





- Aldrich Química
- Bruker
- Cepsa
- Feique
- Janssen Cilag
- Lilly España
- Sugelabor

*Anales de Química*  
Revista de la Real Sociedad Española de Química

Comité Editorial

**Editor General**  
Miguel Ángel Sierra  
*Universidad Complutense de Madrid*

**Comité Editorial:**  
Fernando P. Cossío  
*Universidad del País Vasco*  
*Ikerbaske*

Juan José Lucena  
*Universidad Autónoma de Madrid*

Sonsoles Martín Santamaría  
*CIB - CSIC*

Carmen Redondo  
*Colegio Estudio*

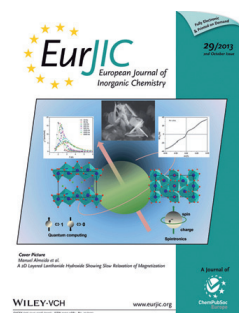
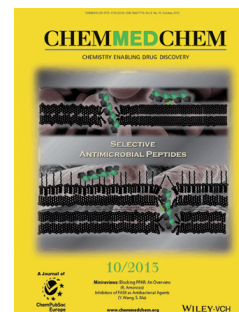
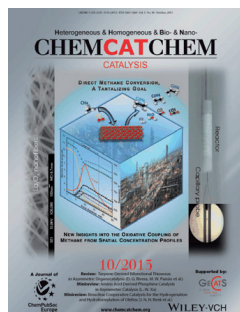
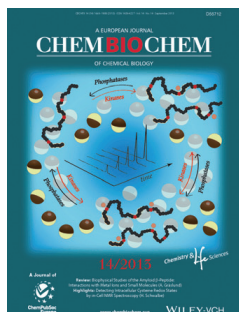
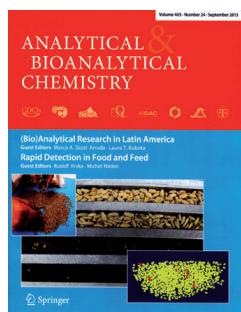
M<sup>a</sup> Jesús Santesmases  
Navarro de Palencia  
*Instituto de Filosofía del CSIC*

María C. de la Torre  
*Instituto de Química General del CSIC*

**Secretaría Editorial:**  
Patricia Yáñez-Sedeño  
*Real Sociedad Española de Química*

**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Universidad Complutense**  
Ciudad Universitaria  
28040 Madrid  
Tel (+34) 913 944 356  
Fax (+34) 915 433 879  
[www.rseq.org](http://www.rseq.org)

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Adiós a la edición impresa de *Anales de Química*.  
Bienvenida a la edición digital

**Composición y producción:**

[www.disegrafsl.es](http://www.disegrafsl.es)



DISEGRAF

**Ilustración de cubierta:**

Rodrigo Vega Moyano

*Anales de Química*

Volumen 110 ♦ Número 2 ♦ Segunda época  
abril-junio 2014

**Sumario**

<b>Editorial</b> .....	96
<i>Miguel Ángel Sierra</i>	
<b>Carta del Presidente</b> .....	97
<i>Jesús Jiménez Barbero</i>	
<b>Entrevista a Alfredo Pérez Rubalcaba</b> .....	98
<i>María C. de la Torre y Miguel Ángel Sierra</i>	
<b>Cartas al Editor – Dicotomías falsas e interesadas</b> .....	106
<i>José Luis Mascareñas</i>	
<b>Opinión – La mirada de Zenón</b> .....	107
<i>Pablo Espinet</i>	
<b>Investigación Química</b>	
En enlace químico y su supervivencia en la Química Cuántica .....	113
<i>Julia Contreras-García, Alberto Otero-de-la-Roza y J. Manuel Recio</i>	
Sintonía de fullerenos: la magia de la encapsulación .....	121
<i>Núria Alegret, Antonio Rodríguez-Forteza y Josep María Poblet</i>	
El metano como materia prima: un reto vigente .....	131
<i>Ana Caballero y Pedro J. Pérez</i>	
Catálisis homogénea con oro: desde los primeros pasos hasta la fiebre del oro .....	140
<i>Javier Carreras y Antonio M. Echavarren</i>	
<b>Historia de la Química</b>	
William Thomas Brande: químico precoz y entusiasta .....	144
<i>Jaime Wisniak</i>	
Enrique Moles (1883-1953): Esplendor y represión de la ciencia en España .....	152
<i>Joaquim Sales y Agustí Nieto-Galan</i>	
<b>Enseñanza en el aula</b>	
El nacimiento del átomo cuántico: una breve historia de sus comienzos .....	162
<i>Marcelo Boveri</i>	
<b>Noticias de la RSEQ</b> .....	170

