil y N-sulfonil tetrahidroisquinolinas utilizando aliltrimetilsilano (alilTMS) como nucleófilo y TEMPO⁺BF₄⁻ (Esquema 3c).^[14] Es conveniente resaltar que estas funcionalizaciones C(sp³)-H_α libres de metales de transición ocurren bajo condiciones suaves, a temperatura ambiente e incluso expuestas al aire con tan solo una ligera disminución del rendimiento de la reacción.



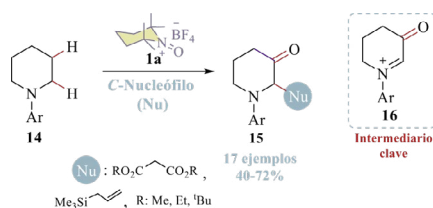
Esquema 3. a) Funcionalización C(sp³)-H_α de N-heterociclos mediada por TEMPO⁺ reportada por García-Manchego. b) Mecanismo de reacción propuesto por García-Manchego. c) Funcionalización C(sp³)-H_α de N-heterociclos mediada por TEMPO⁺ reportada Wang.

Por casi una década, nuestro grupo de investigación ha dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de reacciones eficientes, económicas y ecológicas para la funcionalización $C(sp^3)-H$ de *N*-heterociclos promovida por el catión $TEMPO^+$. En 2016 reportamos una nueva reacción de doble oxidación $C(sp^3)-H_{\alpha\beta}$ de *N*-heterociclos para la obtención de alcoxiiminolactamas, aprovechando, no solo la capacidad del catión $TEMPO^+$ para extraer hidruros, sino también su naturaleza electrofílica (Esquema 4).^[15] En este sistema de reacción, compuesto por la triada $NaClO_2$, $NaClO$, y $TEMPO$, el catión $TEMPO^+$ es generado *in situ* por la oxidación del $TEMPO$ con el $NaClO$, mientras que el $NaClO_2$ actúa como nucleófilo. La propuesta mecanística para esta transformación involucra como primer paso la transferencia de hidruro hacia el $TEMPO^+$ para formar el ión iminio **11**. Posteriormente, el medio ligeramente ácido promueve la eliminación de un protón y subsecuente formación de la enamina **12** seguido de la adición electrofílica del $TEMPO^+$ para generar el ión iminio **13**, que es atacado por el clorito de sodio y así formar la alcoxiiminolactama **10**. Una de las principales características de este protocolo es que las reacciones se llevan a cabo bajo condiciones *open-flask* y no requiere de disolventes anhidros, por lo que son operacionalmente simples. Además, las alcoxiiminolactamas obtenidas con este método han sido aprovechadas como intermediarios claves en la síntesis total de distintos alcaloides biológicamente activos.^[16-19]



Esquema 4. Doble oxidación $C-H_{\alpha\beta}$ de *N*-heterociclos mediada por el catión $TEMPO^+$.

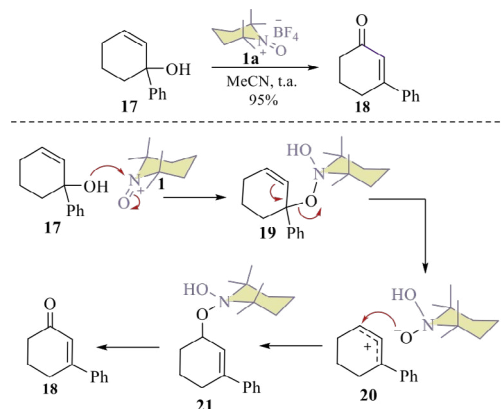
Basados en nuestro trabajo, recientemente el grupo de He, Fan y colaboradores desarrollaron una doble funcionalización $C-H_{\alpha\beta}$ *N*-arilpiperidinas promovida por $TEMPO^+$ para la obtención de *N*-heterociclos α -sustituidos- β -oxo. En esta notable publicación, este grupo de investigación fue capaz de generar nuevos enlaces C-C al capturar el ión iminio intermediario **16**, formado por la acción del $TEMPO^+$, con distintos nucleófilos de carbono (Esquema 5).^[20]



Esquema 5. Doble funcionalización $C-H_{\alpha\beta}$ of *N*-arilpiperidinas promovida por el catión $TEMPO^+$.

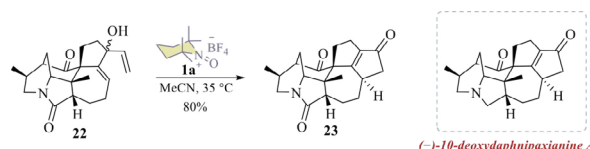
2.3. El catión $TEMPO^+$ como ácido de Lewis y activador electrofílico

Desde los primeros estudios sobre la oxidación de alcoholes con el catión $TEMPO^+$, existían evidencias sobre la naturaleza electrofílica del fragmento $+N=O$ y su capacidad de aceptar electrones. En este contexto, Iwabuchi y colaboradores reportaron en 2008 un re-arreglo oxidativo de alcoholes terciarios alílicos para obtener compuestos carbonílicos α,β -insaturados (Esquema 6).^[21] En esta publicación, los autores sugieren que el catión $TEMPO^+$ activa al alcohol terciario con la formación del intermediario **19**, el cual, genera el carbocatión alílico **20** que es atrapado posteriormente por el fragmento $TEMPO$ para generar el intermediario **21**, que finalmente da lugar al producto de la reacción.



Esquema 6. Reordenamiento de alcoholes terciarios alílicos mediado por el catión $TEMPO^+$.

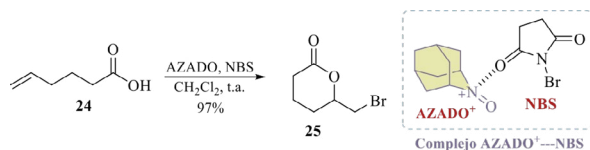
Recientemente, Xu y colaboradores aplicaron las condiciones de reacción reportadas por Iwabuchi para realizar una reacción de Nazarov, comúnmente promovida por un ácido de Lewis o Bronsted, sobre un intermediario avanzado en la síntesis total del alcaloide *(-)-10-deoxydaphnioxianine A* (Esquema 7).^[22] En este caso, el catión $TEMPO^+$ reacciona con el fragmento hidroxi-divinílico de **22** para generar un carbocatión pentadienilo, que después de una serie de eventos da lugar a la formación del producto **23**. Este ejemplo permite destacar la eficiencia y la selectividad del catión $TEMPO^+$ en un contexto estructuralmente complejo, además de las condiciones suaves a las que se lleva a cabo la reacción.



Esquema 7. Reordenamiento de Nazarov promovido por $TEMPO^+$ aplicado en la síntesis total de *(-)-10-deoxydaphnioxianine A*.

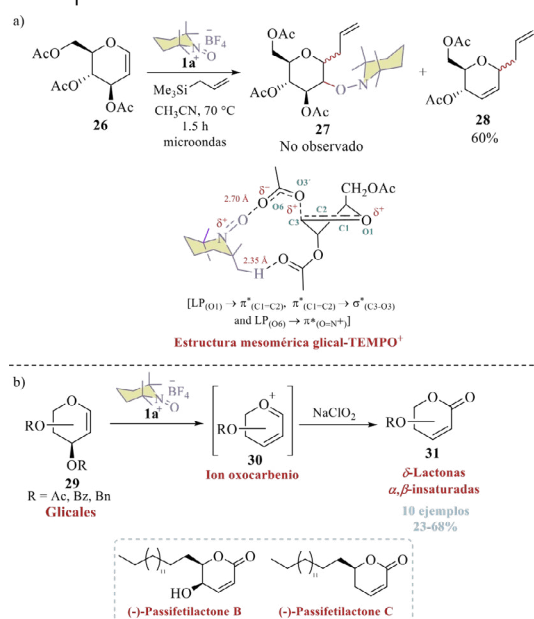
La reactividad del catión $TEMPO^+$ como ácido de Lewis ha sido poco explorada; sin embargo, en 2021 Moriyama propuso, apoyado en cálculos computacionales, que el catión oxoamonio derivado de AZADO (2-azaadamantano-*N*-oxil) es capaz de activar a la *N*-bromosuccinimida mediante la formación de un complejo $AZADO^+ \cdots NBS$ (Esquema 8).^[23] Así, la formación de este complejo genera una mayor cantidad de carga positiva (calculada usando un análisis poblacional de Mulliken)

en el átomo de bromo del complejo, promoviendo una reacción de bromolactonización de ácidos carboxílicos alquénicos (**24** → **25**).



Esquema 8. Reacción de bromolactonización promovida por el catión oxoammonio AZADO⁺.

Nuestro interés por la química del catión TEMPO⁺ y por la síntesis orgánica bajo el concepto del *Chiron Approach*, en particular con derivados de carbohidratos, nos llevó a conjuntar estas dos líneas de investigación y explorar la reactividad del catión TEMPO⁺ frente a glicales peracetilados en presencia de alilTMS. Aunque inicialmente esperábamos la formación del producto **27**, por analogía con la obtención de las alcoxiainolactamas (ver Esquema 4), para nuestra grata sorpresa, observamos únicamente la formación del producto del reordenamiento de Ferrier, es decir, el C-glicósido **28** (Esquema 9a). Este resultado nos llevó a emprender un estudio teórico-experimental para determinar la forma en que el catión TEMPO⁺ promueve este reordenamiento. Después de una serie de experimentos y cálculos computacionales, llegamos a la conclusión de que el catión TEMPO⁺ actúa como un ácido de Lewis que promueve la formación del catión oxocarbenio vinílico, el cual es el intermediario clave en el reordenamiento de Ferrier. A partir de un análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO por sus siglas en inglés) y un cálculo de las cargas atómicas usando un análisis poblacional de Mulliken, se propuso la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo acetilo en C-3 en el glical y el átomo de oxígeno del catión TEMPO⁺, el cual favorece la estructura mesomérica glical-TEMPO⁺ (Esquema 9a).^[6] Esto nos permitió extender la aplicación sintética del TEMPO⁺ y con ello desarrollar C- y N-glicosilaciones de glicales en condiciones mucho más simples que las que generalmente requiere esta reacción química.



Esquema 9. a) Reordenamiento de Ferrier mediado por TEMPO⁺. b) Reordenamiento oxa-Ferrier mediado por TEMPO⁺.

Además, con esta nueva aplicación del catión TEMPO⁺ y con la necesidad de sintetizar una lactona α,β -insaturada quiral para la síntesis total de las (-)-passifetilactonas B y C, exploramos el uso de clorito de sodio como nucleófilo en nuestro reordenamiento de Ferrier promovido por TEMPO⁺. De esta manera, reportamos un nuevo método para la obtención de lactonas α,β -insaturadas quirales a partir de glicales mediante un reordenamiento que denominamos oxa-Ferrier, el cual, se aplicó como paso clave en la síntesis total y confirmación estructural de las (-)-passifetilactonas B y C (Esquema 9b).^[7] Actualmente, seguimos estudiando la reactividad del catión TEMPO⁺ como ácido de Lewis para promover distintas reacciones.

Conclusiones

En esta época de mayor responsabilidad ambiental, se debe entablar un compromiso mayor con la invención de metodologías sintéticas eficientes que permitan el desarrollo de una química lo más sustentable posible. Y en esta búsqueda, nos debemos enfocar en el desarrollo y/o uso de reactivos que ofrezcan, no solo alternativas, sino también ventajas sobre las reacciones mediadas por los metales de transición. Así como lo expusimos brevemente en el presente manuscrito, el catión TEMPO⁺ es una especie química versátil y altamente robusta frente a condiciones de reacciones, donde la mayoría de sus contrapartes serían inestables. Esto ha permitido, y seguramente seguirá permitiendo, desarrollar reacciones químicas a un costo económico y ecológico bajo. Por otro lado, el estudio electrónico/estructural de este extraordinario agente reactivo podría ofrecer un nuevo mundo de posibilidades de uso en otras reacciones química.

Bibliografía

- [1] V. A. Golubev, É. G. Rozantsev, M. B. Neiman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 11, 1927 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1965**, 14, 1898–1904]. <https://doi.org/10.1007/BF00845878>.
- [2] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Synthesis*, **1996**, 10, 1153–1176. <https://doi.org/10.1055/s-1996-4369>.
- [3] J. M. Bobbitt, C. Brückner, N. Merbouh, *Org. React.* **2009**, 74, 103–424. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or074.02>.
- [4] Nitroxide-catalyzed alcohol oxidations in organic synthesis. Stable Radicals. C. Brückner, Wiley, July 16, 2010, pp 433–460. <https://doi.org/10.1002/9780470666975.ch12>.
- [5] S. Cruz-Gregorio, J. Romero-Ibañez, F. Sartillo-Piscil, *Targets Heterocycl. Syst.* **2022**, 26, 100–121. <https://doi.org/10.17374/targets.2023.26.100>.
- [6] L. Porras-Santos, J. Sandoval-Lira, L. Quintero, J. M. Hernández-Pérez, P. López-Mendoza, F. Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 11281–11292. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c00978>.
- [7] J. Bautista-Nava, L. Porras-Santos, A. Pérez-Bautista, L. Quintero, P. López-Mendoza, F. Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.* **2025**, 90, 6251–6260. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5c00354>.
- [8] V. A. Golubev, V. N. Borislavskii, A. L. Aleksandrov, *Russ. Chem. Bull.* **1977**, 9, 1874–1881. (Traducido al Inglés). <https://doi.org/10.1007/BF00924380>.
- [9] M.F. Semmelhack, C.R. Schmid, D.A. Cortés, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1119–1122. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)84193-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)84193-3).
- [10] W. F. Bailey, J. M. Bobbitt, K.B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4504–4509. <https://doi.org/10.1021/jo0704614>.
- [11] J. M. Bobbitt, A. L. Bartelson, W. F. Bailey, T. A. Hamlin, C. B. Kelly, C. B., *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 1055–1067. <https://doi.org/10.1021/jo402519m>.
- [12] T. A. Hamlin, C. B. Kelly, J. M. Ovian, R. J. Wiles, L. J. Tilley, N. E. Leadbeater, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 8150–8167. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01240>.

- [13] H. Richter, O. García-Mancheño, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 23, 4460–4467. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201000548>.
- [14] Y. Changcun, L. Yuxiu, W. Qingmin, *Org. Lett.* **2015**, 17, 5714–5717. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b03042>.
- [15] U. Osorio-Nieto, D. Chamorro-Arenas, L. Quintero, H. Höpfl, F. Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 8625–8632. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01566>.
- [16] J. Romero-Ibañez, S. Cruz-Gregorio, J. Sandoval-Lira, J. M. Hernández-Pérez, L. Quintero, F. Sartillo-Piscil, *F. Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8867–8871. <https://doi.org/10.1002/anie.201903880>.
- [17] A. Recoba-Torres, S. Cruz-Gregorio, L. Quintero, J. Sandoval-Lira, J. Romero-Ibañez, F. Sartillo-Piscil, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200292. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202200292>.
- [18] Á. A. Nolasco-Hernández, L. Quintero, S. Cruz-Gregorio, F. Sartillo-Piscil, *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 1762–1768. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c02466>.
- [19] J. Rivera-Mendoza, Á. A. Nolasco-Hernández, L. Quintero, V. Carranza-Téllez, F. Sartillo-Piscil, *Tetrahedron* **2025**, 185, 134800. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2025.134800>.
- [20] Y. He, Q. Liu, T. Gong, Y. Liu, X. Zhang, X. Fan, *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 1206–1212. <https://doi.org/10.1039/D2QO01427K>.
- [21] S. Masatoshi, T. Masaki, Y. Iwabuchi, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4750–4752. <https://doi.org/10.1021/jo800634r>.
- [22] Y. Zhang, Y. Chen, M. Song, B. Tan, Y. Jiang, C. Yan, Y. Jiang, X. Hu, C. Zhang, W. Chen, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 16042–16051. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05957>.
- [23] K. Moriyama, M. Kuramochi, S. Tsuzuki, K. Fujii, T. Morita, *Org. Lett.* **2021**, 23, 268–273. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03546>.

Pedro López Mendoza



Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), 14 Sur Esq. San Claudio, Col. San Manuel, 72570, Puebla, México

C-e: pedro.lopez@viep.com.mx
ORCID: 0000-0002-5958-6013

Pedro López Mendoza obtuvo el doctorado en Ciencias Químicas en 2020 en la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Prof. Luis D. Miranda. Durante sus estudios de posgrado, se enfocó en el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas empleando reacciones radicalarias. Posteriormente, se incorporó al grupo del Prof. Fernando Sartillo-Piscil en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, donde realiza una estancia posdoctoral desde 2021 e imparte clases por asignatura. Su investigación se centra en el desarrollo de nuevas tácticas y estrategias para la síntesis total de productos naturales con actividad antibacteriana.

Fernando Sartillo-Piscil



Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), 14 Sur Esq. San Claudio, Col. San Manuel, 72570, Puebla, México

C-e: fernando.sartillo@correo.buap.mx
ORCID: 0000-0002-4322-7534

Fernando Sartillo Piscil es Profesor-Investigador de la Facultad de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla desde el 2003. Sus líneas de investigación se enfocan en el estudio mecanístico de reacciones químicas orgánicas, desarrollo de nuevas metodologías/estrategias sintéticas y síntesis total de productos naturales. Entre sus logros científicos más relevantes se encuentra la Cátedra Marcos Moshinsky en el 2016, Presea Estatal de Puebla Luís Rivera Terrazas en el 2017, miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 3 desde el 2019, y Profesor Visitante del *Indian Institute Technology Bombay*, India en el 2022.

Hidrodesoxigenación catalítica aplicada a biomasa

Catalytic Hydrodeoxygenation applied to biomass

Alma Arévalo y Juventino J. García*

Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. CDMX. México.

PALABRAS CLAVE:

Hidrodesoxigenación
Biomasa
Catálisis
Hidroprocesos

RESUMEN:

El uso de un catalizador e H_2 o fuentes de hidrógeno para la eliminación o reducción del contenido de oxígeno en diversos materiales recibe el nombre de hidrodesoxigenación (HDO) catalítica. El objetivo de su uso en materiales provenientes de la biomasa aunque es la reducción del contenido de oxígeno de las sustancias que contiene. Idealmente se busca la obtención de hidrocarburos de manera sostenible, neutros en carbono, pero algunos otros productos de valor agregado pueden ser obtenidos en el camino. En este artículo se presenta un panorama general del campo y ejemplos puntuales relacionados con la producción de combustibles y otros productos de valor agregado.

KEYWORDS:

Hydrodeoxygenation
Biomass
Catalysis
Hydroprocess

ABSTRACT:

The use of a catalyst and H_2 or hydrogen sources for the reduction of oxygen content in a variety of materials is known as catalytic hydrodeoxygenation (HDO). The aim of its use in biomass-derived materials is the reduction of oxygen content. The ideal products are sustainable hydrocarbons, neutral in carbon; however, also some other useful products can be obtained on the way. This paper presents a general overview in the field along with examples related to fuel production and value-added products.

Introducción

La producción de combustibles es hoy en día una labor prioritaria a nivel mundial, lo cual se ha venido realizando, mediante el empleo fundamentalmente de fuentes fósiles de combustibles como el petróleo crudo. Esta actividad debe de ser mejorada en el corto plazo, explorando fuentes alternativas y renovables, buscando que las emisiones de gases contaminantes no aumenten, como el caso del CO_2 y preferentemente se usen dichos gases en la producción de combustibles.

En forma natural se tiene establecida la forma de usar el CO_2 y transformarlo a través de la fotosíntesis en diversos tipos de biomasa, con una eficiencia relativamente adecuada, pero la gran cantidad de producción de CO_2 por el uso indiscriminado de combustibles fósiles no ha logrado disminuir su acumulación provocando el efecto invernadero a nivel global.

Según el tipo de biomasa, ésta puede ser transformada mediante algunos o varios pasos de reacción o extracción en productos de consumo o de valor agregado. Entre las diversas opciones destaca de forma prioritaria el uso de biomasa como alimento de consumo humano, pero los desechos provenientes de esta actividad comercial e industrial pueden ser usados como fuente de energía y otros productos de valor adicional.^[1,2]

Una vertiente de lo anterior se enfoca en la producción de biocombustibles para los diversos tipos de vehículos de transporte, lo cual involucra el uso de aceites vegetales y grasas

animales de descarte de la industria alimentaria, los cuales a su vez representan un problema de acumulación de residuos contaminantes.^[3,4]

Los aceites y grasas antes mencionados están constituidos en buena medida por tri-ésteres de ácidos grasos, cuya transformación en combustibles habitualmente implica una reacción de trans esterificación inicial con alcoholes (típicamente metanol), para producir los correspondientes ésteres metílicos conocidos como FAMES por sus siglas en inglés (*Fat Acid Methyl Esters*). Posteriormente se efectúa la remoción total o parcial del contenido de oxígeno, este paso se realiza con la presencia de una fuente de hidrógeno o agente hidrogenante empleando un catalizador típicamente heterogéneo, este procedimiento es conocido como hidrodesoxigenación catalítica (HDO).^[5-7]

El proceso de HDO, aunque es bien conocido desde hace muchos años tiene varias desventajas, entre ellas el uso de fuentes no renovables de hidrógeno, la poca selectividad de los catalizadores usados y las condiciones severas de temperatura y presión, Figura 1.

Una estrategia relativamente poco explotada es el uso de catalizadores homogéneos de estructura conocida o bien establecida, basados en metales abundantes y de bajo costo entre los que se pueden destacar, pero no se limita, al uso de níquel, hierro, manganeso y cobalto. Adicionalmente, es

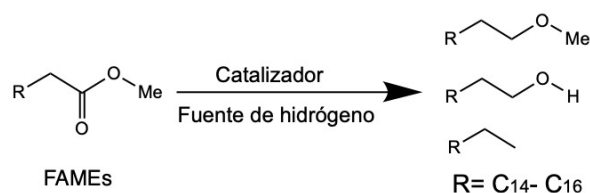


Figura 1. Reacción genérica de HDO.

deseable que la fuente de hidrógeno sea sostenible, barata y preferentemente de uso y operación segura, entre los cuales algunos silanos juegan un papel destacado.

Del petróleo crudo a la biomasa

Se ha estimado que las reservas mundiales de petróleo crudo se agotarán en algunos años,^[8] además hoy en día se puede atestiguar el daño al medio ambiente por su uso indiscriminado lo que ha impactado en el clima global.^[9]

Existen diversas alternativas para la sustitución de combustibles fósiles por otras fuentes de energía, es aquí donde la biomasa ocupa un sitio relevante, ya que existe una gran cantidad de este tipo de materiales producidos por organismos vivos de forma natural. Por ejemplo, la celulosa y lignocelulosa de fuentes vegetales, alcoholes por la fermentación de azúcares, algas, grasas animales y aceites vegetales, éstos representan las materias primas para generar bloques de construcción de sustancias que, de otra forma, son preparadas a partir de petróleo.^[10]

Por lo que se requiere que para la transformación de biomasa en productos de valor agregado comercializables y fuentes de energía, se desarrollen nuevas metodologías y procesos en el área de la química y la ingeniería química, lo que lleva a la concepción de biorrefinerías, esto es, sitios donde se desarrolle tal actividad, Figura 2.

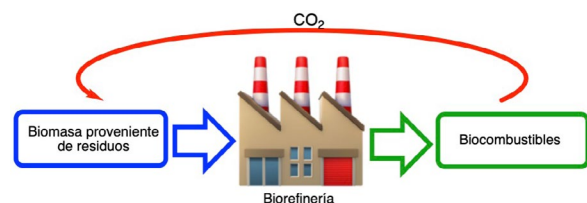


Figura 2. Representación esquemática de una biorrefinería.

Biodiesel como fuente de energía

Históricamente Rudolf Diesel diseñó su proyecto de motor empleando como combustibles aceites de origen vegetal, sin embargo, el auge de los combustibles fósiles hizo más accesible el uso difundido de derivados del petróleo.^[11] Irónicamente hoy en día estos aceites vuelven a ser la alternativa para la producción sostenible de diésel.

Los aceites y las grasas están constituidos típicamente por triglicéridos, estos son ésteres del glicerol y tres ácidos grasos (AG), los cuales pueden ser iguales o diferentes, aunque siempre en números pares de carbono, cuya composición depende de su fuente y origen geográfico.^[12,13] En general la composición de ácidos grasos en aceites vegetales varía en el rango de C8 a C24, con una mayor ocurrencia entre C16 a C18.^[14] Los aceites son habitualmente líquidos en algunas ocasiones conformados por ácidos grasos insaturados, y las grasas son normalmente sólidas conteniendo mayoritariamente ácidos grasos de cadena saturada.^[15]

Estructuralmente los ácidos grasos son similares a los hidrocarburos de combustibles de origen fósil como el diésel, y representan el sustituto ideal de origen renovable para su producción, con la premisa fundamental de que sean utilizados al momento de su desecho posterior a otras aplicaciones, lo cual representa aproximadamente 20 millones de toneladas de aceite de cocina residual.^[16]

Los triglicéridos contenidos en los aceites de desecho pueden ser utilizados para formar los correspondientes metilésteres de los ácidos grasos (FAMEs), por medio de una reacción de transesterificación con metanol, Figura 3.

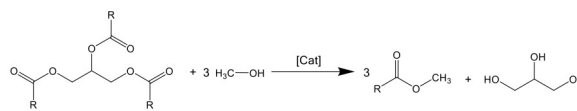


Figura 3. Formación de FAMEs.

Los FAMEs constituyen el componente principal del combustible conocido como biodiesel, pero que aún posee un alto contenido de oxígeno, su uso directo no es recomendable, por lo que existen límites para su uso el cual se restringe actualmente a ser un aditivo del diésel obtenido por la vía de los combustibles fósiles.^[17] La reducción o eliminación total de oxígeno en FAMEs y ácidos grasos por una reacción de HDO es necesaria para que los biocombustibles puedan ser una competencia directa de los derivados del petróleo (Figura 1).

HDO catalítica

En el caso de los ácidos grasos (AG) las reacciones de eliminación del contenido de oxígeno pueden ocurrir por varias vías de reacción, las cuales incluyen la descarbonilación, la descarboxilación y la HDO, en ocasiones acompañadas de reacciones adicionales como isomerización y *cracking*. Estos procesos se ilustran en la Figura 4, en dichas reacciones se requiere de la presencia de un agente donador de hidrógeno y de un catalizador que haga más eficiente a la reacción.

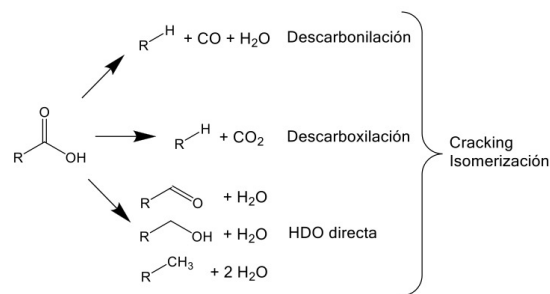


Figura 4. Reacciones de eliminación de oxígeno.

Sistemas catalíticos heterogéneos de HDO

La gran mayoría de sistemas catalíticos informados para la HDO de AG y FAMEs están basados en sistemas heterogéneos empleando diversos soportes y metales depositados, los cuales en su gran mayoría operan a altas temperaturas y presiones considerables de H₂.

En el caso de AG los catalizadores heterogéneos que emplean metales nobles han sido los más utilizados, algunos ejemplos dignos de mencionarse son los que contienen paladio y platino,^[18] pero incluyen otros como rutenio, zirconio,

y molibdeno, empleando una gran variedad de soportes de diversa superficie y acidez,^[19] además de tratamientos previos y posteriores a la inclusión del metal.

Una alternativa de menor costo ha sido el uso de catalizadores basados en metales menos abundantes del bloque 3d, entre los cuales se distinguen los sistemas basados en níquel y cobalto.^[19] De hecho, a nivel industrial los sistemas de HDO de AG se basan en catalizadores heterogéneos de sulfuro de NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.^[20] Una desventaja es que las impurezas azufradas presentes en los aceites provocan la desactivación paulatina de los catalizadores de níquel. El uso de otros metales abundantes en procesos catalíticos heterogéneos incluye, pero no se limita, al uso de sistemas conteniendo vanadio, hierro, y cobre en una amplia variedad de soportes de diversa acidez.^[18]

En el caso de FAMEs los sistemas catalíticos heterogéneos con metales nobles también dominan ampliamente el área de HDO, el tema ha sido revisado recientemente por Belousov y colaboradores,^[5] y se puede comentar que se incluyen protocolos que emplean sulfuro de molibdeno y metales nobles,^[21] entre los que destacan sistemas de Pd/C,^[22] y Re_x-Ru/C.^[23] En la búsqueda de sistemas basados en metales abundantes sobresale nuevamente el uso de níquel,^[24] entre los ejemplos destacados se pueden mencionar algunos sistemas recientes basados en carbono poroso dopado con níquel,^[25] o el sistema monometálico de Ni/γ-Al₂O₃ y su estudio entre la sinergia de acidez o alcalinidad a nivel superficial,^[26] el sistema bimetálico NiMo/γ-Al₂O₃ para el hidrotratamiento de FAMEs para producir alcanos de cadena C₁₅-C₁₈ y finalmente el sistema Ni-Vox/TiO₂ se ha distinguido como un catalizador muy activo en la hidrogenación selectiva de metilpalmitato.^[27] El empleo de metales menos costosos con una actividad catalítica similar o competitiva en condiciones de temperatura y presión más suaves sigue siendo una asignatura pendiente.

Sistemas catalíticos homogéneos de HDO

Es grande el contraste entre la cantidad de informes de sistemas catalíticos homogéneos de HDO aplicada a AG comparado con los sistemas heterogéneos presentados en la sección anterior, éstos son relativamente pocos siendo la mayoría casos aislados en investigaciones más amplias de descarboxilación o HDO, ésta ha sido un área poco explorada y representa un campo de desarrollo futuro.

El uso de metales nobles en la descarboxilación/descarbonilación de AG ha sido explorada con mayor frecuencia,^[28] siendo los metales más utilizados Pd, Rh e Ir.

Los informes de HDO homogénea con metales abundantes incluyen algunos ejemplos como el sistema Co-triphos en presencia de H₂ (80 bar) el cual funciona con AG y triglicéridos formando los alcoholes respectivos con rendimientos relativamente buenos 95-75 %.^[29] Un ejemplo más reciente incluye el uso de TiCl₄ en presencia de NH₃-BH₃ para la producción de los alcoholes correspondientes a partir de AG a temperatura ambiente y 4h de reacción.^[30] El uso de catalizadores homogéneos basados en hierro también ha sido informado, empleando FeCl₂, 1,5-bis(difenilfosfino)pentano (DPPent) y diversos aditivos incluyendo 20 atm de CO para producir alfa-olefinas con rendimientos cercanos al 80%.

En el caso de níquel y AG se han usado sales simples de níquel (NiI₂ y Ni(AcO)₂) en presencia de trifenilfosfina (PPh₃), obteniéndose alfa-olefinas y el óxido de la fosfina (O=PPh₃) con rendimientos entre el 51 y 88%, tras 16 horas de reacción a 190 °C.^[31] Se ha informado el uso de triflato de cobre (III) y 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (TMDS) para regenerar la PPh₃, la

cual actúa como mediador en el proceso de eliminación de oxígeno.

En el caso de la HDO catalítica homogénea de FAMEs con metales abundantes los informes son muy limitados, los cuales incluyen compuestos modelo de FAMEs y de algunos cuantos ésteres provenientes de ácidos grasos. Destacan los artículos empleando como precursores catalíticos de compuestos tipo pinza de manganeso,^[32] encontrándose la hidrogenación de diversos ésteres para la producción de los alcoholes correspondientes, lo cual fue posteriormente estudiado con complejos basados en cobalto y ligantes quelato, pero muchos de los sustratos estudiados fueron ésteres sin cadenas alquílicas. Adicionalmente, se han usado algunos complejos de níquel en reacciones similares buscando la reducción total de ésteres pero ninguno de ellos derivados de ácidos grasos.^[24]

Una alternativa al uso y manejo de H₂ es la utilización de fuentes alternas de hidrógeno ampliamente disponibles y de precio accesible. En este sentido los silanos ocupan un nicho de oportunidad para su empleo como agentes reductores en reacciones de HDO de AG. Entre ellos destaca el uso de compuestos pinza de Mn(II) y PhSiH₃ a 80°C y 2h de reacción con un paso final de hidrólisis, el cual produce los alcoholes respectivos con un rendimiento cercano al 70%.^[33] Otro precursor catalítico basado en manganeso [Mn₂(CO)₁₀] que en presencia de 3.3 eq. de Et₃SiH y una carga de 5 mol% del precursor catalítico realiza la reducción del ácido tridecanoico, de ácido palmítico y el ácido oléico produciendo los respectivos aldehídos, esta reacción ocurre a temperatura ambiente pero requiere de irradiación con luz de 350 nm en tolueno o dietil éter y un paso final de hidrólisis.^[34]

Más recientemente se informó la reducción de diversos AG con 2 mol% de [MnBr(CO)₅] y 2.5 eq. de PhSiH₃, a 80 °C, en 2-metiltetrahydrofurano durante 4 horas, obteniéndose los respectivos alcoholes después de hidrolizar la mezcla de reacción con NaOH, Figura 5. Los AG utilizados fueron ácido láurico, palmítico, oléico y linoléico, con rendimientos entre el 66% al 87%.^[35]

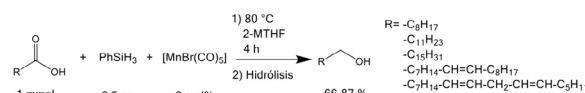


Figura 5. HDO homogénea con manganeso.

Entre los sistemas homogéneos basados en hierro destacan algunos casos, en uno de ellos se reduce el AG al alcohol correspondiente, después de hidrolizar el producto formado, utilizando 4 eq. de PhSiH₃, 5 mol% de [Fe(CO)₅]/COD en THF por vía fotoquímica a 350 nm por 24 horas a temperatura ambiente, con este sistema se logró la reducción del ácido palmítico y oléico con una conversión del 85% y 86% respectivamente.^[36] Adicionalmente, el mismo grupo documentó el uso de tricarbonyl(*trans*-4-fenilbut-3-en-2-on)hierro(0) para la reducción de ácido palmítico y oléico al aldehído correspondiente empleando 2 eq. de tetrametildisilano (TMDS) a 50 °C en tolueno, durante 24 horas, este procedimiento tiene una conversión de 81% y 74% respectivamente para los ácidos grasos antes mencionados.

El uso de TMDS como agente reductor ofrece una gran ventaja en precio ya que es considerado un producto de desecho de la producción de silanos lo cual lo hace atractivo para

desarrollar metodologías basadas en éste. Un caso adicional con metales abundantes fue documentado con el uso de precursores catalíticos de cobre, en específico el uso de triflato de cobre (III) y TMS reducen diversos ácidos grasos al alcohol correspondiente con muy buenos rendimientos excepto para el ácido oléico.

Otro metal abundante que ha sido informado como precursor catalítico en HDO es $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ en presencia de N-metilmorfolina empleando PhSiH_3 como agente reductor en 2-metiltetrahidrofurano, a 80 °C por 16 horas produciendo directamente el alcohol.^[37]

La reducción de diversos sustratos carbonilo-orgánicos con silanos, incluidos ésteres como el caso de los FAMEs, han sido documentados empleando precursores catalíticos de manganeso con ligantes auxiliares polidentados.^[38]

Conclusiones

El aprovechamiento de residuos o desperdicios de productos provenientes de la biomasa y su transformación en productos útiles y que además puedan ser fuentes de energía es una tarea vigente para la investigación en las diversas áreas de la química y la ingeniería química. El uso de catalizadores heterogéneos para estas transformaciones ha sido muy útil, pero la tarea debe extenderse a sistemas catalíticos que permitan realizar los diversos procesos en condiciones más suaves (<100 °C) sostenibles, preferentemente usando metales abundantes, la cual es una tarea por abordar mediante sistemas catalíticos homogéneos, libres de aditivos empleando fuentes alternativas de hidrógeno.

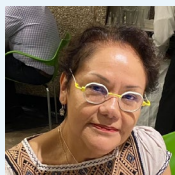
Agradecimientos

Agradecemos profundamente a DGAPA-UNAM (IN-200223) y a SECIHTI (CBF2023-2024-529), por su financiamiento en los proyectos mencionados y durante varios años de investigación en el área. También agradecemos a Oscar Fernández Lama por la elaboración de algunas figuras.

Bibliografía

- [1] A. Muscat, E. M. de Olde, I. J. M. de Boer, R. Ripoll-Bosch, *Glob. Food Secur.* **2020**, 25, 100330, <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2019.100330>.
- [2] A. Tursi, *Biofuel Res. J.* **2019**, 22, 962-979, <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.
- [3] M. Lopes, S. M. Miranda, I. Belo, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2020**, 50, 2583-2616, <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1704602>.
- [4] T. A. Moonsamy, G. Rajauria, A. Priyadarshini, M. A. K. Jansen, *Food and Bioprod. Process.* **2024**, 148, 31-42, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2024.08.012>.
- [5] A. S. Belousov, A. L. Esipovich, E. A. Kanakov, K. V. Otopkova, *Sus. Energy & Fuels* **2021**, 5, 4512-4545, <https://doi.org/10.1080/15435075.2024.2430444>.
- [6] B. J. Zhao, B. Du, J. S. Hu, Z. J. Huang, S. D. Xu, Z. Y. Chen, D. F. Cheng, C. B. Xu, *Catalysts* **2024**, 14, <https://doi.org/10.3390/catal14100673>.
- [7] H. W. Zhang, J. Zhang, Y. D. Ma, Z. P. Cai, Y. N. Cao, K. Huang, L. L. Jiang, *Appl. Cat. A-General* **2025**, 699, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120278>.
- [8] J. Tollefson, *Nature* **2018**, 556, 422-425, <https://doi.org/10.1038/d41586-018-04931-6>.
- [9] J. E. Johnston, E. Lim, H. Roh, *Sci. of the Total Environ.* **2019**, 657, 187-199, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.483>.
- [10] A. Corma, S. Iborra, A. Vely, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502, <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- [11] G. Knothe, *Comprehensive Renewable Energy*, Vol 5: Biomass and Biofuel Production **2012**, 11-14, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00502-3>.
- [12] A. Kumar, S. Sharma, *Renew. Energy Rev.* **2011**, 15, 1791-1800, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.020>.
- [13] S. V. Ghadge, H. Raheman, *Biores. Tech.* **2006**, 97, 379-384, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.014>.
- [14] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natara-jan, *Renew. Sust. Energy. Rev.* **2012**, 16, 143-169, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>.
- [15] Y. Li, W. Kunz, F. Chemat, in *Plant Based "Green Chemistry 2.0": Moving from Evolutionary to Revolutionary* (Eds.: Y. Li, F. Chemat), Springer Singapore, Singapore, **2019**, pp. 51-87, https://doi.org/10.1007/978-981-13-3810-6_3.
- [16] M. R. Teixeira, R. Nogueira, L. M. Nunes, *Waste Manage* **2018**, 78, 611-620, <https://doi.org/10.1016/j.was-man.2018.06.039>.
- [17] R. Kumar, I. S. Sundari, S. Sen, N. Dasgupta, R. Chidambaram, in *Platform Chemical Biorefinery: Future Green Chemistry*, **2016**, pp. 361-377, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802980-0.00019-5>.
- [18] X. Li, X. Y. Luo, Y. B. Jin, J. Y. Li, H. D. Zhang, A. P. Zhang, J. Xie, *Renew. Sust. Energy. Rev.* **2018**, 82, 3762-3797, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.091>.
- [19] S. Z. Ding, C. M. A. Parlett, X. L. Fan, *Molec. Catal.* **2022**, 523, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111492>.
- [20] H. Topsoe, R. G. Egeberg, K. G. Knudsen, H. Topsoe, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2004**, 228, U659-U659.
- [21] H. M. Wang, J. Male, Y. Wang, *ACS Cat.* **2013**, 3, 1047-1070, <https://doi.org/10.1021/cs400069z>.
- [22] E. Meller, U. Green, Z. Aizenshtat, Y. Sasson, *Fuel* **2014**, 133, 89-95, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.094>.
- [23] J. P. Zhao, X. C. Cao, P. Liu, F. Long, S. Y. Wu, J. M. Xu, J. C. Jiang, *Int. J. of Green E.* **2024**, 22, 1-8, <https://doi.org/10.1080/15435075.2024.2430444>.
- [24] A. Cook, S. Prakash, Y. L. Zheng, S. G. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 8109-8115, <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02405>.
- [25] H. Chang, G. Abdulkareem-Alsultan, Y. H. Taufiq-Yap, S. M. Izham, S. Sivasangar, *Fuel* **2024**, 355, 1-21, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129459>.
- [26] S. Chen, M. J. Leng, Z. J. Liao, J. Zeng, H. M. Xie, G. L. Zhou, *Ind. C. and Prod.* **2024**, 211, 1-11, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118227>.
- [27] X. C. Cao, F. Long, G. Y. Zhang, J. M. Xu, J. C. Jiang, *ACS Sus. Chem. & Eng.* **2021**, 9, 9789-9801, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02181>.
- [28] M. Tabandeh, C. K. Cheng, G. Centi, P. L. Show, W. H. Chen, T. C. Ling, H. C. Ong, E. P. Ng, J. C. Juan, S. S. Lam, *Molec. Cat.* **2022**, 523, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111207>.
- [29] T. J. Korstanje, J. I. van der Vlugt, C. J. Elsevier, B. de Bruin, *Science* **2015**, 350, 298, <https://doi.org/10.1126/science.aaa8938>.
- [30] P. V. Ramachandran, A. A. Alawaed, H. J. Hamann, *Org. Lett.* **2022**, 24, 8481-8486, <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03326>.
- [31] A. John, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Organometallics* **2017**, 36, 506-509, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00940>.
- [32] S. Elangovan, M. Garbe, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15364-15368, <https://doi.org/10.1002/anie.201607233>.
- [33] O. Martínez-Ferraté, B. Chatterjee, C. Werlé, W. Leitner, *Catal. Sci. & Tech.* **2019**, 9, 6370-6378, <https://doi.org/10.1039/c9cy01738k>.