# EDITORIAL

MIGUEL ÁNGEL SIERRA

Resulta curioso. No sólo soy Editor General de *Anales de Química*, algo que nunca se me hubiera ocurrido, sino que mi primer número como editor de la Revista marca un cambio drástico en *Anales de Química*: su paso a ser una publicación totalmente electrónica. Estas contradicciones que tiene la vida te llevan a reflexionar si, en realidad, no te estas dejando llevar por tu natural arrogancia y estás intentando morder más de lo que puedes tragar. No puedo negar que el proyecto es atractivo y fascinante: transformar una publicación que tiene más de 100 años de historia en un instrumento de comunicación del siglo XXI y todo ello sin que la revista pierda su carácter y su sabor. ¿Cómo hacerlo? Pues como decía el chiste “con mucho cuidado”. Escuchando a los que saben más que tú y aprendiendo de la experiencia de los que te han precedido. Eso sí, la impronta que dejaré (si es que queda alguna) en *Anales de Química* será muy mía. Y por ser tan mía será la de todos vosotros que sois los que hacéis *Anales*, porque si hay algo en lo que creo es que la suma de las partes es siempre mayor que el todo.

Transformar una publicación con una estructura en papel a un nuevo formato electrónico tiene implicaciones muy serias y que van mucho más allá de puros gustos personales. No voy ponerme de parte de aquellos que se adhieren al papel como el pegamento, ni de aquellos para los que todo lo que no es tecnología carece de valor. Lo que sí es cierto es que ahora contamos con un medio de comunicación abierto y accesible a todo el planeta. Ya no se trata de recibir la revista y ponerla en una estantería a almacenar polvo, después de dejarla en la mesa un tiempo para que se vea (o incluso de leerla que hay gente para todo). Un buscador cualquiera en Internet puede darte acceso a una frase, una dirección, un concepto o una idea vertidos en *Anales de Química*. Y esto es poder. El poder de transmitir conocimiento, el poder de protestar, de reclamar y de opinar. En definitiva, el poder de que te escuchen. Es esto lo que quiero que sea *Anales de Química* con vuestra ayuda. Un medio en el que no sólo se publican artículos, sino la voz para que la Comunidad Química Española exprese de forma libre sus ideas, sus



reivindicaciones y porque no, su sufrimiento y malestar con la situación en la que estamos. Como dije en un acto público “estos políticos miopes y faltos de conocimiento sobre lo que es la Ciencia han acabado con 30 años de duro trabajo en un par de años de ineptitud”. Pues bien allí molesté con este comentario a cuantos ¿15 ó 20 personas? y se solidarizaron conmigo mis amigos (4 ó 5 que uno no tiene tantos) que me quieren a pesar de todo. Por lo bajo, está editorial aparecerá más de mil veces usando un buscador, incluso si se hace una búsqueda al azar. Suponiendo que la miren 200 personas, mi voz (nuestra voz) se ha multiplicado por 10. Este es nuestro poder y está a vuestra disposición para que os escuchen.

Cuento con vosotros para hacer este cambio y cuento con un magnífico equipo editorial que hará cuanto sea posible para llevar a buen término estas ideas. Es el momento de poner las quejas y, por supuesto, las alabanzas por escrito. ¿Se necesita valor? Yo creo que no, simplemente cambiar la mentalidad, dejar de ver *Anales de Química* como *Anales de Química* y mirar la revista con nuevos ojos, con los de aquellos que no sólo pueden cambiar las cosas sino que están dispuestos a hacerlo.

Gracias por leer.