- [34] J. X. Zheng, S. Cheavance, C. Darcel, J. B. Sortais, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 10010-10012, <https://doi.org/10.1039/c3cc45349a>.
- [35] E. Antico, P. Schlichter, C. Werlé, W. Leitner, *JACS Au* **2021**, 1, 742-749, <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00140>.
- [36] L. C. M. Castro, H. Q. Li, J. B. Sortais, C. Darcel, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 10514-10516, <https://doi.org/10.1039/c2cc35727e>.
- [37] E. L. Stoll, T. Barber, D. J. Hirst, R. M. Denton, *Chem. Comm.* **2022**, 58, 3509-3512, <https://doi.org/10.1039/d1cc03396d>.
- [38] R. J. Trovitch, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2842-2852, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00422>.



Alma Arévalo

Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Interior. Ciudad Universitaria. CDMX. 04510. México

C-e: amochofora@yahoo.com.mx
ORCID: 0000-0002-1975-2451

Es actualmente técnico académico titular en la Facultad de Química de la UNAM, en Ciudad de México, obtuvo el doctorado en 2001 bajo la supervisión del profesor Juventino J. García. Ha desarrollado investigación en catálisis y química organometálica, lo cual incluye el uso de compuestos organometálicos para la activación de moléculas de interés en la industria (petrolera, textil y farmacéutica), lo cual habitualmente implica la activación de enlaces muy resistentes, entre los que se destacan: C-C, C-H, C-S, C-N, C-Cl y C-F. Cuenta con 40 artículos en el área y más de 1100 citas y un factor H de 19.



Juventino J. García

Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Interior. Ciudad Universitaria. CDMX. 04510. México

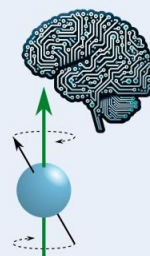
C-e: juvent@unam.mx
ORCID: 0000-0003-1839-1938

Es profesor titular en la UNAM en Ciudad de México, en donde obtuvo su doctorado en 1991. Posteriormente realizó una estancia postdoctoral en la Universidad de Sheffield bajo la supervisión del profesor Peter M. Maitlis (1992-1993). Posteriormente realizó una estancia sabática en la Universidad de Rochester, dentro del grupo del profesor William D. Jones. Sus intereses actuales incluyen sistemas catalíticos homogéneos y organometálicos, enfocados al uso de metales abundantes, para la implementación de metodologías sostenibles. El Prof. García es actualmente miembro del Comité Editorial de *ChemCatChem* y ha publicado mas de 150 artículos y mas de 4500 citas.

2025 AUTUMN GERMN DAY

AI AND COMPUTATIONAL METHODS FOR NMR

16th October 2025, 10:00-17:30
Residència d'Investigadors
c/Hospital, 64, Barcelona



Vladislav Orekhov, University of Gothenburg
Margarida Julià, Universidad Autónoma de Barcelona
Antonio Hernández Daranas, IPNA-CSIC
Marcel Swart, Universitat de Girona
Flemming Hansen, University College London

Roundtable Discussion:
AI and NMR, opportunities and threats

Carla García, Mariola Ferreras and Laura Díaz
2022 and 2023 NMR Thesis Awards

More info about registration at

<https://germn.rseq.org/autumn-germn-nmr-day-ai-and-computational-methods-for-nmr/>



Investigaciones en energía, salud y medio ambiente en el contexto de los ODS, en Altamira, Tamaulipas, México

Research in energy, health and environment in the SDG context, in Altamira, Tamaulipas, Mexico

Felipe Caballero-Briones^{1*}, Erika Alarcón², Liliana E. Arvizu-Rodríguez², Gladis G. Suárez-Velázquez³, Sandra Edith Benito Santiago³, Yarazett Hernández Castillo⁴, Dulce Isaura Vallejo Rendón⁴, M.^a Luisa Montes Rojas⁵, Francisco López Huerta⁶, Fernando Ruiz-Pérez¹, Santos López-Estrada⁷, Ángeles Mantilla⁸, Francisco Bautista⁹, José Mustre de León¹⁰, Francisco Javier Espinosa-Faller¹¹

¹ Instituto Politécnico Nacional, Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT), CICATA Altamira

² Tecnológico Nacional de México TecNM-Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

³ Departamento de Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Altamira

⁴ Universidad Tecnológica de Altamira

⁵ Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo, Universidad Autónoma de Tamaulipas

⁶ Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Universidad Veracruzana

⁷ Unidad de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Secretaría de Marina

⁸ Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Fotocatálisis, CICATA Legaria

⁹ Centro de Investigaciones en Geología Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México

¹⁰ Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Unidad Mérida

¹¹ Escuela de Ingeniería, Universidad Marista de Mérida

PALABRAS CLAVE:

Hidrógeno verde
Supercapacitores
Recuperación y reúso de elementos estratégicos
Atenuación de la radiación electromagnética
Calidad del ambiente y remediación

RESUMEN:

La evaluación del cumplimiento de los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) está a cinco años de distancia, en un contexto en el que se está llegando al límite de 1.5°C en el calentamiento global. Este artículo revisa las investigaciones realizadas en el marco de los ODS respecto a energías limpias y almacenamiento de electricidad usando materiales abundantes y de menor impacto ambiental e incluso materiales generados a partir de residuos recuperados; materiales para temas de salud como la atenuación de radiación electromagnética y finalmente, el monitoreo de la calidad del ambiente en una zona urbana altamente industrializada, más algunas estrategias de remediación basadas en materiales avanzados. Estos trabajos se llevan a cabo por una red de investigación basada en Altamira, México entre instituciones consolidadas y de reciente creación.

KEYWORDS:

Green hydrogen
Supercapacitors
Recover and reuse of strategic elements
Attenuation of the electromagnetic radiation
Environmental quality and remediation

ABSTRACT:

The evaluation of compliance with the Sustainable Development Goals (SDG) is five years away, in a context in which the limit of 1.5°C in global warming is being reached. This article reviews the research carried out within the framework of the SDGs regarding clean energy and electricity storage using abundant materials with a lower environmental impact and even materials generated from recovered waste; materials for health issues such as the attenuation of electromagnetic radiation and finally, the monitoring of the quality of the environment in a highly industrialized urban area, plus some remediation strategies based on advanced materials. These works are carried out by a research network based in Altamira, Mexico between consolidated and recently created institutions.

CÓMO CITAR: F. Caballero, E. Alarcón, L. Arvizu, G. Suárez, S. Benito, Y. Hernández, D. Vallejo, M. L. Montes, F. López, F. Ruiz, S. Martín, Á. Mantilla, F. Bautista, J. Mustre, F.J. Espinosa. *An. Quím. RSEQ* 2025, 121, 153-164, https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2068

* C-e: fcaballero@ipn.mx

Introducción

Cinco años antes de llegar a la fecha límite de la Agenda 2030 con sus 17 Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS), el panorama se antoja sombrío. El calentamiento global ha alcanzado el límite de 1.5°C por encima de la era preindustrial,^[1] la contaminación del suelo, aire y agua parece imparable y sus efectos sobre la salud humana parecen ir en aumento. El contexto geopolítico y económico no son alentadores tampoco, se está incrementando el gasto militar, se abandonan metas de reducción de emisiones privilegiando la extracción de recursos no renovables, se reduce gasto en temas como educación o salud, se recrudecen los conflictos comerciales y los flujos migratorios debidos a guerras y más recientemente, a los efectos del cambio climático se incrementan. Entonces ¿debemos caer en el pesimismo y dejarnos llevar por la ola catastrofista? Si bien la Organización de las Naciones Unidas (ONU) reporta que solamente un 18% de los ODS alcanzarán sus metas en 2030, que la mitad tiene solamente avances moderados o mínimos y los demás se encuentran estancados o en regresión, hay logros muy destacables como la reducción de la pobreza y del trabajo infantil, la reducción en mortalidad materno-infantil, el incremento en el área de la Tierra protegida y de niños escolarizados, el incremento en el acceso al agua potable, servicios básicos de higiene y sanitización, el incremento en el acceso a electricidad, y a mejores telecomunicaciones.^[1] Todo esto ha ocurrido gracias al impulso que la ONU ha generado para concientizar no solo a los gobiernos y la sociedad en general sino a la comunidad científica en particular.^[2] Desde el inicio en 2015 de las actividades de la Agenda 2030, la cantidad y diversidad de publicaciones científicas dedicadas a los ODS ha ido en aumento, y si bien no todos los temas ni todos los países están igualmente representados, se ha visto una diversificación en los países en los que se genera esta investigación, y aunque el acceso a recursos y equipos en los países menos industrializados es más limitado, las colaboraciones han logrado incrementar el impacto y trascendencia de estos trabajos en los países emergentes y en desarrollo.^[3,4]

En este contexto, Anales de Química está realizando un número donde se presentarán investigaciones que se realizan en México, por lo que este artículo presenta algunas investigaciones que se realizan sobre Energía, Salud y Medio Ambiente relacionadas con los ODS, en nuestro equipo de investigación ubicado en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Altamira, una entidad del Instituto Politécnico Nacional -la segunda institución de educación superior publica en México, con 89 años de antigüedad- en Altamira, México, una ciudad ubicada en la costa oeste del Golfo de México. Estos trabajos se han llevado a cabo en colaboración con varias instituciones consolidadas como el CINVESTAV Mérida o la Universidad Veracruzana y la Universidad Nacional Autónoma de México, pero también con Universidades con menos de 25 años de creación, e investigadores jóvenes que van construyendo su propia trayectoria en esta región.

Energía

Según las estimaciones de las Naciones Unidas, para 2030 casi 2000 millones de personas seguirán dependiendo de combustibles y tecnologías contaminantes para cocinar, aunque según el reporte 2025 de la ONU sobre los ODS, el uso de energías limpias en este rubro aumentó de un 64% en 2015 a un 74% en 2023.^[5] Por otro lado, pese a que el acceso a la electricidad aumentó de un 87% en 2015 a un 91% en 2023, aún hace falta seguir implementando energías renovables y limpias,^[5] teniendo en cuenta sin embargo, que un ingrediente indispensable para el incremento de la capacidad instalada en energías como la

fotovoltaica o la eólica es el almacenamiento.^[6] En este apartado se revisan trabajos que realizamos en hidrógeno verde, en semiconductores de banda intermedia y en almacenamiento de electricidad en supercapacitores. También se discute una propuesta reciente en nuestro Grupo que es el aprovechamiento de los elementos estratégicos o críticos como las tierras raras, el cobalto o el níquel, contenidos en baterías recargables gastadas, para ser reutilizados para generar hidrógeno o crear supercapacitores, así como los retos de investigación fundamental que esto implica.

Generación fotocatalítica de hidrógeno

El hidrógeno es un vector energético con potencial para contribuir a las metas de los ODS, ya que es por sí mismo un combustible y además permite obtener electricidad utilizando celdas de combustible, fabricar fertilizantes y servir de precursor para síntesis, entre otros usos.^[7] Aunque existen varios métodos para producir hidrógeno, las alternativas consideradas más sostenibles son la electrólisis y la generación fotocatalítica de hidrógeno.^[7] En la primera se inyecta electricidad que puede provenir de fuentes renovables para llevar a cabo la ruptura del agua, mientras que en la segunda se utiliza un fotocatalizador que reduce la energía de activación del proceso, que se lleva a cabo únicamente con luz.^[7] Ambos procesos se esquematizan en la Figura 1. Algunos factores que influyen en la electrólisis y la generación fotocatalítica de hidrógeno se describen en las Refs.^[7,8]

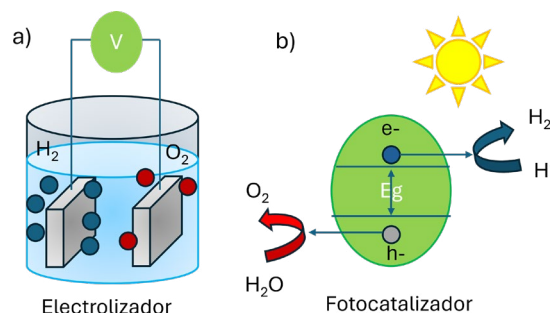


Figura 1. Generación de hidrógeno por a) electrólisis y b) fotocatalisis.

En cuanto a la generación fotocatalítica de hidrógeno, hay muchos materiales catalíticos que exploran diferentes estrategias para incrementar las eficiencias de operación, que incluyen materiales inorgánicos, orgánicos e híbridos, dopaje, generación de vacancias, construcción de homouniones y heterouniones, generación de campos eléctricos internos para reducir recombinación, uso de cocatalizadores y agentes de sacrificio.^[9,10] Por ejemplo, se ha propuesto que el grafeno puede servir de soporte a semiconductores de la familia II-VI como el $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, que tiene un ancho de banda prohibida entre 1.7 a 2.4 eV cuando $0 < x < 1$, donde el grafeno puede crear una heterounión que favorezca la separación de cargas.^[10,11] En un estudio teórico, se analizó la interfase entre el semiconductor con diferentes composiciones y con diferentes orientaciones cristalinas con grafeno de diferentes grados de oxidación, también denominado óxido de grafeno reducido (rGO).^[12]

En la Figura 2 a) se presenta la estructura propuesta, las densidades electrónicas y el potencial planar promedio en la dirección z. Se observa en las densidades electrónicas color amarillo que la carga tiende a acumularse en el azufre mientras que en el grafeno la carga tiende a reducirse, creándose un potencial interno. En la Figura 2 b) se presentan el n-CdS y el p-rGO antes y después del contacto, indicándose los anchos de banda prohibida y las posiciones de los bordes de las bandas de valencia y conducción en las escalas electroquímica y de energía absoluta;

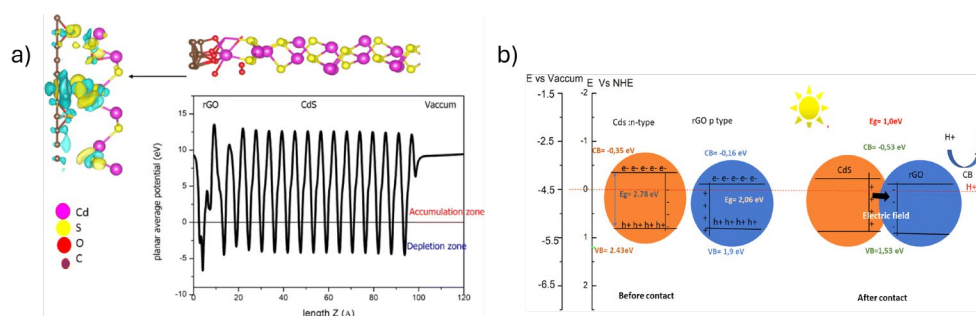


Figura 2. a) Densidad de carga (izq), densidad electrónica planar (der) para estructura CdS(001)/rGO; b) Estructura electrónica antes y después del contacto. Reproducido de Ref. [9].

se observa que al entrar en contacto, se crea un campo eléctrico que favorece la separación de portadores fotogenerados, así como la generación de hidrógeno del lado del rGO.

Por otro lado, se han sintetizado diversos materiales para la generación catalítica de hidrógeno. Por ejemplo, se preparó óxido de grafeno (GO) decorado con óxido de cesio por una ruta química sencilla, que consistió en titular una solución de GO (pH 3) con una solución de CsOH al 50% hasta alcanzar un pH~12. Se determinó que el material tiene un ancho de banda prohibida de 2.8 eV, lo que lo coloca en el rango visible del espectro electromagnético, y que está formado de nanopartículas de Cs_2O enlazadas con la base de GO por enlaces Cs-O-C. Un resultado interesante fue la estabilidad del material después de 3 ciclos.^[13] En otro estudio, se prepararon óxidos de grafeno dopados con nitrógeno (GN), boro (GB), nitrógeno-boro (GNB), y boro-nitrógeno (GBN) por la ruta hidrotérmica.^[14] El GO se sintetizó usando una modificación del método de Hummers que incluye la premezcla de grafito y nitrato de sodio en seco antes de la adición de H_2SO_4 y una adición lenta de la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para oxidar el Mn hasta MnO_2 y terminar la reacción sin reducir el GO formado.^[15] Para incorporar B se añadió NaBH_4 a una suspensión de GO a temperatura ambiente; para incorporar N se añadió N_2H_4 a la suspensión de GO y la mezcla se introdujo a un autoclave; las muestras GBN y GNB se prepararon cambiando el orden de adición de N y B. Al incorporarse B la resistencia aumenta de 10^4 Ohm para el GO a 10^5 Ohm. El dopaje con nitrógeno reduce la resistencia hasta ca. 100 kOhm, mientras que la muestra GNB tiene una resistencia mínima de 15 Ohm. En cuanto a la generación de H_2 , la mejor muestra fue la dopada con B, que tiene la menor proporción de centros de recombinación como se observó en la fotoluminiscencia. Los efectos observados se atribuyen a las posiciones que los dopantes ocupan en la red del GO, lo que modifica los sitios activos creándose aglomerados descentralizados de reacción.^[14] En otro artículo se sintetizaron dos materiales compósitos: $\text{MoO}_x\text{S}_y\text{-TiO}_2\text{-rGO}$ (MTG) y $\text{CeO}_x\text{-Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.9}\text{-TiO}_2\text{-rGO}$ (CTG) por un método secuencial que consistió en darle un tratamiento con una solución 6M KOH a nanopartículas comerciales P25 de TiO_2 para formar titanato de potasio y posteriormente crear enlaces MoOS-Ti o intercalar Ce en la estructura del titanato como se esquematiza en la Figura 3.

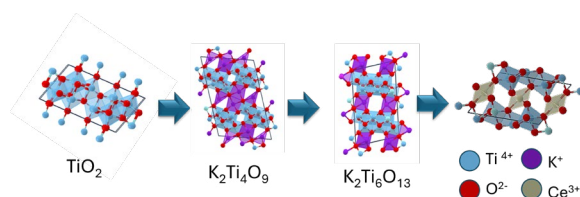


Figura 3. Evolución estructural desde TiO_2 hasta $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$ por método hidrotérmico.

Los resultados de fotoluminiscencia indican una menor recombinación en el MTG. La generación de H_2 en CTG se atribuye a la pareja redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, a la formación de una interfase graduada y a menor recombinación asistida por el rGO.^[16] La estrategia de formar titanatos de cerio con la modificación propuesta, tiene un mejor rendimiento que decorar el TiO_2 con Ce o con CeO_2 ,^[17] como se ilustra en la Tabla 1, debido a la formación de una interfase graduada en el CTG, lo mismo que en MTG en comparación con MoSx-rGO .^[10]

En la Tabla 1 se resumen los materiales estudiados comparados con resultados de otros materiales reportados.

Tabla 1. Materiales para generación fotocatalítica de hidrógeno.

Material estudiado	Iluminación	E_g (eV)	H_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Ref.
Cs:GO	254 nm/ 4400 μWcm^{-2}	2.8	500	13
$\text{Cu}_2\text{O/rGO}$	Lámpara Xe/300 W	-	19.5 mmol.g^{-1}	10
GB	254 nm/ 4400 μWcm^{-2}	-	400	14
Compósito CTG	254 nm/ 4400 μWcm^{-2}	3.3	356	16
Ce/ TiO_2	Luz blanca/ 100 mWcm^{-2}	2.7	3.3	17
$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	Luz blanca/ 100 mWcm^{-2}	3.2	1.6	17
TiO_2	Luz blanca/ 100 mWcm^{-2}	3.3	1.2	17
Compósito MTG	254 nm/ 4400 μWcm^{-2}	3.4	364	16
$\text{MoS}_2\text{-TiO}_2\text{-rGO}$	3 lámparas, 365 nm/3W	-	206.6	10

Semiconductores de banda intermedia

Los semiconductores de banda intermedia (IBSC) tienen aplicaciones potenciales en celdas solares, fotocatalisis y electrocatalisis, así como en fotovoltaica y espintrónica.^[18-23] Entre los materiales interesantes para IBSC, recientemente se han estudiado películas de ZnS:Cr y ZnS:Co fuertemente dopadas preparadas por pulverización catódica por radiofrecuencia; los estudios por espectroscopia de rayos X cerca del borde y por espectroscopia de absorción óptica indican la presencia de bandas intermedias debidas a la hibridación de los orbitales d-d tanto en Cr como en Co.^[22,23] Se realizó un estudio fotoelectroquímico para interrogar la banda intermedia del ZnS:Co bajo onda constante e iluminación UV transitoria y se aplicó intermitentemente un campo magnético paralelo al sistema ZnS:Co para estudiar su respuesta de impedancia electroquímica; parte de los resultados se presentan en la Figura 4. En la Figura 4a) se presenta el análisis de Mott-Schottky con y sin luz para eva-

luar el tipo de portador en el ZnS:Cr, donde la pendiente de MS indica un comportamiento tipo n y los interceptos a $y=0$ se asocian al borde de la banda de conducción y a un estado intermedio a -0.37 V vs Pt relacionado con la hibridación del nivel d del Cr. En caso del ZnS:Co, en la Figura 4b) y 4c) se presentan voltamogramas cíclicos con y sin campo magnético aplicado, donde la corriente a potenciales positivos se reduce irreversiblemente con el campo acoplado, lo que se atribuye al llenado del nivel intermedio Co d-d.

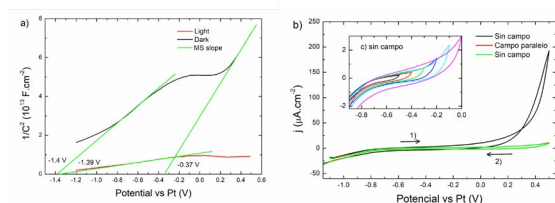


Figura 4. a) gráficos de Mott-Schottky de películas de ZnS:Cr con y sin iluminación; b) Voltamogramas cíclicos en película de ZnS:Co con y sin campo aplicado; c) inset: detalle de voltamograma de película ZnS:Co.

Supercapacitores

Se estudió el uso de titanatos de cerio embebidos en óxido de grafeno reducido en supercapacitores de ion sodio. Se ha encontrado que estos materiales tienen una estabilidad de más de 5000 ciclos de carga-descarga con pérdidas de eficiencia coulombica menores al 10%. Para estudiar los cambios en la estructura del material al intercalarse y desintercalarse el ion sodio, se realizaron experimentos con una sola carga, con una sola carga y una descarga y con cinco ciclos de carga-descarga, comparando con la muestra prístina. El polvo del material sintetizado se depositó sobre un sustrato conductor de vidrio recubierto con SnO_2/F (FTO) usando fluoruro de polivinilideno como *binder*, y N-metilpirrolidina para crear una tinta que se esparció con cuchilla sobre el FTO y se secó en plancha. Para realizar las cargas y descargas, el electrodo fabricado se introdujo en una celda electroquímica con un electrolito 0.1 M NaNO_3 , aplicando un potencial de 1 V vs Pt para intercalar los iones sodio y un potencial de $+0.5$ V vs Pt para desintercalarlo. La estructura de los materiales y el entorno químico se estudió por absorción de rayos X cerca del borde (XANES) *ex situ* en el Stanford Synchrotron Radiation Laboratory. En la Figura 5 se presentan los espectros XANES en bordes C-K (a), Ti- $L_{2,3}$ (b), O-K (c), Ce- $M_{4,5}$ (d), y Na-K (e). Se observa que con una carga (CTG-C), hay cambios en la forma de los espectros C-K (a) O-K (c) y Ce- $M_{4,5}$ (d) que indica variaciones en la densidad electrónica para acomodar la carga del Na^+ . En el caso del Ce- $M_{4,5}$, se observa que los picos correspondientes a Ce^{4+} disminuyen con la carga pero recuperan su intensidad al descargar, lo que sugiere junto con el comportamiento de los bordes C-K y O-K, un incremento en la cantidad de vacancias de oxígeno; en el caso del Na, el pico aumenta su intensidad con la carga y se reduce su intensidad al nivel de la muestra prístina, indicando que el sodio se intercala y desintercala reversiblemente, lo que explica la estabilidad del material.

Reúso de elementos recuperados de baterías

La reducción de muertes y enfermedades producidas por productos químicos y la contaminación, la eliminación de vertido y emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reciclar y reutilizar, así como gestionar adecuadamente los desechos, a fin de minimizar efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente se encuentran estipulados en los ODS 3, 6, 11 y 12.^[1]

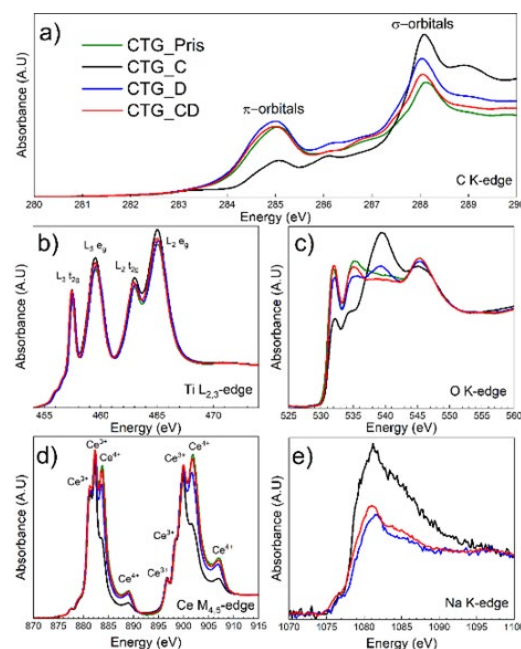


Figura 5. Espectros de absorción de rayos X cerca del borde (XANES) en los bordes C-K (a), Ti $L_{2,3}$ (b), O-K (c), Ce- $M_{4,5}$ (d) y Na-K (e) de muestras de CTG prístino, con una carga, una descarga y 5 ciclos de carga-descarga de Na.

En este marco, la Directiva Europea sobre baterías portátiles y acumuladores indica que estos residuos deben ser colectados y reciclados apropiadamente, si bien el porcentaje en Europa de reciclaje es de aproximadamente 46%.^[24,25] Por otro lado, el Acta de Materias Primas Críticas de la Unión Europea estipula que al menos el 25% del consumo anual de la Unión Europea para 2030, debe provenir del reciclaje. En la Figura 6 se esquematizan algunas de estas Materias Primas Críticas y sus usos en tecnologías estratégicas para la Unión Europea, donde se observa que las tierras raras (REE) y metales como Ni, Co, Zn y Mn se emplean en prácticamente todas las tecnologías indicadas.^[26]



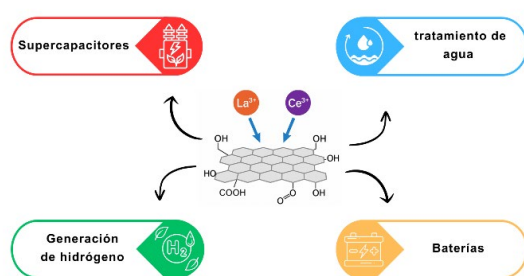
Figura 6. Usos de los elementos críticos en tecnologías estratégicas.

Un proyecto de nuestro Grupo es la recuperación de elementos críticos a partir de baterías de Ni-MH por métodos hidrotermales, que incluyen el lixiviado de los componentes en una solución de H_2SO_4 , y la posterior separación de los elementos por precipitación selectiva variando el pH para separar las tierras raras del níquel/cobalto. En la Tabla 2 se presenta la composición del ánodo de una batería de Ni-MH y de dos fracciones recuperadas del ánodo (cristales y precipitados) en donde se aprecia el enriquecimiento de los precipitados como sulfatos de La y Ce y la separación del Ni el Co en el mismo ánodo por cristalización.

Tabla 2. Composición del ánodo y de las fracciones recuperadas.

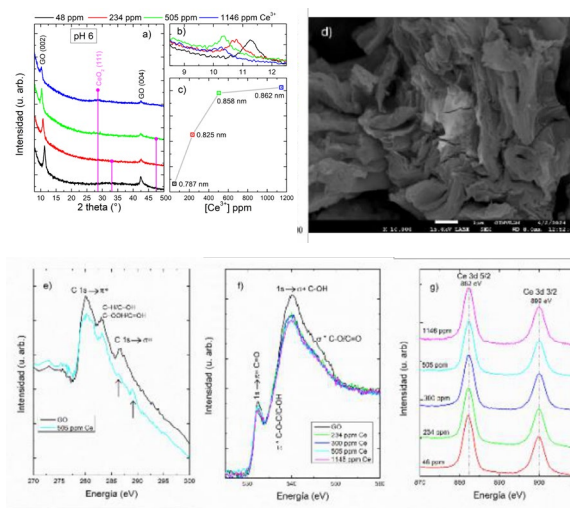
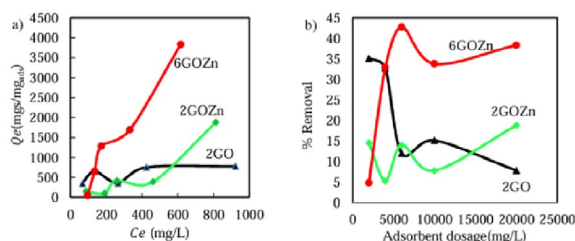
Elemento	Ánodo seco	Cristales ánodo	Ppt ánodo
Ni	55.6%	30.10%	2.50%
S	NA	ND	28.23%
Fe	0.46	0.35%	2.09%
La	24.1%	20.17%	46.63%
Ce	9.7%	8.6%	19.76%
Co	3.2%	5.69%	0%
Zn	5.4%	0.21%	0%
Mn	0.5%	2.78%	0%

Una vez separados los elementos, se preparan compósitos de REE con GO para estudiar su posterior aplicación en energía y medio ambiente como se esquematiza en la Figura 7. Las terminaciones del GO en carboxilos, carbonilos, hidroxilos y epoxis favorecen el enlace de las tierras raras a la estructura del GO.^[27]

**Figura 7.** Recuperación de tierras raras sobre GO para aplicaciones en energía y medio ambiente.

Para estudiar la capacidad del GO como adsorbente de REE y sus cambios estructurales, se varió la concentración inicial de Ce^{3+} en una solución acuosa que contenía 20 mg de GO a pH 2 y 6.^[27] Se estudió la estructura del material después de la adsorción por difracción de rayos X y por absorción de rayos X cerca del borde. En la Figura 8 a se presenta la evolución de la estructura por difracción de rayos X y la aparición de un pico de CeO_2 , que es la fase más estable de cerio, al aumentar $[Ce^{3+}]$; en la Figura 8 b del panel superior se aprecia el corrimiento del pico principal del GO hacia menores ángulos, y en la Figura 8 c, el incremento en la distancia interplanar, que indica que el cerio se intercala entre las hojas, lo que se confirma con la imagen SEM de electrones retrodispersados en la Figura 8 d, donde se observa en color blanco una zona blanca que corresponde al Ce intercalado en las hojas de GO a pH 6. También se presentan los espectros XANES en los bordes C-K (Fig. 8 e), O-K (Fig. 8 f) y Ce- $M_{4,5}$ (Fig. 8 g) donde se observan los cambios debidos a la incorporación de Ce^{3+} en los picos de C-K y O-K principalmente, indicando la probable formación de enlaces del Ce^{3+} con el GO. En el borde Ce- $M_{4,5}$ se observa solamente Ce^{3+} a este pH.^[28]

Un estudio similar para recuperar tierras raras y otros elementos críticos se ha realizado usando GO-ZnO.^[29] El GO-ZnO se preparó como se describe en la ref. [30]. En la Figura 9a se presentan las curvas de adsorción específica Q_e vs la concentración de Ce^{3+} en una solución con un contenido de 20 mg de GO-ZnO a pH 2 (2GOZn) y pH 6 (6GOZn) comparado con GO a pH 2 (2GO). Se observa que el GO alcanza la máxima Q_e a 400 mg/L Ce^{3+} mientras que el GO-ZnO a pH 6 tiene una Q_e que incrementa con la concentración de Ce^{3+} hasta ca. 4000 mg/L Ce^{3+} .

**Figura 8.** a) difractogramas de rayos X de compósitos de Ce-GO con diferente contenido de Ce^{3+} en solución; b) detalle del pico principal del GO; c) variación de la distancia interplanar del pico principal de GO; d) imagen SEM de GO:Ce (505 ppm); espectros XANES en el borde C-K (e), O-K (f) y Ce $M_{4,5}$ (g). Adaptado de Ref [28].**Figura 9.** a) Evolución de la capacidad máxima de adsorción y b) porcentaje de recuperación vs $[Ce^{3+}]$ usando como adsorbente GO y GO:Zn a pH 2 y 6. Reproducida de Ref. [29].

En la Figura 9b) se presentan los porcentajes de remoción máxima de Ce^{3+} para cada material. Se observa que el GO-ZnO a pH 6 tiene una remoción máxima de 43%. Los resultados indican que a pH 2 el mecanismo de adsorción del Ce^{3+} es por quimisorción seguida de intercambio entre Zn y Ce, mientras que a pH 6 hay una apertura del enlace C=C del esqueleto de grafeno.^[29]

Para validar una posible aplicación de los compósitos generados con los elementos recuperados y los adsorbentes, a partir de los cristales obtenidos del ánodo de las baterías de Ni-MH cuya composición se indicó en la Tabla 2, se preparó un compósito con GO. En la Figura 10 se presenta la respuesta voltamétrica del compósito en un electrolito de Na_2SO_4 variando la velocidad de barrido, encontrándose una capacitancia de hasta 30 F/g a 60 mV/s, lo que indica que los compósitos podrían tener aplicaciones en supercapacitores. La respuesta casi cuadrada de los voltamogramas es la forma típica de un supercapacitor de doble capa electroquímica.

Trabajos en proceso en nuestro Grupo incluyen la síntesis de titanatos de tierras raras a partir de los precipitados de los ánodos, ricos en La y Ce, para aplicarse en la generación de hidrógeno y de supercapacitores de ion sodio, lo que incluye comparar con estudios previos,^[11,22] y analizar el efecto de las impurezas de Ni, Co y Fe, y de primeros principios a partir de mediciones de absorción y de cálculos DFT.^[31,32]

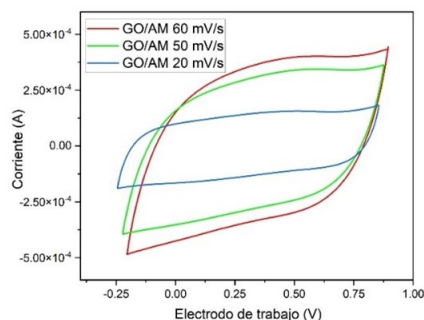


Figura 10. Voltametrías cíclicas en un electrodo fabricado con los cristales recuperados del ánodo de una batería gastada de Ni-MH.

Salud

La creciente exposición a campos electromagnéticos debida al uso cotidiano de dispositivos emisores, así como el incremento en generación y transmisión de electricidad, y el uso de dispositivos médicos está actualmente siendo revisada por los potenciales riesgos a la salud que la literatura ha ido documentando como se muestra en la Figura 11 para el caso de la salud reproductiva.^[33-35] La exposición a radiación electromagnética, particularmente en el rango de 10^9 Hz (GHz) se ha incrementado en 30 años en más de 9 órdenes de magnitud como se muestra en la Figura 12. Existen varios mecanismos para la atenuación como la disipación por efecto Joule, la dispersión en medios discontinuos (*scattering*), la pérdida dieléctrica por polarización de dipolos y la pérdida por polarización de dominios magnéticos.^[36] De este modo es posible sintonizar las propiedades de los materiales para controlar tanto la frecuencia como la magnitud de la atenuación, por lo que en nuestro Grupo se están desarrollando materiales basados en grafeno para la atenuación de la radiación electromagnética en el rango de 10^9 GHz.^[37-41]

El diseño de las propiedades tanto eléctricas como magnéticas, la topología de los materiales, y la dispersión de materiales activos en matrices dieléctricas permitiría ajustar tanto la frecuencia como la intensidad de la radiación atenuada.^[36-41] En particular, se ha estudiado un método para la reducción química de GO para alcanzar conductividades de hasta 96 Ohm/cuadro y movilidades de hasta 10^2 m²V⁻¹s⁻¹ que favorecen la atenuación tanto por *scattering* como por efecto Joule.^[37,38] También se hecho un estudio *in silico* en metamateriales

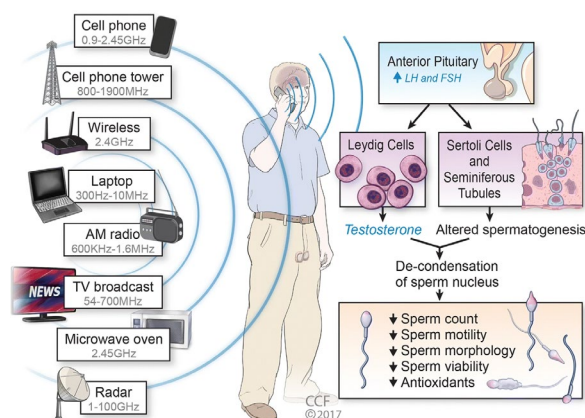


Figura 11. Representación esquemática de los efectos de la exposición a varias fuentes de RF-EMF sobre el cerebro y los testículos. Reproducido de Ref. [34].

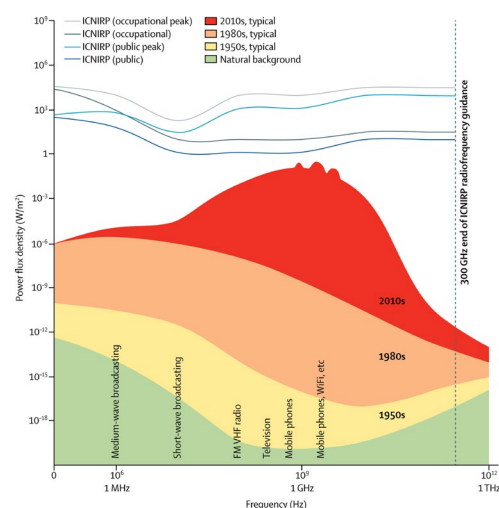


Figura 12. Exposición diaria máxima típica a la radiación electromagnética de radiofrecuencia de las densidades de flujo de energía naturales y artificiales en comparación con las pautas de seguridad de la Comisión Internacional de Protección contra la Radiación No Ionizante. Reproducido de Ref. [33].

3D fabricados con resinas aislantes en los que se embebió grafeno magnético, para hacer uso tanto de las reflexiones múltiples que ocurren en el metamaterial, como en las hojas de grafeno, como en la atenuación magnética que ocurre en las nanopartículas de magnetita.^[39] En otros trabajos en colaboración se dispersaron hojas de rGO en compósitos de fibra de carbono/epoxi con un incremento en propiedades eléctricas y mecánicas,^[40] y de compósitos de GO:Fe₃O₄/PPy en poliuretano termoplástico, lográndose atenuar hasta el 66.72% de la radiación incidente.^[41]

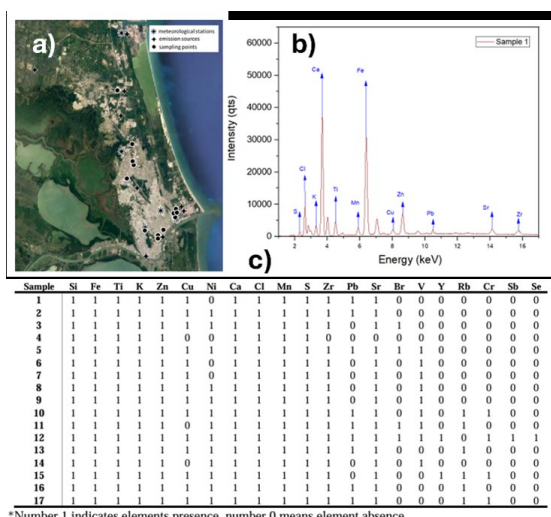
Medio Ambiente

La reducción de la contaminación del aire, del agua, del suelo así como de los efectos en la salud humana y de los ecosistemas acuáticos y terrestres que la contaminación implica, es parte de las metas plasmadas en los ODS 4,6,11,12,13,14 y 15.^[1] Sin embargo, para poder atender los problemas de la contaminación, es necesaria la medición continua de parámetros y la gestión de datos para sostener estudios de éstos. En el caso de la ciudad de Altamira-Tampico-Madero, una conurbación de alrededor de 700 mil habitantes, hasta 2023 no existía una red de monitoreo de calidad del aire con datos continuos. En octubre de 2023 se estableció la Red Ciudadana de Monitoreo de la Calidad del Aire (Red MoCaALTAMA) con cuatro estaciones automáticas que miden contaminantes criterio, i.e. CO, NO₂, O₃, SO₂, PM₁₀ y PM_{2.5} que están instaladas en domicilios particulares.^[42] A partir de los datos recabados cada minuto y procesados para asegurar su calidad estadística, se generó un repositorio para consulta pública que contiene los promedios diarios de cada contaminante.^[43] Adicionalmente, se creó otro repositorio con datos meteorológicos recabados de 10 estaciones ciudadanas instaladas en la zona conurbada.^[44]

Estos dos repositorios se añadieron a los insumos que el Laboratorio Nacional de Resiliencia Costera utilizará para crear los indicadores para una Tarjeta de Registro de la costa de Tamaulipas.^[45] Con los datos de los contaminantes criterio y los datos meteorológicos se ha realizado un análisis de interpolación de la variación estacional de la distribución de partículas suspendidas en la zona metropolitana.^[46]

Análisis del polvo urbano: metales y microplásticos

El polvo urbano (PU) contiene sustancias provenientes del desgaste de infraestructuras, actividad industrial, emisiones de medios de transporte, entre otras, pudiendo contener sustancias nocivas como metales pesados y microplásticos. En la Figura 13a) se presenta el mapa de la zona conurbada Tampico-Madero-Altamira en el que se indican 17 puntos donde se tomaron muestras de polvo urbano, así como estaciones meteorológicas y la ubicación de las fuentes fijas de emisión más importantes en la zona. En el muestreo de los polvos y su análisis por fluorescencia de rayos X (Figura 13b), se detectó la presencia de los siguientes metales pesados: Ti, Cu, Ni, Mn, Pb, V, Cr, Y, Fe, Zn, y Se, como se muestra en la Figura 13c).^[47]



*Number 1 indicates elements presence, number 0 means element absence.

Figura 13. a) Zona conurbada Altamira-Tampico-Madero y puntos de muestreo; b) espectro de XRF; c) tabla de ausencia/presencia de elementos detectados. Reproducida de Ref. [47].

Actualmente se realiza un análisis cuantitativo de los metales detectados en polvos colectados en las estaciones seca y lluviosa en la zona conurbada, para establecer índices de contaminación y de riesgo a la salud incluyendo índice de carcinogenicidad,^[48] y posteriormente poder relacionar las concentraciones y su localización espacial con posibles fuentes de emisión.^[49]

En la zona conurbada se concentran empresas dedicadas a la fabricación de resinas diversas (polipropileno, polietileno, polietilentereftalato, policloruro de vinilo, entre otras), por lo que en las muestras recolectadas de polvo urbano se está analizando la presencia de microplásticos, tamizando el polvo y haciendo un procedimiento de flotación para recuperar los microplásticos, en una platina de vidrio para ser observados al microscopio. En la Figura 14 se muestra un mosaico de microfotografías de microplásticos encontrados en seis muestras de polvo urbano (puntos 1-6 en Figura 13), después de tamizado con malla 200. Se observan principalmente hojuelas y fibras.



Figura 14. Microplásticos observados al microscopio con 20X.

En trabajos futuros se plantea identificar los tipos de plástico por microespectroscopia Raman y hacer un análisis estadístico de las cantidades encontradas de microplásticos. El objetivo es ir construyendo en la región una línea de base que permita un diagnóstico de la región, incluyendo los patrones de generación y dispersión de los diferentes contaminantes, para sugerir medidas de reducción, mitigación y remediación de los efectos potenciales a la salud.

Fotocatalizadores soportados para degradación de colorantes

La fotocatalisis es un proceso que genera especies reactivas de oxígeno al iluminar un semiconductor con la luz de la energía adecuada.^[8] Estas especies reactivas pueden oxidar o reducir contaminantes que se encuentren en agua o aire y degradarlos. El tratamiento de agua por fotocatalisis usualmente se realiza suspendiendo el fotocatalizador en el medio donde se encuentran los contaminantes a degradar, lo que requiere que para recuperar el catalizador se deba filtrar la solución. Por otro lado, impregnando el material catalizador en un soporte poroso como la arcilla cocida, permite que el catalizador se mantenga activo más tiempo y no se requiera filtrar la solución una vez tratada, como se muestra en la Figura 15, donde los soportes de arcilla impregnados con una formulación que contiene TiO_2 como fotocatalizador (Figura 15 a) se introducen en el reactor donde la superficie del fotocatalizador impregnado se ilumina con una lámpara UV (Figura 15 b) durante un periodo determinado en el que se van tomando muestras del agua tratada. Finalmente, en la Figura 15 c) se comparan los porcentajes de degradación alcanzados por el fotocatalizador suspendido y el soportado de una solución de azul de metileno 6 ppm en agua. Se puede observar que el fotocatalizador soportado degrada menos colorante en el mismo tiempo, debido a que tiene menor área activa en contacto con la solución pero comparado con el fotocatalizador suspendido, el fotocatalizador soportado se puede activar nuevamente.^[50]

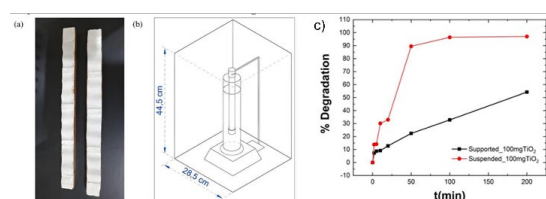


Figura 15. a) tiras de arcilla cocida recubiertas con formulación fotocatalítica; b) esquema del reactor fotocatalítico; c) respuesta de degradación de una solución 6 ppm de azul de metileno usando 100 mg de TiO_2 suspendido o 100 mg de TiO_2 soportado.

Conclusiones

En este trabajo presentamos las actividades de investigación del Grupo GESMAT: Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente, que se realizan en el contexto de los ODS. En el área de Energía, presentamos resultados obtenidos en materiales para la generación fotocatalítica de hidrógeno, semiconductores de banda intermedia, y almacenamiento de electricidad en supercapacitores EDLC y de ion sodio y también describimos algunos resultados del reúso de elementos estratégicos recuperados de baterías de NiMH para futuras aplicaciones en energía. En el tema de Salud, presentamos resultados de composites y metamateriales aplicados para atenuación o aislamiento contra la radiación electromagnética.

ca. En Medio Ambiente, presentamos el uso de catalizadores soportados para degradación de contaminantes en agua, y la Red de Monitoreo de Calidad del Ambiente instalada por nuestro Grupo en la conurbación Altamira-Tampico-Madero donde no existían datos micro-meteorológicos, ni de calidad del aire, ni de presencia de metales o microplásticos en el polvo urbano.

Estos trabajos se realizan en colaboración con otras instituciones mexicanas, donde estamos fomentando la actividad investigadora en universidades de reciente creación, particularmente de investigadoras jóvenes que han podido acceder a equipamiento, codirigir alumnos y participar en proyectos para potenciar su desarrollo científico y profesional. La red de relaciones ha permitido que los estudiantes de doctorado, maestría, licenciatura e incluso de bachillerato, puedan realizar estancias y parte de sus trabajos experimentales en las instituciones con las que se colabora, lo que ha ampliado su perspectiva científica y laboral, ya que los egresados van ocupando posiciones de docencia en universidades locales, lo que contribuye a elevar el nivel científico del ecosistema regional. Finalmente, se ha dedicado un gran esfuerzo a la divulgación de la investigación hacia la sociedad por medio de cursos, talleres, artículos, eventos académicos, videos demostrativos, conferencias y seminarios en redes sociales, y a la evaluación del impacto que estas actividades tienen sobre el público.^[52] Estas acciones nos permiten incidir en los ODS 4, Educación de Calidad, 5, Igualdad de Género, y 17, Alianzas para Alcanzar los Objetivos.

Agradecemos a los Laboratorios Nacionales donde hemos realizado mediciones y experimentos (LANNBIO, LINAN, LNS, NANOTECH) a los técnicos de los equipos y a las agencias que han financiado estos trabajos en México: el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, ahora Secretaría de Ciencia, Humanidades Tecnología e Innovación, la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional, la Secretaría de Marina, así como a la Universidad Veracruzana, Universidad Marista de Mérida, Universidad Politécnica de Altamira, Universidad Tecnológica de Altamira, Universidad Autónoma de Tamaulipas, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero del Tecnológico Nacional de México, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Mérida y el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DoE) que ha financiado el uso de los sincrotrones de Stanford (SSRL) y Berkeley (ALS).

Bibliografía

- [1] Organización de las Naciones Unidas "The Sustainable Development Goals Report 2025" disponible en <https://unstats.un.org/sdgs/report/2025/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2025.pdf>, **2025** (consultado: 23/07/2025).
- [2] International Institute for Sustainable Development "Why We Shouldn't Give Up on the SDGs" disponible en <https://www.iisd.org/articles/deep-dive/why-give-up-sdgs-summit-future-agenda-2030#:~:text=SDG%20Progress%20Beyond%20the%20Averages,are%20either%20stalled%20or%20regressing,2025> (consultado: 24/07/2025).
- [3] N. U. Yamaguchi, E.G. Bernardino, M.E.C. Ferreira, et al. *Environ Sci Pollut Res* **2023**, 30, 5502-5515, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24379-6>.
- [4] G. Yumnam, Y. Gyanendra, C.I. Singh, *Sust. Futures*, **2024**, 7, 100192, <https://doi.org/10.1016/j.sfr.2024.100192>.
- [5] ONU "Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna" disponible en <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>, **2025** (consultado: 24/07/2025).
- [6] World Economic Forum "Storage is the key to the renewable energy revolution" disponible en <https://www.weforum.org/stories/2023/08/storage-is-the-key-to-the-renewable-energy-revolution/>, **2025** (consultado: 24/07/2025).
- [7] Z. Wang, R.R. Roberts, G.F. Naterer, K.S. Gabriel, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 16287-16301, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.057>.
- [8] D. Vallejo-Rendón, N. Ramos-Domínguez, P. Nava-Diguero, F.J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, *Graphene-Based Photocatalysts for Hydrogen Production and Environmental Remediation. Advanced Structured Materials*, vol 219 (Eds.: M.N. Naseer, M. Ikram, A.A. Zaidi, Y. Abdul Wahab, M.R. Johan). Springer, Cham, Switzerland, **2024**, pp 161-180. https://doi.org/10.1007/978-3-031-68464-7_7.
- [9] A. Gupta, B. Likozar, R. Jana, W. C. Chanu, M. K. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47, 33282-33307, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.210>.
- [10] M. Tahir, S. Tasleem, B. Tahir, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 15985-16038, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.071>.
- [11] R.A. Colina-Ruiz, R.V. Tolentino-Hernández, C. Guarneros-Aguilar, J. Mustre de León, F.J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 13918-13924. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03328>.
- [12] C. Khaoula, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, H. Moatassim, M. Boujnah, F.J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, *RSC Adv.*, **2024**, 14, 39122-39130, <https://doi.org/10.1039/D4RA08172B>.
- [13] N. Gnanaseelan, L. Marasamy, A. Mantilla, S.K. Kamaraj, F.J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, *Mater. Lett.*, **2022**, 314, 131864, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131864>.
- [14] N. Gnanaseelan, L. Marasamy, A. Mantilla, S.K. Kamaraj, F.J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47, 40905-40919, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.234>.
- [15] J. Guerrero, F. Caballero-Briones, *Mat. Chem. Phys.*, **2022**, 47, 40905-40919, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>.
- [16] N. Gnanaseelan, M. Latha, A. Mantilla, K. Sathish-Kumar, F. Caballero-Briones, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2020**, 118, 105185, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105185>.
- [17] M.H. Tong, Y.X. Chen, T.M. Wang, S.W. Lin, G. Li, Q.Q. Zhou, R. Chen, X. Jiang, H.G. Liao, C.Z. Lu, *Molecules*, **2023**, 28, 2433. <https://doi.org/10.3390/molecules28062433>.
- [18] A. Luque, A. Martí, E. Antolín, and C. Tablero, *Phys. B*, **2006**, 320-327, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.03.006>.
- [19] S. Suba Viveka, T. Logu, N. Ahsan, J. Karthikeyan, S. Kalainathan, Y. Okada, K. Sethuraman, *Mat. Sci. Eng. B*, **2025**, 313, 117950, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117950>.
- [20] R. Balu, G. Devendrapandi, L. Gnanasekaran, P.C. Karthika, O.H. Abd-Elkader, W.K. Kim, V.R.M. Reddy, M. Kapoor, S. Singh, M. Lavanya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2025**, 279 113226, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.113226>.
- [21] R.R. Gatzkka, *Encyclopedia of Modern Optics*, Editor Robert D. Guenther, Elsevier, **2005**, pp 352-357 <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00640-0>.
- [22] F.J. Espinosa-Faller, J. Mustre de León, J.A. Hoy-Benítez, R.A. Colina-Ruiz, J.S. Lezama-Pacheco, F. Ruiz-Perez, F. Caballero-Briones, *Mater. Lett.*, **2024**, 376, 137310, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137310>.
- [23] A. Hoy-Benítez, R.A. Colina-Ruiz, J.S. Lezama-Pacheco, J. Mustre de León, F.J. Espinosa-Faller, *J. Phys. Chem. Solids*, **2020**, 136, 109154, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109154>.
- [24] EUR-Lex, "Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del

- Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores" disponible en <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006L0066-20180704>, **2006**, consultado el 29/07/2025.
- [25] Eurostat, Waste statistics – recycling of batteries and accumulators", disponible en <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/SEPDF/cache/66807.pdf>, **2024**, consultado el 29/07/2025.
- [26] European Comission, "Critical Raw Materials Act", disponible en https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials/critical-raw-materials-act_en, **2024**, consultado el 29/07/2025.
- [27] Y. Yang, X. Weng, Z. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 638, 449-460, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.004>.
- [28] Y. Hernández-Castillo, D.E. Rebollar-García, F. Ruiz-Pérez, A. González-Hernández, P. Nava-Diguero, R.A. Colina-Ruiz, J. Guo, F.J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, **2024**, *Proceedings de Recent advances in environmental science in the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions*, EMCEI 6th Edition. Aceptado.
- [29] Y. Hernández-Castillo, P. Nava Diguero, A. González Hernández, F. Caballero-Briones, *J. Phys.: Conf. Series*, **2024**, 2699, 012014, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2699/1/012014>.
- [30] R V Tolentino-Hernandez, E Jimenez-Melero, F J Espinosa-Faller, C Guarneros-Aguilar and F Caballero-Briones, *Mater. Res. Express* **2021**, 8, 065010, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ac0c9c>.
- [31] S. Das, R. Pashminehazar, S. Sharma, S. Weber, T.L. Shepard, *Chem. Ing. Tech.*, **2022**, 94, 1591-1610, <https://doi.org/10.1002/cite.202200082>.
- [32] D. Nicosia, I. Czekaj, O. Kröcher, *Appl. Catal., B*, **2008**, 77, 228-236, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.032>.
- [33] Organización Mundial de la Salud, "Marco para el Desarrollo de Estándares de CEM Basados en la Salud / Framework for Developing Health-Based EMF Standards" **2007**. <https://iris.who.int/handle/10665/43720>, consultado el 26/08/2025.
- [34] P. Bandara, D.O. Carpenter, *Lancet*, **2018**, 2, e512-e514, [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(18\)30221-3](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(18)30221-3).
- [35] K.K. Kesari, A. Agarwal, R. Henkel, *Reprod. Biol. Endocrinol.*, **2018**, 16, 118, <https://doi.org/10.1186/s12958-018-0431-1>.
- [36] F. Ruiz-Perez, S.M. López-Estrada, R.V. Tolentino-Hernández, F. Caballero-Briones, *J. Sci.:Adv. Mater. Devices*, **2022**, 7, 100454, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100454>.
- [37] L.E. Arvizu-Rodriguez, U. Paramo-García, F. Caballero-Briones, *Mater. Lett.*, **2020**, 276, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128176>.
- [38] F. Caballero Briones, J. Guerrero-Contreras, S.E. Benito-Santiago, J.L. Sanchez Llamazares, F.J. Espinosa-Faller, *Mater. Lett.*, **2022**, 309, 131321, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131321>.
- [39] F. Ruiz-Perez, S.M. Lopez-Estrada, F. Caballero-Briones, *LEMCPA*, **2022**, 4, <http://dx.doi.org/10.1109/LEMCPA.2022.3141775>.
- [40] H. Kafelen-Odabaşı, A. Odabaşı, F. Caballero-Briones, L.E. Arvizu-Rodriguez, M. Özdemir, M. Baydoğan, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2022**, 42, 1039-1053. <https://doi.org/10.1177/07316844221145560>.
- [41] H. Kafelen-Odabaşı, F. Ruiz-Perez, A. Odabaşı, S. Helhel, S.M. López-Estrada, F. Caballero-Briones, *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, **2024**, 55, 101753, <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2024.101753>.
- [42] E. Alarcon-Ruiz, F. Caballero-Briones, M.A. Merino-Treviño, F. López-Huerta, D. Rivas-Camargo, *Ciencia, Ambiente y Clima*, **2023**, 6, 2636-2333, <https://doi.org/10.22206/cac.2023.v6i2.2915>.
- [43] M. Ovando Rocha, M.G. Lima-Castillo, E. Alarcon, F. López-Huerta, R.M. Woo Garcia, F. Caballero-Briones, **2025**, *Daily Average Concentrations of Criteria Air Pollutants measured by the MoCaALTAMA Network*, Mendeley Data, V1, <https://data.mendeley.com/datasets/6w686ffd2x/2>.
- [44] M. Ovando Rocha, M.G. Lima-Castillo, E. Alarcon, F. López-Huerta, R.M. Woo Garcia, F. Caballero-Briones, **2025**, *Daily Weather Data from 14 Stations across the Southern Tamaulipas Urban Zone: Supplementary to MoCaALTAMA Air Quality Monitoring*, Mendeley Data, V1, <https://data.mendeley.com/datasets/skps9txdkm/1>.
- [45] M.S. Ovando-Rocha, E. Alarcón-Ruiz, M.G. Lima-Castillo, A. Caballero-Coll, F. Caballero-Briones **2024** *Proceedings de Recent advances in environmental science in the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions*, EMCEI 6th Edition. Aceptado.
- [46] Laboratorio Nacional de Resiliencia Costera, <https://www.lan-resc.mx/publicaciones/348/folleto-tarjetas-de-reporte/> consultado el 26/08/25.
- [47] M.G. Lima-Castillo, E. Alarcón-Ruiz, M.S. Ovando-Rocha, F. Caballero-Briones, *J. Phys.: Conf. Series*, **2024**, 2699, 012007, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2699/1/012007>.
- [48] Ihl, F. Bautista, F.R. Cejudo Ruiz, M.C. Delgado, P. Quintana-Owen, D. Aguilar, A. Goguitchaichvili, *RICIA*, **2015**, 31, 47-62, https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992015000100004&lng=es&tlng=en.
- [49] R.K. Cross, S.I. Roberts, M.D. Jürgens, A.C. Johnson, C.E. Davins, T. Govin, *Micropl.&Nanopl.*, **2025**, 5, 5, <https://doi.org/10.1186/s43591-024-00109-2>.
- [50] N. Ramos-Domínguez, D. Vallejo-Rendón, *J. Phys.: Conf. Series*, **2024**, 2699, 012008 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2699/1/012008>.
- [51] Youtube "Canal de divulgación del grupo de trabajo @cigmmad", <https://www.youtube.com/@cigmmad>, consultado el 26/08/2025.



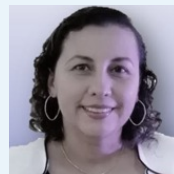
Felipe Caballero-Briones

Instituto Politécnico Nacional, GESMAT, CICATA Altamira

C-e: fcaballero@ipn.mx

ORCID: 0000-0003-4340-1050

Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias. Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales por la Universidad de Barcelona, Facultad de Química. Estancia posdoctoral en el Instituto de Bioingeniería de Cataluña. Líder del Grupo de Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT) desde 2011. Experto en síntesis de materiales por rutas químicas y electroquímicas. Caracterización de materiales por métodos electroquímicos, espectroscopias ópticas, electrónicas, y vibracionales, microscopía de fuerza atómica, métodos de rayos X. Dirección de 5 tesis doctorales concluidas y 3 en proceso. Responsable del programa de Vocaciones Científicas en colaboración con la Universidad Tecnológica de Altamira.



Erika Alarcón

Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

C-e: erika.ar@cdmadero.tecnm.mx

ORCID: 0000-0003-1375-3442

Líder del Cuerpo Académico de Prospectiva Ambiental del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (TecNM-ITCM). Coordinadora de la Maestría en Economía Social y Solidaria en el TecNM-ITCM. Líneas de investigación principales, Informática Ambiental, Inteligencia Artificial, Big Data. Fundadora de la Red MoCaALTAMA en la zona conurbada Altamira-Tampico-Madero. Profesora Invitada al Posgrado en Tecnología Avanzada del CICATA Altamira, donde dirige una estudiante de doctorado y una de maestría.



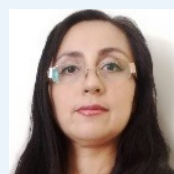
Liliana E. Arvizu-Rodríguez

Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

C-e: Liliana.ar@cdmadero.tecnm.mx

ORCID: 0000-0002-0527-150X

Ingeniero Mecánico por el TecNM-ITCM, maestra en Tecnología Avanzada por el Instituto Politécnico Nacional, CICATA Altamira y doctora por el TecNM-ITCM en Ciencia de Materiales. Estancia Posdoctoral en el Centro de Innovación y Tecnologías desarrollando baterías de Li-S con cátodos generados de carbón de agave, así como óxido de grafeno reducido y nanopartículas de plata para aplicaciones médicas. Actualmente docente en la carrera de Ingeniería en Semiconductores del TecNM-ITCM.



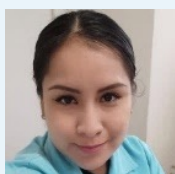
Gladis G. Suárez-Velázquez

Departamento de Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Altamira

C-e: gladis.suarez@upalt.edu.mx

ORCID: 0000-0002-9681-8987

Desarrollo proyectos que combinan innovación, sostenibilidad y tecnología enfocados en la transición energética. Cuento con más de 15 años de experiencia en investigación, docencia y gestión de proyectos en áreas como almacenamiento de energía, celdas solares y materiales funcionales, así como el aprovechamiento de residuos para estas aplicaciones.



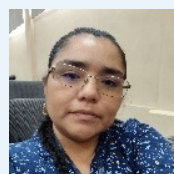
Sandra Edith Benito Santiago

Departamento en Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Altamira

C-e: edith.santiago@upalt.edu.mx

ORCID: 0000-0002-5326-0397

Cuento con experiencia en síntesis y caracterización de nanomateriales con aplicaciones en energía y biomateriales. Durante mi maestría realicé una estancia de investigación en el Instituto Jean Lamour (Francia), enfocándome en técnicas de caracterización estructural de óxido de grafeno/FeOx para aplicación en electrocatálisis. En el doctorado, desarrollé una estancia en el Centro de Investigaciones Biológicas-Margarita Salas (España), ampliando mi formación multidisciplinaria en recubrimientos para aplicaciones biomédicas. Cuento con artículos científicos, además, he colaborado en el desarrollo de software, resultando en la obtención de tres derechos de autor registrados ante el INDAUTOR y una patente otorgada por el IMPI.



Yarazett Hernández Castillo

Universidad Tecnológica de Altamira

C-e: ycastillo@utaltamira.edu.mx

ORCID: 0000-0003-4890-3228

Doctora en Tecnología Avanzada por el IPN CICATA U. Altamira; Maestra en Ciencias en Ingeniería Química e Ingeniería Química por del TNM (ITCM), Candidato SNII y secretaria del comité ambiental de la carrera de Ingeniería química industrial y nanotecnología en la Universidad Tecnológica de Altamira. Experiencia en el estudio de extrusión y modificación de propiedades mecánicas de nanocompuestos de polipropileno; así como de propiedades antioxidantes del óxidos de tierras raras y otros cerámicos obtenidos por sol-gel; Actualmente estudio de recuperación de tierras raras a partir de residuos de pilas gastadas (FTIR, Uv-Vis, XRD, FRX, XPS, DLS, Raman y MEB).



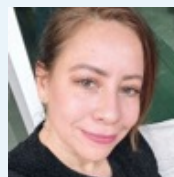
Dulce Isaura Vallejo Rendón

Universidad Tecnológica de Altamira

C-e: dvallejo@utaltamira.edu.mx

ORCID: 0000-0003-2104-3766

Ingeniero Químico. Maestra en Tecnologías Avanzada por el Instituto Politécnico Nacional, doctora en Ciencia de Materiales por el TecNM-ITCM. Docente de las carreras de Ingeniería en Nanotecnología y en Ingeniería Química en la Universidad Tecnológica de Altamira. Asesora de proyectos premiados en competencias de Creatividad. Ha impartido docencia y ha dirigido una tesis de maestría en el Posgrado en Tecnología Avanzada del CICATA Altamira y participa en el Programa de Vocaciones Científicas en colaboración con el CICATA. Líneas de investigación, fotodegradación de compuestos orgánicos e investigación docente.



M.ª Luisa Montes Rojas

*Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo,
Universidad Autónoma de Tamaulipas*

C-e: mlmontes@docentes.uat.edu.mx

ORCID: 0000-0002-9433-1307

Doctora en Comunicación por la Universidad Pompeu Fabra. Docente e investigadora en la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo. Actualmente realiza una estancia posdoctoral en el CICATA Altamira relacionada con el análisis de las políticas institucionales de la comunicación social de la ciencia en México. Análisis de impacto de actividades de divulgación científica en la zona urbana y periurbana de Altamira, Tamaulipas. Diseño e implementación de la revista de divulgación *Científica, Curiosidad sin Límites*, en el CICATA Altamira.



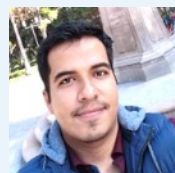
Francisco López Huerta

*Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica,
Universidad Veracruzana*

C-e: frlopez@uv.mx

ORCID: 0000-0003-3332-846X

Ingeniero en Electrónica (ITP, 2001), con maestría en Optoelectrónica (BUAP, 2005) y doctorado en Ciencias Física Aplicada (BUAP, 2011). Profesor titular C en la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad Veracruzana e investigador SNII Nivel II. Cuenta con una patente en microsensors MEMS. Editor asociado en múltiples revistas internacionales y director del Laboratorio de Circuitos Integrados y MEMS (LCI-MEMS) asociado al Laboratorio Nacional SECIHTI en Microtecnología y BioMEMS. Ha dirigido 9 tesis doctorales y 14 de maestría, contribuyendo significativamente a la formación de recursos humanos especializados en microsistemas y aplicaciones biomédicas.



Fernando Ruiz-Pérez

*Instituto Politécnico Nacional, GESMAT,
CICATA Altamira*

C-e: ruizfernando@hotmail.com

ORCID: 0000-0001-6867-0121

Fernando Ruiz Pérez, miembro del grupo GESMAT, doctor en Tecnología Avanzada egresado del CICATA-IPN Altamira. Su trabajo abarca electrónica, automatización, control automático y optimización de procesos, enfocándose actualmente en nanomateriales basados en grafeno para aplicaciones electromagnéticas de detección por radar y antenas. Ha publicado artículos científicos sobre nanomateriales de carbono para diversas aplicaciones, y colaborado en 5 capítulos de libro sobre síntesis de grafeno, caracterización de nanomateriales y materiales magnéticos nanoestructurados. Ha participado en más de 14 congresos nacionales e internacionales y dirigido tesis a nivel licenciatura.



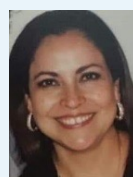
Santos López Estrada

*Unidad de Investigación y Desarrollo
Tecnológico (UNINDETEC), Subdirector de
sistemas de detección*

C-e: santosle@unindetec.edu.mx

ORCID: 0000-0003-0494-8264

Licenciatura en ingeniería mecánica eléctrica por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), maestría y doctorado en ciencias de la computación por el Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE), trabajó como docente en la facultad de Ingeniería y en el Instituto de Ingeniería de la UNAM en los proyectos multiinstitucionales "Aeronave autónoma de percepción remota" y "Microsatélite experimental SATEX1". En la UNINDETEC ha sido responsable técnico de múltiples proyectos institucionales, actualmente desarrolla los proyectos "Radar de vigilancia Aérea de mediano alcance" y "Radar Institucional de Navegación". Realiza investigación en las líneas de Procesamiento de señales, sistemas embebidos y arquitecturas de alto desempeño.



Ángeles Mantilla

Instituto Politécnico Nacional, CICATA Legaria

C-e: mmantillar@ipn.mx

ORCID: 0000-0002-3273-3095

La Dra. Ángeles Mantilla es Ingeniera química, maestra en Administración Industrial y en Ingeniería y Ciencia de Materiales, y doctora en Tecnología Avanzada (2010). Inició como investigadora en el Instituto Mexicano del Petróleo, y desde 2011 fundó el Laboratorio de Fotocatálisis en CICATA Legaria, trabajando la fotocatálisis aplicada a la remediación de agua y aire, y generación de energía mediante procesos catalíticos y fotocatalíticos. Ha dirigido 9 tesis de maestría y 5 de doctorado, y es autora de 90 artículos con más de 1330 citas, $h=25$ ($h=23$ citas tipo A) así como 5 patentes y 2 registros de autor.



Francisco Bautista

Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México

C-e: leptosol@ciga.unam.mx
ORCID: 0000-0001-9128-5803

Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias. Aportes en: a) Evaluación de tierras en ambientes kársticos; b) Diagnósticos de la contaminación ambiental con énfasis en metales pesados y magnetismo ambiental; c) Análisis espacial relacionado manejo sustentable de las tierras en ambientes urbanos y rurales; d) Etnopedología Maya y Purépecha; d) generación de tecnología (softwares y apps ambientales y agrícolas). Autor de 152 artículos, 19 libros, cinco traducidos al inglés y 52 capítulos. El Dr Bautista divulga sus conocimientos a través del blog <http://geoyambiente.blogspot.mx/> y el canal de Youtube "Suelos, ambiente y algo más" y una página de Facebook.



José Mustre de León

Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Mérida

C-e: mustre@cinvestav.mx
ORCID: 0000-0002-0513-2323

José Mustre (Mexico City, Mexico, 1960), Ph.D., University of Washington, Seattle, EUA (1989), M. C., Cinvestav, Ciudad de México City, México (1982). Investigador postdoctoral (1989-1992) en Los Alamos National Laboratory, EUA. Su campo de trabajo es la superconductividad de alta temperatura y la estructura atómica de sistemas de relevancia ambiental. Es investigador del Departamento de Física Aplicada de Cinvestav-Mérida y miembro del Sistema Nacional de Investigadores desde 1992. Ha publicado más de 100 artículos de investigación y editado 3 libros, con más de 5000 citas. Ha sido profesor visitante en laboratorios y universidades de Estados Unidos, Brasil y Francia.



Francisco Espinosa-Faller

Escuela de Ingeniería, Universidad Marista de Mérida

C-e: fjespino@marista.edu.mx
ORCID: 0000-0003-2324-6014

El Dr. Espinosa es actualmente Director General de Investigación en la Universidad Marista de Mérida. Tiene un doctorado en física aplicada por el Cinvestav IPN México y un posdoctorado en el grupo de Ciencia de Materiales y Tecnología en el Laboratorio Nacional de Los Alamos, NM, USA. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores y de la Academia Mexicana de Ciencias. Su interés en investigación se ha centrado en la caracterización de la estructura atómica local y extendida de materiales y en la síntesis por métodos físicos de materiales en forma de película delgada.

Los estados de oxidación del vanadio: Experimentos a todo color

The oxidation states of vanadium: Full color experiments

Juan Carlos Flores

Dpto. de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química "Andrés M. del Río",
Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid

PALABRAS CLAVE:

Vanadio
Experimentos de
Laboratorio
Rédox
UV-VIS
Andrés Manuel del Río

RESUMEN:

El vanadio, el elemento descubierto por Andrés Manuel del Río, tiene una química acuosa muy adecuada para la realización de experiencias de laboratorio, en las que se puede sacar provecho de la disponibilidad de distintos estados de oxidación contiguos y accesibles, el comportamiento ácido-base de sus compuestos o la química de la coordinación y las propiedades espectroscópicas de sus complejos. A su valor didáctico se suma el atractivo de los colores vistosos de sus combinaciones. Esta aportación describe actividades con compuestos de vanadio que se llevan a cabo en nuestra Universidad desde hace años en cursos avanzados de química inorgánica. Su objetivo principal es que los alumnos registren y analicen espectros electrónicos de especies del metal con distinta configuración *d*.

KEYWORDS:

Vanadium
Laboratory Experiments
Redox
UV-VIS
Andrés Manuel del Río

ABSTRACT:

Vanadium, the element discovered by Andrés Manuel del Río, has an aqueous chemistry very suitable for laboratory experiments, in which the availability of different contiguous and accessible oxidation states, the acid-base behavior of its compounds or the coordination chemistry and spectroscopic properties of its complexes can be exploited. In addition to its didactic value, it is also attractive due to the beautiful color of its combinations. This contribution describes activities involving vanadium compounds that have been carried out in advanced inorganic chemistry courses at our University for years. The main objective is to have students record and analyze the electronic spectra of species of the metal with different *d*-configurations.

Introducción

El vanadio es uno de los tres elementos químicos, junto con el wolframio y el platino, descubiertos por españoles.^[1-3] Andrés Manuel del Río, después de estudiar en la *Complutensis Universitas* de Alcalá de Henares, en la Real Academia de Minas de Almadén y en diversos países europeos, descubrió el elemento en 1801 en Ciudad de México, en muestras de *plomo pardo* (mineral hoy conocido como vanadinita, $Pb_3Cl(VO_4)_3$; ver Figura 1) de las minas de Zimapán. Aunque consideró la posibilidad de denominar al elemento zimapanio por el lugar de procedencia del mineral del hallazgo, lo llamó pancromo debido a la variedad de colores de sus compuestos, rebautizándolo después como eritronio por el color rojizo del sólido al que tienden muchas de sus combinaciones al calentarlas al aire. Su nombre final, vanadio, se lo asignó 30 años después el sueco Nils G. Sefström en honor a Vanadis (Freya), la diosa escandinava de la belleza. El redescubrimiento del elemento por parte de Sefström desencadenó, curiosamente, el reconocimiento final de del Río como su descubridor, aunque la comunidad científica también adoptó, no sin controversia, su denominación como vanadio.

Entre las aplicaciones del vanadio destacan el uso del metal en aleaciones y como aditivo en aceros de altas prestaciones, o el del óxido de vanadio(V) como catalizador en la



Figura 1. Izquierda: Estatua de bronce de Andrés Manuel del Río en el antiguo Real Seminario de Minería (UNAM, Ciudad de México). Derecha: Cristales de vanadinita, reproducido de Ref. [4].

producción de ácido sulfúrico. Además, el vanadio tiene interés bioinorgánico, con enzimas reconocidas (haloperoxidasas y nitrógenasas) y cierto potencial farmacológico (e.g., tratamiento de la diabetes).

Centrados en su comportamiento químico, la realización de experimentos con sustancias de vanadio no solo resulta atractiva por esos colores llamativos que ya cautivaron a del Río y a Sefström, sino que también son sumamente interesantes en el ámbito docente por el amplio abanico de conceptos químicos que se pueden tratar con su ejecución.

Muchas experiencias descritas con vanadio se basan en los estados de oxidación contiguos, que son relativamente estables y fácilmente accesibles para este elemento (+2, +3, +4 y +5), y en las distintas coloraciones de sus iones en disolución acuosa (violeta, verde, azul y amarillo, respectivamente, en medio ácido). Lógicamente, los objetivos y profundidad de esas actividades se deben graduar en función de los destinatarios.

Para eventos de divulgación (jornadas de puertas abiertas, ferias de la ciencia, etc.), se pueden introducir principios redox mediante demostraciones en las que es posible “ver” reacciones de oxidación-reducción a través del cambio de color correspondiente al pasar de un estado de oxidación a otro.^[5,6]

En laboratorios básicos de química, tanto de enseñanza secundaria como universitaria, los alumnos pueden realizar ensayos en los que amplían estos principios ajustando ecuaciones redox y manejando potenciales de reducción para predecir la espontaneidad de las reacciones, e incluso aplicar la ecuación de Nernst.^[7-11] En algunas de esas prácticas se introducen volumetrías redox con permanganato para establecer el estado de oxidación de los iones del vanadio presentes en disolución.^[10,11]

También hay experimentos descritos con permanganometrías diseñados para estudiantes de química inorgánica general,^[12-16] en los que adicionalmente se aborda la síntesis y purificación de compuestos de vanadio,^[13,15,16] o la separación cromatográfica, en columna o TLC, de sus iones en disolución.^[14,15]

Otros proyectos, ya orientados a alumnos senior, proponen trabajos de síntesis complementados con medidas magnéticas o técnicas espectroscópicas,^[17] o laboratorios interdisciplinarios en los que se utilizan complejos de coordinación de vanadio en actividades que entroncan con tópicos como la bioinorgánica,^[18] la catálisis,^[19] o la cinética de las reacciones.^[20]

Las experiencias con compuestos de vanadio que se tratan a continuación giran esencialmente en torno a adaptaciones de las propuestas elaboradas por Ophardt y Stupgia.^[17] Esta práctica se ha consolidado por su valor didáctico en la programación de laboratorio de nuestra Universidad y se viene realizando desde hace años en cursos avanzados de química inorgánica. Su objetivo central es que los alumnos aprendan a analizar e interpretar espectros electrónicos registrando los de especies de vanadio con distinta configuración *d*, al tiempo que revisan aspectos de la química de este metal y adiestran sus habilidades y adquieren competencias técnicas en la síntesis y la caracterización de compuestos inorgánicos.

Prelaboratorio

La actividad comienza instando al estudiante a que prepare la práctica leyendo con atención los objetivos, fundamentos, materiales, procedimientos, etc., así como la bibliografía general y específica recomendada en el guion correspondiente (ejemplo de guion como Material Complementario). El ejercicio anterior debe capacitar al alumno para responder a un cuestionario elaborado con la intención de fomentar y orientar la revisión de aspectos generales de la química del vanadio y la comprensión de los procesos que se van a ensayar. Un posible catálogo de preguntas es el que puede resultar de completar las siguientes tareas. Para cada una de ellas, se proporciona una respuesta.

1. *Buscar información sobre la estabilidad y color en medio acuoso ácido y básico de las especies de V(V), V(IV), V(III) y V(II).*

En disolución acuosa el vanadio puede existir en los estados de +2, +3, +4 y +5. Sin embargo, sólo en medio ácido y con V(V) en medio muy básico, se forman especies discretas que se mantienen en disolución de manera relativamente estable.

Termodinámicamente el estado de oxidación más estable en medio ácido o básico es el +3 (ver diagrama de Frost, Figura 2), pero al aire las especies de V(III) se oxidan, aunque mucho más lentamente que las de V(II), llegando a requerir días para oxidarse a V(IV) en medio ácido. De los diagramas de potenciales (Figura 2) se deduce que el V(V) es oxidante (se reduce con reductores suaves como el SO₂) y que el vanadio no tiende a la desproporcionación en medio acuoso en ninguno de sus estados de oxidación.

Vanadio(V): El V₂O₅ (naranja-rojo) es anfótero, poco soluble en agua (disolución amarilla), pero se disuelve en medio alcalino (pH > 13) donde predomina el anión VO₄³⁻ (disolución incolora), mientras que en medios muy ácidos forma complejos con el catión VO₂⁺, como el *cis*-[VO₂(H₂O)₄]⁺ que resulta en agua en ausencia de otros ligandos (disolución amarilla). A valores de pH intermedios se forman múltiples especies condensadas polioxovanadato (naranja), como por ejemplo los decavanadatos, H₁₀V₁₀O₂₈⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻, que predominan a pH entre 2 y 6.

Vanadio(IV): El VO₂ (azul), también anfótero, da polioxovanadatos en medio alcalino (marrón), mientras que en medio ácido y en ausencia de otros ligandos da lugar al ion vanadilo hidratado [VO(H₂O)₅]²⁺ (disolución azul) que, junto con VO₂⁺, es el otro catión oxigenado de vanadio y el más representativo.

Vanadio(III): El V₂O₃ (negro) es un óxido básico que en agua con ácidos no oxidantes forma el acuación complejo [V(H₂O)₆]³⁺ (disolución verde), que al añadir álcali da lugar a precipitados que se oxidan con facilidad al aire.

Vanadio(II): Las disoluciones de [V(H₂O)₆]²⁺ (violeta), el otro acuación simple de vanadio, se preparan por oxidación en medio ácido de compuestos con vanadio en estados de oxidación superiores. Es inestable frente a la oxidación, puede reaccionar con el agua generando H₂ y también forma precipitados que se oxidan con el agua a pH básico.

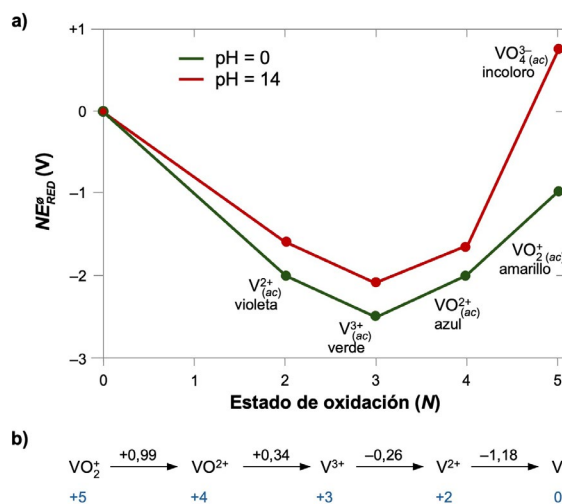


Figura 2. a) Diagrama de Frost-Ebsworth para vanadio a pH = 0 y 14, con indicación del color de las especies discretas y relativamente estables de interés en disolución.

b) Diagrama de Latimer para vanadio a pH = 0.

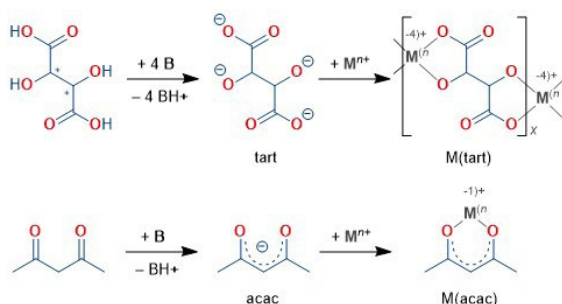
Fuente: Datos tomados de Ref. [21].

2. *Escribir la estructura y modo de coordinación que presentan los ligandos tartrato (tart) y acetilacetato (acac).*

El ácido tartárico, con sus protones ácidos, da lugar al anión tartrato (tart), que puede actuar como ligando tetradentado con carga -4. Por su topología, el tart generalmente actúa como un ligando puente, formando un quelato con cada metal con un oxígeno de un grupo carboxilato y un oxígeno del alcóxido

adyacente (ver Esquema 1), lo que suele conducir a estructuras polimetálicas extendidas.^[22] Con un kit de modelos moleculares se puede comprobar la dificultad conformacional que presenta el ligando tartrato para coordinar sus cuatro átomos de oxígeno-dador al mismo átomo central en cualquiera de sus diastereoisómeros, *meso* o *rac*.