MIGUEL ÁNGEL SIERRA  
Editor General de *Anales de Química*



# CARTA DEL PRESIDENTE

JESÚS JIMÉNEZ BARBERO

Queridos amigos y colegas:

Quiero dedicaros unas líneas para conmemorar el inicio de una nueva aventura por parte de nuestra RSEQ: nuestra revista *Anales de Química* tendrá desde este número un formato exclusivamente digital. Es la continuación lógica del camino que llevamos recorrido desde hace más de un siglo. Todo mi agradecimiento a aquellos que han hecho posible este viaje, especialmente a todo los Editores Generales de *Anales*. Todo mi cariño y apoyo a Miguel Ángel Sierra, que ha aceptado el reto de pilotar esta nueva etapa, que junto a las personas que han diseñado la nueva página web, y aquí quiero mencionar a Sonsoles Martín Santamaría, nos permitirá abordar con éxito la evolución de la revista a formato electrónico. También, a toda la Junta de Gobierno de la RSEQ, con su Secretario General, Pedro Pérez, a la cabeza. Gracias a todos.

La nueva andadura que emprende la Real Sociedad Española de Química se enriquece con el lanzamiento de un nuevo logo para nuestra RSEQ adaptado al siglo XXI. Espero que este logo se convierta en el símbolo, no sólo de la RSEQ, sino de todos los Químicos de este país. Además, por primera vez en su historia, *Anales de Química* tiene un logo independiente que, aunque emana del logo de la Sociedad, identifica claramente nuestra revista. Deseo que estos cambios, reflejados en nuestros nuevos logos, se asocien con el inicio de una nueva era, en la que los momentos de dificultad por los que estamos pasando sean sólo un recuerdo. Como



Presidente de la Real Sociedad Española de Química seguiré trabajando, con el apoyo y esfuerzo de todos vosotros, intentando situar a la Química en el lugar que se merece.

Os envío muchos ánimos.

Hasta pronto.

JESÚS.



# ALFREDO PÉREZ RUBALCABA

## QUÍMICO Y POLÍTICO

---

**A**ctual Secretario General del PSOE y Diputado en las Cortes por Madrid, Alfredo Pérez Rubalcaba, se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Realizó su Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias Químicas de esta Universidad de la que en la actualidad es Profesor Titular.

Su ingreso en el PSOE en 1974 le permitió colaborar en diversas comisiones de enseñanza e investigación. Años más tarde, con la llegada del PSOE al gobierno en 1982, Alfredo Pérez Rubalcaba, ejerció distintos cargos relacionados con la Universidad, la investigación y el sistema educativo. Diez años más tarde, en 1992, asumió la cartera de Educación y Ciencia, y posteriormente se hizo cargo del Ministerio de la Presidencia y Relaciones con las Cortes. Volvió al gobierno en el año 2006 como Ministro del Interior, en el año 2010 asumiría también el cargo de Vicepresidente Primero y Portavoz del gobierno.

Rubalcaba nos recibió en su despacho de la calle Ferraz en Madrid, sede central del PSOE el día 10 de Abril de 2014. Después de una conversación informal empezamos la entrevista-conversación que transcurrió de forma relajada.

— *Alfredo, según nuestros datos eres el primer químico de tu familia. ¿Qué te llevó a la Química?*

Es verdad, no hay ningún químico en mi familia. La historia que os voy a contar probablemente no sea la mejor forma de elegir una carrera. Yo quería hacer Filosofía y Letras pero mi padre no era de la misma opinión. Como tenía muy buenas notas en el Bachillerato él quería que fuese, cómo no, Ingeniero. Entre la Ingeniería y la Filosofía aparecieron las Ciencias. En aquel entonces ya empecé a negociar y le convencí para hacer una carrera de Ciencias. Al terminar el primer año ya tenía claro hacer Química y de ahí hasta ahora.

— *Nosotros pensábamos que fue tu afición por la novela policíaca la que te llevó a la Química.*

No, esta afición es posterior.

— *¿Algún autor favorito?*

La lista sería interminable: empezaría por los norteamericanos, Chandler, McBain, Thompson, Ellroy, Leonard Seguiría por los que podríamos denominar clásicos, Conan Doyle, Poe, Collins, A. Christie, Simenon. Y no podría olvidar a los españoles, Montalbán, Silva, Bartlett, Juan Madrid, Domingo Villar. Cuando empecé a leer novela negra, lo normal era la novela negra americana. Ahora las librerías están llenas de novelas de todos los países. Hay buena novela negra, por supuesto, sueca, china, islandesa griega. Hay un autor griego Petros Márkaris, muy conocido, que escribe novela negra. Describe la actual crisis en Grecia con un gran sentido del humor, como viven los policías la crisis, sin coches, van andando, sin sirenas. Espectacular. Pero también me apasiona la novela policíaca romana, egipcia, de todas las épocas.

— *Nos parece que la Ciencia Ficción está más próxima a la Química.*

Yo me aficiono a la Ciencia Ficción más tarde, cuando terminé la carrera. Fue una amiga, Profesora de Política, Estrella López Keller quien me aficionó a la Ciencia Ficción. Luego dejé la Ciencia Ficción y apareció la novela negra, alrededor de los 90.

— *Es obligado preguntarte ¿dónde te sientes más suelto, en un aula con 100 es-*

*tudiantes o en el hemiciclo del Congreso de los Diputados?*

¿Sabéis qué pasa?, que no es muy distinto. Veréis, yo tengo una manía y es prepararme mis discursos. Yo me los escribo. Lo he dicho muchas veces y es porque en el fondo una intervención en el Congreso es casi una clase. Por ejemplo, mi última intervención sobre Cataluña. He trabajado en esto todo el fin de semana. El discurso debe tener una lógica, esto viene de mi época como científico. Cada paso tiene que llevar al siguiente y al final a una conclusión. Además, como hacía en mis clases, procuro que mis discursos sean inteligibles, no solo para los que me escuchan en el Parlamento sino para los de fuera. Inevitablemente, a veces, esto quita fuerza política al discurso. Ya sabéis que la política se construye sobre frases muy cortitas y muy claras. Se dice mucho en las agendas políticas que la política es pedagogía. Sin embargo, en mi caso es así, como puede verse en mis discursos y por eso necesito hacerlos yo.

Volviendo a este discurso sobre Cataluña me costó muchísimo. Sabía lo que quería decir pero no encontraba ni el orden ni la lógica. Me entendéis perfectamente como profesores. Seguro que esto os pasa.

— *Claro, además lo que dices nos recuerda mucho a cómo se estructura un trabajo científico.*

Pues claro, o una Tesis Doctoral, lo que os digo sobre cómo preparo mis discursos políticos es muy científico.

— *En este sentido Alfredo, ¿te sientes solo en un Parlamento con tan pocos*

“Una intervención  
en el Congreso es casi  
una clase”

*científicos? Seguro que además notas diferencias entre una mayoría de abogados y economistas y una abrumadora minoría de científicos.*

Si, si, clarísimamente. Los enfoques son completamente distintos. Volvemos a Cataluña. Yo hice un discurso y Rajoy otro. El de Rajoy fue jurídico. El mío fue político. Es verdad que esto puede tener otras interpretaciones. Probablemente Rajoy tenga serios problemas para hacer un discurso político sobre Cataluña y yo no. Ha dicho muchas barbaridades cuando estaba en la oposición. Y además, Rajoy es un registrador de la propiedad y yo soy un químico. Quizá sea eso también.

Hacer una Tesis Doctoral es lo más parecido a hacer una ley. Partes de



En los Jardines del Campus de Ciencias de la Universidad Complutense (hacia 1980).

## “Hacer una Tesis Doctoral es lo más parecido a hacer una ley”

unos hechos experimentales, los analizas y al final tienes unas conclusiones que racionalizan esos hechos experimentales. Este proceso es análogo a hacer una ley. ¿Y sabéis dónde chocan más la ciencia y la política para alguien como yo con una formación científica?, pues en que en un laboratorio si te falla un experimento haces otro y vas cambiando las condiciones experimentales hasta que encuentras lo que buscas. En política no. En política una vez que tomas una decisión ya no es tan fácil volver atrás.