La acetilacetona, como β -dicetona típica, se caracteriza por la acidez de Brønsted de su metileno central y su capacidad para estabilizar por resonancia el enolato que resulta en presencia de una base, el acetilacetonato (acac).^[15] El acac actúa como ligando monoaniónico, generalmente bidentado, formando quelatos en complejos metálicos (ver Esquema 1), aunque se conocen otros modos de coordinación (ver más adelante, Figura 6).^[23]

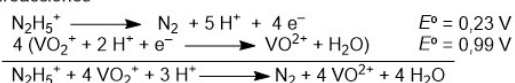


Esquema 1. Formación y modo de coordinación habitual de los ligandos tartrato (tart) y acetilacetonato (acac).

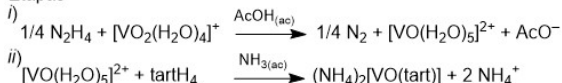
3. Escribir las reacciones que conducen a los productos $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, calculando el rendimiento teórico de cada una.

3.1.- $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La preparación tiene dos etapas (ver Experimental), una reacción redox en medio ácido, seguida de la formación del complejo final por coordinación del tartrato en medio básico (ver Esquema 2). El metavanadato de amonio de partida, NH_4VO_3 , se disuelve en medio ácido para dar el catión VO_2^+ hidratado, que después es reducido con hidracina al catión vanadilo VO^{2+} . La adición de ácido tartárico y amoniaco como base para su desprotonación, conduce al producto final.

Semireacciones

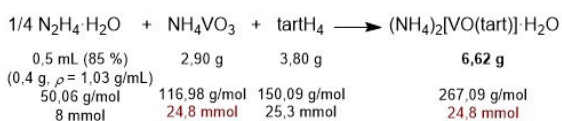


Etapas



Esquema 2. Semiecuaciones redox con sus potenciales de reducción, y reacciones redox global (i) y ácido-base (ii) en la formación de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]$.

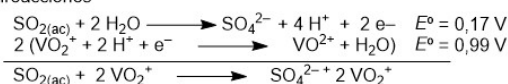
Teniendo en cuenta los productos de partida, las cantidades utilizadas y que el producto final se obtiene como un monohidrato, se determina que el rendimiento teórico es de 6,62 g (ver Esquema 3).



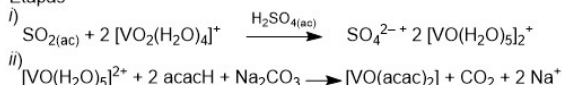
Esquema 3. Reacción global y rendimiento teórico de la síntesis de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.- $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (ver Experimental). La preparación, de nuevo, consiste en la reducción de V(V) a V(IV) en medio ácido (de VO_2^+ a VO^{2+}), seguido de la formación del complejo quelato con ligandos acac generados en medio básico (ver Esquema 4). El producto de partida ahora es V_2O_5 , que primero se disuelve en medio alcalino, para después añadir ácido en presencia del reductor. Como reductor se utiliza un sulfito en medio ácido (i.e., $\text{SO}_2(\text{ac})$).^[16] aunque también se puede usar etanol.^[15,17] En concreto, aquí se emplea metabisulfito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, como fuente de sulfito en medio ácido. Como base necesaria para formar el acetilacetonato se utiliza Na_2CO_3 acuoso, que se añade en la etapa de complejación hasta pH neutro.

Semireacciones

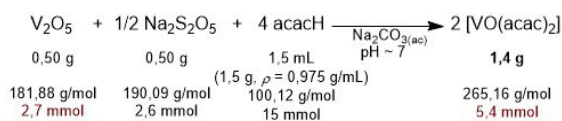


Etapas



Esquema 4. Semiecuaciones redox con sus potenciales de reducción, y reacciones redox global (i) y ácido-base (ii) en la formación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Considerando los productos de partida y las cantidades utilizadas, se determina un rendimiento teórico de 1,4 g (ver Esquema 5).



Esquema 5. Reacción global y rendimiento teórico de la síntesis de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

4. Determinar el estado de oxidación del vanadio, su configuración electrónica y geometría de coordinación en los dos complejos que se van a sintetizar.

El vanadio está en estado de oxidación +4 en los dos, por lo que se trata de iones metálicos con una configuración d^1 . En ambos casos, el metal está coordinado al ligando óxido y a otros cuatro átomos de oxígeno dador del ligando tart (dos enlaces V-O_(OR) y dos V-O_(COO)) o de ligandos acac (cuatro enlaces V-O_(acac)). Los centros metálicos completan un entorno de coordinación octaédrico con una molécula de agua, que se dispone *trans* al ligando óxido para enfrenar los ligandos con menor (H_2O) y mayor (O^{2-}) influencia *trans*. Debido a esa influencia, el enlace con el ligando acua es débil, lo que hace posible aislar al $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ en estado sólido con la sexta posición vacante. El complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]$ se prepara con una relación molar 1:1 entre vanadio y el ligando tart. Sin embargo, como se ha mencionado, el ligando suele actuar de puente entre centros metálicos debido a su topología, generando estructuras oligo- o poliméricas complejas. En la Figura 3 se representa un posible monómero, al que le corresponde una simetría local C_2 si sus centros estereogénicos tienen la misma configuración, así como el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ con la molécula de agua coordinada generando un complejo octaédrico de simetría C_{2v} .

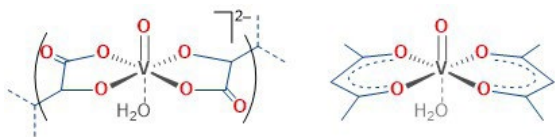
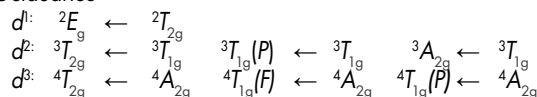


Figura 3. Representación de los entornos de coordinación en disolución acuosa de un monómero $[\text{VO}(\text{tart})]^{2-}$ y del complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

5. Predecir el número de bandas que deben aparecer en los espectros electrónicos de iones metálicos d^1 , d^2 y d^3 en un entorno octaédrico y tetraédrico.

En complejos regulares no distorsionados de esas geometrías y con una configuración d^1 , igual que con d^4 (a.e.), d^6 (a.e.) y d^9 (a.e. = alto espín), solo se espera una banda. Para asignar la banda esperada para el d^1 , aunque es fácil determinar entre qué estados electrónicos se produce la transición con la que se corresponde, se puede utilizar el diagrama de Orgel D, o de correlación para configuraciones d^1 , d^4 , d^6 y d^9 . En complejos no distorsionados de iones d^2 y d^3 las bandas permitidas por la regla de selección del espín son tres y su asignación se puede leer directamente en los diagramas de Tanabe-Sugano correspondientes, o bien utilizando el diagrama de Orgel F/P para iones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 (ver Figura 4). Las transiciones para cada geometría y configuración son:

Octaédrico



Tetraédrico

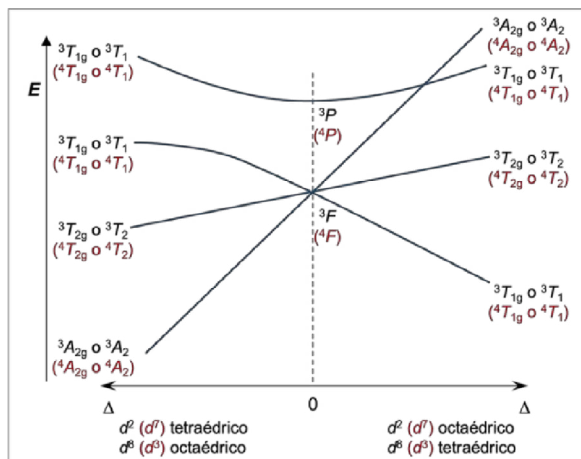
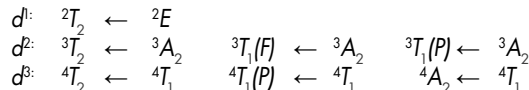


Figura 4. Diagrama de Orgel F/P o de correlación para iones d^2 , d^3 (a.e.), d^7 (a.e.) y d^8 en un campo octaédrico o tetraédrico.

6. Predecir el momento magnético solo de espín esperado para los complejos que se van a preparar.

Se trata de complejos con configuración d^1 , por lo que utilizando la ecuación (1), donde S es el espín total y n el número de electrones desapareados ($S = n/2$), se determina un momento magnético sólo de espín (μ_S) de $1,73 \mu_B$.

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (1)$$

Experimental

Para detalles sobre aspectos de organización y seguridad específicos de este laboratorio, ver el ejemplo de guion del Material Complementario.

Procedimientos de síntesis

1. Preparación de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

En un erlenmeyer de 250 mL se mezclan 9 mL de ácido acético glacial, 16 mL de agua destilada y 0,5 mL de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85 %, $d = 1,03 \text{ g/mL}$), y se calienta la mezcla a 65°C . A la disolución caliente se le adicionan, junto con otros 50 mL de agua, 2,90 g de NH_4VO_3 . Se continúa el calentamiento y la agitación hasta obtener una disolución homogénea. Se observa desprendimiento de N_2 que cesará, a la vez que la disolución adquiere un color azul intenso.

Después de enfriar la disolución a temperatura ambiente, se adiciona en el siguiente orden y con agitación, 3,80 g de ácido tartárico y 12 mL de $\text{NH}_3(\text{aq})$ concentrado. La disolución de color púrpura obtenida se enfría en un baño de hielo y se añade lentamente, en porciones, sobre 75-100 mL de acetona bien agitada en un vaso de 250 mL (si se forman dos fases se añaden un par de mL más de $\text{NH}_3(\text{aq})$ para precipitar el sólido). El $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ precipitado se filtra y lava con acetona. El producto se obtiene como un sólido de color rosa-morado que se seca al aire y se pesa (ver Figura 5). Se registra el espectro IR del sólido y, si es posible, su susceptibilidad magnética.

2. Preparación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

En un vaso de precipitados de 100 mL se adicionan, 0,50 g de V_2O_5 , 3 mL de NaOH 4 M y 13 mL de agua destilada. Se calienta la mezcla casi hasta ebullición tratando de disolver la mayor cantidad de sólido posible. Se enfría a temperatura ambiente y se añade 0,50 g de disulfito (metabisulfito) de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, seguido rápidamente de la adición de 6 mL de H_2SO_4 2 M, mientras se agita la disolución. La mezcla de reacción se mantiene a ebullición hasta eliminar el exceso de SO_2 . Si fuese necesario eliminar restos de V_2O_5 sin reaccionar, se pasa la disolución en caliente por una placa filtrante, recogiendo el filtrado sobre 1,5 mL de acetilacetona. Esta disolución se neutraliza añadiendo gota a gota la cantidad necesaria de una disolución de Na_2CO_3 (2 g en 10 mL de agua).

La mezcla se enfría en un baño de hielo y el precipitado formado se recoge por filtración, se lava con agua ($2 \times 5 \text{ mL}$), se seca por succión y se pesa el sólido azul obtenido (Figura 5). El producto crudo obtenido se puede recrystalizar disolviéndolo en el mínimo volumen de diclorometano caliente y precipitándolo por adición de igual volumen de hexano. Se registra el espectro IR del sólido y, si es posible, su susceptibilidad magnética.



Figura 5. Muestras de los sólidos de los complejos de vanadio sintetizados. Izquierda: $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Derecha: $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Disoluciones para espectros electrónicos

Se registran los espectros electrónicos de las disoluciones D1 a D6 tal y como se obtienen, excepto la D4 que es preciso diluirla como indica a continuación.

Primero se prepara una disolución madre disolviendo 2 g de NH_4VO_3 en 125 mL de agua en la que se habrá añadido 1 mL de NaOH 6 M. Si es necesario, se calienta suavemente hasta disolver completamente el sólido.

D1. Disolución de $\text{VO}_2^{+}(\text{ac})$ ($\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$)

En un matraz de 100 mL se mezclan 25 mL de la disolución de NH_4VO_3 y 5 mL de H_2SO_4 3 M. Se agita bien durante varios minutos hasta obtener un color amarillo.

D2. Disolución de $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

En un matraz de 100 mL se mezclan 25 mL de la disolución de NH_4VO_3 , 5 mL de H_2SO_4 3 M y 2 g de Na_2SO_3 . Se agita bien durante varios minutos hasta obtener un color azul.

D3. Disolución de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

En un Erlenmeyer de 100 mL se prepara una disolución de $\text{VO}_2^{+}(\text{ac})$ mezclando 25 mL de la disolución de NH_4VO_3 con 5 mL de H_2SO_4 3 M. A continuación, se añade un par de puntas de espátula de zinc en polvo y se purga la mezcla durante 2-3 min con un gas inerte para desplazar el oxígeno. Se tapa el recipiente con un tapón con pipeta Pasteur y se agita durante unos minutos hasta que la disolución adquiere un color azul-violeta.

D4. Disolución de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

En un tubo de ensayo se mezclan 10 mL de la disolución de $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (D2) con 10 mL de otra de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (D3) y se homogeneiza. Se obtiene una disolución marrón que torna a verde en unos 3 min.

Esta preparación debe hacerse inmediatamente después de preparar la disolución de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Para registrar el espectro se diluyen 2 mL de la disolución verde hasta 10 mL con agua previamente desoxigenada.

D5. Disolución de $[\text{VO}(\text{tart})]^{2-}$

En un vaso de precipitados se disuelve 1 g de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en 150 mL de agua destilada y se añaden 4 mL de una disolución $\text{NH}_3(\text{ac})$ 6 M.

D6. Disolución de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

En un matraz de 100 mL se disuelve 0,1 g de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ en 20 mL de metanol.

Resultados del laboratorio

Del mismo modo que para la preparación o planificación previa del laboratorio, a continuación, se propone una serie de tareas, también con respuestas, cuya finalidad ahora es guiar a los alumnos en la interpretación de los resultados y propiciar que el análisis lleve a las conclusiones esperadas de la práctica.

I. Calcular el rendimiento de obtención de los dos complejos sintetizados.

Los rendimientos que se suelen obtener se corresponden con los encontrados en la bibliografía de la Ref. [17]. Es decir, alrededor del 85 % para $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ca. 5,6 g) y entre el 75 y el 83 % (1,0-1,2 g) para $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (rendimientos teóricos en Esquemas 3 y 5, respectivamente).

II. Señalar la función del disulfito y del carbonato de sodio en la preparación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Ambos participan en una reacción ácido-base (Esquema 6). El metabisulfito en medio ácido se descompone formando $\text{SO}_2(\text{ac})$, que es el agente necesario para la reducción de $\text{VO}_2^{+}(\text{ac})$ a

$\text{VO}^{2+}(\text{ac})$, mientras que el carbonato sirve para desprotonar el metileno de la acetilacetona en la etapa de neutralización, generando el ligando acac, en forma de la sal de sodio disuelta, que después se coordina al grupo vanadilo.



Esquema 6. Reacciones ácido-base para formar el reductor ($\text{SO}_2(\text{ac})$) y el ligando (acac) en la síntesis de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

III. Identificar la banda de tensión $\text{V}=\text{O}$ en los espectros IR registrados de los complejos.

La absorción para la vibración de tensión del enlace $\text{V}=\text{O}$ suele ser fuerte, aparece en el rango $985 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ y su valor se ve afectado significativamente por la presencia y la capacidad dadora del ligando en la sexta posición, es decir, en *trans* respecto al grupo vanadilo. Para los complejos sintetizados, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, se registran a 944 y 997 cm^{-1} , respectivamente, indicando que el enlace del metal con el óxido es más fuerte en el segundo.

IV. Asignar el modo de coordinación del ligando acac en el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ analizando la posición de las bandas $\nu_{\text{C}=\text{O}}$.

Como se ha indicado, el ligando normalmente se coordina a centros metálicos como un quelato aniónico. Sin embargo, dependiendo de la saturación coordinativa y de si la acetilacetona se ha desprotonado o no, se pueden dar diversos modos de coordinación (ver algunos modos representativos en la Figura 6).^[23] Las bandas de tensión simétrica y asimétrica $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de la acetilacetona (acacH) libre aparecen a frecuencias algo por encima de 1700 cm^{-1} , y se desplazan a valores inferiores (típicamente en torno a 1650 cm^{-1}) cuando se coordina como ligando neutro a un centro metálico (**a** en la Figura 6) debido al debilitamiento que se produce en los enlaces $\text{C}=\text{O}$. Con el tautómero enólico actuando como ligando monodentado (**b**), esas bandas aparecen en el rango $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ junto a otra debida al enlace $\text{C}=\text{C}$. Para el ligando aniónico formando un quelato (**c**) las bandas caen por debajo de 1600 cm^{-1} y cuando se trata del ligando formando un enlace $\text{M}-\text{C}$ (**d**) las bandas ν_{CO} aparecen en torno a 1650 cm^{-1} .

Para el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ se observan dos absorciones fuertes a 1535 y 1560 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con la coordinación del ligando como quelato aniónico (**d**).

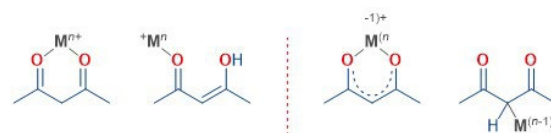


Figura 6. Modos de coordinación de acacH (**a** y **b**) y acac (**c** y **d**).

V. Comparar el momento magnético solo de espín esperado con el momento magnético efectivo que resulta de las medidas de susceptibilidad magnética.

Con una balanza de tipo Evans se puede medir la susceptibilidad en masa, después corregir la susceptibilidad molar para tener en cuenta la contribución diamagnética,^[24] como muestra la ecuación (2), y calcular el momento magnético efectivo con la ecuación (3). Para los complejos $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ se determinan valores de μ_{eff} en el rango $1,65\text{-}1,75 \mu_B$, próximos al valor μ_5 calculado para una configuración

d^1 ($1,73 \mu_B$). El resultado está de acuerdo con el hecho de que las contribuciones orbitales al momento magnético suelen ser poco significativas en cationes de la primera serie de transición.

$$\chi_{M(\text{para})} = (\chi_g M) - \chi_{M(\text{dia})} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{\chi_{M(\text{para})} T} \mu_B \quad (3)$$

$\chi_{M(\text{para})}$	susceptibilidad molar paramagnética en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
χ_g	susceptibilidad en masa en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$\chi_{M(\text{dia})}$	susceptibilidad molar diamagnética en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
T	temperatura en kelvin; M masa molar en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

VI. ¿Por qué se añade NaOH para disolver NH_4VO_3 ?

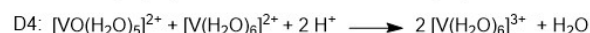
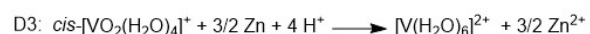
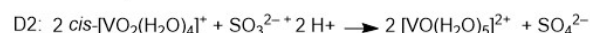
El metavanadato se solubiliza en presencia de hidróxido de sodio dando el ortovanadato (incolore, Esquema 7).



Esquema 7. Disolución de NH_4VO_3 para formar $\text{VO}_4^{3-}_{(\text{ac})}$.

VII. Escribir las reacciones para preparar las disoluciones de $\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

En la primera (D1 en el Esquema 8), la disolución incolora de ortovanadato evoluciona a amarilla como resultado de la formación de $\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ al pasar a un pH ácido (ver colores de las disoluciones en Figura 7). En la segunda y tercera pasa lo mismo, pero en presencia de sulfito el vanadio se reduce a V(IV) dando $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ que es el responsable del color azul (D2), o si el reductor es zinc (D3) el V(V) pasa a V(II) en forma de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, resultando una disolución de color violeta. Al mezclar D2 y D3 se produce una reacción de coproporciónación (D4, ver Figura 2) que da lugar al acuacomplejo de V(III), $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, de color verde. El color marrón inicial que se observa al combinar estas dos disoluciones se atribuye a una especie intermedia dimetálica con un óxido puente, $[\text{VOV}_{(\text{ac})}]^{4+}$, que en unos minutos evoluciona al acuacatión verde.



Esquema 8. Reacciones que se verifican en la preparación de las disoluciones D1–D4.

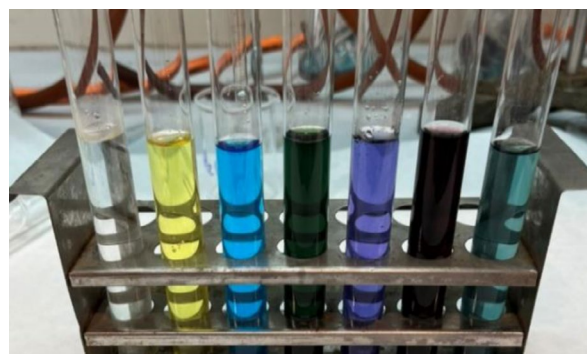


Figura 7. Disoluciones preparadas para registrar espectros electrónicos. De izquierda a derecha: Disolución madre de ortovanadato (incolore); D1: $\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (amarilla); D2: $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (azul); D3: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (verde); D4: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (violeta); D5: $[\text{VO}(\text{tart})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (morado); D6: $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$ (azul verdoso).

VIII. Identificar el gas que se desprende de la preparación de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (disolución D3).

La disolución D3 se hace en el medio ácido que es necesario para la reacción de reducción de V(V) a V(II). Los protones además activan el zinc metálico, disolviendo el óxido superficial, y puede también oxidar al metal liberándose H_2 .

IX. Interpretar los espectros electrónicos correspondientes y asignar los tránsitos electrónicos que correspondan a las bandas observadas en cada especie de vanadio.

En los espectros que se registran aparecen las bandas recogidas en la Tabla 1, algunas como hombros o solapadas, junto a absorciones muy intensas de transferencia de carga que aparecen generalmente por debajo de 350 nm.

El espectro de la disolución D1 sólo muestra una de esas bandas intensas y ninguna banda $d-d$, como corresponde a un catión d^0 . Como se ha indicado anteriormente, para complejos con un centro metálico con configuraciones d^3 y d^2 se esperan tres bandas. En los espectros de los complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (D4) y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (D3) son visibles dos y tres bandas, respectivamente, cuyas asignaciones aparece en la Tabla 1.

Los complejos con el grupo vanadilo (disoluciones D2, D5 y D6), dan lugar a tres bandas $d-d$ (Tabla 1), en lugar de la única transición (${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$) que se espera para complejos octaédricos con centros metálicos d^1 . Este comportamiento espectroscópico se debe a que la simetría real de estos tres complejos no es octaédrica, sino que se dan descensos de simetría con respecto a esa geometría ideal, produciendo desdoblamientos adicionales. Una aproximación para explicarlo es considerar que la disposición de los ligandos óxido y acua sobre el eje z , produce una distorsión tetragonal en el complejo d^1 (ver Figura 8). El resultado es la aparición de niveles excitados de energía adicionales (2E_g , ${}^2B_{1g}$ y ${}^2A_{1g}$ en complejos centrosimétricos) en lugar del término único esperado en la simetría O_h (2E_g).

Tabla 1. Máximos de absorciones $d-d$ en los complejos de vanadio.

Disol.	Complejo	λ_{1-3} (nm)	$\bar{\nu}_{1-3}$ (cm^{-1})	asignaciones
D1	$\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	—	—	sin bandas $d-d$
D3	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	850 560 360 ^[a]	11.765 17.855 27.780	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$
D4	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	610 410 ^[a] 298 ^[b]	16.395 24.390 33.557 ^[b]	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$ ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
D2	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	775 630 350 ^[a]	12.905 15.875 28.570	${}^2E \leftarrow {}^2B_2$ ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$
D5	$[\text{VO}(\text{tart})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	900 530 ^[c] 400	11.110 18.870 25.000	${}^2E \leftarrow {}^2B_2$ ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$
D6	$[\text{VO}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$	785 580 400	12.740 17.240 25.000	${}^2E \leftarrow {}^2B_2$ ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$

^[a] hombro; ^[b] calculado por solapamiento con banda de transferencia de carga; ^[c] con un hombro a 590 nm.

El espectro del complejo $[\text{VO}(\text{tart})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (disolución D5) muestra una cuarta absorción a unos 590 nm, que aparece como un hombro de la segunda banda (ver Figura 9). Por las características del ligando tartrato, cabe esperar un descenso de simetría más acusado que para $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ o $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$, de manera que esa cuarta banda se interpre-

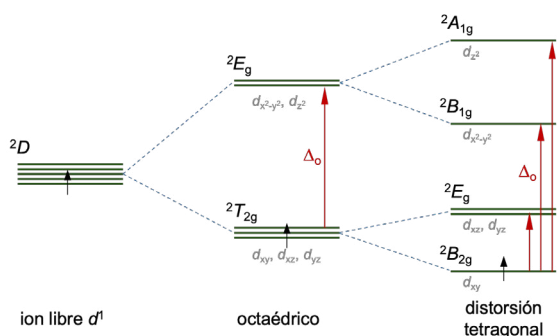


Figura 8. Desdoblamiento de orbitales d y de términos energéticos en complejos octaédricos y con una distorsión tetragonal de un ión d^1 .

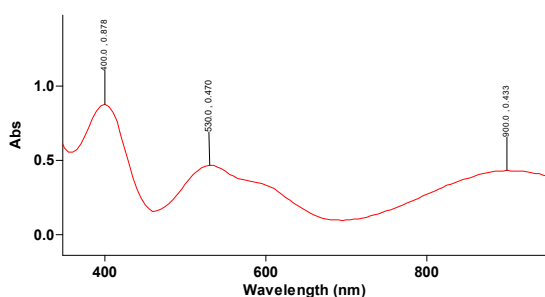


Figura 9. Espectro UV-VIS de $(NH_4)_2[VO(tart)] \cdot H_2O$ en disolución acuosa (disolución D6).

ta como el resultado de la pérdida de degeneración también del último término 2E de la estructura distorsionada.

X. Convertir los valores de las bandas en longitud de onda a números de onda en cm^{-1} , estimar el valor del desdoblamiento de orbitales Δ_o y elaborar una serie espectroquímica para los complejos con el grupo VO^{2+} .

Las conversiones a números de onda, $\tilde{\nu}(cm^{-1}) = 10^7/\lambda(nm)$, aparecen en la Tabla 1. Para el propósito de este ejercicio, una aproximación razonable es considerar que el desdoblamiento Δ_o en los complejos $[V(H_2O)_6]^{2+}$ y $[V(H_2O)_6]^{3+}$ coincide con la primera transición en cada caso (11.765 y 16.395 cm^{-1} , respectivamente). Estos dos valores ponen de manifiesto el efecto del aumento del estado de oxidación sobre el desdoblamiento en un complejo. Se pueden determinar valores más precisos de Δ_o si se tiene en cuenta la repulsión interelectrónica, utilizando para ello los diagramas de Tanabe-Sugano correspondientes y la relación de la energía de las dos primeras transiciones de cada complejo. La aplicación del método gráfico a los diagramas d^3 y d^2 de complejos octaédricos conduce a valores de Δ_o de en torno a 12.400 y 17.850 cm^{-1} , respectivamente.

La banda más apropiada para la comparación del desdoblamiento producido por los ligandos en los tres complejos con el grupo vanadilo es la segunda ($^2B_1 \leftarrow ^2B_2$). Esa absorción se correspondería con un valor aproximado a Δ_o sin distorsión tetragonal y es la que da cuenta del efecto sobre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, que son los que se encuentran en el plano de coordinación de los ligandos de interés. Con números de onda de 15.875, 17.240 y 18.870 cm^{-1} se concluye que la serie espectroquímica para los tres ligandos sigue el orden: $H_2O < acac < tart$.

Conclusiones

Los experimentos planteados permiten ilustrar aspectos fundamentales como el comportamiento ácido-base de compuestos, o principios redox aplicados a reacciones químicas concretas o la estabilidad de derivados del metal en distinto estado de oxidación. Así, entre otros, se pone a prueba el anfoterismo del V_2O_5 , se puede ensayar la condensación de vanadatos en medio muy alcalino con la adición de ácido para formar polioxovanadatos, se estudian especies "dioxo" de vanadio y con el grupo vanadilo, y se realizan reacciones de comproporciónación (e.g., de $V(II)$ y $V(IV)$ a $V(III)$), haciendo un uso tangible de diagramas de potenciales.

Sin embargo, para el nivel de los estudiantes al que va dirigido el laboratorio, la información que se puede obtener de los espectros UV-VIS de los complejos de coordinación resulta más estimulante, debido a su relación con su estructura electrónica y la distribución energética de sus orbitales frontera, o desdoblamiento de los orbitales d según la interpretación simple que hace la Teoría del Campo Cristalino de la interacción de un metal de transición con los ligandos. El alumno puede predecir e identificar transiciones $d-d$ o de transferencia, comprobar el efecto de las distorsiones estructurales en los espectros, manejar diagramas de correlación (Orgel, Tanabe-Sugano), determinar el valor de Δ en distintos complejos y relacionarlo con la serie espectroquímica. Adicionalmente se pueden proponer medidas de magnetismo de compuestos de vanadio o registrar espectros de infrarrojo para identificar bandas de tensión $V=O$ en complejos con ese grupo.

Más allá del posible interés y la utilidad que se le pueda encontrar a su contenido, se quiere aprovechar esta aportación para destacar la relevancia de un *alumni* ilustre de la antigua Universidad de Alcalá, Andrés Manuel del Río, el descubridor del vanadio.

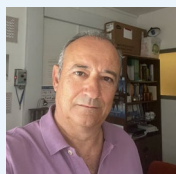
Material Complementario

En la web de la revista Anales de Química de la RSEQ (www.analesdequimica.es) se podrá encontrar información complementaria al presente artículo.

Bibliografía

- [1] F. Carrillo Hermosilla, *An. Quím.* **2019**, 115, 85.
- [2] P. Román Polo, *An. Quím.* **2019**, 115, 136.
- [3] G. Pinto Cañón, *An. Quím.* **2019**, 115, 140.
- [4] L. Romero, "El eritronio, antecedente del vanadio: Aportación hispano-mexicana a la Tabla Periódica de elementos", *Gaceta UNAM*, disponible en <https://bit.ly/3H3Razt>, Feb 18, **2019** (consultado: 01/07/2025).
- [5] Royal Society of Chemistry, "The oxidation states of vanadium", disponible en <https://bit.ly/3MDEmPN>, (consultado: 01/07/2025).
- [6] W.D. Bare, W. Resto, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 692-694, <https://doi.org/10.1021/ed071p692>.
- [7] LibreTexts, "Vanadium rainbow", disponible en <https://bit.ly/3Tmftfn>, (consultado: 01/07/2025).
- [8] J. Clark, S.R. Marsden "Chemistry of vanadium", disponible en <https://bit.ly/3MFEEPO>, (consultado: 01/07/2025).
- [9] R.A.D. Wentworth, *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 440-441, <https://doi.org/10.1021/ed062p440>.
- [10] A. Ward Grant Jr., *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 500, <https://doi.org/10.1021/ed054p500>.
- [11] J.M. Davis, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 473, <https://doi.org/10.1021/ed045p473>.
- [12] F.C. Hentz Jr., G.G. Long, *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 55-56, <https://doi.org/10.1021/ed055p55>.

- [13] W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, **1970**, 276-278 y 318-322.
- [14] Z. Szafran, R.M. Pike, M.M. Singh, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, John Wiley & Sons, **1991**, 246-248.
- [15] C. Glidewell, en *Inorganic Experiments* (Ed.: J.D. Woollins), John Wiley & Sons, **2010**, 109-111.
- [16] C.P. Morley en *Inorganic Experiments* (Ed.: J. D. Woollins), John Wiley & Sons, **2010**, 142-144.
- [17] C.E. Ophardt, S. Stupgia, *J. Chem. Educ.* **1984**, 61, 1102-1103, <https://doi.org/10.1021/ed061p1102>.
- [18] S.M. Malinak, J.E. Hertzog, J.E. Pacilio, D.A. Polvani, *J. Chem. Educ.* **2019**, 96, 582-585, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00543>.
- [19] K.D.M. Charleton, E.M. Prokopchuk, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1155-1157, <https://doi.org/10.1021/ed100843a>.
- [20] K. Elen, A. Hardy, M.K. Van Bael, *J. Chem. Educ.* **2020**, 97, 1650-1654, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00010>.
- [21] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, **2018**.
- [22] J.J. Cruywagen, J.B.B. Heyns, E.A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1951-1956, <https://doi.org/10.1039/DT9900001951>.
- [23] M. Seco, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 779-780, <https://doi.org/10.1021/ed066p779>.
- [24] G.A. Bain, J.F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532-536, <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.



Juan Carlos Flores

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química "Andrés M. del Río", Universidad de Alcalá, Campus Universitario, 28805 Alcalá de Henares, Madrid

C-e: juanc.flores@uah.es

ORCID: 0000-0001-6356-555X

Juan C. Flores es catedrático de Química Inorgánica desde 2017. Las áreas que mejor define su perfil investigador son la Química Organometálica (metallocenos, metalodendímeros, complejos NHC, etc.) y la Catálisis (hidrogenación, polimerización, formación de enlace C-E, etc.). Con más de 15 años de experiencia impartiendo cursos y materias de Química Inorgánica Avanzada, ha prestado una especial atención a las actividades de laboratorio, con un empeño particular en la dotación instrumental y de equipos a disposición de los alumnos para la caracterización y estudio de compuestos inorgánicos, así como la armonización de la información manejada por los profesores del laboratorio.



ZARAGOZA 17 - 20 NOV 2025

Salón Rioja del Patio de la Infanta



Moléculas mononucleares o átomos en la enseñanza de la química

Mononuclear molecules or atoms in chemistry teaching

José Antonio Chamizo Guerrero*

Instituto de Investigaciones Filosóficas, Universidad Nacional Autónoma de México.

PALABRAS CLAVE:

Moléculas
Átomos químicos
Moléculas uninucleares
Prácticas químicas
Enseñanza de la química

RESUMEN:

La química está integrada por un sistema de prácticas científicas e industriales desarrolladas a lo largo de siglos. Es pragmática, experimental y relacional. A partir de las ideas de W. Jensen, sus revoluciones químicas y su jerarquía de composición/estructura de las sustancias, así como de la caracterización nuclear de elemento químico establecida por la IUPAC, es pertinente considerar en la enseñanza de la química la sustitución del concepto de átomo por el de molécula mononuclear.

KEYWORDS:

Molecules
Chemical atoms
Single-nuclear molecules
Chemical practices
Chemistry teaching

ABSTRACT:

Chemistry has been integrated through a system of scientific and industrial practices developed over centuries. It is pragmatic, experimental, and relational. Drawing on W. Jensen's ideas, his chemical revolutions, and his hierarchy of composition/structure of substances, as well as the IUPAC characterization of the chemical elements as atomic nucleus, it is relevant to consider replacing the concept of atom with that of the mononuclear molecule in chemistry teaching.

A la memoria de Bill Jensen, profesor y amigo

El uso de orbitales en el lenguaje convencional en los cursos de química para principiantes propicia que dichos cursos estén basados en la fe, con resultados lamentables. En lugar de ser uno de los cursos más populares en los campus (con sus impactantes experimentos de demostración) y uno de los más relevantes (ya que todo está hecho de átomos, y la química es la ciencia de la teoría atómica de los elementos y compuestos, y las cosas que se forman a partir de ellos), en lugar de considerarse emocionantes y pertinentes, los cursos de química para principiantes son ampliamente temidos.

Pueden ocurrir cosas lamentables cuando uno se desvía del relato histórico de una ciencia inductiva (p. 4).^[1]

Henry A. Bent

Introducción

Aquí se presentará una posición marginal alrededor del aprendizaje de la química. Una que rescata la historia y la filosofía, y con ello la particularidad de nuestra disciplina. Así, lo que hoy conocemos como química es resultado de una multitud de herencias sociales que, concretadas en oficios, influyeron en la

vida cotidiana de todas las culturas. No deja de ser sorprendente que prácticas tan diferentes como la del herrero –y la metalurgia–, el curandero –y la farmacia–, el alfarero –y la cerámica–, el panadero –y la bioquímica– hayan podido estar reunidas y terminar por fundirse en un campo común, la química, donde se estudia, se practica y se transmite cómo transformar las sustancias. En pequeñas y en muy grandes cantidades. Por ello, una posición para facilitar el aprendizaje de las prácticas químicas, tanto académicas como industriales, incluyendo temas relacionados con la estructura atómica y molecular de las sustancias, y como se indica en el epígrafe, apela a hacerlo a partir de su historia y filosofía.^[2-4]

Por prácticas se entiende la serie de actividades coordinadas y compartidas (procedimientos, propósitos, creencias) que se disciplinan mediante el cambio de normas o procedimientos “correctos” en el interior de una determinada comunidad, que es la que identifica y corrige los “errores”.^[5] Así, una práctica tiene una estructura estable con capacidad de reproducirse a través de diferentes procesos de aprendizaje, algunos de ellos experimentales.^[6,7] Las prácticas de la química tienen su propio método: análisis y síntesis, muchas veces en una combinación dialéctica.^[8,9] Más aún, a través de sus prácticas las comunidades químicas han establecido el carácter relacional de las

CÓMO CITAR: J.A. Chamizo. *An. Quím. RSEQ* 2025, 121, 173-178, https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2069

* E-mail: jchamizo@unam.mx

sustancias, por ejemplo en la diversa y compleja cantidad de reacciones ácido-base actuales, conceptualizadas a través de diferentes modelos,^[10] siendo el de Lewis el de mayor alcance.^a Dependiendo de con que otra sustancia reaccione y en el medio en que lo haga, una sustancia considerada generalmente ácida puede reaccionar como una básica.^[11] El comportamiento de las sustancias no es absoluto y por ello usamos modelos, que como todos los modelos son parciales respecto a lo que se modela. Finalmente se defenderá la idea de uno de los más destacados divulgadores de la química actuales:

Las moléculas son las unidades de significado más pequeñas en química. Es a través de las moléculas, no de los átomos, que se pueden contar historias en el mundo submicroscópico. Ellas son las palabras; los átomos, sólo las letras. Por supuesto, a veces una sola letra constituye una palabra, pero la mayoría de las palabras son agregados distintos de varias letras dispuestas en un orden particular.^[14]

La mayoría de las sustancias con las que han trabajado y trabajan hoy en día las comunidades de prácticas químicas son moleculares. Es decir, en el sentido más simple, son agregados de elementos químicos enlazados. Y con Greenwood y Earnshaw,^[15] hay que recordar que la propiedad química más importante de los elementos es la valencia, su capacidad de combinación, su capacidad de enlazarse con otros elementos.

Átomos y moléculas a lo largo de la historia de las prácticas químicas

La química consiste en crear formas de materia inéditas. Estas nuevas formas de materia, desde plásticos y detergentes hasta anticonceptivos y medicamentos contra el cáncer, han tenido un impacto extraordinario en la vida de todos. En un plano más filosófico, la química busca una comprensión más profunda de nuestro lugar en el gran esquema de las cosas, al deleitarnos con la complejidad molecular del mundo que nos rodea y sus sutiles relaciones con nosotros mismos y con otros organismos vivos.^[16]

Nina Hall

La química, como hoy la conocemos, es el resultado del trabajo de un grupo de individuos que terminaron compartiendo prácticas experimentales, robustas y estabilizadas, un lenguaje común, modelos para explicar reacciones y una entidad característica: el átomo. Se puede identificar su inicio cuando el holandés H. Boerhaave publicó el libro *Elementa Chimiae*, en 1732, y con ello consolidó, por primera vez, la enseñanza de la química en la Universidad de Leiden.^b Entre otros de los individuos "fundadores" se pueden identificar a J. Black (primera reacción cuantitativa), A. Lavoisier (lenguaje, explicación de la combustión, principio de conservación), A. Volta, (pila) J. Dalton (átomos) y J.J. Berzelius. Este último reunió, en 1818, la mayor cantidad de pesos atómicos que se tenía en ese tiempo. Hay que reconocer que en aquel momento había una importante

confusión entre átomos y moléculas que no se resolvió hasta el Congreso de Karlsruhe, en 1860. Una vez que la química no es únicamente teoría, su surgimiento fue acompañado por la producción industrial patentada de ácido sulfúrico mediante el proceso de las cámaras de plomo (Roebuck y Garbett) y la producción a gran escala de carbonato de sodio patentada por N. LeBlanc. La química es una ciencia y una industria en la que se transforman sustancias.^[13]

Hay una gran cantidad de libros y artículos relacionados con la historia y filosofía alrededor de los átomos y las moléculas, algunos de ellos publicados en esta revista,^[19-26] sin embargo, la aproximación de W. B. Jensen,^[27-30] concebida para enseñar las prácticas químicas y asumida posteriormente, parcial o totalmente, por diversos colegas con las mismas intenciones pedagógicas, es valiosamente provocativa.^[31-33] Uno de ellos, experto en estrategias didácticas para enfrentar las ideas previas de los jóvenes,^[33] indicó:

Los estudiantes de química que luego llegan a convertirse en estudiantes de química exitosos y, finalmente, en los profesionales de la química, ciertamente aprenden a usar la palabra "átomo" sin creer que hay átomos en el metano o el cloruro de sodio (p. 52).^[31]

Para el historiador y profesor de química de la Universidad de Cincinnati, William B. Jensen, las prácticas químicas actuales son el resultado de un proceso histórico en el que él identificó tres grandes periodos que constituyen otros tantos niveles, que de manera implícita se manifiestan en los currículos actuales. Marcó el inicio de cada periodo con otras tantas revoluciones químicas, arbitrariamente acotadas a periodos de veinte años. De acuerdo con las ideas de T. Kuhn,^[34] a partir de cada revolución reconoció el establecimiento de una forma particular de entender los fenómenos químicos, la llamada "química normal". Estas tres revoluciones y su manera de entender el mundo son:

- Primera revolución química (1770-1790). Nivel molar.
- Segunda revolución química (1855-1875). Nivel molecular.
- Tercera revolución química (1904-1924). Nivel eléctrico.

Además identificó tres grandes dimensiones a través de las cuales se interpretan las prácticas químicas: estructura, energía y tiempo, asociadas a las reacciones químicas. Todo lo anterior se resume en la Tabla 1, en lo que Jensen llamó la estructura lógica de la química.

Así, la mayoría de las prácticas químicas que se discuten en el bachillerato y en los primeros cursos universitarios pueden abordarse desde un entramado de tres dimensiones (molar, molecular y eléctrico) y tres niveles del discurso (composición/estructura, energía y tiempo). Una idea fundamental en la enseñanza de la química y que se desprende de dicho entramado es la jerarquía que se establece entre las sustancias (nivel molar), las moléculas (nivel molecular) y los electrones y núcleos con sus respectivos protones y neutrones (nivel eléctrico). Es decir, él asume que los átomos en las moléculas han perdido su identidad. Y hay que recordar, como indican los epígrafes de las diferentes secciones del presente texto, que lo que nos importa a los químicos son las moléculas, porque es con lo que principalmente trabajamos. Nunca, salvo cuando utilizamos gases nobles, accedimos a los átomos. Otra idea importante es el concepto de elemento químico como una clase de núcleo que tiene un número atómico particular, una vez que:

Todos los químicos estarían de acuerdo en que el elemento cobre está presente no sólo en el metal cobre, sino también

^a La importancia de entender las reacciones químicas a partir del modelo de Lewis se ejemplifica detenidamente en la obra de M.R. Leach y en el libro 'Química General' de J.A. Chamizo.^[11-13]

^b Este es el inicio descrito por J.C. Powers.^[17] Al menos otro autor ubica su origen didáctico en el texto 'Alchemia' de A. Libavius publicado en 1597.^[18] Aunque como su mismo nombre lo indica el texto de Libavius se refería a la alquimia, el autor comparte la idea, en su capítulo VI, de que la química se inventó y el importante papel que jugó en ello Boerhaave.

en el dicloruro de cobre; en un átomo de cobre gaseoso, neutro y aislado; en un ion Cu^{2+} ; y en un núcleo desnudo Cu^{29+} encontrado en el núcleo de una estrella a muy altas temperaturas.^[28]

Esta identificación del elemento químico con el núcleo atómico, es decir con el número atómico, es la misma que acepta la IUPAC y que ha sido discutida por varios profesores de química y publicada en revistas especializadas en educación.^[32,35,36] Lo que sobrevive en las reacciones químicas son los núcleos, no los átomos. De acuerdo con lo anterior Jensen propone que:

- Deberíamos abandonar el uso de términos como diatómico, poliatómico, etc., y en su lugar hablar de moléculas dinucleares y polinucleares. Asimismo, deberíamos hablar de la caracterización de la composición y la estructura molecular en términos del tipo, número y disposición de los núcleos que los componen, en lugar de los átomos que los componen.
- Deberíamos incluir los átomos neutros aislados bajo la categoría de moléculas mononucleares. En otras palabras, el término "molécula" debería dissociarse del requisito de finales del siglo XIX de que debía ser necesariamente polinuclear y, en su lugar, debería utilizarse como término general para cualquier unidad neutra, cinéticamente independiente y submicroscópica.^[28]

Desde la publicación de sus tres artículos en el *Journal of Chemical Education* el concepto de revolución química ha sido

ampliado y cuestionado, precisándose así las condiciones que permiten identificar el proceso de cambio en las prácticas químicas, como el uso de nuevos instrumentos, la incorporación de nuevas entidades o el surgimiento de diferentes subdisciplinas. Más aún, reconociendo que a pesar del cambio hay prácticas que subsisten, el término que mejor caracteriza los procesos de cambio es el de transformación. La transformación incorpora la novedad en la persistencia. Transformamos lo que ya está, lo que tenemos, y después de hacerlo siempre queda algo de lo que teníamos, un mínimo terreno común que en el caso de la química se refiere a su método: análisis y síntesis.^[37] La química surge en Europa en el periodo que va de 1732 a 1818 y desde entonces ha tenido cuatro transformaciones. La primera de ellas se identifica con el surgimiento de la química orgánica, tanto académica como industrial, y el establecimiento de la molécula como una entidad distintiva. La segunda, identificada como revolución del número atómico, va acompañada por la aceptación y el uso en las prácticas químicas de las partículas subatómicas, y por la precisión en la identificación del elemento químico. La tercera, conocida como revolución instrumental por diversos autores, marca el surgimiento de importantes subdisciplinas como la química cuántica y la biología molecular, con lo que los orbitales y los espines aparecen en los libros de texto. La industria de los plásticos se vuelve mundial. Finalmente, durante la cuarta transformación se atestigua el surgimiento y consolidación de al menos cinco subdisciplinas importantes que llevan el conocimiento químico hasta sus propios límites, incorporando nuevas entidades que se agregan a las anteriores, Tabla 2.

Tabla 1. Estructura lógica de la química.

Revoluciones químicas	Dimensión de composición y estructura	Dimensión de energía	Dimensión de tiempo
Primera. Nivel molar	Composición relativa de sustancias simples, compuestos, disoluciones y mezclas. Designación empírica de alomorfos (estado, color, forma cristalina, etcétera).	Entropías y calores de formación. Calorimetría. Energía libre y constantes de equilibrio.	Leyes experimentales de velocidad. Parámetros experimentales de Arrhenius y entropías y calores de activación.
Segunda. Nivel molecular	Fórmulas absolutas y estructurales. Racionalización de los alomorfos como variación de su composición absoluta (polímeros) o estructural (isómeros).	Interpretación molecular de la entropía. Interpretación de los calores de formación en términos de calores de atomización y de energías promedio de enlace.	Mecanismos de reacción moleculares. Interpretación molecular de entropías de activación y complejos activados.
Tercera. Nivel eléctrico	Fórmulas electrónicas (Lewis y configuraciones electrónicas). Variaciones en composición electrónica o nuclear (iones o isótopos) o estructural (estados excitados).	Cálculo de energías a partir de estructuras electrónicas. Interpretación de los espectros. Cálculo de los calores de atomización, etcétera.	Mecanismos de reacción iónicos y fotoquímicos. Efectos isotópicos, cálculo de energías de activación. índices electrónicos de reactividad.

Tabla 2. Transformaciones de las prácticas químicas.

Transformaciones	Nuevas subdisciplinas	Nuevas entidades	Nombre alternativo
Primera	Química Orgánica	Molécula	Revolución silenciosa ^[38]
Segunda	Fisicoquímica Químico-física	Electrón, núcleo atómico, isótopo, ión, radical libre	Revolución del número atómico ^[39]
Tercera	Química instrumental, química cuántica, biología molecular	Orbital, espín	Revolución instrumental ^[40,41]
Cuarta	Química organometálica, química verde, química supramolecular, nanoquímica, femtoquímica	Nanopartícula, supramolécula	Regimen histórico organometálico ^[42]

En la Figura 1 se ejemplifica lo previamente discutido por Jensen, agregando una “rama” adicional a sus diagramas jerárquicos de composición/estructura, que corresponde al trabajo desarrollado, durante la cuarta transformación química, alrededor de las supramoléculas.

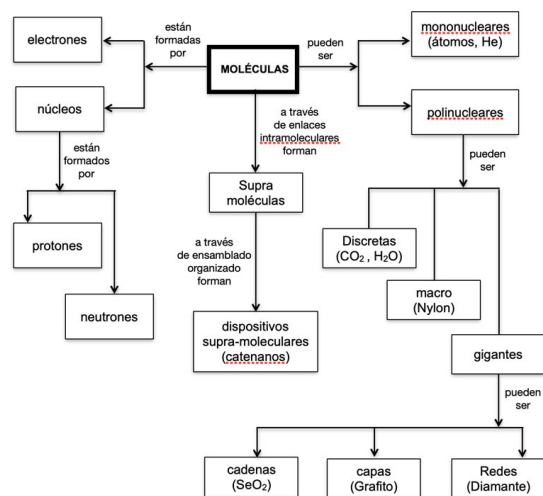


Figura 1. Estructura jerárquica de composición/estructura de las moléculas. Las moléculas son el centro de las prácticas químicas.

Más de una década después de enseñar química a nivel universitario partiendo de lo aquí indicado, Jensen encontró que la *utilización explícita de la energía y el tiempo como dimensiones conceptuales o categorías, aunque lógicamente viables, era muy abstracta para los niveles iniciales y se requería una aproximación menos compleja*. Dicha aproximación, empezaba con las preguntas que un practicante de la química se puede hacer ante una sustancia:

1. ¿De qué está hecha?
2. ¿Cómo está constituida espacialmente?
3. ¿A qué otra u otras sustancias puede cambiar?
4. ¿Qué tan rápido cambia?
5. ¿Qué tan completo es el cambio?

Estas cinco preguntas están presentes, de una manera u otra, en casi todos los temas de un curso introductorio de química.

Particularmente para el tema del presente texto precisó:

De forma similar, otro hallazgo inicial fue que los tres niveles (molar molecular y eléctrico) necesitaban también una mayor elaboración para acomodarse al conjunto de temas que se encuentran en los textos convencionales. En este caso, introduje el concepto jerarquía física u organizativa, según el cual las entidades en un nivel dado de la jerarquía sirven como los componentes de las entidades de un nivel superior. Así, los nucleones (protones y neutrones) son los componentes de los núcleos atómicos; núcleos y electrones son los componentes de los átomos; los átomos son los componentes de las moléculas; las moléculas son los componentes de las fases; las fases son los componentes de los materiales; y los materiales son los componentes de los objetos macroscópicos cotidianos.

Desde luego, los niveles mencionados son sólo un pequeño segmento de la jerarquía física completa de las ciencias modernas. En el nivel inferior, los nucleones están

hechos de quarks, y los quarks se componen de partes aún más pequeñas, etc., mientras que en el nivel superior, los objetos macroscópicos individuales son los componentes de las economías, y los ecosistemas, y todos ellos a su vez son los componentes de los planetas, los planetas son los componentes de los sistemas solares, los sistemas solares son los componentes de las galaxias, etc. Esos niveles, por encima y por debajo de nuestra jerarquía, son objeto de estudio de otras ciencias y, por supuesto, la química se solapa con muchas de ellas a medida que se aproxima a uno de los extremos de la jerarquía, en los cursos tradicionales de química, sobre todo con la física nuclear en el extremo inferior y con la ciencia de los materiales en el extremo superior.^[30]

Es importante insistir en que la propuesta de Jensen cuestiona frontalmente la manera común de enseñar química en los cursos preuniversitarios e universitarios, pero que no por ello son menos actuales o importantes. Por ejemplo, y de acuerdo con sus ideas, el profesor estadounidense H.A Bent en su inspirador libro *Molecules and the Chemical Bond* indica que el calcio metálico está formado por núcleos de Ca^{+2} en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo, no por átomos de calcio.^[1] En el prólogo de dicho libro el mismo Jensen indicó:

Siempre he dicho a mis alumnos que el uso adecuado de los modelos de enlace no reside en usar siempre el modelo más complejo y sofisticado disponible, sino en aprender a elegir la aproximación correcta para la situación específica. Por muy accesibles y automatizados que se vuelvan los cálculos de mecánica cuántica computarizada, estoy convencido de que los químicos, y en especial los estudiantes preuniversitarios y de los primeros cursos de la universidad, tendrán la necesidad psicológica de un modelo cualitativo simple y, sobre todo, fácilmente visualizable que puedan llevar consigo y con el que puedan experimentar en sus momentos de ocio creativo.^[1]

La investigación educativa ha demostrado la enorme dificultad de que los jóvenes aprendan a interpretar el mundo a través de modelos, y que la química es diferente de la física, asunto que pocos currículos abordan con profundidad, provocando a profesores y alumnos a que reciten las verdades adecuadas en el menor tiempo posible.^[43-45]

Al dividir la historia de las prácticas químicas en diferentes periodos, llámense revoluciones o transformaciones, se facilita de manera importante la comprensión de los conceptos fundamentales, por parte de sus aprendices-alumnos. Y, de este modo, se reconoce que las entidades de las prácticas químicas se han ido acumulando a lo largo de los años y que sosteniendo su nombre han ido mutando de significado. Así, es posible identificar claramente que la historia de la química, como hoy la conocemos, es también la historia de las moléculas mononucleares, o de los átomos en sus múltiples transformaciones. Todo ello a pesar de las importantes complicaciones que tuvo su aceptación, incluyendo la negación de la existencia de los átomos por algunos químicos prestigiosos del siglo XIX, entre los que se contaba uno galardonado con el premio Nobel.^[46,47] No fue hasta las investigaciones de J. Perrin a principios del siglo XX, es decir más de un siglo después de que Dalton postulara la existencia del átomo, que la comunidad de prácticas químicas unánimemente se declaró atómica. Aceptar crudamente la existencia de los átomos es difícil. Al menos un galardonado con el premio Nobel de Química tuvo que aceptarlo para ganarlo: “sin embargo, Arrhenius logró que le

concedieran un Premio Nobel, pero lo hizo sólo después de que Ostwald anunciara su conversión al atomismo" (p. 33).^[48] Muchos de nuestros alumnos lo aceptan como un dogma, sin comprenderlo y los curricula podrían remediarlo.^c

Conclusiones

Tras cien años de Premios Nobel de Química, sabemos más que nunca sobre el mundo molecular. Nuestros conocimientos crecen rápidamente, pero las preguntas a las que deben responder los futuros químicos apenas disminuyen. Nuestra selección entre los emocionantes descubrimientos se centra en la vida de las moléculas, así como en las moléculas de la vida.^[49]

Estamos en el mundo, rodeados de agregados nucleares, que cuando son neutros los llamamos moléculas. Prácticamente nunca en nuestras vidas accedemos a átomos aislados. La química trata de sustancias, que en decenas de millones son moleculares. Con Ball recordemos: "Las moléculas son las unidades de significado más pequeñas en química. Es a través de las moléculas, no de los átomos, que se pueden contar historias en el mundo submicroscópico".^[14] Lamentablemente no lo hacemos así. La enseñanza de la estructura atómica y molecular en diferentes niveles educativos ha demostrado ser una "retórica de conclusiones" que intentando relacionar fenómenos macroscópicos con partículas microscópicas generalmente fracasa.^[50, 51]

Después de muchos años de asumirse como una ciencia reducida a la física, actualmente se puede interpretar a la química como un sistema de prácticas científicas e industriales desarrolladas a lo largo de varios siglos. Esas prácticas particulares utilizan entidades propias, como las moléculas mono y polinucleares o las supramoléculas, por las que obtuvo el Premio Nobel de Química, en 2016, J.P. Sauvage autor del libro *La elegancia de las moléculas*. Las prácticas químicas, a través de sus moléculas, también consideran la estética. Por ello, la química, pragmática, experimental y relacional debe asumirse como tal. Contra las ideas simples y dogmáticas repetidas una y otra vez,^[2] hay que atreverse a pensar de otra manera. Algunos lo han hecho y así lo han enseñado,^[33] otros no han podido ignorarlo y lo que proponen, criticando a Jensen, no necesariamente es mejor.^[32, 52-54] Sin duda en la enseñanza es muy importante tener términos precisos y útiles para la mayor cantidad de temas que se aborden con ellos. Con su amplio estudio sobre las reacciones ácido-base, su propuesta de periodizar el desarrollo de la química a través de revoluciones,^[27-29] y su destacada labor como historiador de la química, incluyendo la atómica,^[55] para enseñar química, William B. Jensen es un ejemplo a seguir.

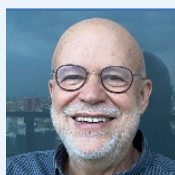
Bibliografía

- [1] H.A. Bent, *Molecules and the Chemical Bond*, Trafford, Bloomington, **2011**.
- [2] J.A. Chamizo, A. Garritz, en *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* (Ed: M.R. Matthews), Springer, Dordrecht, **2014**, pp. 343-374.
- [3] D. Cruz, J.A. Chamizo, A. Garritz, *Estructura atómica. Un enfoque químico*, Fondo Educativo Interamericano, Wilmington, **1986**.

^c Por ejemplo, la Sociedad Catalana de Química publicó un número completo sobre la enseñanza del átomo haciendo hincapié en sus aspectos históricos y filosóficos, *Educació Química EduQ*, **2014**, 19. Así mismo, el autor K.S. Taber lo menciona.^[33]

- [4] A. Tobin, C. Ambrosio (eds.), *Theory Choice in the History of Chemical Practices*, Springer, Switzerland, **2016**.
- [5] S.F. Martínez, X. Huang, *Hacia una filosofía de la ciencia centrada en prácticas*, Bonilla Artigas-ILF-UNAM, México, **2015**.
- [6] J.A. Chamizo, *EduQ*, **2021**, 29, 12-18.
- [7] J.A. Chamizo, *Rev. Soc. Bras. Ensino Quím.* **2024**, 5, <https://doi.org/10.56117/resbenq.2024.v5.e052402>.
- [8] G. Bachelard, *Materialismo Racional*, Paídos, Buenos Aires, **1976**.
- [9] M.G. Kim, *HYLE* **2014**, 20, 117-139.
- [10] C.J. Suckling, K.E. Suckling, C.W. Suckling, *Chemistry through models. Concepts and applications of modelling in chemical science, technology and industry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.
- [11] W.B. Jensen, *The Lewis acid-base concepts*, Wiley, New York, **1980**.
- [12] M.R. Leach, *Lewis Acid/Base Reaction Chemistry*, Meta-Synthesis.Com, Brighton, **1999**.
- [13] J.A. Chamizo, *Química General. Una aproximación histórico-filosófica*, FQ-UNAM, México, **2023**.
- [14] P. Ball, *Stories in the invisible. A guided tour of molecules*, Oxford University Press, Oxford, 2001 p. 13.
- [15] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**.
- [16] N. Hall, *The age of the molecule*, Royal Society of Chemistry, London, **1999**.
- [17] J.C. Powers, *Inventing Chemistry. Herman Boerhaave and the Reform of the Chemical Arts*, The University of Chicago Press, Chicago, **2012**.
- [18] O. Hannaway, *The chemist and the word*, John Hopkins University Press, Baltimore, **1975**.
- [19] B. Pullman, *The Atom in the history of Human thought*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [20] S. Chalmers, *The Scientist's Atom and the Philosopher's Stone*, Springer, Dordrecht, **2009**.
- [21] C. Giunta, *Atoms in Chemistry: From Dalton's predecessors to Complex Atoms and Beyond*, American Chemical Society-Oxford University Press, Washington, **2010**.
- [22] G. Tsapalis, *J. Chem. Ed.* **1997**, 74, 922-925, <https://doi.org/10.1021/ed074p922>.
- [23] S. Esteban, F. Peral, *An. Quim.* **2007**, 103, 59-69.
- [24] M.M. Boveri, *An. Quim.* **2014**, 110, 162-168.
- [25] J. Quilez, *An. Quim. RSEQ* **2023**, 119, 42-48, <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.1857>.
- [26] S. Álvarez, *An. Quim.* **2024**, 120, 219-223, <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2010>.
- [27] W.B. Jensen, *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 679-687, <https://doi.org/10.1021/ed075p679>.
- [28] W.B. Jensen, *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 817-828, <https://doi.org/10.1021/ed075p817>.
- [29] W.B. Jensen, *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 961-969, <https://doi.org/10.1021/ed075p961>.
- [30] W.B. Jensen en *Química: Historia Filosofía y Educación* (Eds.: A. Stip, R. E. Sánchez, M.C. Gamboa), UPN, Bogota, **2011**, pp. 11-23.
- [31] K.S. Taber, *Found. Chem.* **2003**, 5, 43-84, <https://doi.org/10.1023/A:1021995612705>.
- [32] M. Reina, H. This, A. Reina, *J. Chem. Ed.* **2022**, 99, 2999-3006, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00411>.
- [33] K.S. Taber, *Misconceptions in Chemistry: Prevention, ¿Diagnosis and Cure?*, Royal Society of Chemistry, London, **2002**.
- [34] T. Kuhn, *La estructura de las revoluciones científicas*, FCE, México, **1971**.
- [35] P.G. Nelson, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2006**, 7, 288-289, <https://doi.org/10.1039/B6RP90015A>.

- [36] E. Ghibaudi, A. Regis, E. Roletto. *J.Chem.Ed.* **2013**, 90, 1626-1631, <https://doi.org/10.1021/ed3004275>.
- [37] J.A. Chamizo, *Crítica. Revista Hispanoamericana de Filosofía*, **2022**, 54, 57-82, <https://doi.org/10.22201/iifs.18704905e.2022.1389>.
- [38] A.J. Roche, en *Chemical Sciences in the Modern World*, (Ed.: S.H. Mauskopf), University of Pennsylvania Press, Philadelphia, **1993**, pp. 87-118.
- [39] K.B. Wray, *Found. Chem.* **2018**, 20, 209-217.
- [40] P.J.T. Morris (ed.), *From Classical to Modern Chemistry. The Instrumental Revolution*, RSC-Science Museum-CHF, London, **2002**.
- [41] J.I. Seeman, *JACS Au.* **2023**, 3, 2378-2401, <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00278>.
- [42] E.J. Llanos, W. Leal, D.H. Luu, J. Jost, P.F. Stadler, G. Restrepo, *PNAS*, **2019**, 116, 12660-12665, <https://doi.org/10.1073/pnas.1816039116>.
- [43] B. van Berkel, W. de Vos, A.H. Veronk, A. Pilot, A. Sci. & Ed. **2000**, 9, 123-159, <https://doi.org/10.1023/A:1008765531336>.
- [44] J. van Aalsvoort, *I.J.Sci.Ed.* **2004**, 26, 1151-1168, <https://doi.org/10.1080/0950069042000205369>.
- [45] S.R. Singer, N.R. Nielsen, H.A. Schweingruber (eds), *Discipline-Based Education Research, Understanding and Improving Learning in Undergraduate Science and Engineering*, National Research Council, Washington **2012**.
- [46] B. Bensaude-Vincent, *Ann. Sci.* **1999**, 56, 81-94, <https://doi.org/10.1080/000337999296544>.
- [47] M.J. Nye, *Ann.Sci.* **1981**, 38, 585-590, <https://doi.org/10.1080/00033798100200391>.
- [48] P. Coffey, *Cathedrals of Science. The personalities and Rivalries that Made Modern Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2008**.
- [49] B. Nordén B. et al, *The life of the molecule*. Information Department. The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, **2001**.
- [50] J.J. Schwab, en *The teaching of science*, (Eds.: J.J. Schwab, P.F. Brandwein), Harvard University Press, Cambridge, **1962**, pp. 3-103.
- [51] P.L. Iijnse, P. Lincht, W. de Vos, A.J. Waarlo (eds.), *Relating Macroscopic Phenomena to Microscopic Particles. A central problem in secondary science education*, University of Utrecht, Utrecht, **1990**.
- [52] R.W. Clark, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87, 901-902, <https://doi.org/10.1021/ed1002916>.
- [53] R.W. Clark, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 382, <https://doi.org/10.1021/ed100920p>.
- [54] M.L. Matson, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 381-382, <https://doi.org/10.1021/ed100878j>.
- [55] Jensen, W.B., en *Atoms in Chemistry. From Dalton's Predecessors to Complex Atoms and Beyond*, (Ed.: C.J. Giunta), American Chemical Society, Washington, **2010**, pp. 7-19.



José Antonio Chamizo

Instituto de Investigaciones Filosóficas, Universidad Nacional Autónoma de México

E-mail: jchamizo@unam.mx

ORCID: 0000-0003-2719-5437

Doctor en química organometálica por la University of Sussex. Profesor de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México desde 1977, ha publicado más de doscientos artículos, capítulos en libros y libros arbitrados sobre química, educación, historia, filosofía y divulgación de la ciencia por lo que ha recibido, entre otras razones, diferentes premios de la UNAM, la Sociedad Química de México, la Academia Mexicana de Ciencias y la Sociedad Mexicana de Historia de la Ciencia y la Tecnología. Actualmente trabaja en filosofía de la química en el Instituto de Investigaciones Filosóficas de la UNAM.

El legado de Modesto Bargalló en España y México para la didáctica y la historia de la ciencia

The legacy of Modesto Bargalló in Spain and Mexico for the didactics and the history of science

Luis Moreno Martínez*

Departamento de Física y Química, IES Enrique Tierno Galván de Parla, Comunidad de Madrid.

Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Física y Química.

PALABRAS CLAVE:

Historia de la Ciencia
Didáctica de la Ciencia
Modesto Bargalló
Biografías Científicas
Profesorado de Ciencias

RESUMEN:

Modesto Bargalló Ardévol (Sabadell, España, 1894-Ciudad de México, México, 1981) es una figura destacada, aunque todavía poco conocida, de la historia de las ciencias fisicoquímicas y su didáctica. Hasta su exilio en México en 1939 a consecuencia de la Guerra Civil, desarrolló en España una prolífica carrera trabajando por la mejora de la formación científica del profesorado. En México continuó su activa labor docente y editorial convirtiéndose en un destacado historiador de la química, siendo el único español galardonado con el *Dexter Award de la American Chemical Society*. Este artículo sintetiza recientes investigaciones históricas sobre su vida y su obra a fin de recuperar y poner en valor su legado para la didáctica y la historia de la ciencia.

KEYWORDS:

History of Science
Didactics of Science
Modesto Bargalló
Scientific Biographies
Science Teachers

ABSTRACT:

Modesto Bargalló Ardévol (Sabadell, Spain, 1894-Mexico City, Mexico, 1981) is a prominent but unknown figure in the history of physical and chemical sciences and their teaching. Until his exile to Mexico in 1939 due to the Spanish Civil War, he carried out a prolific career in Spain improving the scientific training of teachers. In Mexico, he continued his active teaching and publishing work, becoming a distinguished historian of chemistry. Actually, Bargalló is the only Spanish chemistry historian who has received the Dexter Award from the American Chemical Society. This article summarizes the current historical research on his life and work in order to recover and highlight his legacy for the didactics and the history of science.

Introducción

La historia de la ciencia es, también, la historia de sus docentes. Sin embargo, muchos de ellos han sido «ilustres desconocidos» en las narrativas históricas sobre ciencia y técnica.^[1] No obstante, en el primer cuarto del siglo XXI la historia de la enseñanza de las ciencias ha experimentado un prolífico proceso de consolidación académica. Una revisión de la literatura especializada de las últimas décadas bastaría para ilustrar la relevancia concedida a la cultura material escolar, los manuales, las prácticas pedagógicas o las aulas como objetos de estudio ampliamente incorporados al trabajo del historiador de la ciencia,^[2] hasta el punto de haberse llegado a afirmar que «no parece que la historia de la ciencia pueda prescindir de la historia de la educación científica».^[3]

La enseñanza de una disciplina científica es indisoluble de su propio desarrollo histórico. Tal y como abordó Owen Hannaway en su ya cincuentenario *The Chemists and the World* para el caso de la química, la historia de esta ciencia es la historia de la transformación de un arte en un conjunto de saberes y prácticas enseñables, sistematizados a través de manuales y legitimados social y culturalmente a través de la creación de centros de enseñanza. La génesis de las disciplinas científicas tendría así un genuino carácter didáctico.^[4] Sin embargo, el

laboratorio sigue siendo el escenario histórico por excelencia de la creatividad en ciencia, mientras que las aulas han sido muchas veces concebidas como espacios periféricos de transmisión. No obstante, esta imagen está lejos del retrato ofrecido por la investigación histórica. Por el contrario, los estudios históricos sobre ciencia en las aulas han mostrado su papel creativo en la transposición de saberes y la adaptación de prácticas científicas, en clara dependencia con los públicos de la ciencia.^[5]

Recuperar las biografías del profesorado de ciencias permite precisamente explorar ese carácter creativo de la ciencia en las aulas, ampliando el acervo de personajes, herramientas materiales e intelectuales y espacios de ciencia.^[6] Sin embargo, también encierra múltiples potencialidades para la educación científica actual, ya que el profesorado de ciencias del presente puede compartir con estos ilustres desconocidos del pasado no pocas inquietudes, cavilaciones y vicisitudes.^[7] No solo podrá encontrar interesantes reflexiones sobre conceptos científicos o ideas para el diseño de prácticas pedagógicas, sino que al conocer la confluencia de factores que operan en la toma de decisiones sobre enseñanza de las ciencias, el docente actual podrá disponer de una valiosa herramienta para reflexionar críticamente sobre las implicaciones culturales y sociales de la educación científica, la formación necesaria para enseñar

ciencias y los diversos factores que rivalizan en las aulas; así como descubrir que las inercias de la educación científica del presente no siempre fueron tales, entre otras muchas potencialidades. En definitiva, la historia de la educación científica dota al profesor actual de ciencias de una mirada analítica que le permite discernir críticamente entre el naif y estéril debate que antagoniza tradición e innovación en educación.

A fin de contribuir a la recuperación y puesta en valor de la obra del profesorado en la historia de la ciencia y de ilustrar su interés actual para la didáctica de las ciencias, el presente trabajo ofrece un relato biográfico panorámico de Modesto Bargalló Ardévol (1894-1981) basado en las investigaciones realizadas en los últimos años sobre su vida y su obra en España y México.^[8, 9] El profesor Bargalló fue uno de los principales actores en la renovación de la enseñanza de las ciencias en España durante el primer tercio del siglo XX, así como una figura destacada de la educación química de mediados de siglo en México. En este relato biográfico se prestará especial atención a la importancia de la historia de la ciencia en su labor docente. En este punto cabe destacar que en 1977 se convirtió en el primer y único español galardonado con el *Dexter Award* de la división de Historia de la Química de la *American Chemical Society*.^[10] Este hecho, unido a su ingente producción impresa en España y México, revela su biografía y su obra pedagógica como valiosas herramientas para explorar las relaciones entre didáctica e historia de la ciencia.

Orígenes sociales y formación académica

Modesto Bargalló Ardévol nació el 4 de enero de 1894 en Sabadell (Cataluña), en el seno de una familia de dilatada tradición docente. Su padre, Miguel Bargalló Sentís, y su madre, Conchita Ardévol Mora, fueron maestros de escuela primaria. Además, su abuelo paterno, Miguel Bargalló Pellicés, también ejerció la docencia. Junto con su hermano mayor, Miguel, nacido el 24 de agosto de 1892 en Sant Sadurní d'Anoia (Barcelona), aprendieron sus primeras lecciones de la mano de sus progenitores. Además, el padre de los hermanos Bargalló fue un maestro renovador y conocedor de las prácticas innovadoras de la época. Esto permite apuntar a los orígenes sociales de Bargalló como un claro factor de familiarización con la docencia y la renovación pedagógica.^[8]

Tras estudiar el Bachiller en Tarragona (1904-1910) y obtener el título de magisterio en la Escuela Normal de Maestros de Huesca (1911), Bargalló se trasladó a Madrid. Sus años en la capital fueron determinantes en su formación. Se formó como profesor normalista de ciencias (esto es, como profesor de ciencias de los futuros maestros de escuela primaria) en la Escuela de Estudios Superiores del Magisterio (Figura 1), donde asistió a las clases de Pedagogía de Luis de Zulueta. En estas clases pudo experimentar como discente la importancia de asumir la enseñanza como un proceso de investigación y de diálogo entre profesorado y alumnado, entre otras claves del ideario de la conocida como «escuela nueva».

Durante su estancia en Madrid se alojó en la Residencia de Estudiantes, donde coincidirá con destacados intelectuales, como Miguel de Unamuno. Una institución que resultará determinante para la forja de su proyecto pedagógico en España fue el Museo Pedagógico Nacional, profundamente ligado a la célebre Institución Libre de Enseñanza. Allí pudo asistir a los cursos de Pedagogía que impartía Manuel Bartolomé Cossío y a los cursos de Física y Química de Edmundo Lozano.^[11] Ambos educadores tuvieron una gran influencia en él. Aspectos como la modestia en los materiales de enseñanza, la importancia de la experimentación para aprender ciencias o de diseñar prác-



Figura 1. Placa en recuerdo de la Escuela de Estudios Superiores del Magisterio situada en la c/Montalbán nº 12 de Madrid, sede del actual Museo Nacional de Artes Decorativas. Fotografía realizada por el autor.

ticas pedagógicas para que el estudiante adquiriese el «hábito científico» (la capacidad de investigar) en el aula fueron algunos aspectos de los que el joven Bargalló hará apropiación activa para su ulterior trayectoria docente. Así, años después los encontraremos latentes y transformados en su quehacer como profesor.^[12] Un quehacer que comenzó apenas finalizada su formación en la Escuela de Estudios Superiores del Magisterio como segundo mejor expediente de la sección de ciencias, pues el 25 de junio de 1915 fue nombrado Profesor Numerario de Física, Química, Historia Natural y Agricultura en la Escuela Normal de Maestros de Guadalajara.^[13]

Trayectoria profesional en España

En las aulas de la escuela normal alcarreña Bargalló desarrolló prácticamente la totalidad de su quehacer docente en España. Paulatinamente confeccionó un aula de ciencias acorde a su credo pedagógico y a sus prácticas didácticas.^[12] El aula de ciencias estaba constituida por un salón de clases (Figura 2), rodeado de minerales y rocas adquiridos en el transcurso de los paseos y excursiones.^[14] También existían macetas, donde poder realizar experiencias botánicas. En la escuela tampoco faltaban los insectarios, terrarios y acuarios, donde los futuros docentes aprendían Historia Natural a través de la observación directa de los seres vivos. Bargalló disponía asimismo de un laboratorio de Química (Figura 3), aunque algunos experimentos (como la producción de hidrógeno por acción de metales sobre ácidos) se realizaban en el patio de la escuela; el cual también servía para las prácticas de agricultura y la realización de observaciones meteorológicas, algo que Bargalló había aprendido de uno de sus profesores en el Instituto de Tarragona, el profesor Juan Ramonacho.

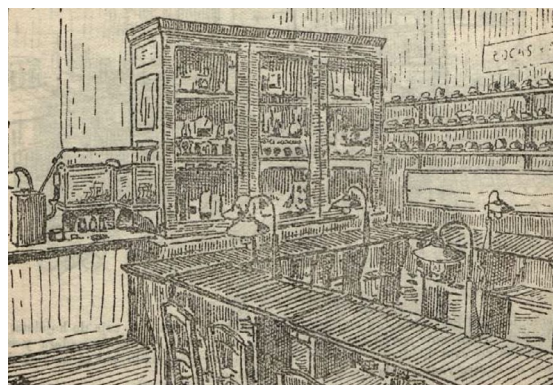


Figura 2. Dibujo del aula de Historia Natural de Modesto Bargalló en la Escuela Normal de Maestros de Guadalajara hacia 1925 realizado por él mismo. Reproducido de Ref. [14].

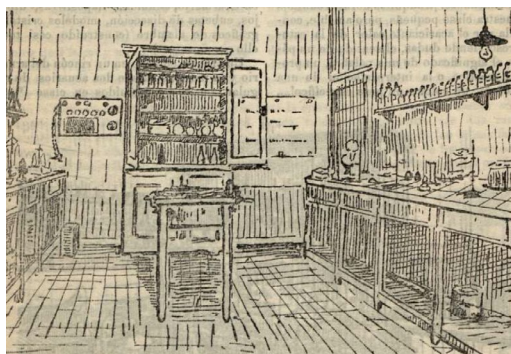


Figura 3. Dibujo del laboratorio de Química de Modesto Bargalló en la Escuela Normal de Maestros de Guadalajara hacia 1925 realizado por él mismo. Reproducido de Ref. [15].

Pero si hubo una dependencia clave en el aula de Bargalló fue el taller de construcción de aparatos para las clases de Física (Figura 4).^[16] En él, los futuros maestros adquirirían destrezas manuales a la par que comprendían de forma práctica fenómenos y principios físicos como la dilatación de los cuerpos por efecto del calor, el funcionamiento de un dinámometro o de un péndulo eléctrico, las leyes de la palanca o diversos fenómenos ópticos. Estos aparatos, al haber sido construidos por los propios estudiantes en su aprendizaje, encerraban un valor didáctico muy superior a cualquier gabinete prefabricado. El aula de Bargalló da cuenta así de la «modestia material» por la que abogaron diversas voces de la pedagogía renovadora de la época, como Manuel Bartolomé Cossío y Edmundo Lozano.^[12]

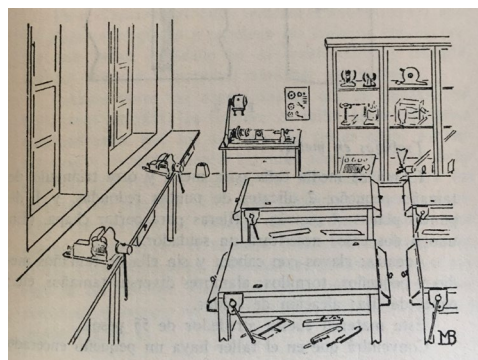


Figura 4. Dibujo del taller para la construcción de aparatos destinados a las clases de Física de Modesto Bargalló en la Escuela Normal de Maestros de Guadalajara realizado por él mismo. Reproducido de Ref. [16].

Bargalló convirtió la construcción de aparatos de física para la docencia en una de sus señas de identidad docente.^[17] De ello dan cuenta los cursillos de perfeccionamiento que impartió en otros centros de Guadalajara, en Baleares y en Santander; así como la publicación de su obra *El gabinete de física* en 1924, que en 1938 contaba con cuatro ediciones. No obstante, no se trata del único aspecto de su proyecto didáctico que trascendió las lindes de las aulas de la escuela normal alcarreña. Bargalló hizo circular entre el profesorado de la época sus ideas y prácticas pedagógicas mediante una prolífica labor como autor y editor. Así, publicó varias obras dirigidas al profesorado sobre temas diversos de pedagogía y de enseñanza de la física, la química y las ciencias naturales, como *La vida de las plantas* (Sardá, 1920), *Cómo se enseñan las ciencias fisicoquímicas* (Revista de Pedagogía, 1923), *Las colecciones de ciencias naturales* (Sardá, 1933), *Paseos y excursiones* (Sardá, 1933) o *La agricultura en la escuela primaria* (Sardá, 1934). También fue

autor de un manual de ciencias para el primer grado de escuela primaria publicado en la popular Editorial Calleja (*Ciencias Fisiconaturales. Primer grado*, 1918) y de dos manuales: *Manual de Física* (Sardá, 1925) y *Manual de Química* (Sardá, 1919), este último publicado junto a Marcelino Martín, catedrático de Física y Química del Instituto de Guadalajara. En sus manuales se encontrarán numerosos dibujos realizados por él mismo (habilidad que había mostrado ya en su paso por el Instituto). Este aspecto fue importante para la circulación de sus propuestas didácticas, especialmente entre los docentes de escuela primaria, cuya formación científica presentaba importantes deficiencias.^[12]

Sus manuales tuvieron una buena acogida. Así, el *Manual de Física* contó con tres ediciones de 2200 (1ª ed., 1925), 3200 (2ª ed., 1929) y 5400 (3ª ed., 1932) ejemplares por tirada y una cuarta edición revisada (1935); siendo recomendado por figuras tan destacadas como Blas Cabrera, quien lo reseñó en el número de diciembre de 1925 de *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, o Eugenio D'Ors, quien dedicó unas líneas a este manual en la edición matutina del periódico ABC del 3 de diciembre del mismo año. Su *Manual de Química* junto a Marcelino Martín contó con cinco ediciones. Las tiradas fueron de 2000 (1ª ed., 1919), 2200 (2ª ed., 1927), 3200 (3ª ed., 1930), 4800 (4ª ed., 1933) y 5500 ejemplares (5ª ed., 1935). En esta ocasión fue el destacado químico Enrique Moles quien dedicó unas líneas a la obra en las páginas del número de abril de 1928 de *Anales de la Sociedad Española de Física y Química* (Figura 5).^[18]

Juicio del Dr. Moles

«Anales de la Sociedad Española de Física y Química». Abril 1928.

«El cultísimo Profesor de la Escuela Normal de Guadalajara, Sr. Bargalló en unión del Catedrático de Instituto Sr. Martín, ha publicado una segunda edición revisada y completada del excelente *Manual de Química*... La obra está destinada, según sus autores, a los centros de enseñanza profesional y secundaria. Ateniéndose a este criterio se ha procurado imprimir a todo el texto una extremada sencillez y claridad, recurriendo con frecuencia a imágenes asequibles a todos y procurando entretener con las notas históricas, de gran valor cultural, la atención del lector. El conjunto respira en gran parte el carácter de tratado de *Filosofía natural*, al modo inglés, tan atractivo y lógico...

«Las indicaciones prácticas, siempre cuidadas y acompañadas muchas veces de esquemas clarísimos, han dejado en nosotros impresión muy grata. Y las notas de índole histórico biográfica, las juzgamos una de las cualidades relevantes de la obra. Merece asimismo señalarse el empeño bien logrado, de dar a conocer en cada cuerpo todas las fuentes españolas del mismo. Y como complemento acertado y oportuno, la serie de fotograbados de industrias españolas de importancia económica verdadera».

Figura 5. Extracto de la reseña del *Manual de Química* publicada por Enrique Moles en *Anales* e incluida por Modesto Bargalló como elemento publicitario en varios números del boletín *Faraday*. Reproducido de Ref. [18].

No es casual que Cabrera, D'Ors y Moles incidieran en un mismo aspecto en sus respectivas reseñas: la presencia de cuidadas y frecuentes referencias a la historia de la ciencia en las páginas de ambos manuales. Precisamente, este aspecto fue otro de los rasgos identificativos del proyecto pedagógico bargalliano que también se identificará en su colección de manuales de Física y Química para el Bachiller: *Iniciación Experimental en Física y Química* (Sardá, 1935), para tercer curso; *Nociones de Física y Química* (Sardá, 1936), para cuarto curso; y *Elementos de Física y Química* (Sardá, 1936), para quinto curso. En ellos es frecuente encontrar referencias a los enunciados originales de las diferentes leyes y teorías científicas

que Bargalló consideraba de mayor claridad que las reelaboraciones confeccionadas por ulteriores autores. Asimismo, Bargalló sustentó la metodología que debía seguir la enseñanza de las ciencias en su desarrollo histórico. Así, al igual que las ciencias habrían evolucionado de un saber observacional a un saber estructurado en leyes y teorías mediado por la experimentación, el alumnado debía transitar por tres fases en el estudio de la ciencia: una fase basada en la observación de los fenómenos, una fase basada en la experimentación y una tercera fase basada en el aprendizaje de leyes y teorías. Mientras que las dos primeras debían ser clave en la enseñanza primaria, las dos últimas debían guiar la enseñanza secundaria.^[19]

Estas ideas y prácticas que conforman su legado nos son hoy conocidas gracias a su ingente actividad editorial. Cabe destacar que la mayoría de sus manuales y libros fueron publicados en la editorial Sardá, de la que llegó a ser director al menos en 1936, y fueron publicados en la Imprenta Diana, situada en Reus, donde residían sus padres y donde llegó a ser considerado reusense «de estima y voluntad».^[20] Otro factor clave fue la visibilidad que obtuvo en el marco normalista de la época desde su puesto como director de la *Revista de Escuelas Normales* entre 1923 y 1927 y desde 1931 a 1932. Esta publicación supuso un altavoz privilegiado para divulgar su obra y pensamiento. Entre 1928 y 1929 Bargalló editó su propia revista, *Faraday. Boletín de Física y Química* (Figura 6), considerada la primera revista especializada en historia y didáctica de la física y la química en España.^[19]

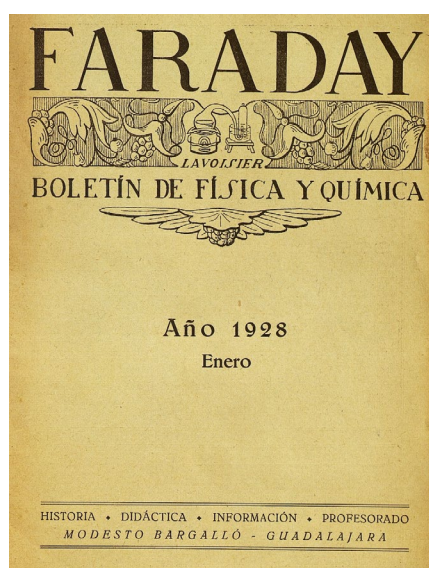


Figura 6. Primer número de *Faraday*. Reproducido de Ref. [21].

Bargalló también escribió múltiples artículos sobre diversas cuestiones científicas y educativas en publicaciones como el *Boletín de la Institución Libre de Enseñanza*, el *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, *Boletín Escolar*, *Ciència*, *El Magisterio Tarraconense* (publicación de la que su padre llegó a ser director), *Quaderns d'Estudi* y la *Revista del Centre de Lectura de Reus*, entre otras. A esta nada modesta labor editorial cabe añadir una considerable labor como traductor. Así, tradujo del alemán al castellano los *Elementos de Química* (Gustavo Gili, 1917) de Wilhelm Ostwald, la *Química Popular* (Gustavo Gili, 1929) de Richard Meyer y las *Prácticas de Física* (Gustavo Gili, 1932) de Eilhard Wiedemann y Hermann Ebert. Su labor traduciendo la obra de Ostwald, quien fue a su vez un desta-

cado químico-pedagogo y autor de trabajos sobre historia de la química, al inicio de su carrera docente resultó clave en la forja de su proyecto pedagógico. El interés de la historia de la química para adecuar los saberes químicos a las capacidades del alumnado y para seleccionar aquellos saberes que debían ser enseñados son dos rasgos de la obra bargalliana que hunden sus raíces en los trabajos del químico-pedagogo alemán.^[19]

Pese a esta destacada trayectoria docente y editorial, en su carrera en España también hubo proyectos fallidos, como la denegación de la pensión que solicitó a la Junta de Ampliación de Estudios en 1928 para visitar París, Londres y Berlín con el fin de elaborar una monografía sobre la historia de la teoría atómica, lo que le llevó a escribir a Santiago Ramón y Cajal para conocer los motivos de la suerte de su solicitud, sin éxito. Asimismo, cabe mencionar que algunas obras que figuraban «en prensa» en alguno de sus títulos publicados nunca llegaron a ver la luz, como su manual de Física y Química para sexto curso de Bachiller.^[8]

Merece especial mención el esfuerzo realizado por Bargalló por continuar su formación científica. Desde 1913 hasta 1931 cursó como alumno libre los estudios de Licenciatura en Ciencias de la Universidad Central de Madrid, licenciándose en 1931. Si bien este título no tuvo un papel relevante para su trayectoria docente en España, sí fue de interés en su biografía en al menos dos aspectos. En primer lugar, porque le fue útil para hacer circular sus manuales entre el profesorado de instituto, quienes debían estar en posesión del título de licenciado. En estos manuales, su puesto de docente normalista quedaba en segundo lugar o era directamente omitido, frente al título de licenciado en Ciencias. En segundo lugar, estar en posesión del título de licenciado le permitió el acceso a la enseñanza media y superior en México, país donde se exiliará en 1939.

Guerra civil y exilio en México

Al pasar el Sinaia frente a las costas de la tierra catalana en que nació y en la que dormían el sueño eterno mis amados padres, tomaban fuerza real las estrofas de *L'emigrant*, del excelso Verdaguer. Y al dejar el Sinaia a su popa en lontananza, las últimas costas españolas del Estrecho, me invadieron escalofríos de emoción y se humedecieron copiosamente mis ojos.^[22]

Con estas palabras describía Bargalló el inicio de su viaje hacia el exilio a bordo del buque Sinaia junto a su esposa Luisa Porreña Llopis (nacida el 25 de agosto de 1898 en Reus, con quien había contraído matrimonio el 19 de febrero de 1920), su hija Luisa (de 17 años) y su hijo Miguel (que entonces rondaría los 4 años) (Figura 7). Además, les acompañaba el hermano de Modesto, Miguel Bargalló.^[23] La familia Bargalló había embarcado en el Sinaia el 24 de mayo de 1939, zarpando al día siguiente. Sin embargo, desde el inicio de la Guerra Civil sus vidas, como las de tantos compatriotas, se habían visto modificadas.

El inicio de la guerra sorprendió a la familia Bargalló veraneando en Barcelona, pues los padres de Luisa residían en la céntrica calle del Carmen. Guadalajara se vio especialmente afectada por el avance del conflicto, dada su proximidad a Madrid, lo que hizo del curso 1936-1937 un curso realmente inusual. En 1937, al igual que otros muchos docentes normalistas, fue cambiado de destino, siendo nombrado profesor de ciencias en la Escuela Normal de Maestros de Cuenca. Dejando atrás 22 años de docencia en Guadalajara, el curso 1937-1938 fue su último curso en España.

En septiembre de 1938 fue nombrado miembro del Consejo Superior de Cultura de la República, junto con otros «ciu-



Figura 7. Modesto Bargalló (a), su esposa Luisa (b) y su hija Luisa (c) a su llegada a México en 1939. Reproducido de Ref. [23].

dadanos de capacidad intelectual demostrada» como Odón de Buen, Enrique Rioja, Antonio Machado o Ignacio Bolívar.^[24] Su nombramiento ilustra la notoriedad alcanzada en su trayectoria profesional en España. Próximo el final de la Guerra Civil, Bargalló abandonó Cuenca. Pese a las recomendaciones de dirigirse hacia Levante, decidió ir a Barcelona desde donde abandonó España viajando de Figueras a Perpiñán en un camión de carabineros. Tras varios días en Estrasburgo y unos dos meses en Saverne, alojados en casas de amigos y conocidos, pusieron rumbo a México a bordo del Sinaia el 25 de mayo de 1939, desembarcando en el puerto de Veracruz en la mañana del 13 de junio. Décadas después Bargalló seguirá recordando cómo un «¡Viva México!» brotó entonces de su garganta.^[25]

Trayectoria profesional en México

Sin ser químico de formación en sentido estricto (pues aunque licenciado en Ciencias, solo cursó dos materias de Química, siendo la mayoría del ámbito de la Historia Natural), Bargalló se convirtió en una figura destacada de la química mexicana. Tras haber intentado fundar una escuela con otros colegas exiliados, sin éxito, y habiendo impartido docencia en el Colegio Luis Vives, el 1 de enero 1940 inició su quehacer como profesor de Química en el Instituto Politécnico Nacional (IPN). Desde 1940 hasta 1954 fue profesor en las escuelas vocacionales (centros de enseñanza media) 1 y 3 del IPN y desde 1945 hasta su jubilación el 31 de marzo de 1982, enseñó Química Inorgánica y otras materias de laboratorio en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN.^[9] El nombre de Modesto Bargalló es todavía hoy recordado como uno de los «maestros del exilio español» que contribuyó al nacimiento e impulso del Instituto Politécnico Nacional mexicano (Figura 8).^[26]



Figura 8. Placa en recuerdo de los «maestros del exilio español» con motivo del LX Aniversario del Exilio Español en México, situada en la Dirección General del Instituto Politécnico Nacional (Unidad Profesional Lázaro Cárdenas) en Ciudad de México. Fotografía realizada por el autor.

Bargalló continuó su labor editorial en México publicando múltiples manuales desde su llegada. Aunque escribió algunos libros sobre enseñanza de la física en sus primeros años (posiblemente gestados en España antes de su exilio), como *La Física del Hogar* (Ed. Nuestro Pueblo, 1939), *Primeros Conocimientos de Física* (Séneca, 1939), *La Física en la Escuela* (Ediapsa, 1940) y *Cincuenta Prácticas de Física* (Atlante, 1942); la inmensa mayoría de sus publicaciones mexicanas versaron sobre química. Entre su prolífica producción impresa cabe destacar: *Curso de Química General* (Marín, 1958), que en 1967 contaba con seis ediciones; *Curso de Química Descriptiva* (Marín, 1959); *Tratado de Química Inorgánica* (Porrúa, 1962), obra colectiva que editó; y *Química en Cuatro Semestres* (Porrúa, 1976, primer y segundo semestre; 1977, tercer y cuarto semestre). Uno de los aspectos más destacados de sus manuales era el uso de las ilustraciones con fines didácticos, algo que ya había cultivado en España y que fue destacado por el mismísimo químico norteamericano Linus Pauling (Figura 9).^[27]

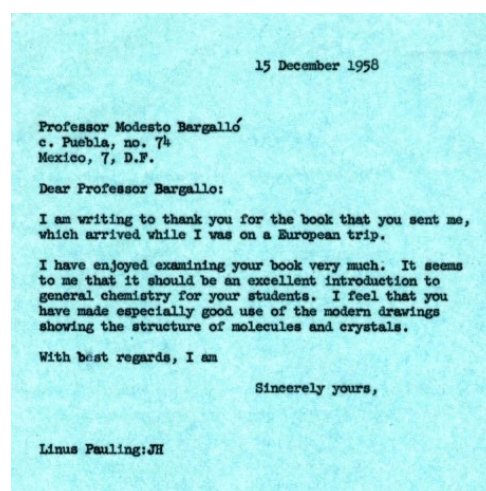


Figura 9. Carta de Linus Pauling a Modesto Bargalló (1958) agradeciéndole el envío de uno de sus manuales (probablemente, su *Curso de Química General*), donde le felicita por sus ilustraciones. Reproducido de Ref. [27].

En México Bargalló se dedicó ampliamente a la historia de la ciencia, prestando especial atención a cuestiones históricas sobre química, minería y metalurgia; así como a cuestiones epistemológicas y terminológicas sobre química.^[28] Además del reconocimiento de la *American Chemical Society* (Figura 10), fue nombrado presidente de sección de asuntos históricos de la Comisión Iberoamericana de Normalizaciones y asumió el encargo de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México para la edición de la colección *La Química en México* con motivo de su L Aniversario.^[29] Fue autor de múltiples artículos en diversas revistas académicas como *Ciencia* (principal órgano de expresión de los científicos exiliados, de cuyo consejo de redacción fue integrante), *Acta Politécnica Mexicana*, la *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural* y la *Revista de la Sociedad Química de México*, entre otras; además de participar en múltiples congresos iberoamericanos en México, Perú y Puerto Rico.^[9]

Sus estudiantes en México le recordarán como un profesor excelente, con un gran sentido del humor y que intentaba que participasen en clase. Sus alumnos expresarán la sorpresa que les producía oírle hablar con su hijo en una lengua extraña a sus oídos (catalán, lengua que empleó con su núcleo familiar, también en tierras mexicanas) o sus viajes en motocicleta junto a su hijo Miguel.^[30] No en vano, el propio Bargalló recordaba



Figura 10. Ilustración de Modesto Bargalló incluida por Aaron J. Ihde en su trabajo sobre los Dexter Awards de la *American Chemical Society*. Reproducido de Ref. [29].

con gratitud la oportunidad que México le había brindado al acogerle, pues le permitió continuar su dedicación a la enseñanza, que consideró su profesión más querida, la única que había profesado en su vida y que fue el eje de ella. Más de dos décadas formando en ciencias a maestros de escuela primaria en España y más de tres enseñando química en México así lo avalan.

Bargalló nunca regresó a España, pero tampoco se nacionalizó mexicano. Él mismo lo reconocerá en una entrevista concedida el 23 de julio de 1979 en su domicilio del bello Coyoacán en México D.F. (Figura 12) a la historiadora Matilde Mantecón: «No, no he vuelto a España, ni pienso volver; porque me moriría de emoción y con el corazón a mi edad no se puede jugar».^[32] Unos años antes, como epílogo a su libro recopilatorio de su obra en México entre 1940 y 1972, publicado en 1973, recordaba las palabras que les dedicó a un grupo de profesores e ingenieros españoles de la Escuela de Minas de Madrid que estuvieron en México en viaje de estudios:

Cuando vuelvan a España y penetren en sus entrañas por los negros pozos de las minas asturianas, o los que perforan los lechos azul rosa de las sales de Cardona o de Suria,



Figura 11. Modesto Bargalló en la Escuela Vocacional 1 del IPN, México D.F. (ca. 1951). Reproducido de Ref. [31].

o las capas sanguíneas del cinabrio de Almadén, les ruego esculpan en sus muros el saludo fervoroso de un español que quiere entrañablemente a México y que lleva y llevará siempre a España, en lo más profundo y recóndito, en el meollo de su corazón.^[33]

Bargalló pasó más de la mitad de su vida en México. Sin embargo, la experiencia traumática del exilio le acompañó hasta sus últimos días y sus recuerdos sobre sus años en España se mantendrán (siempre dentro de la creatividad añadida por la memoria y el paso del tiempo) con mayor frescura incluso que sus últimos años en México. Así, apenas tres años antes de su fallecimiento seguirá recordando los novillos que hacía con su hermano Miguel, el nombre de algunos de sus profesores en el Instituto de Tarragona, sus años en Madrid, las clases de Manuel Bartolomé Cossío (de la que tomó apuntes que le acompañaron a México), las bombas que caían sobre Barcelona durante la guerra y el rostro (pero no el nombre) de tantos compañeros y amigos.

Prácticamente ciego y aquejado de problemas cardíacos, Modesto Bargalló falleció el 1 de julio de 1981 en México D.F., actual Ciudad de México, a los 87 años de edad. En uno de sus textos Bargalló escribió que «solo inspira amor lo que lleva una parte de nuestra alma, lo que nos debe esfuerzos, desvelos y hasta inquietudes».^[34] No se trata de uno de los varios poemas que escribió en México, sino de una de las líricas frases incluida en *El gabinete de física* (1924), uno de sus primeros textos para docentes. Hoy, muchos profesores no conocerán su obra, pero podrán compartir no pocos esfuerzos, desvelos e inquietudes con este ilustre y quizá ahora menos desconocido protagonista de la historia y la didáctica de la ciencia.



Figura 12. Modesto Bargalló, a sus 85 años, en su domicilio en México D.F. (1979). Reproducido de Ref. [32].

La necesaria apuesta por la historia de la ciencia y otras valiosas lecciones del legado bargalliano

Si aceptamos el adagio «*Historia magistra vitae*» y concebimos las biografías como valiosas lentes de aumento para abordar de forma contextualizada la historia de la ciencia,^[35] la trayectoria de Modesto Bargalló -entre España y México y entre la historia y la didáctica de las ciencias- se nos revela portadora de valiosas lecciones. Una primera lección que podemos aprender del recorrido vital y profesional ofrecido en las líneas anteriores es la estrecha relación entre historia y didáctica de las ciencias. Sus manuales dan cuenta de los múltiples usos que la historia de la ciencia encierra para las aulas de colegios, institutos, centros de formación del profesorado y universidades.

Para Bargalló, nadie como los científicos del pasado que descubrieron las leyes y teorías que hoy se estudian para explicarlas directamente. Asimismo, nada como las biografías científicas para promover valores como la perseverancia, el esfuerzo, la dedicación o el estímulo intelectual que encierra hacer ciencia. Su metodología docente da cuenta de su apuesta personal por el alto valor educativo que la historia de la ciencia encierra para el profesorado. En esta línea destaca su consejo a un grupo de docentes que acudió a escuchar su intervención en la *Escola d'Estiu* de agosto de 1930 en Barcelona; conferencia que dos años más tarde publicó en forma de libro bajo el título *La enseñanza experimental en la escuela. Su relación con el desarrollo histórico de la física y de la química* (Sardá, 1932):

Yo os pido que cuando tengáis en la enseñanza de las ciencias alguna duda de orden metodológico, no busquéis solamente su solución en el buen libro de Didáctica: consultad también un buen manual de Historia de la Cultura o de la Ciencia respectiva y tal vez tengáis inspiraciones no sospechadas.^[36]

Bargalló encontró en la historia de la ciencia valiosas inspiraciones. Ello fue posible gracias a su avidez lectora (loable y atemporal cualidad docente), que le permitió ser testigo directo de la forja de la historia de la ciencia como disciplina académica en otros países. Tal y como él mismo señaló:

Poco a poco todas las naciones crean organismos para cultivar la Historia de las Ciencias: indicio de que es comprendido el gran valor que tiene el conocimiento de la evolución de las disciplinas científicas, para la enseñanza y para el progreso de la cultura, y muchas veces para el honor de las propias naciones.^[37]

Asimismo, reivindicó activamente la necesidad de centros y textos especializados en historia de la ciencia en España. Así, cuando en la celebración de las Bodas de Plata de la Sociedad Española de Física y Química, su entonces presidente, el eminente físico Julio Palacios, afirmó que la gloria científica había que buscarla en los laboratorios y no en los archivos, Bargalló no dudó en hacer uso de las páginas de *Faraday* para escribir:

«Malamente pueda buscarse en las bibliotecas una labor que no se ha hecho sea en el laboratorio, sea en un campo puramente teórico; y si se ha hecho y se ignora, es deber ineludible darla a conocer. Así lo han comprendido hace años algunos países, y han publicado obras admirables, fundado revistas y hasta Escuelas e Institutos especiales de investigación en Historia de las Ciencias».^[38]

Para Bargalló, la entonces Sociedad Española de Física y Química debía liderar la promoción del estudio y la difusión de la historia de las ciencias fisicoquímicas en España:

«La Sociedad Española de Física y Química, hoy potente y con una Junta entusiasta, debería iniciar, por su prestigio, esa clase de trabajos y solicitar el apoyo necesario a sus socios y del Estado, que no podrían negárselo. Así, además, acabaría el hecho inusitado de que en todos los países cultos hay extensas revistas dedicadas especialmente a Historia de las Ciencias, y en España solo *Faraday* con su extremada modestia, sin auxilio de nadie, se ocupa con asiduidad de textos y problemas de Historia de las Ciencias Físicas».^[39]

Si bien casi centenarios, estos deseos de Modesto Bargalló siguen vigentes. La historia de la ciencia en España cuenta con una todavía tenue visibilidad académica, cultural y social, traducida en una cierta escasez de materiales y recursos útiles para el profesorado, colectivo profesional con una formación inicial entre nula y anecdótica en historia de la ciencia.^[40] A este respecto, la obra de Bargalló ilustra cuánto puede enriquecerse la labor del profesorado de ciencias al incorporar la historia de la ciencia a su quehacer docente, aspecto ampliamente respaldado en la actualidad por la didáctica de las ciencias.^[41] Apremia, no obstante, continuar en la línea señalada hace casi un siglo por el profesor Bargalló y contribuir a impulsar la historia de la ciencia en el contexto académico y educativo de nuestro país.

La biografía de Bargalló nos muestra asimismo la multitud de factores que convergen en la enseñanza de las ciencias. En su empeño por una educación científica basada en la vida cotidiana, en la construcción de aparatos y en la enseñanza como investigación, Bargalló necesitó disponer de una serie de espacios y dotarlos de una cultura material propia. Ante la escasez de recursos, Bargalló no dudó en hacer uso de materiales y herramientas sencillas, huyendo de costosos gabinetes. Cualquier docente de la actualidad podrá compartir con Bargalló la falta de medios para el ejercicio de su labor por la alfabetización científica ciudadana, pudiendo encontrar en los trabajos de este profesor del pasado una auténtica plétora de prácticas pedagógicas de bajo coste. Recuperar las prácticas pedagógicas del pasado pone de relieve la importancia de hacer partícipes al profesorado del cuidado, estudio y uso didáctico del patrimonio científico-educativo.

La biografía de Bargalló nos ofrece también valiosas lecciones humanas y sociales no menos importantes sobre los riesgos de los totalitarismos para la vida de las personas, las múltiples dificultades y traumas tras las migraciones forzadas y la responsabilidad social que entraña formar en ciencias a la sociedad. A este respecto, Bargalló apostó por una cuidada y progresiva selección de saberes que guiasen al alumnado desde la observación a los formalismos teóricos y matemáticos a través de la experimentación, fomentando la presencia de las ciencias desde la escuela al instituto. Frente a los cada vez más complejos instrumentos científicos de principios del siglo XX y la escasez de medios y recursos, maderas y alambres eran más que suficientes para descubrir el fundamento de no pocos fenómenos fisicoquímicos. Su legado es hoy un claro ejemplo del compromiso profesional, social y cultural que entraña para los docentes de ciencias de enseñanzas preuniversitarias trabajar en las aulas por la formación científica de nuestros niños y adolescentes.

Conclusión

Al abrir cualquiera de los libros y manuales publicados por Modesto Bargalló, los cuales han sido citados a lo largo del recorrido realizado por su vida y su obra en España y en México, el lector encontrará conceptos, teorías, ecuaciones y reacciones que, salvo por los cambios de turno en la nomenclatura o en las unidades de medida, no distarían demasiado de la física y la química que se enseña actualmente en nuestros institutos y en los primeros cursos universitarios.

Tampoco sería demasiado distinta la preocupación por la situación de la ciencia en la escuela primaria, donde la enseñanza de las ciencias todavía aguarda por encontrar un mayor protagonismo pedagógico que solo será factible acometiendo la histórica necesidad de reforzar y ampliar la formación científica de maestros y maestras, anhelo que hunde sus raíces en la obra de docentes normalistas como Bargalló.

Por el contrario, sí llamaría nuestra atención la escasez de historia de la ciencia en los actuales libros de texto de Física y Química de enseñanza secundaria, frente a la apuesta editorial bargalliana. Asimismo, podría sorprendernos que algunos docentes de principios del siglo XX apostaran por aprender investigando, relacionando materias, a partir de la vida cotidiana y de forma práctica; precisamente, objetivos actuales de la denominada educación STEM (del inglés *Science, Technology, Engineering and Mathematics*). La biografía de Bargalló nos ofrece una muestra de lo mucho que la historia de la educación científica puede enriquecer la enseñanza de las ciencias en la actualidad.

Nuestras historias de la ciencia han estado tradicionalmente protagonizadas por personajes de «bata y laboratorio» ligados a la investigación, dejando fuera a personajes como Modesto Bargalló, cuya ciencia transcurrió en las aulas y cuyos nombres esperan todavía en el olvido. Todo colectivo necesita una historia y el profesorado de ciencias todavía aguarda por conocer la suya.

Lejos de maniqueas narrativas genealógicas y hagiográficas basadas en héroes y mitos fundacionales como en ocasiones son representados los días pasados en ciencias; una aproximación biográfica crítica y acorde con un trabajo de investigación histórica serio y riguroso nos permitirá aprender de los logros y éxitos del profesorado, pero también (y quizá más) de las dificultades, los proyectos fallidos y los errores de estos ilustres desconocidos.

Recuperar las biografías del profesorado de ciencias no solo nos ayudará a pensarnos críticamente como colectivo profesional, sino también a valorar que muchas de las inercias de la enseñanza de las ciencias del presente fueron fruto de esfuerzos pasados y a cuestionar las legitimaciones sobre las que se vertebran argumentos presentes como el maniqueo discurso pedagógico que antagoniza tradición e innovación, sembrando la imagen de la tradición docente como un lugar que no conviene visitar y mucho menos transitar de nuevo.

Este artículo aboga por huir de dichos posicionamientos, ofreciendo una guía de viaje por el legado de un docente que como tantos otros antaño y hogaño pugnan por sembrar la cultura científica de la sociedad del futuro en los jóvenes del presente. A este respecto, recorrer la biografía de Modesto Bargalló es un ejercicio profundamente enriquecedor y estimulante para todo docente.^[42] Recuperar y divulgar su legado es, en definitiva, una apuesta por la revalorización del papel social, intelectual y cultural del profesorado de enseñanzas preuniversitarias. Divulgar sus biografías y sus proyectos pedagógicos permitirá acometer de forma analítica, crítica y sosegada la educación científica del mañana, aprendiendo de quienes nos precedieron: docentes de quienes hemos heredado un legado nada modesto, como el del insigne profesor Bargalló.

Bibliografía

- [1] B. Bensaude Vincent, A. García Belmar, J. R. Bertomeu Sánchez, *L'émergence d'une science des manuels: els libres de chimie en France (1789-1852)*, Éditions des Archives Contemporaines, Paris, **2003**.
- [2] J. R. Bertomeu Sánchez en *Relocating the History of Science: Essays in Honor of Kostas Gavroglu* (Eds.: T. Arabatzis, J. Renn y A. Simoes), Springer, Dordrecht, **2016**, 159-173.
- [3] A. Nieto Galán, *Los públicos de la ciencia. Expertos y profanos a través de la historia*, Marcial Pons, Barcelona, **2011**, 203.
- [4] O. Hannaway, *The Chemists and the World. The Didactic Origins of Chemistry*, Johns Hopkins University Press, Londres, **1975**.
- [5] J. L. Rudolph, *How we teach science. What's changed and why it matters*, Harvard University Press, Cambridge, **2019**.
- [6] L. Moreno Martínez, *Dynamis*, **2020**, 40(1), 225-235, <http://dx.doi.org/10.30827/dynamis.v40i1.15665>.
- [7] J. M. Bernal Martínez, *Renovación pedagógica y enseñanza de las ciencias. Medio siglo de propuestas pedagógicas y experiencias escolares (1882-1936)*, Biblioteca Nueva, Madrid, **2001**.
- [8] L. Moreno Martínez, *His. Y Mem. Ed.*, **2021**, 13, 635-674, <https://doi.org/10.5944/hme.13.2021.27491>.
- [9] L. Moreno Martínez, *Saberes*, **2021**, 4(10), 144-163.
- [10] A. J. Ihde, *Bull. Hist. Chem*, **1989**, 4, 23-26.
- [11] L. Moreno Martínez, *An. Quím. RSEQ*, **2024**, 120(3), 157-163, <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.1990>.
- [12] L. Moreno Martínez, *Dynamis*, **2022**, 42(2), 551-581, <http://dx.doi.org/10.30827/dynamis.v42i2.27722>.
- [13] *Gaceta de Madrid*, **4 de julio de 1915**, 185, 27.
- [14] M. Bargalló, *Rev. Es. Normales*, **1925**, 30, 335.
- [15] M. Bargalló, *Rev. Es. Normales*, **1925**, 30, 336.
- [16] M. Bargalló, *La física en la escuela primaria*, EDIAPSA, México D. F., **1940**, 99.
- [17] L. Moreno-Martínez, *Rev. Esp. Fís.*, **2022**, 36(1), 36-40.
- [18] M. Bargalló, *Faraday*, **septiembre de 1928**, 6, 7.
- [19] L. Moreno-Martínez, *Ens. Cien.*, **2021**, 39(3), 215-230, <https://doi.org/10.5565/rev/ensciencias.3304>.
- [20] J. Olesti Trilles, *Diccionari Biogràfic de Reusencs*, Ajuntament de Reus, Reus, **1991**, 95.
- [21] M. Bargalló, *Faraday*, **1928**, 1.
- [22] M. Bargalló, *Trabajos, artículos y apuntes (1940-1972) sobre química, enseñanza y metalurgia mexicana y de Hispanoamérica colonial*, Edición del autor, México D. F., **1973**, 533.
- [23] "Portal Movimientos Migratorios Iberoamericanos", disponible en <https://ir.uv.es/ZSF5slz>, **2025**, (consultado: 26/04/2025).
- [24] *Gaceta de la República*, **28 de septiembre de 1938**, 271, 1457-1458.
- [25] M. Bargalló, *Trabajos, artículos y apuntes (1940-1972) sobre química, enseñanza y metalurgia mexicana y de Hispanoamérica colonial*, Edición del autor, México D. F., **1973**, 534.
- [26] S. M. García Bernal, *Los maestros del exilio español en el Instituto Politécnico Nacional*, Publicaciones del IPN, Ciudad de México, **2014**, 140-141.
- [27] "Carta de Linus Pauling a Modesto", disponible en: <https://ir.uv.es/5zq5jBM>, **2025**, (consultado: 26/04/2025).
- [28] L. Moreno-Martínez, *Edu. Quím.*, **2021**, 32(1), 122-132, <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2024.4.88488e>.
- [29] A. J. Ihde, *Bull. Hist. Chem*, **1989**, 4, 23.
- [30] "Testimonio de Manuel Servín Massieu, alumno de Modesto Bargalló en México", disponible en <https://cienciaysociedad.blogspot.com/2012/03/recuerdos-de-mis-profesores-espanoles.html>, **2008** (consultado: 26/04/2025).
- [31] M. Bargalló, *Trabajos, artículos y apuntes (1940-1972) sobre química, enseñanza y metalurgia mexicana y de Hispanoamérica colonial*, Edición del autor, México D. F., **1973**, apéndice.
- [32] "Biblioteca «Manuel Orozco y Berra», Archivo de la Palabra, Fondo Proyecto de Historia Oral/10/38 1979", disponible en <https://ir.uv.es/A3YEP6N>, **2025** (consultado: 26/04/2025).
- [33] M. Bargalló, *Trabajos, artículos y apuntes (1940-1972) sobre química, enseñanza y metalurgia mexicana y de Hispanoamérica colonial*, Edición del autor, México D. F., **1973**, 534.
- [34] M. Bargalló, *El gabinete de física*, Sardá, Reus, **1924**, 5.
- [35] C. Zanetti en *La historia biográfica en Europa. Nuevas perspectivas* (Eds.: I. Burdiel, R. Foster), Fernando El Católico, Zaragoza, **2015**, 119-144.
- [36] M. Bargalló, *La enseñanza experimental en la escuela. Su relación con el desarrollo histórico de la física y de la química*, Sardá, Reus, **1932**, 12.
- [37] M. Bargalló, *Faraday*, **1928**, 7, 10.

[38] M. Bargalló, *Faraday*, **1928**, 5, 1.

[39] M. Bargalló, *Faraday*, **1928**, 8, 1.

[40] L. Moreno Martínez, *Did. Esp.*, **2024**, 31, 6-29, <https://doi.org/10.15366/didacticas2024.31.001>.

[41] L. Moreno Martínez, *An. Quím. RSEQ*, **2022**, 118(3), 163-171.

[42] L. Moreno Martínez, "Exposición virtual: Modesto Bargalló. Haciendo ciencia en las aulas", disponible en <https://modestobargallo.jimdofree.com/>, **2021** (consultado: 26/04/2025).



Luis Moreno Martínez

Departamento de Física y Química, IES Enrique Tierno Galván de Parla, Comunidad de Madrid.
GEDH, RSEF y RSEQ

C-e: luis.morenomartinez@educa.madrid.org

ORCID: 0000-0002-4540-5752

Licenciado en Ciencias Químicas. Doctor en Didáctica e Historia de la Ciencia. Funcionario de carrera del Cuerpo de Profesores de Enseñanza Secundaria de la Comunidad de Madrid en la especialidad de Física y Química. Vicepresidente del Grupo Especializado de Didáctica e Historia (GEDH) de las Reales Sociedades Españolas de Física (RSEF) y Química (RSEQ). Embajador *Scientix*. Sus investigaciones sobre Modesto Bargalló obtuvieron el Premio a Trabajos Fin de Máster de la *Societat Catalana d'Història de la Ciència i la Tècnica*, una Beca de Doctorado de la Fundación Juanelo Turriano y una Beca de Excelencia Postdoctoral del Gobierno de México.

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

Si tienes menos de 26 años hazte miembro por 15€


Real Sociedad Española de Química
www.rseq.org



Vida y obra de Andrés Manuel del Río, el científico hispanomexicano que descubrió el vanadio

Life and work of Andrés Manuel del Río, the Hispano-Mexican scientist who discovered vanadium

Gabriel Pinto Cañón,^{a,b} Gabriel Eduardo Cuevas González^c

^a E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

^b Grupo Especializado en Didáctica e Historia, común a las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química.

^c Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México, México.

PALABRAS CLAVE:

Andrés Manuel del Río
Eritronio
Ilustración Española
Vanadio

RESUMEN:

Se recogen aspectos de la vida y obra científica de Andrés Manuel del Río (1764–1849). Fue un insigne ingeniero de minas, científico y profesor, nacido en Madrid, pero no suficientemente conocido en España porque desarrolló su labor principal en México. Destacó por sus aportaciones a la mineralogía, la formación de ingenieros de minas y, muy especialmente, por el descubrimiento del elemento químico que denominó eritronio y que se conocería como vanadio (único elemento no radioactivo descubierto fuera de Europa). Entre otras actividades, fue diputado en Madrid durante el Trienio Constitucional (1820–1823), representando a Nueva España. Se resaltan algunos reconocimientos que ha recibido su obra, y se formula el deseo de que alcance un mayor conocimiento por la comunidad química y por el público en general.

KEYWORDS:

Andrés Manuel del Río
Erythronium
Spanish Enlightenment
Vanadium

ABSTRACT:

Some aspects of the life and scientific work of Andrés Manuel del Río (1764–1849) are presented. He was a distinguished mining engineer, scientist, and professor born in Madrid, but he remains relatively unknown in Spain because he carried out most of his work in Mexico. He stood out for his contributions to mineralogy, the training of mining engineers, and, mainly, for the discovery of the chemical element he named erythronium, which would later become known as vanadium (the only non-radioactive element discovered outside Europe). Among other activities, del Río served as a deputy in Madrid during the Constitutional Triennium (1820–1823), representing New Spain. The text also includes some of the recognitions his work has received and expresses the hope that he will gain greater recognition within the chemical community and among the general public.

1. Introducción

Se esbozan los aspectos que se consideran más relevantes de la vida y obra científica de Andrés Manuel del Río. Los autores consideran que su labor no es suficientemente conocida y, precisamente, el objetivo fundamental de este trabajo es difundirla para que se reconozca y sirva de inspiración al público en general y a los jóvenes químicos en particular.

Su brillante trayectoria y sus logros científicos no recogen los frutos de un caso aislado, sino que forman parte del esfuerzo decidido por la modernización de España, durante el siglo XVIII, en el período conocido como *la Ilustración Española*. En esa época, se llevaron a cabo una serie de reformas que incluyeron, entre otras iniciativas: la creación de instituciones científicas y educativas –*Regia Sociedad de Medicina y demás Ciencias* (Sevilla, 1701), *Academia de Guardiamarinas* (Cádiz, 1717), *Academia Militar de Matemáticas y Fortificación* (Barcelona, 1720), *Colegio de Cirugía* (Cádiz, 1748), *Colegio de Artillería* (Segovia, 1764), *Sociedad Bascongada de Amigos*

del País (1765) y su *Seminario Patriótico de Bergara* (1777)...–; la confianza depositada por los monarcas –primeros Borbones– en personas ilustradas (como José de Gálvez –marqués de la Sonora– y José Patiño –marqués de la Ensenada–); la contratación de profesores y especialistas extranjeros (como los químicos franceses Joseph Louis Proust y Pierre François Chavaneau o el ingeniero de minas alemán Heinrich Christophe Störr); la financiación de expediciones científicas (*Misión Geodésica Francesa*, *Expedición de Malaspina*, *Viaje a América de Humboldt*, etc.); la promoción de jóvenes con talento para formarse en centros educativos europeos a través de ‘pensionados’; la organización de misiones para espionaje industrial en otros países; y el desarrollo de mejoras económicas y técnicas en ciertos sectores, como la minería y la metalurgia en la América Española, por su interés estratégico.

Puede considerarse que esta época supuso la plena incorporación de España (incluidas las tierras americanas) a la revolución científica, una de las bases fundamentales de la ciencia

CÓMO CITAR: G. Pinto, G. Cuevas. *An. Quím. RSEQ* 2025, 121, 188-196, <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2062>

* C-e: gabriel.pinto@upm.es

moderna, lo que se vería posteriormente truncado con la invasión francesa y otros acontecimientos.

En este contexto, se desarrolló la labor de Andrés Manuel del Río, como ha sido recogida por diversos autores.^[1-3] De forma esquemática, las etapas de su vida, junto a alguno de sus hitos, se muestran en la Figura 1, de forma paralela a hechos emblemáticos de la historia de España y de México.

2. Primeros años y formación inicial: 1764-1784

Del Río nació en la calle Ave María (número 23 actual, manzana 30 y número 17 de la época) –barrio de Lavapiés– de Madrid, el 10 de noviembre de 1764. Sus padres fueron José del Río, natural de Linás de Broto (Huesca) y María Antonia Fernández, nacida en la aldea de Biduedo (Lugo) –existen varios municipios en Lugo con dicha denominación–.^[4] A los nueve años ingresó en los Reales Estudios de San Isidro de Madrid, destacando en los cursos de lenguas clásicas.^[5] Se trataba del actual Instituto de Educación Secundaria San Isidro, uno de los centros educativos más antiguos de España. Ubicado en la calle de Toledo desde 1569, después de la expulsión, en 1767, de los jesuitas que lo regentaban, se reabrió en 1770 tras convocar cátedras por oposición. Allí destacó del Río como “*cursante más aprovechado*” y fue alumno de Antonio Fernández Solano, catedrático de física experimental y experto en instrumentación científica, que había sido cirujano de la Armada y profesor en el *Colegio de Cirugía* de Cádiz. Desde 1778, del Río compaginó su formación con el estudio de leyes en *dominicales* (sesiones académicas impartidas los domingos) de la Universidad de Alcalá, donde se graduó como *Bachiller en Artes* en 1781.

En 1777 Carlos III, por indicación del ministro de Indias José de Gálvez, había nombrado director de la mina de Almadén y de su recién fundada Real Academia de Minas (primera de su género en España y cuarta de Europa) a Heinrich C. Störr, con obligación de «enseñar a los jóvenes profesores de matemáticas, que se remitirán de estos reynos y los de América, para que se destinen e instruyan en la theorica, y practicamente,

la Geometría Subterránea y Mineralogía [sic]».^[1] Los primeros alumnos llegaron en 1781 y, al año siguiente, se incorporó del Río, por sus excelentes resultados en matemáticas y física, permaneciendo allí hasta mediados de 1783. Gálvez, paradigma de los impulsores de las reformas borbónicas, que fue tío de Bernardo de Gálvez (uno de los “*padres fundadores*” de Estados Unidos), se dio cuenta de la necesidad de reformar la minería en el Virreinato de Nueva España, como sector básico para la economía. En 1783 encomendó a del Río completar sus estudios en Madrid y preparar bombas de desagüe para las minas de Almadén. Para ello, perfeccionó los estudios de matemáticas con el ingeniero Juan Martín Hoppensack, futuro director de la Escuela de Minas de Almadén, con quien entabló amistad.

3. Formación en el extranjero: 1785-1793

Del Río, siguiendo el programa establecido desde instancias ministeriales, amplió estudios en el *Collège Royal* y en la recién creada *École Royale des Mines* de París, entre 1785 y 1788 (un año antes de la Revolución Francesa). Aparte de en Química, se implicó en cursos de Historia Natural, Anatomía y Fisiología, entre otros. Fue discípulo de Jean d'Arcet, profesor de Química, mineralogista y director de la *Manufacture de Sèvres*, con quien se introdujo en la fabricación de porcelana, tema estratégico para España –por las dificultades encontradas al respecto en la Real Fábrica de Porcelanas del Buen Retiro de Madrid–.

Entre 1788 y 1790 estudió, con otros pensionados españoles, en la *Bergakademie* (Escuela de Minas) de Freiberg en Sajonia, el “centro mundial de la minería”, con el fin de adiestrarse en el nuevo método de amalgamación de Born para la obtención de oro y plata. Allí fue discípulo de Abraham Gottlob Werner, director del centro y uno de los fundadores de la mineralogía moderna, entonces conocida como *Orictognosia* –del griego *ορυκτος*, *oryktos*, ‘desenterrado’ y *γνωσις*, *gnosis*, ‘conocimiento’–, a quien consideraría siempre como su gran maestro. Werner destacó como experimentalista y *neptunista*.

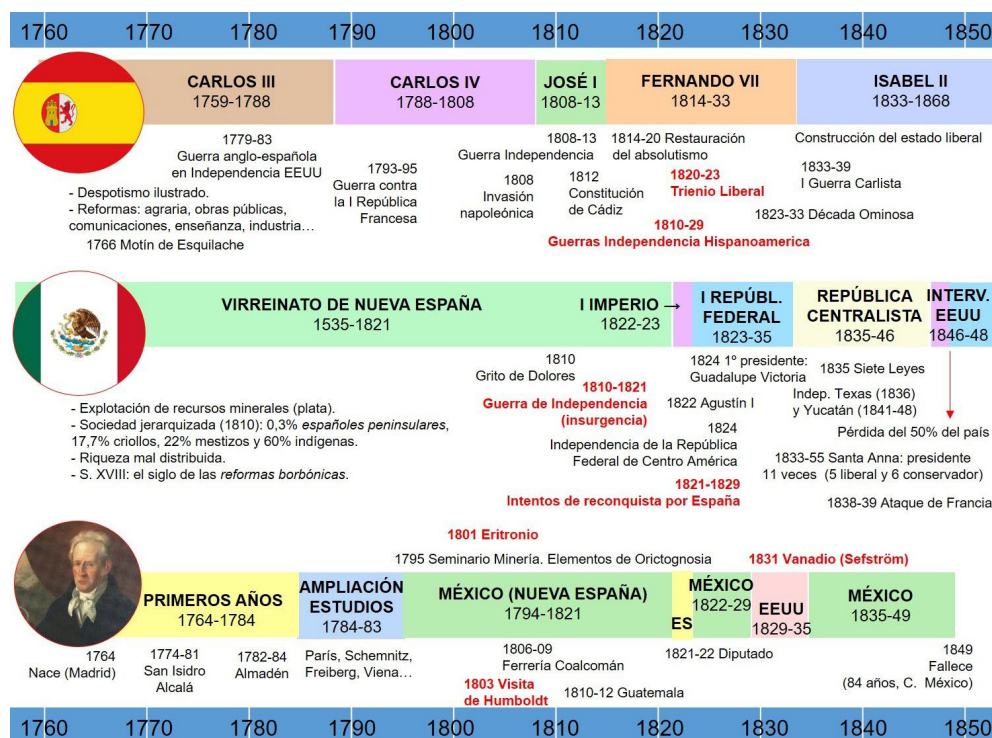


Figura 1. Cronogramas de las historias de España y México de los siglos XVIII y XIX, y de la vida de Andrés del Río. Elaboración: G. Pinto.

En aquella época, existía una polémica entre dos teorías sobre el origen de las rocas de la corteza terrestre, que recibían los nombres de los dioses romanos del mar y del inframundo: el *neptunismo* interpretaba que las rocas se formaron a partir de la sedimentación de un “caldo espeso” de agua, frente al *plutonismo*, que otorgaba más importancia al calor y a los procesos volcánicos. Esta segunda teoría ponía en entredicho la existencia del *diluvio universal* y sugería procesos geológicos mucho más lentos que la primera, que estimaba en solo unos seis mil años la datación del mundo. En Freiberg, coincidió con Fausto Elhuyar, ya reconocido por el descubrimiento del wolframio junto con su hermano Juan José, entre otros españoles, y fue condiscípulo de Alexander von Humboldt.^[6]

Entre 1790 y 1791 realizó viajes de estudio, desde Viena, por otras zonas industriales y mineras centroeuropeas, como la Real Academia de Minas y Bosques de Schemnitz (actual Banská Štiavnica, Eslovaquia, y entonces parte del Reino de Hungría), considerada una de las primeras universidades técnicas del mundo (se creó en 1763). Allí profundizó en el conocimiento de química analítica, metalurgia y geometría subterránea, con distinguidos profesores, como Anton von Rupprecht. De vuelta a París, en 1791, parece (aunque no hay consenso al respecto)^[7] que pasó por el laboratorio del Arsenal, dirigido por Lavoisier. Sí está comprobado que coincidió con el abate Haüy, fundador de la cristalografía y con quien se cartearía durante años. Huyendo del período convulso de la revolución francesa, pasó a Gran Bretaña, donde visitó zonas mineras de Cornualles y Escocia para estudiar la fundición del hierro y la nueva maquinaria de minería. Allí recibió ofertas de trabajo, pero su compromiso con España le disuadió de aceptarlas. En 1793, estando en Viena, recibió el encargo de ir a Nueva España, como profesor del *Real Seminario de Minería* de México, que había sido creado el año anterior, bajo la dirección de Fausto Elhuyar, director también del *Real Tribunal General de Minería*. Ese mismo año se publicó el primer artículo científico de del Río, en el *Diario de Nuevos Descubrimientos de todas las ciencias físicas, que tienen alguna relación con las diferentes partes del arte de curar* (ver Figura 2).^[8]

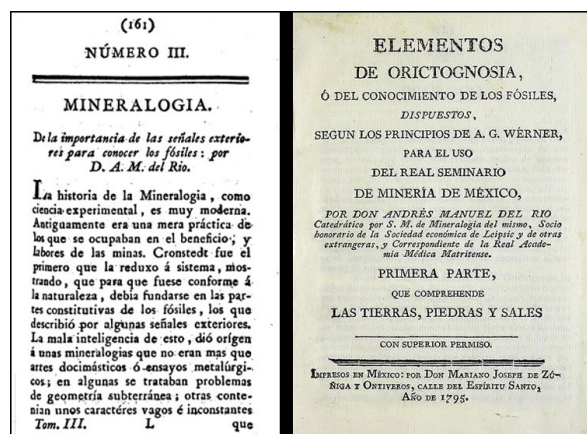


Figura 2. Izquierda: Inicio del primer artículo científico de del Río. Derecha: Portada de *Elementos de Orictognosia*. Reproducido de las referencias [8] y [9], respectivamente.

4. Primera etapa en México (parte de Nueva España): 1794-1821

El 17 de enero de 1794 del Río salió de Madrid. Tras pasar por Almadén, donde recogió material, embarcó en Cádiz, desembarcó en Veracruz y, finalmente, llegó en diligencia a la Ciudad de México el 18 de diciembre de ese año. La oferta que reci-

bió fue para impartir la materia de Química, pero prefirió la “*cátedra quarta del Colegio Metálico*”, que equivaldría a las actuales *Mineralogía* y *Laboreo de Minas*. Inició su labor docente con tres clases semanales para cuatro alumnos. En 1795 publicó la primera parte de *Elementos de Orictognosia*. En la portada (ver Figura 2) se especifica que se trata del conocimiento de los fósiles, dispuestos según los principios de Werner.^[9] El término fósil –del latín *fossilis*, ‘que se obtiene cavando’, a su vez derivado de *fodere*, ‘cavar’–, incluía entonces lo que hoy en día se conoce como mineral. Con esta obra, considerada una de las mejores de la época, introdujo la doctrina werneriana en América.

El Real Seminario de Minería de la Nueva España fue fundado el 1 de enero de 1792, teniendo como sede el antiguo Hospicio de San Nicolás, sito en la calle de la Escalerilla de Ciudad de México, hoy Calle de Guatemala, en el número 90 (ver Figura 3).^[10,11] Entre 1787 y 1813 se construyó, bajo la dirección del arquitecto Manuel Tolsá (Enguera, Valencia, 1757 - Ciudad de México, 1816), el colosal Palacio de Minería en la Ciudad de México (ver Figura 4), para albergar tanto el Seminario como el Tribunal de Minería.^[12]



Figura 3. Edificio de la sede original del Real Seminario de Minería, donde del Río descubrió el eritronio. Reproducido de la referencia [11].



Figura 4. Litografía del Palacio de Minería (Colegio de Minería), en la calle de Tacuba (Ciudad de México), por Casimiro Castro, siglo XIX. Reproducido de la referencia [12].

Algunas acciones destacadas en la primera etapa mexicana de del Río fueron: la publicación del *Discurso sobre volcanes* (1799) donde trata sobre el origen de las rocas; el desarrollo de la ingeniería para el establecimiento de desagües en la

mina de Morán en Pachuca (1799-1780); el descubrimiento del *eritronio* (1801), posteriormente conocido como vanadio, como se explica más adelante; la publicación de la segunda parte de *Elementos de Orictognosia* (1805) dedicada a combustibles, metales y rocas, y donde señala los grandes progresos que se habían sucedido al respecto en menos de una década; la construcción y dirección de una ferrería en Coalcomán (1806–1809); el reconocimiento de minas de hierro y mercurio en Guatemala (1810–1812); y la dirección provisional de la *Real Casa de la Moneda* de México (1815). En la ferrería de Coalcomán, donde pasó penalidades por lluvias, carestías de materiales, problemas con los obreros e, incluso, enfermó de cierta gravedad, desarrolló importantes obras de ingeniería e hidráulica, aplicando el *Traité sur les mines de fer et les forges du Compté de Foix* de Philippe-Isidore Picot de Lapeyrouse, adaptándolo con ingenio a la altitud y composición del mineral. Con motivo de su estancia de dos años en Guatemala se conoce una de las pocas referencias a su familia, pues escribió: «Os encomiendo a mi mujer e hija para el caso de que fallezca en el viaje».

Entre 1803 y 1804 convivió estrechamente con su amigo Humboldt, que se involucró en las actividades (conferencias, viajes científicos, exámenes de alumnos...) del *Seminario de Minería*, donde quedó gratamente impresionado por el nivel de investigación y formación.

El profesor de la Universidad Complutense de Madrid Miguel Ángel Alario, refería en conferencias la teoría que le comentó Miguel José Yacamán, físico mexicano y profesor de la Universidad de Texas, en el sentido de que los precisos mapas geomineros de Nueva España –informando sobre ubicaciones de mineral de hierro y petróleo, entre otros– realizados desde el *Real Seminario de Minería* y difundidos por Humboldt en EEUU, fueron un estímulo para que este país se hiciera con la mitad de México. El hecho es que, al final de su expedición por Nueva España, en 1804, Humboldt se reunió con Thomas Jefferson, presidente de EEUU y naturalista, con quien se corteó durante años.

Entre 1812 y 1820 del Río compatibilizó su labor docente e investigadora con el cargo de *regidor honorario* (equivalente a una concejalía actual) de la Ciudad de México, tomando parte activa en temas de educación, ordenanzas municipales y planes de desagüe. Para compensar sus escasos ingresos, ejerció también en el *Colegio de Minería* como profesor de Gramática Castellana y Francés. En sus obras y escritos en prensa se lamentó de la lenta comunicación con los países europeos y de la falta de recursos para desarrollar la ciencia.

En esa época, la entidad territorial de la zona era el Virreinato de Nueva España, fundado en el siglo XVI, que incluía, entre otros, aparte del actual México, a Cuba, Puerto Rico, Centroamérica, Filipinas y gran parte de los actuales EEUU y Canadá. Aunque hubo conflictos anteriores, el inicio formal de la Guerra de la Independencia mexicana, denominada “la Insurgencia” por los *realistas*, se toma como el 16 de septiembre de 1810, fecha en la que el cura Miguel Hidalgo dio el conocido como “Grito de Dolores”, arengando a la población al grito de “¡Viva Fernando VIII!”, rey que había abdicado en favor de los franceses. En la guerra, la minería alcanzó un valor estratégico para la producción de armamento. Por ello, la ferrería de Coalcomán fue tomada por los *independentistas* y, tras su reconquista por los *realistas* en noviembre de 1811, destruyeron la maquinaria al no poder garantizar su defensa. Ese período bélico afectó mucho a del Río; algunos de sus discípulos fueron ejecutados, la mayoría por pertenecer al bando *insurgente*, como Casimiro Chowell, a quien dedicaría el mineral chovelita, y el filipino Ramón Fabié. La guerra terminó una década después, oficialmente el 27 septiembre de 1821, con la entrada triunfal de Agustín de Iturbide en la Ciudad de México. No

obstante, continuó un periodo turbulento; el propio Iturbide, tras proclamarse emperador, como Agustín I, y pasar un breve exilio en Europa, fue fusilado en 1824.

5. Breve regreso a España: 1821-1822

Después de 26 años en tierras mexicanas, del Río regresó a España como representante de Nueva España en las Cortes del conocido como *Trienio Liberal* o *Constitucional* (1820-1823). En sus datos como diputado consta que se dio de alta el 18 de mayo de 1821 y de baja el 14 de febrero de 1822, figurando como profesión la de regidor del Ayuntamiento de México.

^[13] Como diputado, defendió la independencia de México y participó en la *ley de minas*, en dictámenes de la Casa de la Moneda, y en la comisión de salud pública, entre otras iniciativas. En una curiosa semblanza (desde la perspectiva actual) fue descrito así como diputado, a sus 57 años:

«Don Andrés del Río. Anciano amabilísimo, la misma honradez en persona, y asistente al salón como el que más, y siempre en regla. Aunque ha tomado la palabra alguna vez, la debilidad de su órgano no le ha permitido figurar como orador, pero en cuanto a votaciones, vota por sí y siempre como liberal».^[14]

No aceptó el ofrecimiento de dirigir las minas de Almadén y el *Gabinete de Historia Natural* para quedarse en España. En Burdeos, coincidió con Juana Raab, la mujer de Fausto Elhuyar, que le preguntó por qué quería regresar a un México que se había hecho independiente. Parece ser que del Río le contestó: «vuelvo a mi patria». En México le esperaban su mujer e hija.

^[5] Del Río se casó con María Ignacia Gandiaga Garduño y tuvieron tres hijos, si bien solo sobrevivió la infancia su hija Cristina (nacida en 1800 y casada el 28 de agosto de 1820 con Manuel Esnaurrizar Ávila) que, a su vez, tuvo seis hijos. Tras enviudar, del Río se casó, en 1825, con María de la Luz Muñoz de la Orden, viuda con un hijo.^[15]

6. Segunda etapa en México: 1822-1829

Cuando retornó a México, en 1822, del Río compaginó su labor en el *Seminario de Minería* con el nombramiento como introductor de embajadores en la efímera corte de Agustín I, por su conocimiento de idiomas. Aparte de otros cargos, que simultaneaba de forma altruista con su función de profesor, desarrolló durante un lustro algunos de sus trabajos científicos más relevantes, como estudios sobre seleniuro de plata (1823) y descubrimientos de aleaciones de oro y rodio (1824) y nuevos minerales. Entre otras obras, tradujo el *Nuevo Sistema Mineralógico* de Berzelius (1828), que basaba la clasificación de minerales en su composición química principalmente, en vez de en los caracteres externos (dureza, color, brillo...) como había hecho Werner.

7. Estancia en Estados Unidos: 1829-1835

Tras la independencia de México, se decretó en 1829 la expulsión de españoles, como represalia por algún intento fallido de reconquista, como el desembarco de tropas realistas en Tampico, que fue sofocado por Santa Anna (quien sería presidente de México en una decena de periodos entre 1833 y 1847). Entre las excepciones a esta medida se encontraba la del propio del Río y que, en solidaridad con sus compatriotas expulsados, se autoexilió, con 64 años, a EEUU. Bien fuera por ese motivo o por conocer de primera mano los avances en sus campos de estudio y difundir su obra, residió en ese país hasta 1835, en Filadelfia, Boston y Washington, siendo muy bien acogido por la comunidad científica. Por ejemplo, fue nombrado miembro

de la *American Philosophical Society* (fundada por Benjamín Franklin en 1743). Publicó libros (como una nueva edición de *Elementos de Orictognosia*) y artículos, y consiguió una importante colección de minerales y fósiles que llevaría posteriormente a México y que, lamentablemente, sufrió sucesivos expolios.

8. Etapa final en México: 1835-1849

En 1835 se reincorporó a un *Palacio de Minería* en profunda decadencia –se llegó a pensar en derribarlo por problemas de mantenimiento del edificio–, con muy pocos alumnos. Entre 1835 y 1836 México tuvo que afrontar la guerra tras la que se formalizó de facto la República de Texas, a la vez que España reconoció definitivamente la independencia mexicana. Habría otra campaña bélica, entre 1842 y 1844, tras la que Texas se uniría a los EEUU. Otro episodio que asoló a México fue la conocida como *Guerra de los Pasteles* o *primera intervención francesa*, entre 1838 y 1839. Se desencadenó por las reclamaciones del dueño de un restaurante francés donde, años antes, oficiales de Santa Anna cenaron y tras acabar con todos los dulces, se fueron sin pagar y destruyeron el local. Francia se sentía molesta por el trato que habían recibido también otros negocios, dentro de su plan de obtener privilegios comerciales por toda Hispanoamérica. La derrota obligó a México a pagar a la potencia gala por los daños causados a ciudadanos franceses y para indemnizar los gastos de la flota. Se ha destacado que del Río llegó a ofrecer parte de sus escasos bienes para vencer al invasor.

Del Río no se detiene en su tarea docente e investigadora, publicando en 1841 un *Manual de Geología*, obra adaptada del texto *Lethaea geognóstica* de Heinrich Georg Bronn (1800-1862). En esa época figura como profesor jubilado, pero permaneció siempre activo. En 1843 publicó con M. Herrera y M. del Moral, un *Informe sobre la porcelana de Puebla* en la revista *Siglo XIX* –donde aplicó conceptos que había empezado a aprender con d'Arcet hacía más de medio siglo–, y, en 1848, un suplemento de adiciones y correcciones a su *Orictognosia*. Tuvo roces con el director del *Colegio de Minería*, elegido más por cuestiones políticas que por méritos científicos. El edificio fue atacado en 1841 y sería ocupado durante la *intervención estadounidense* de 1846 a 1848. Hay textos que indican que «*catedráticos y seminaristas iban tropezando por doquier con los triunfos de Baco y de la muerte*». Además, se decepcionó por la falta de interés de los nuevos gobernantes por los trabajos tecnológicos: «*es una desgracia, porque estas ciencias industriales y las artes son las que constituyen la felicidad temporal de las naciones*».^[10] Parece ser que vivía muy modestamente; ante ciertas críticas por ir siempre cargado de libros y documentos, expresó: «*el cargar la ciencia no deshonra a nadie*». El 23 de marzo de 1849, a los 84 años, falleció repentinamente en la Ciudad de México. Le debían cuatro años de sueldo y de él se escribió: «*dejó a su familia un apellido ilustre, muchas deudas y algunos ejemplares de sus Elementos de Orictognosia, que no habían podido venderse*». En su testamento había indicado que los libros con sus investigaciones se vendieran como papel viejo.

Para más detalles de la vida de Andrés Manuel del Río, se recomienda el texto de Escamilla y Morelos ya citado,^[7] y el reciente libro del historiador José Alfredo Uribe Salas, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.^[16]

9. Semblanza general de Andrés M. del Río

A lo largo de su vida, del Río publicó unos 70 trabajos científicos, en español, francés, alemán e inglés, mostrando interés por múltiples facetas de la cultura, desde la ciencia a la filosofía, y por la divulgación de temas científicos en diversos medios.

^[17] Para dar idea de su talla como ilustrado, en su etapa de estu-

diente ya entró en contacto con la filosofía crítica de Immanuel Kant, siendo uno de sus introductores en México. Publicó un anuncio en 1843 en un periódico por si alguien sabía de un libro de este filósofo que había prestado a un sacerdote en un viaje, con promesa de devolver, y que había fallecido.

Formó a discípulos que destacarían en minería y en otros campos, como Leopoldo Río de la Loza (1807-1876), médico, cirujano y farmacéutico que asistió a sus clases de Mineralogía y de Química, que heredó de él la pasión por la docencia y la investigación, que realizó el primer aislamiento de un producto natural en el continente americano, la *perezona*, una quinona sesquiterpénica y el primer análisis elemental en la zona.^[18]

De gran modestia, «*no todos podemos aspirar a la celebridad vinculada al mérito literario del primer orden (...), pero todos debemos aspirar a la reputación de ciudadanos útiles, cada uno según sus alcances*», no tuvo apegos económicos: «*me interesa más un pedacito como una nuez de un género o una especie nueva o curiosa, que una pepita de oro de algunos marcos*». Admiró la potencialidad de las tierras mexicanas: «*Todo lo que parece nuevo aquí lo es, y la mitad de lo que no lo parece*». Vehemente en sus discusiones, fue orgulloso de su trabajo: «*En todas partes las ciencias naturales han sido denostadas por los idiotas que no tienen otro desquite para ocultar su ignorancia (...) no hay más que apelar al tiempo, que es el mejor amigo de la verdad*». Rechazó «*el apego servil a lo antiguo, que prueba un hastío total y destruye la curiosidad para todo conocimiento nuevo*».^[14]

Su único retrato en vida conocido es el realizado hacia 1825 (ver Figura 5) por Rafael Ximeno y Planes (Valencia, 1759 o 1760 – Ciudad de México, 1825), director de la *Academia Nacional de las Nobles Artes* de México, que se conserva en el *Palacio de Minería* de México.^[19] En él, aparece con un goniómetro para medidas de ángulos de cristales, unas montañas al fondo que resaltan su interés por los minerales y un libro: *Elementos de Orictognosia*. Una reproducción de este cuadro se encuentra en la *Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía* de Madrid. Mucho más recientemente, en 2015, Pilar Ruiz Azuara, doctora en física y artista, estudió la figura de del Río y su citado retrato, para recrear cómo se imaginaba el rostro del personaje.^[20] En 2017, la agencia SINC (*Servicio de Información y Noticias Científicas* de la FECYT, *Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología*) publicó un dibujo de del Río, sentado sobre minerales y la V de vanadio dispuestos en un nopal, y sujetando una serpiente, símbolos de su querido México.^[21]

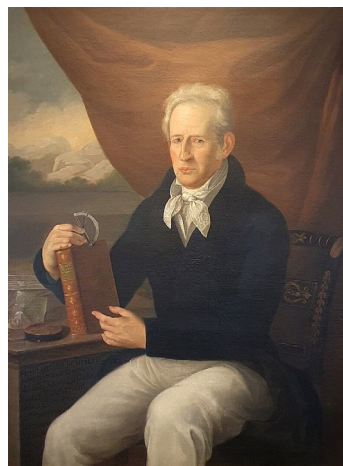


Figura 5. Retrato de Andrés Manuel del Río. Colección de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Reproducido de la referencia [19].

10. Descubrimiento e importancia del eritronio (hoy vanadio)

En 1801 del Río analizó una muestra de una *piedra extraña* de *plomo pardo* proveniente de la mina de la *Purísima del Cardonal* de Zimapán (actual Estado de Hidalgo), que se creía era fosfato de plomo. Hoy se conoce como vanadinita y se sabe que es un clorovanadato de plomo, de fórmula $Pb_5Cl(VO_4)_3$. Encontró en ella un 14,8% de óxido de un metal desconocido, que barajó denominar *zimapanio*, pero optó por *pancromo* –del griego ‘muchos colores’, por la multitud de colores que ofrecían sus compuestos– y, finalmente, por *eritronio* –del griego ‘rojo’, por el color que se apreciaba al calentar y añadir ácido a algunas de sus sales–. En 1803 se lo comunicó a su amigo Humboldt, en su estancia en México, quien creyó que se trataba de un compuesto de cromo (elemento descubierto en 1797) o de uranio (descrito en 1789).^[6] Humboldt regresó a Europa con muestras para analizar y una copia en francés de los manuscritos de del Río al respecto. En 1805, Hippolyte Victor Collet-Descotils, de gran prestigio científico y director de la *École des Mines* de París, publicó el trabajo *Analyse de la mine brune de plomb de Zimapan, dans le Royaume de México, envoyée par M. Humboldt, et dans laquelle dit avoir découvert un nouveau métal*, concluyendo que poseía un 16% de ácido crómico y que no se trataba de un compuesto derivado de un nuevo metal.^[22]

Del Río aceptó su “error” en pensar que era un nuevo elemento, pero reivindicó que, al menos, descubrió que el *plomo pardo* no era un fosfato, como se creía, y que fue el primero en proponer que el mineral del que se aisló era una nueva mena de cromo. Durante años, manifestó resquemor por la forma de actuar de Humboldt y Descotils. El primero no tenía suficientes conocimientos de química para criticar su trabajo y el segundo falleció en 1815, antes de que se dilucidara la cuestión. En 1819, por ejemplo, del Río dirigió una carta a Humboldt en la revista *Mercurio de España*, donde se lamentaba de cómo se despreció su labor, en favor de Descotils.^[23] Al respecto, del Río señaló:

«por la razón sin duda de que los españoles no debemos hacer ningún descubrimiento, por pequeño que sea, de química ni de mineralogía, por ser monopolio extranjero. Y á la verdad que Mr. Descotils no necesita tanto como yo de este pequeño, siendo mucho mas conocido en la republica literaria [sic]».^[1]

En 1831, el sueco Nils Gabriel Sefström (1787-1845), avalado por su maestro Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), de reconocida fama, encontró un “nuevo” metal acompañando al hierro de una ferrería de Eckersholm. Lo denominó vanadio, por la diosa escandinava de la belleza *Vanadis* (“dama de los Vanir”, grupo de dioses de la mitología nórdica). Ese mismo año, el alemán Friedrich Wöhler analizó una de las muestras de *plomo pardo* de Zimapán de Humboldt y concluyó que el óxido de vanadio encontrado era idéntico al de *eritronio* de del Río. Así, tres décadas después, se comprobaba que el científico madrileño había sido el descubridor del nuevo elemento químico. El mineralogista George William Featherstonhaugh (nacido en Inglaterra, pero reconocido como el primer geólogo norteamericano) sugirió por ello que se denominara *zimapanium* o *rionium* en vez de vanadio.

Se acepta que hacia 1833, un sobrino de Humboldt le indicó a del Río, en Filadelfia, que su tío le había comentado que los cajones que fueron a Francia con las notas del descubrimiento y algunas muestras se habían perdido en un naufragio. Con el tiempo, se atemperó el resentimiento de del Río hacia su viejo amigo, expresando en un escrito publicado en 1840 en *El Zurriago, Periódico Literario, Científico e Industrial*:

«Featherston y yo atacamos con demasiada vehemencia al barón de Humboldt, y acaso sin tener culpa alguna».

Del Río describió la reducción de pentóxido de vanadio sobre carbono de la siguiente manera:

«Al soplete sobre carbón se funde grácilmente con efervescencia, dando olor de ajo, y se reduce á globulitos de lustre metálico; pero no se cuaja en vidrio poliedro como el verde [sic]».^[24]

Es claro que, de esta manera, obtuvo muestras de vanadio metálico, sin embargo, se acepta que no fue hasta 1867 que se aisló, por el inglés Henry Enfield Roscoe, mediante reducción de tricloruro de vanadio con hidrógeno. Años después, en 1905, se realizó el primer uso de vanadio a gran escala, para la fabricación del acero del chasis del automóvil Ford T, por sus propiedades especiales. Aparte de su uso actual en ciertos aceros, por ejemplo, para instrumentación quirúrgica y herramientas, sus compuestos se usan como catalizadores de importantes procesos industriales, como el pentóxido de vanadio en la obtención de ácido sulfúrico, y en el diseño de nuevas baterías. Algunas bacterias y arqueas emplean enzimas que contienen vanadio como una forma alternativa de nitrogenasa e incluso sustituyen molibdeno por este metal, y algunas *ascidias* (tunicados marinos) acumulan vanadio en células especializadas llamadas *vanadocitos*. Por ejemplo, la especie *Geobacter metallireducens* utiliza vanadio como aceptor final de electrones en la respiración.^[25]

En relación a la denominación de vanadio, del Río indicó:

«Los mejores nombres son los que indican alguna propiedad característica (...) Así llamé yo eritronio a mi nuevo metal, por la bella propiedad característica de que sus sales blancas de amoniaco, barita, cal &c., se vuelven al fuego, y con una sola gota de ácido concentrado, del mas hermoso rojo escarlata (...) pero vos non vobis, el uso que es el tirano de las lenguas, ha querido que se llame Vanadio, por no sé qué divinidad Escandinávica; más derecho seguramente tenia otra Mejicana, que en sus tierras se halló treinta años antes [sic]».^[26]

Incluyó además la siguiente nota:

«Yo no me sentí ni poco ni mucho, porque lo que interesa á las ciencias son los descubrimientos, y nada le importa que sea Pedro, Juan ó Diego el que los haga; ademas, ¿quién pretendería competir con semidioses? [sic]».

11. Ética en la ciencia: conflicto de interés

Hoy día se da crédito del descubrimiento del vanadio a del Río. Lo hace la IUPAC, a través de la *Comisión de Abundancia Isotópica y Pesos Atómicos*: «*Vanadium had originally been discovered by the Spanisch mineralogist Andrés Manuel del Río y Fernández in 1801, who named erythronium...*». También la *Royal Society of Chemistry* establece que el descubrimiento se debe a del Río y que Sefström lo aisló, por segunda ocasión, a partir de una segunda mena.^[27] Se dice a menudo que fue descubierto “dos veces”, ¿en verdad se puede aceptar en ciencia que algo así se puede descubrir dos veces?

La competencia en ciencia es un factor fundamental para su desarrollo, y el crédito científico ante un descubrimiento es un elemento importante. Hoy es posible hacer una revisión del caso y ver cómo el reconocimiento científico no depende únicamente de la contundencia de los resultados experimentales y de su correcta interpretación, sino que se encuentra afectada

por todos los aspectos propios de la naturaleza humana, la capacidad personal, la cultura individual y colectiva, los valores individuales, el interés personal y colectivo, la política, etc.

Del Río envió a publicar una comunicación breve en que anunciaba el descubrimiento de un nuevo metal porque el concepto de elemento no estaba extendido entonces y se comunicó por primera vez en la *Introducción a las Tablas Comparativas de las Sustancias Metálicas* de Ramón de la Quadra (ver Figura 6).^[28,29] Jamás tuvo la menor duda en ese momento de que el metal era nuevo.

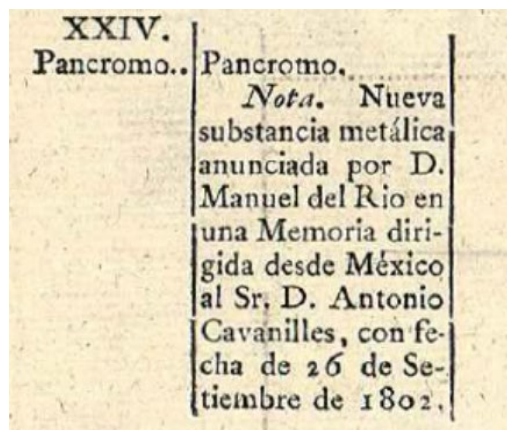


Figura 6. Comunicación original del descubrimiento del pancromo, hoy vanadio (ver texto). Reproducido de la referencia [29].

Los detalles experimentales los publicó como una nota de pie de página en las *tablas mineralógicas* de Karsten.^[30] En esa época, y para algunos casos, la publicación de una comunicación requería la repetición de los experimentos; por ejemplo, cuando se presentó el descubrimiento del cromo por Louis Ni-colas Vauquelin, su alumno y luego su amigo, Collet-Descotils, estuvo a cargo de la reproducción de los experimentos y de confirmar el descubrimiento.^[31,32] Seguramente del Río pidió a Humboldt repetir los experimentos o revisar sus resultados. Este no tuvo manera de confirmarlo, pues sabía del descubrimiento reciente del cromo y no tenía bases para concluir, por lo que pidió que un tercero reprodujera los experimentos. Para esto se le entregaron muestras de vanadinita, algunas de las cuales se conservan hoy día en el *Museum für Naturkunde* en Berlín y una copia del procedimiento en francés, para que fuera reproducido en París. Se dice, como ya se ha citado, que parte del cargamento se perdió en un naufragio, concretamente en la región de Pernambuco. ¿Un envío a Europa desde México debe viajar tan al sur, a las costas de Brasil?

Independientemente de que Humboldt no entregó la muestra al centro de destino (el Instituto de Francia), sí decidió entregar parte de ella al que se podría considerar el experto mundial en cromo, Collet-Descotils, lo que lo exonera de cualquier cuestionamiento ético. Lamentablemente, no tomó en cuenta que este químico había tenido en sus manos el precipitado obtenido al disolver muestras de platino en agua regia y no pudo obtener nada nuevo a partir de él. Sin embargo, en 1804, Smithson Tennant a partir del mismo precipitado descubrió el iridio y el osmio.^[33] De hecho, los análisis de la vanadinita realizado por Collet-Descotils son erróneos,^[34] por lo que no puede considerarse un químico confiable. El origen de la confianza de Humboldt en las habilidades analíticas de este personaje estaba sustentado en la opinión del que fue su maestro y amigo. Lamentablemente Collet-Descotils aprovechó la primera oportunidad que tuvo para desprestigiar a del Río,^[35] indicando que este había cometido errores y que insistía en reclamar el crédito

de haber descubierto una nueva sustancia, el *eritronio*. En una época en donde la honra (diferente al concepto actual, definida entonces por la reputación social) tenía un papel central, es claro que un ataque de este tipo llevaría a pensar en la retractación. Este es un hecho que debe considerarse. Del Río no soportó los comentarios publicados por Collet-Descotils y la presión lo condujo a proponer la existencia del cromo en la muestra.

En el laboratorio de del Río (en el siglo XVIII el término usado para indicar el lugar de trabajo para hacer experimentos era "laboratorio") colaboraban los ayudantes Manuel Coto (1775-1830) y Manuel Ruiz de Tejada (1779-1863) personajes a quienes no se les da ningún crédito, pero esto es producto de la época y puede corregirse hoy reivindicándoles.

Es claro que del Río describe el *eritronio* como un nuevo metal y es consciente de haber aislado una nueva sustancia, por lo que debe considerarse descubridor, así como que su retractación, cuando pretende ser el descubridor de una nueva mena de cromo en el *plomo pardo*, viene de resultados analíticos erróneos. Lamentablemente, en treinta años, del Río no fue capaz de hacerse de una muestra de cromo para comparar directamente los compuestos derivados. En su descripción del *eritronio* indica claramente que desprende olor a ajo al reducirse con carbón, y esto habría podido diferenciarlos fácilmente.

Sefström aisló el vanadio como se ha descrito y su profesor Berzelius fue quien confirmó el hallazgo. En el capítulo titulado *Vanadium*, de su autoría,^[36] describe el origen de la muestra del nuevo aislamiento, el origen del nombre propuesto e indica que el metal se encuentra también en México, en una mina de plomo en Zimapán, que fue analizada por del Río y que este describió el hallazgo en 1801, llamando *eritronio* al nuevo metal. También describe el análisis erróneo de Collet-Descotils e indica que del Río se sumó a la idea de que el compuesto era subcromato de plomo:

"ainsi, le métal, prés d'être découvert, demeuira encore inconnu aux chimistres pendant une trentaine d'années" ("así, el metal casi descubierto permaneció desconocido para los químicos durante una treintena de años").

El párrafo concluye indicando que, desde el descubrimiento de Sefström, Wöhler, otro de los beneficiarios de la vanadinita de Humboldt, había establecido que el metal era el mismo descrito por Del Río. Esto prueba además que en el período de tres décadas se siguió trabajando con vanadinita y en la identificación del nuevo metal.^[37]

¿Es posible que un conflicto de interés de Berzelius (personaje muy influyente en la química de la época), para dar el crédito a su alumno, y tal vez amigo, sea el origen del problema para llamar vanadio al *eritronio*? Wöhler notó diferencias entre el cromo y el vanadio, e intentó aislarlo hacia 1828; enfermó y no continuó el trabajo, pero se percató de que el metal aislado por Sefström era el mismo que había descrito del Río y lo comunicó a Berzelius. Este último, en un golpe de honestidad, pudo haber evitado este conflicto, estableciendo la nueva veta de vanadio que había encontrado Sefström, restaurando el nombre original (*eritronio*) y reconociendo al verdadero descubridor del vanadio (único elemento no radioactivo descubierto fuera de Europa), por Andrés Manuel del Río, como hoy se acepta. Es increíble, porque Berzelius habiendo hecho notables contribuciones para la química, no fue capaz de reconocer lo obvio.

12. Reconocimiento de la obra de del Río

Del Río obtuvo en vida amplio reconocimiento internacional, siendo miembro de diversas sociedades científicas, como la

Academia de Ciencias de París. Más considerado en México que en España, figura su nombre, como el de Fausto Elhuyar, en una de las puertas del Palacio de Minería de Ciudad de México. En 1964, con motivo del bicentenario de su nacimiento, se instauró el Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río" por la Sociedad Química de México, y se editaron en este país un millón de sellos con su efigie y, de fondo, el Palacio de Minería (ver Figura 7).^[38]



Figura 7. Sello emitido por correos de México en 1964 por el bicentenario de del Río. Reproducido de la referencia [38].

A mediados del siglo XX, se reivindicó por químicos mexicanos, ante la IUPAC, que se cambiara el nombre de vanadio por eritronio. Destacó en ello Modesto Bargalló –emblemático profesor de física y química español que desarrolló también su carrera en México, en su caso tras la Guerra Civil–, para lo que se contó con el apoyo de Linus Pauling.

Ampliamente reconocido por su labor en beneficio de la sociedad mexicana del siglo XIX (participó en el establecimiento de las primeras sociedades científicas e instituciones académicas de México), su retrato está integrado, junto con el de sus amigos von Humboldt y Fausto Elhuyar, en el *Retablo de la Independencia*, obra colosal realizada por Juan O’Gorman en 1960 y conservada en el Museo Nacional de Historia de México.^[39]

En España, la Universidad de Alcalá le honró con la denominación del *Instituto de Investigación Química Andrés M. del Río* (IQAR) y en 2019, con motivo del Año Internacional de la Tabla Periódica, se le dio su nombre a una plaza en Alcalá de Henares. Ese mismo año, la Universidad Complutense de Madrid inauguró en la Facultad de Ciencias Químicas una escultura, realizada por Iria Groba Martín y Miguel Pozas Pérez, sobre los “elementos químicos españoles”, donde se cita a Andrés del Río en el espacio del vanadio. El Ayuntamiento de Madrid le honró, en enero de 2020, mediante la aprobación de una proposición, interesando que se asigne su nombre a algún espacio público o edificio de carácter científico, por su contribución a la ciencia; concretamente, por el descubrimiento del vanadio, y que se adopten las demás medidas que contiene la iniciativa.^[4] Aún no se ha llevado a la práctica.

Aunque en México es más conocido por los profesionales de la química, no es una figura popular para el público en general. En España, se puede afirmar que su conocimiento es aún bastante limitado, aunque se hacen acciones (todavía puntuales) para difundir su obra. Una reciente, sin embargo, es especialmente relevante: en 2023, un grupo de investigadores españoles e italianos, denominaron “*erythronium bonds*” a unas inte-

racciones electrónicas específica encontradas en derivados del vanadio(V) y otros compuestos análogos. No solo fue objeto de la portada de la revista, sino que se incluía allí el retrato de del Río, especificándose que con dicha denominación se proponía en honor a Andrés Manuel del Río, descubridor del vanadio.^[40]

13. Conclusiones

Andrés Manuel del Río, paradigma de científico, ingeniero y profesor de excelente trayectoria, claro ejemplo de lo que supuso la *Ilustración Española*, vivió en primera persona los grandes avances de la mineralogía, la geología y la química de su época. Se formó en los mejores centros educativos, compartió su quehacer con personajes de la talla de Werner, Haiüy, Fausto Elhuyar o Humboldt, descubrió un nuevo elemento químico (el vanadio), y su vida estuvo perfectamente integrada en la revolución científica e industrial de su época. Es claro que la confusión sobre el descubrimiento del vanadio está en Berzelius, quien tenía información suficiente para haberlo evitado y que decidió dar a su alumno Sefström el reconocimiento al confirmar su asilamiento. Del Río no escatimó el compromiso social para favorecer el desarrollo de la sociedad en general y de una nueva nación: México. Su ejemplo debería servir como fuente de estímulo constante y, por ello, debe ser más conocido.

Agradecimientos

Se agradece la ayuda recibida por la Sección Territorial de Madrid de la Real Sociedad Española de Química, por la financiación del proyecto “Paseos educativos y divulgativos por Madrid: la química como parte de la cultura”.

Bibliografía

- [1] O. Puche Riart, *Andrés Manuel del Río*. Fundación Ignacio Larramendi, Madrid, **2017**, <https://doi.org/10.18558/FIL142>.
- [2] S. Ramírez, *Biografía del Sr. D. Andrés Manuel del Río, primer catedrático de Mineralogía del Colegio de Minería*. Imprenta del Sagrado Corazón de Jesús, Ciudad de México, **1891**.
- [3] J.A. Uribe Salas, *Asclepio*, **2006**, 58(2), 231-260, <https://doi.org/10.3989/asclepio.2006.v58.i2.15>.
- [4] G. Pinto, *An. Quím.* **2020**, 116(1), 38-42.
- [5] P. Acebes Pastrana, “Andrés Manuel del Río y Fernández”, disponible en <https://bit.ly/3GNCEtH>, **2018** (consultado: 10/07/2025).
- [6] L.R. Caswell, *Bulletin His. Chemistry*, **2003**, 28(1), 35-41, <https://doi.org/10.70359/bhc2003v028p035>.
- [7] O. Escamilla, L. Morelos. *Escuelas de Minas Mexicanas. 225 años del Real Seminario de Minería*. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería. División de Educación Continua y a Distancia, **2017**, p. 73.
- [8] G. Pinto, en *Ciencia, técnica y libertad en España* (Eds.: M.A. Puig-Samper, J.M. López Sánchez, M. Prados Martín, A. Lérica Jiménez), SEHCYT, Madrid, **2024**, pp. 311-320.
- [9] A.M. del Río, *Elementos de orictognosia, o del conocimiento de los fósiles, dispuestos, según los principios de A. G. Wérner, para el uso del Real Seminario de Minería de México: primera parte que comprehende las tierras, piedras y sales*. Mariano Joseph de Zúñiga y Ontiveros, México, **1795**.
- [10] M. Ortiz-Reynoso, G. E. Cuevas González-Bravo, *Bol. Soc. Quím. Méx.*, **2023**, 17, 27-31.
- [11] YoelResidente, “Edificio inicial del real seminario de minería en la calle República de Guatemala N.º 90”, disponible en <https://short.upm.es/d68qs>, **2019** (consultado: 16/09/2025).
- [12] YoelResidente, “Vista del palacio de minería en el centro histórico de la ciudad de México”, disponible en <https://short.upm.es/95gfi>, **2020** (consultado: 16/09/2025).

- [13] Congreso de los Diputados, *Archivo histórico*. Disponible en <https://bit.ly/3tXwtvu> (consultado: 16/09/2025).
- [14] A. Arnáiz y Freg, *Ciencia*, **1965**, XXIII(5), 196-200.
- [15] J. Sanchiz, V. Gayol, "Seminario de Genealogía Mexicana", disponible en <https://bit.ly/3Giffjv>, **2022** (consultado: 16/09/2025).
- [16] J.A. Uribe Salas, *Andrés Manuel del Río: El descubridor del vanadio*, Sicómoro, Madrid, **2025**.
- [17] J.A. Uribe Salas, *Saberes*, **2018**, 1(3), 10-29.
- [18] M. Ortiz-Reynoso, G. Cuevas, *Hist. Pharm. Pharm.*, **2022**, 64, 154-186, <https://doi.org/10.3368/hopp.64.2.154>.
- [19] J.L. Bernardes Ribeiro, "Andrés Manuel de Río' (1825) by Rafael Ximeno y Planes - Museo Tolsá - Palacio de Minería - México", disponible en <https://short.upm.es/kOrhk>, **2020** (consultado: 16/09/2025).
- [20] P. Ruiz-Azuara, *Bol. Soc. Quím. Méx.*, **2017**, 11(2), 24-26.
- [21] Wearbeard, *Andrés Manuel del Río, el verdadero descubridor del vanadio*, disponible en <https://short.upm.es/urj2k>, **2017** (consultado: 16/09/2025).
- [22] D. M. Ramírez Sagaón, J. E. Báez García, J. O. C. Jiménez Halla, *Naturaleza y Tecnología*, **2019**, 6(2), 32-38.
- [23] A. del Río, *Mercurio de España*, **1819**, Febrero, 169-176.
- [24] A. M. del Río, *Elementos de orictognosia, ó, del conocimiento de los fósiles, según el sistema de Berzelio, y según los principios de Abraham Gottlob Werner. Parte Práctica: con la sinonimia inglesa, alemana y francesa, para el uso del Seminario Nacional de Minería de México*. Segunda Edición. Imprenta de Juan F. Hurtel, **1832**, Filadelfia, EEUU, p. 50.
- [25] I. Ortiz-Bernard, R.T. Anderson, H.A. Virionis, D.R. Lovley. *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, 70(5), 3091-5, <https://doi.org/10.1128/AEM.70.5.3091-3095.2004>.
- [26] A. M. del Río, *Elementos de orictognosia o sea mineralogía, o del conocimiento de los fósiles, según el sistema del Barón Berzelio, y según los principios de Abraham Gottlob Werner, para uso del Seminario Nacional de Minería*. Parte preparatoria, Imp. de R. Rafael, Ciudad de México, **1846**.
- [27] Royal Society of Chemistry, "Periodic table: Vanadium", disponible en <https://short.upm.es/6lbc9> (consultado: 16/09/2025).
- [28] R. de la Quadra, *An. Ciencias Nat.* **1803**, 6, 1-46.
- [29] M. Bargalló, *Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática*, Porrúa, **1962**, México, p. 832.
- [30] D. L. G. Karsten, *Tablas Mineralógicas 1800*, Mariano J. de Zúñiga y Ontiveros, Ciudad de México, **1804**, pp. 61-62.
- [31] L. N. Vauquelin, *Ann. Chim.* **1798**, 25, 194-205.
- [32] L. N. Vauquelin, *Ann. Chim.* **1798**, 26, 5-22.
- [33] S. Tennant, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1804**, 94, 411-418, <https://doi.org/10.1098/rstl.1804.0018>.
- [34] H.V. Collet-Descotils, *Annalen de Chimie et Physique*, **1805**, 1, LIII, 268-271.
- [35] R. H. Valle, *El Colegio de México*. **1954**, 4, 115-123.
- [36] J.J. Berzelius, *Traité de Chimie, Tome Quatrième*, Firmin Didot frères, Libraires-Éditeurs, Paris, **1831**, p. 642.
- [37] A. W. von Hofmann, *Zur Erinnerung an Friedrich Wöhler*, **1883**, Dümmler, Berlin.
- [38] Science History Institute, "Stamp honoring Andrés Manuel del Río (1764-1849)" disponible en <https://short.upm.es/njvr1>, (consultado: 16/09/2025).
- [39] G. Pinto, *Educ. Quim.*, **2022**, 33(4), 143-155, <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2022.4.0.82131>.
- [40] M. Calabrese, R. M. Gomila, A. Pizzi, A. Frontera, G. Resnati, *Chem. - Eur. J.*, **2023**, 29(60), e202302176, <https://doi.org/10.1002/chem.202302176>.



Gabriel Pinto Cañón

E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid. Grupo Especializado en Didáctica e Historia, común a las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química
 E: gabriel.pinto@upm.es
 ORCID: 0000-0002-8961-7255

Licenciado (1985) y Doctor (1990) en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, se incorporó como docente a la Universidad Politécnica de Madrid en 1986, donde ejerce como catedrático de universidad (área de ingeniería química). Ha investigado sobre espectroscopia aplicada, preparación y propiedades de polímeros y materiales compuestos, recursos didácticos, educación STEAM, e historia de la ciencia, habiendo publicado 200 artículos al respecto. Ha dedicado un esfuerzo especial a la divulgación, en múltiples formatos (conferencias, ferias, artículos, libros, webs...), reconocido, entre otros, por el Premio a la Difusión de la Ciencia (2020) de la Confederación de Sociedades Científicas de España.



Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P.04510 Ciudad de México, México
 E: gecgb@unam.mx
 ORCID: 0000-0002-9528-133X

Investigador titular C del Instituto de Química de la UNAM, realiza investigación experimental y teórica sobre la participación de efectos estereoelectrónicos e interacciones débiles en la conformación y la reactividad. Entre sus contribuciones destacan, el haber probado que la interacción 1,3-syn-diaxial no es responsable de la preferencia conformacional en ciclohexanos y que el efecto Perlin no tiene exclusivamente un origen estereoelectrónico. Fue director del Instituto de Química y presidente de la Sociedad Química de México. Ha sido reconocido con el Premio Premio Weizmann en 1993 y el Premio de Investigación 2002 por la Academia Mexicana de Ciencias.

Noticias de la RSEQ

Éxito de la XL Reunión Bienal de la RSEQ

La XL Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ), celebrada del 30 de junio al 3 de julio de 2025 en el Bilbao Exhibition Centre, concluyó con gran éxito, reuniendo a más de 1.200 participantes en un programa de gran calidad científica.

Durante cuatro días se impartieron ocho conferencias plenarios a cargo de los Profs. Bert Meijer (*Eindhoven University of Technology*), Laura Kiessling (*Massachusetts Institute of Technology*), Joseph Wang (*University of California San Diego*), Helma Wennemers (*ETH Zürich*), Agustí Lledós (*Universitat Autònoma de Barcelona*), Rubén Martín (*Institute of Chemical Research of Catalonia*), José Luis Mascareñas (*Universidad de Santiago de Compostela*) y Pedro J. Pérez (*Universidad de Huelva*). El congreso incluyó, además, 16 simposios temáticos, siete sesiones de póster y el evento especial *ACS on Campus* organizado por la *American Chemical Society*.

El programa científico contó con más de 100 conferenciantes invitados de 12 países, junto con 195 comunicaciones orales, 190 presentaciones flash y 617 pósteres, que reflejan el dinamismo de la comunidad química. También participaron 12 empresas expositoras, además de la Secretaría Técnica de la RSEQ.



El éxito de esta edición ha sido posible gracias a la contribución de todos los participantes, con especial reconocimiento a los coordinadores de los simposios, auténticos artífices del programa científico, y a los voluntarios que apoyaron la organización.

Entrega del premio Medinaveitia-Lourenço 2025 al Prof. Luis Carlos

El 16 de julio se hizo entrega al Prof. Luís Carlos (*Universidad de Aveiro*) del diploma acreditativo del premio Hispano-Portugués Medinaveitia-Lourenço 2025 otorgado por la Real Sociedad Española de Química. La entrega del galardón tuvo lugar en el CIC biomaGUNE donde además impartió una magnífica conferencia titulada, "*Water's hidden density dance: From charged interfaces to protein dynamics*".

Dentro de las actividades asociadas a este premio se incluye la visita a diversas instituciones españolas. Así pues, al día siguiente el Prof. Carlos visitó la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, donde su conferencia también despertó un gran interés.

El premio 'Medinaveitia-Lourenço', instituido conjuntamente por la Sociedad Química de Portugal y la RSEQ, tiene como objetivo reconocer la investigación científica con proyección internacional que se realiza en Portugal y España en cualquiera de sus áreas. Se concede en España en los años impares y en Portugal en los pares.



Entrega del diploma acreditativo al Prof. Luís Carlos.

NOTICIAS GRUPOS ESPECIALIZADOS

XLV Reunión del Grupo de Electroquímica (GEE) de la RSEQ

La XLV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica (GEE) de la RSEQ se celebró en La Laguna (Santa Cruz de Tenerife) entre el 15 y el 18 de julio de 2025, y fue organizada por la Universidad de La Laguna (Dra. Elena Pastor Tejera y la Dra. Carmen Arévalo Morales). Esta reunión incluyó la celebración de las reuniones de las Redes de Investigación E3Tech y Electrobionet y el II Workshop Iberoamericano a Distancia E3Tech "Tecnología electroquímica para el nexo agua/energía a través del Atlántico".

El evento reunió a más de 190 expertos nacionales e internacionales en diferentes ámbitos de la Electroquímica. Durante la reunión, se presentaron 4 conferencias plenarias (Dra. Yaiza González-García, *Delf University of Technology* (Países Bajos); Dra. Beatriz Roldán, *Fritz Haber Institute of the Max Planck Society* (Alemania); Prof. Ángel Cuesta, *University of Aberdeen* (Reino Unido); Dr. Ismael Díez Pérez, *King's College London* (Reino Unido)), 5 conferencias invitadas (Dra. Miriam C. Rodríguez, Universidad de La Laguna (España); Dr. Rubén Rizo, Universidad de Alicante (España); Dra. Karima Lasri, *Mohammed VI Polytechnic University* (Marruecos); Dra. Angélica M. Baena-Moncada, Universidad Nacional de Ingeniería (Perú); Dra. Doris Grumelli, Universidad Nacional de La Plata (Argentina)), 105 comunicaciones orales y 80 comunicaciones en formato póster.



Foto oficial de la XLV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ.

Además, como es ya habitual en las reuniones del GEE, durante la reunión tuvo lugar la defensa de 16 Trabajos de Fin de Máster y de 13 Proyectos de Tesis de los estudiantes de los programas interuniversitarios de Máster y Doctorado en "Electroquímica. Ciencia y Tecnología".

Entrega de los Premios del Grupo de Electroquímica (GEE) 2025

Durante la XLV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica (GEE) de la RSEQ, organizada por la Universidad de La Laguna en La Laguna (Santa Cruz de Tenerife) del 15 al 18 de julio de 2025, se realizó el acto de entrega de los Premios del Grupo de Electroquímica 2025.

Los Premios entregados fueron:

- **Premio 'Jóvenes Talentos' 2025** del Grupo de Electroquímica, concedido a la Dra. Maider Zarrabeitia Ipiña del *Karlsruhe Institute of Technology* (Alemania).

- **X Premio "Antonio Aldaz"** a la mejor Tesis Doctoral en el ámbito de la Electroquímica defendida durante el año 2023. El premio fue concedido a la Dra. Elena Alfonso González (Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC) por la tesis titulada "*Design and development of tandem photoelectrochemical cells for solar energy conversion*" presentada en la Universidad Autónoma de Madrid y dirigida por el Dr. Víctor Antonio de la Peña O'Shea y la Dra. Mariam Barawi Morán del Instituto IMDEA Energía.



De izquierda a derecha: José Solla, Rebeca Marcilla, Maider Zarrabeitia y Elena Pastor.



De izquierda a derecha: José Solla, Carmen Arévalo, Elena Alfonso e Ignacio Sirés.

OTRAS NOTICIAS

Premios Nacionales de Investigación 2025

La Prof. María del Carme Rovira Virgili, miembro de la RSEQ y presidenta del Grupo Especializado de Química y Computación y el Dr. Jesús Campos Manzano, vocal de la Junta de Gobierno de la RSEQ, se encuentran entre los galardonados con los Premios Nacionales de Investigación 2025.

La Prof. María del Carme Rovira Virgili ha recibido el **Premio Nacional de Investigación "Enrique Moles"** en el área de Ciencia y Tecnologías Químicas, mientras que el Dr. Jesús Campos Manzano ha sido reconocido con el **Premio Nacional de Investigación para Jóvenes "María Teresa Toral"**, en el área de Ciencia y Tecnología Químicas.

Estos premios son el reconocimiento más importante de España en el ámbito de la investigación científica. Destacamos aquí alguna reseña de la noticia publicada:

Premio Nacional de Investigación Enrique Moles, en el área de Ciencia y Tecnología Químicas.

María del Carme Rovira Virgili es profesora de investigación ICREA en el Departamento de Química de la Universidad de Barcelona (UB). Ha sido galardonada por sus contribuciones revolucionarias en química computacional aplicada a enzimas de interés biomédico y biotecnológico que han desvelado mecanismos moleculares clave en la glucobiología. Su

trabajo ha impulsado avances en biocombustibles, microbiota intestinal y degradación de polisacáridos marinos, consolidando así su liderazgo internacional.

Premio Nacional de Investigación para Jóvenes María Teresa Toral, en el área de Ciencia y Tecnología Químicas.

Jesús Campos Manzano es investigador en el Instituto de Investigaciones Químicas-CSIC de Sevilla. Ha sido galardonado por su enfoque innovador en química organometálica cooperativa, así como por el desarrollo de nuevas estrategias para la funcionalización de moléculas poco reactivas mediante mecanismos no convencionales. La obtención de financiación competitiva internacional para su propio grupo de investigación, así como la coordinación de numerosos proyectos reflejan su extraordinario liderazgo científico.

Toda la información puede encontrarse aquí: <https://www.ciencia.gob.es/Noticias/2025/septiembre/convocacion-premios-nacionales-investigacion-2025.html>

Desde estas líneas, damos nuestra más sincera enhorabuena a Carme y Jesús. Es un reconocimiento a su buen hacer y a la química de excelencia que se hace en España por lo que son un motivo de orgullo para toda la comunidad química.



Prof. María del Carme Rovira Virgili.



Dr. Jesús Campos Manzano.

La IUPAC traslada su sede a Málaga y Roma

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha decidido trasladar su Secretaría desde Research Triangle Park (Carolina del Norte, EE.UU.) a una doble sede en Málaga (España) y Roma (Italia). La decisión, ratificada por el Consejo de la Unión durante su Asamblea General celebrada en Kuala Lumpur (Malasia), inaugura una nueva etapa en la historia de esta organización, fundada en 1919 y considerada la autoridad mundial en normalización y nomenclatura química. La delegación española estuvo formada por Concepción Gimeno (representante nacional), Ernesto de Jesús Alcañiz y Raquel P. Herrera, y contó también con la presencia de Javier García Martínez, como presidente saliente de la IUPAC.

El presidente de la IUPAC señaló durante el anuncio que esta medida “supone una oportunidad extraordinaria para la comunidad química española”, destacando que la división de operaciones entre Roma y Málaga refuerza el carácter global de la institución. Roma, con su tradición científica y su papel en la diplomacia internacional, y Málaga, como puente entre Europa e Iberoamérica y ejemplo de transformación basada

en el conocimiento, se presentan como sedes complementarias que responden a los retos de la química del siglo XXI.

Desde sus inicios, la IUPAC ha desempeñado un papel fundamental en la estandarización de nomenclaturas, la unificación de pesos atómicos y la definición de la tabla periódica actual, además de promover metodologías científicas consensuadas y la colaboración internacional. Sus sedes administrativas han reflejado siempre este carácter global: París, Zúrich, Basilea y Oxford precedieron al traslado en 1997 a Estados Unidos.

El proceso que ha culminado en la designación de Málaga y Roma comenzó en junio de 2024, con una convocatoria abierta a propuestas internacionales. Más de veinte países manifestaron su interés inicial y finalmente ocho candidaturas fueron evaluadas en detalle. Entre los criterios de selección figuraban la capacidad para apoyar la misión global de la IUPAC, la conectividad internacional, el respaldo institucional y la integración en ecosistemas científicos dinámicos. La propuesta presentada por la Universidad de Málaga, en colaboración con el Ayuntamiento de la ciudad, y la del Consejo Nacional de Investigación de Italia (CNR) resultaron elegidas por su solidez y complementariedad.

En Málaga, la sede se ubicará en el histórico edificio del Rectorado de la Universidad, en pleno centro de la ciudad, mientras que en Roma se alojará en la sede central del CNR, a escasa distancia de la Universidad La Sapienza. Ambas localizaciones estarán plenamente integradas en entornos académicos y de investigación, lo que facilitará la colaboración con científicos y la organización de actividades internacionales.

El traslado no supone únicamente un cambio geográfico, sino una modernización de las operaciones de la IUPAC. El plan incluye la digitalización de procesos, el refuerzo de programas de educación científica y un mayor enfoque en los grandes desafíos globales, como la sostenibilidad química y el cambio climático. La transición se iniciará de inmediato y está previsto que las dos sedes estén plenamente operativas en 2026.



El rector de la Universidad de Málaga, Teodomiro López, y el alcalde de Málaga, Francisco de la Torre, en el acto institucional del anuncio.

La IUPAC lanza la Guía para una Química Responsable

El 14 de julio de 2025, durante la ceremonia inaugural del Congreso Mundial de Química de la IUPAC en Kuala Lumpur (Malasia), la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada presentó oficialmente la Guía para una Química Responsable (*Guiding Principles of Responsible Chemistry*). Se trata de una propuesta ambiciosa que busca transformar la manera en que se enseña, practica y comunica la química en todo el mundo.

Esta guía representa mucho más que un código ético, es un llamamiento global a la acción para que investigadores, docentes, responsables de políticas públicas, líderes industriales y, especialmente, jóvenes científicos trabajen juntos de forma que la química contribuya a solventar los retos globales que enfrentamos. Con la sostenibilidad, la seguridad, el acceso a la información y la transparencia como pilares fundamentales, los ocho principios de los que consta este documento nacen como respuesta al momento crítico que vive

nuestro planeta ante desafíos como el cambio climático, la pérdida de biodiversidad, la desinformación y una acelerada transformación tecnológica.

“La química no solo debe ocuparse de lo que podemos hacer, sino de lo que debemos hacer para garantizar un futuro viable, justo y sostenible para todos”, destacó Javier García Martínez, expresidente de IUPAC y miembro del equipo internacional que elaboró esta iniciativa. La propuesta se alinea con la misión de IUPAC y con declaraciones internacionales como la de Estocolmo, al tiempo que fomenta el diálogo sobre el papel de la química en la sociedad.

Elaborada durante dos años por un equipo internacional de expertos y jóvenes investigadores, en colaboración con el *King's Centre for Visualization in Science* (Canadá), la guía ofrece un contenido accesible y adaptado a los retos educativos y profesionales del siglo XXI. Además de los principios, incluye materiales complementarios como guías docentes,

actividades para estudiantes, ejemplos comentados, buenas prácticas y recursos multimedia.

Toda la información está disponible en el sitio web oficial (<https://iupac.org/responsible-chemistry>), donde también se podrán consultar las traducciones al español actualmente en

preparación. Con esta iniciativa, IUPAC invita a la comunidad química a sumarse a la conversación global sobre el papel de la química en la construcción de un futuro más responsable

01 Jul 2025



Guiding Principles of Responsible Chemistry

Guided by IUPAC's mission as a global organization that provides objective scientific expertise and develops the essential tools for the application and communication of chemical knowledge for the benefit of humankind and the world, chemists should practice:

Responsible Innovation

Employ scientific knowledge and encourage innovations in chemistry to maximize benefits for people and the planet while minimizing and mitigating unintended consequences.



Safety, Security & Sustainability

Implement a culture of safety, security, sustainability, and responsibility in the practice of chemistry.

Ethical Behaviour

Apply ethical values, norms, standards, and judgments to guide the responsible practice of chemistry.



Inclusivity, Equity & Belonging

Nurture a diverse, equitable, and inclusive global community that incorporates a variety of talents, knowledge, and backgrounds to create a flourishing chemistry enterprise.

Communication & Collaboration

Communicate knowledge and practices through education and outreach to equip chemists and the public with the necessary understanding, tools, and values to benefit people and the planet.



Equitable Access

Provide equitable access to information, resources, and opportunities to create an open, inclusive, and collegial environment for the chemistry community.

Integrity & Accuracy

Use and interpret data, models, and theories with integrity, completeness, and accuracy, and make use of the latest technological innovations ethically, responsibly and fairly.



Convergence Across Disciplines

Promote the convergence of chemistry with other disciplines to address global issues and ensure ethical development and the well-being of people and the planet.



International Union of Pure and Applied Chemistry



Creative Commons 4.0 International License



Design by King's Center for Visualization in Science

Infografía de la Guía para una Química Responsable.

<https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2079>

María Cuartero, galardonada con el *EuChemS Lecture Award 2024*

La profesora María Cuartero ha recibido el *EuChemS Lecture Award 2024* en reconocimiento a sus destacadas contribuciones a la química europea. Actualmente es catedrática en la Universidad Católica de Murcia (UCAM), donde lidera la unidad de investigación UCAM-SENS, y *Associate Professor* en el Real Instituto de Tecnología (KTH) de Estocolmo (Suecia), al frente del grupo *Chemical Sensors*.

Doctora en Química por la Universidad de Murcia desde 2014, obtuvo el Premio Extraordinario de Doctorado y el galardón a la mejor tesis de la Sociedad Española de Química Analítica. Tras una estancia posdoctoral en la Universidad de Ginebra (Suiza), inició su carrera independiente en el KTH como *Marie Curie Fellow*. Posteriormente, fue distinguida con una prestigiosa *ERC Starting Grant*.

Su investigación se centra en la digitalización química mediante sensores electroquímicos, con aplicaciones en el análisis de la salud y del medio ambiente. Lidera dos equipos de investigación, con cerca de 30 científicos, que participan en proyectos nacionales y europeos. Sus aportaciones incluyen más de 120 publicaciones y avances significativos en miniaturización y mejora de la sensibilidad de sensores químicos.



Prof. María Cuartero.

Además de su actividad investigadora, María Cuartero participa activamente en congresos y talleres internacionales, y promueve iniciativas que refuerzan la relación entre mujer y ciencia, entre sociedad y ciencia, así como la proyección internacional de la química.

Tres miembros de la RSEQ obtienen una *ERC Starting Grant 2025*

La Real Sociedad Española de Química felicita a sus socios Carla Casadevall, Nicoletta Liguori y Carlos Moreno Yruela, que han sido distinguidos con una *ERC Starting Grant 2025* del Consejo Europeo de Investigación (ERC). Estas ayudas, dotadas con 1,5 millones de euros y cinco años de duración, apoyan a jóvenes investigadores de excelencia en los primeros años de su carrera independiente.

Carla Casadevall desarrolla su actividad en el Departamento de Química Física e Inorgánica de la Universidad Rovira i Virgili y en el Instituto Catalán de Investigación Química, es líder del grupo de investigación Casadevall Lab y presidenta del Grupo de Jóvenes Investigadores de la RSEQ. Carla focaliza su carrera académica en reproducir los procesos fotocatalíticos de conversión de energía que tienen lugar en la naturaleza, que permiten transformar el dióxido de carbono de la atmósfera en glucosa. Con su proyecto «BIOPOLE» busca imitar las estructuras celulares de las plantas que hacen posible la fotosíntesis y la captura de dióxido de carbono de la atmósfera. Para ello, el equipo investigador desarrollará sistemas artificiales basados en membranas poliméricas, polimersomas, para compartimentar reacciones químicas complejas.

Nicoletta Liguori es líder de grupo en el Instituto de Ciencias Fóticas. Su proyecto «MARIONETTE» busca comprender cómo



De izquierda a derecha: Dr. Carla Casadevall, Dr. Nicoletta Liguori y Dr. Carlos Moreno Yruela.

los cambios en la estructura y el entorno de las proteínas fotosintéticas les permiten regular la captación de luz en las plantas. Así pues, este proyecto busca implementar en la fotosíntesis nuevos enfoques de espectroscopía avanzada y simulaciones de dinámica molecular. Esta estrategia permitirá modificar la estructura y el entorno a escala molecular de las proteínas fotosintéticas, y sondear el efecto de estos cambios en la función que desempeñan con un nivel de detalle sin precedentes, tanto en resolución temporal como estructural. Este análisis permitirá

avanzar en la comprensión de cómo es posible que, ajustando el microentorno y modificando la conformación de proteínas fotosintéticas individuales, las plantas puedan realizar la fotosíntesis de manera segura bajo el sol sin sufrir ningún daño.

Carlos Moreno Yruela es investigador en la Escuela Politécnica Federal de Lausana (Suiza), y desarrollará su proyecto «CHEMTUBIO» en el Instituto de Bioingeniería de Cataluña (IBEC). Este proyecto tiene como objetivo el estudio químico de enzimas con potencial terapéutico. En concreto son enzimas que permiten actuar sobre las modificaciones de microtúbulos. Son un tipo de enzimas fundamentales para el funcionamiento de nuestras células que han mostrado un prometedor potencial como dianas terapéuticas para el tratamiento del cáncer, así como de enfermedades cardíacas y neuronales.

El Prof. Luis M. Liz-Marzan ha sido galardonado con el *Dong Qin ACS Award in Nanochemistry*

Recientemente la *American Chemical Society (ACS)* ha anunciado los galardones con los premios nacionales 2026. Estos premios reconocen los méritos excepcionales en diversas áreas de la Química. Es una gran alegría anunciar que nuestro compañero Luis Liz-Marzán ha sido galardonado con el premio *Dong Qin ACS Award in Nanochemistry*. Este premio, recientemente establecido, reconoce sus investigaciones pioneras y de gran impacto en el campo de la nanoquímica. La ceremonia de entrega del premio tendrá lugar en la reunión *ACS Spring* en marzo de 2026.



Prof. Luis Liz-Marzán.

El Prof. Luis Liz-Marzán, es Profesor de Investigación de Ikerbasque y líder del Laboratorio de BioNanoPlasmónica, en el CIC biomaGUNE, en San Sebastián. Este reconocimiento se une a otros muchos recibidos a lo largo de su carrera, como el premio hispano-italiano «González-Ciamician» 2021, el premio franco-español «Catalán-Sabatier» 2020, el Premio Nacional de Investigación «Enrique Moles» 2018, el Dupont de la Ciencia, el Jaime I de Investigación o la Medalla de la Real Sociedad Española de Química.

El grupo del Prof. Marcel Swart, galardonado con el Premio *Dalton Horizon 2025* de la RSC

Una colaboración entre equipos de investigación de ICREA y la Universitat de Girona, la Universidad Carnegie Mellon y la Universidad de Minnesota ha sido reconocida con el Premio *Dalton Horizon 2025* de la *Royal Society of Chemistry (RSC)*. Los grupos de los Profs. Swart, Guo y Que han recibido este galardón por sus avances en el estudio de derivados hierro-oxo no hemo.

Los Premios *Dalton Horizon* distinguen descubrimientos recientes de gran relevancia en química inorgánica, especial-

mente aquellos logrados mediante colaboraciones internacionales. En este caso, la investigación premiada ha combinado de manera ejemplar la metalobioquímica, la química redox de enzimas de hierro no hemo de alta valencia y análogos sintéticos (Que Lab, Minnesota, EE. UU), el análisis espectroscópico de intermedios de alta valencia (Guo Lab, Carnegie Mellon, EE. UU) y el análisis computacional de sistemas de hierro no hemo (Laboratorio de Swart, Girona, España).

Mediante una aproximación integrada de síntesis, catálisis, espectroscopia y teoría, el equipo ha descubierto y caracterizado nuevos ligandos para reacciones oxidativas como la transferencia de átomos de hidrógeno (HAT) y la transferencia de oxígeno (OAT). Tal como explica Bittu Chandra, "uno de los mayores desafíos fue desentrañar el mecanismo detrás de las notables diferencias de reactividad entre dos isómeros topológicos de un complejo Fe(IV)=O no hemo, provocadas por un simple cambio en la orientación respecto al huésped tetraamina macrocíclico".

Este trabajo, añade Abhishek Das, "aporta una comprensión valiosa sobre cómo diseñar la esfera de coordinación primaria y secundaria para desarrollar sistemas modelo sintéticos que imiten la eficiencia de las enzimas". Según Jin Xiong, "los resultados obtenidos pueden impulsar la sostenibilidad al abaratar síntesis químicas o biológicas mediante metodologías de activación C-H más eficientes, que reducen el consumo de materiales y energía".



El Prof. Marcel Swart junto a su grupo de investigación en la Universitat de Girona.

Visita de Morten Meldal a La Rioja

El pasado 27 de marzo tuvo lugar en Logroño la visita del Prof. Morten Meldal, Premio Nobel de Química 2022. Los actos fueron organizados por la Fundación CajaRioja, dentro de su programa Divulgaciencia, coordinado por Eduardo Sáenz de Cabezón, con la colaboración de la Universidad de La Rioja y de la Sección Territorial de La Rioja de la RSEQ.

La jornada se inició en la Universidad de La Rioja, donde el Prof. Meldal firmó en el Libro de Honor acompañado por la rectora, Eva Sanz Arazuri, y posteriormente impartió una conferencia en un Aula Magna repleta de público. En ella



El Prof. Morten Meldal durante su conferencia en la sede de la Fundación CajaRioja.

presentó el desarrollo de la química clic y sus aplicaciones en terapias para diversas enfermedades, transmitiendo con claridad y entusiasmo la relevancia de este campo.

Ya en la sede de la Fundación CajaRioja, el Prof. Meldal mantuvo un encuentro con más de cien estudiantes de secundaria de la región, en una sesión moderada por Eduardo Sáenz de Cabezón e Isabel Calaza. El diálogo con los jóvenes, que plantearon cuestiones científicas, filosóficas y cotidianas, resultó especialmente inspirador. La intervención concluyó de manera sorprendente con una breve actuación del Prof. Meldal a la guitarra eléctrica, que fue recibida con gran entusiasmo por los asistentes.

Por la tarde se celebró en la misma sede una charla abierta al público en general, en la que el Prof. Meldal repasó su trayectoria científica y compartió anécdotas relacionadas con la concesión del Nobel, en un tono cercano y accesible. La jornada finalizó con una cena en una bodega cercana a Logroño, en la que el Prof. Meldal pudo disfrutar de la gastronomía y los vinos riojanos.

La visita constituyó un acontecimiento muy especial para la comunidad científica y educativa riojana, que espera volver a contar en el futuro con la presencia del Prof. Meldal.

Héctor Busto Sancirán y Fayna García Martín

Presidente y Secretaria de la Sección Territorial de La Rioja de la RSEQ.

Tres medallas de bronce y una mención de honor en la 57th International Chemistry Olympiad (IChO'2025)

Los estudiantes españoles Carlos Calderón Alba (Complejo Preuniversitario Mas Camarena, Paterna, Valencia), José Martín Daries (Escuelas San José – Jesuitas, Valencia) y Pau Alarcón Barberà (IES Vila-Roja, Almassora, Castellón) han obtenido medalla de bronce en la 57ª Olimpiada Internacional de Química (IChO 2025). Por su parte, Víctor Zhou (Colegio Internacional Ausiàs March, Picassent, Valencia) ha recibido una mención de honor.

La Olimpiada Internacional de Química es un certamen académico de gran prestigio que se celebra anualmente desde 1968. La edición de 2025 tuvo lugar del 5 al 14 de julio en Dubái (Emiratos Árabes Unidos), con la participación de más de 325 estudiantes procedentes de 92 países, entre ellos España.

Desde la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y el Ministerio de Educación, Formación Profesional y Deportes se ha querido recono-

cer el esfuerzo y entusiasmo del equipo olímpico, así como la labor de sus mentores: los profesores Óscar Rodríguez Montoro (Universidad Rey Juan Carlos) y Jorge Melendo Arrufat (exolímpico, técnico químico de la Armada y de la AGE).

La preparación del equipo español se desarrolló en el campus de Móstoles de la Universidad Rey Juan Carlos, en los laboratorios de química de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, bajo la supervisión de la catedrática de Química Orgánica Mar Ramos Gallego y con la colaboración de profesores y técnicos. Los estudiantes también realizaron prácticas con herramientas de realidad virtual e inteligencia artificial gracias al apoyo del proyecto "Acción COST PurpleGain". La RSEQ agradece a la URJC y a los grupos de investigación implicados la cesión de espacios y tecnologías que han hecho posible la exitosa participación del equipo español en la IChO 2025.



Delegación española en la IChO'2025.

Profesor José Luis Abbud Mas (1942-2025)

Un titán de la química en fase gaseosa y del efecto del disolvente en la reactividad química en disolución

En la primera semana del mes de agosto de este año, a la edad de 84 años, falleció en Madrid el Prof. José Luis Abbud Mas, eminente científico con una brillante trayectoria investigadora de más de tres décadas en el campo de la Química Física Básica en el Instituto de Química-Física "Blas Cabrera" (antes "Rocasolano") del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-Madrid) desde 1986 hasta 2012, en donde puso en marcha el primer y único laboratorio español de Resonancia Ciclotrónica de Iones (FT-ICR) en 1988. Fue también uno de los pilares destacados en la introducción de la investigación científica en la Universidad Kadi Ayyad en Marrakech, creando y dirigiendo el laboratorio de Química-Física Orgánica (1981) y el tercer ciclo de Ciencias Químicas, a principio de los años 80. Destacado y brillante químico-físico, el Prof. Abbud fue uno de los científicos más citados, a nivel mundial en el período 1981-1997 (Datos ISI). Sus contribuciones a la Química-Física Orgánica, en concreto al estudio del efecto del disolvente sobre la reactividad y energética molecular en fase líquida (procesos solvatocrómicos) y de reacciones ion-molécula (intercambios protónicos y electrónicos) en fase gaseosa, son muy notables, pioneras y permanecen altamente citadas a fecha de hoy. Basta destacar tres de sus artículos más citados (según datos de Scopus):

- "Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation", *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2877-2887 (3772 citas),
- "The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities", *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6027-6038 (1664 citas),
- "An examination of linear solvation energy relationships", *Prog. Phys. Org. Chem.* 13 (1981) 485-630 (900 citas); trabajo directamente relacionado con la denominada ecuación de Taft – con quién el Profesor Abbud publicó numerosos trabajos en EE. UU.

El Prof. Abbud Mas nació en Tetuán (Marruecos, 1942), realizó su carrera universitaria en dicho país, y se doctoró en Ciencias Químicas (Universidades de Rabat y de Burdeos-Francia) en 1963. Obtuvo también el grado de "Docteur d'État ès Sciences" en la Universidad de Burdeos en 1970. Antes de incorporarse al sistema universitario-científico español en la Universidad de León, 1984-1986, realizó su investigación y docencia en varios países: Instituto de Tecnología de Tokio (1971-72), Universidad



Prof. José Luis Abbud Mas.

de Rabat (1972-74), Universidad de Uppsala (1973), Universidad de Pittsburgh (EE. UU, 1974-75), Universidad de California, Irvine (1975-78), Universidad Kadi Ayyad (Marrakech, 1978-84), Universidad de Padova (Italia, 1980). En su carrera investigadora, como estudiante doctoral e investigador postdoctoral, el Prof. Abbud trabajó en grupos de investigación prestigiosos, como los de los Profesores L.Y.M. Bellon (Francia), Y. Hatano (Japón), E.M. Arnett (EE. UU) y R.W. Taft (EE. UU). Cabe destacar también sus aportaciones docen-

tes e investigadoras en Marruecos. Fue miembro (Catedrático de Química Física) y fundador de la Facultad de Ciencias de la Universidad Kadi Ayyad de Marrakech, donde enseñó e investigó más de diez años, formando doctores y graduados en Química-Física experimental y teórica, que a día de hoy continúan con la senda formativa iniciada y consolidada por el Prof. Abbud.

En 1986 se incorporó al CSIC, donde formó personal investigador especializado y colaboró con numerosos grupos de investigación nacionales e internacionales. Su prestigio académico y científico le hizo merecedor de numerosas distinciones, como la de miembro Titular de la IUPAC (desde 1997), editor invitado y miembro del "Editorial Board" de la revista *J. Phys. Org. Chem.* (desde 1998), miembro de la RSEQ, que en el año 2005 le distinguió con el premio a la "Excelencia Investigadora de Química Física". Asimismo, fue nombrado *Doctor Honoris Causa* por la Universidad de Tartu (Estonia).

El Prof. Abbud sorprendía por su conocimiento enciclopédico sobre aspectos termodinámicos y cinéticos de la reactividad y energética molecular, y disponía en su biblioteca personal de la bibliografía y documentación clave para abordar el estudio de procesos moleculares fundamentales. Así, por ejemplo, para cuestiones espectroscópicas moleculares siempre recomendaba a sus estudiantes la consulta de los textos básicos, como los del Prof. G. Herzberg (Premio Nobel de Química en 1971). Es importante destacar también su excepcional conocimiento, tenacidad y perseverancia en la aplicación de modelos teóricos de estructura electrónica (DFT y *ab-initio*), así como en la implementación de técnicas experimentales (FT-ICR, RMN y espectroscopias UV-Vis e IR), que le permitieron dilucidar brillantemente mecanismos de solvatación y de reacciones ion-molécula, así como descubrir y proponer especies y enlaces químicos de gran originalidad.

El Prof. Abbud ha dejado una huella imborrable del rigor científico intachable, propio de un investigador de cualidades inigualables a la hora de abordar problemas científicos importantes.

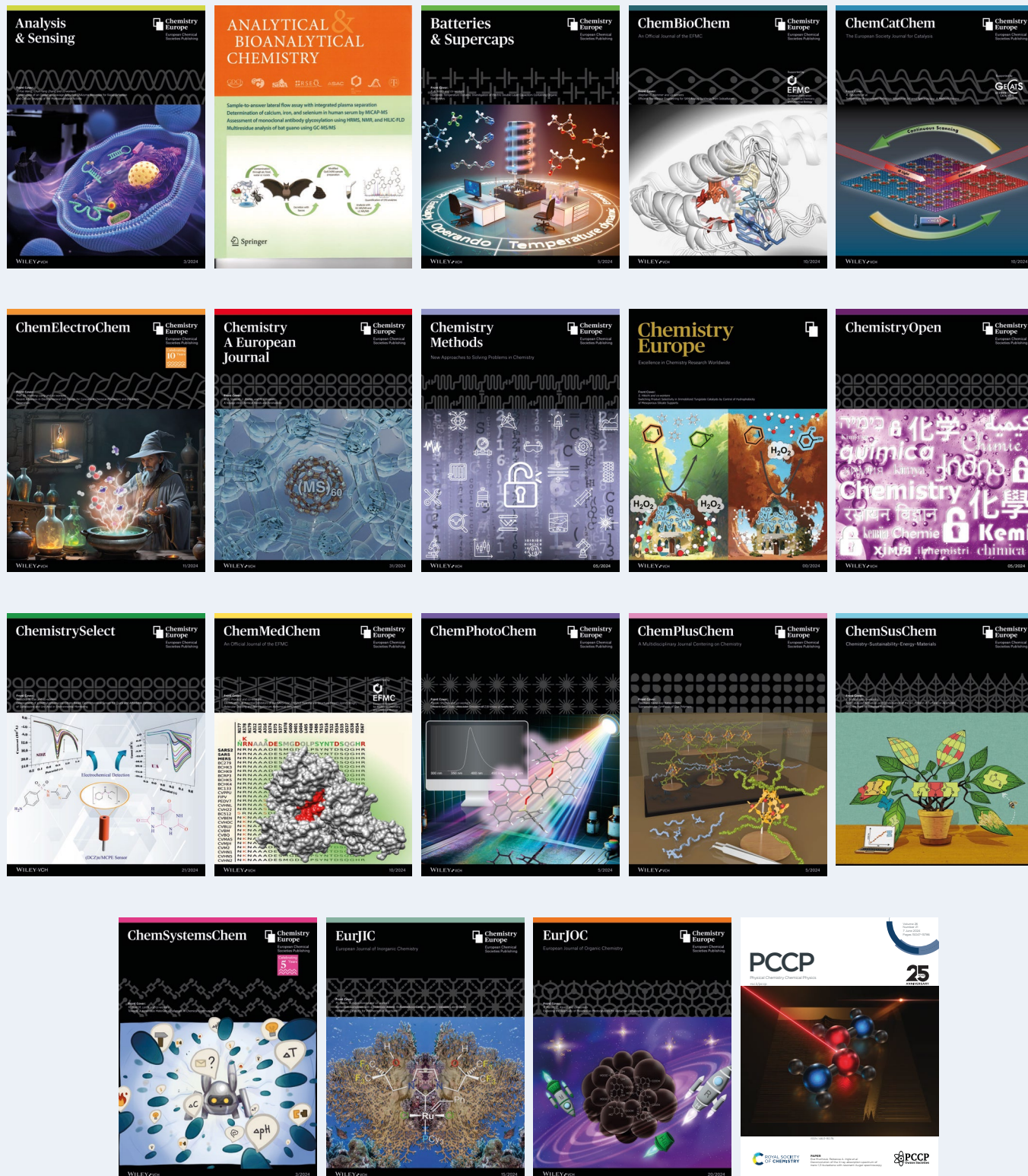
Abderrazzak Douhal¹, Juan Z. Davalos², Josep María Oliva Enrich², A. Ulises Acuña², Ibon Alkorta³ y Jose Elguero³.

¹ Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, e INAMOL, UCLM, Toledo.

² Instituto de Química Física Blas Cabrera, CSIC, Madrid.

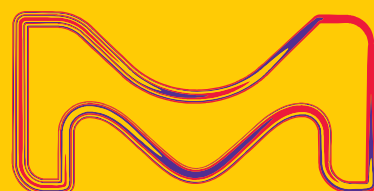
³ Instituto de Química Médica, CSIC, Madrid.

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química



New Chemistry Products for **Drug Discovery & Development**

Issue 1 2023



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

Sigma-Aldrich®
Lab & Production Materials