Continuando con esto, en mi época en el Ministerio de Educación hice algo que nunca se había hecho en España, experimentar. Para desarrollar la LOGSE (que dicho sea de paso es una ley mucho mejor de lo que se dice y algún día la historia lo reconocerá así) hicimos experiencias previas. Me daba muchísimo miedo hacer algo sin saber cuál sería su resultado. Esto es lo que le falta a la política, el sistema de prueba y error. Algo que es absolutamente racional para un científico no existe en política. Por eso los científicos somos muchas veces más lentos en la toma de decisiones. Este es un tema que como podéis imaginar no es la primera vez que lo pienso y que he analizado en profundidad.

*— Esto es una opinión personal, pero probablemente el nivel de éxito es mayor en las leyes que se elaboran siguiendo un*

*criterio “experimental” que en aquellas que se hacen de forma “tradicional”.*

Si. Esto es muy anglosajón. Para cambiar algo importante, lo razonable sería ver como funcionan los cambios. Lógicamente dentro de unos límites ya que el proceso no se puede llevar al infinito porque no avanzaríamos. Otra cosa que en política es buena es la rectificación (algo que en ciencia se da por supuesto). Pero no os engaños. En política rectificar se considera que equivale a reconocer un error. ¿Os acordáis de la frase de Fraga *Usted solo acierta cuando rectifica*? La frase es muy buena pero no digáis que no choca con la racionalidad. Oiga no pasa nada, yo he hecho esto, se ha aprobado en las Cortes, ha salido mal y lo rectifico. Pero eso no sucede así, la política tiene reglas que chocan a veces con la racionalidad científica. Tened en cuenta que la política se escribe muchas veces a grandes brochazos: La comunicación es un titular, pero mira debajo. Debajo del titular tiene que haber un sustrato, tiene que haber una base, tiene que haber algo. Esa es mi forma de ver las cosas. No todo el mundo lo ve igual. Hay quién sólo piensa en los titulares.

*— Estas ideas derivan sin duda de tu formación.*

Si claro. Estudié 5 años de Química y luego estuve 10 años en la Facultad. Me marché con 32 años y había llegado con 17. Son 15 años en los que te moldeas y construyes tus esquemas de razonamiento.

*— Hablando de la Facultad y de aquellos años, si te decimos magnesianos, bruto de la cueva de Marinas,*

En realidad habéis hecho una mezcla. Es verdad que en la cueva de Marinas había unos aparatos muy sofisticados, “aparatosos”, valga la redundancia. Yo tenía uno un poco más modesto para filtrar magnesianos. Lo llamábamos el “bruto mecánico”. En aquel momento ponían en televisión una serie que se llamaba Mazingher Z. Este robot tenía enemigos, me acuerdo ahora de uno que se llamaba Brutus. Yo a cada experimento le ponía el nombre de uno de estos. Mis compañeros de laboratorio recortaban el cromo correspon-

diente y lo ponían allí.

— *Un miembro del comité editorial (no te voy a decir quién) nos dijo que cantabas como Serrat y que además los hacías muy bien. ¿Sigues cantando?*

Bueno, ya no canto o canto poco. Pero sí, cantaba bien. Eso es muy cántabro. Los cántabros solemos cantar bien,

**“Otra cosa que en política es buena es la rectificación”**

ahí queda eso, y en mi casa cantábamos muy bien. La verdad es que yo imitaba a Serrat y canto bien todavía, eso sí con registros un poco diferentes, me gustaba cantar. En el Norte es muy frecuente que las fiestas familiares acaben cantando. Mi madre hacía una segunda maravillosa.

— *Estos son recuerdos de los que te conocen.*

Sí, seguro que me han oído cantar. Además, yo cantaba mucho en el laboratorio mientras trabajaba.

**“Para correr delante de la policía hay que ir con la masa”**

— *Ahí, animando al magnesiano.*

Sí. Yo trabajaba en aquella época en un laboratorio desde el que se veían las mejores puestas de Sol del mundo. Son maravillosas, diferentes completamente en primavera o en otoño.

¿El otro día fui a la Facultad, sabéis? Voy a contaros una cosa. Yo a veces voy a la Facultad. Pocas, pero si me veis por allí pensad que algo pasa porque suelo ir cuando estoy mal. No voy mucho, pero subo al Departamento me tomo un café con los amigos, y bueno.

— *Todo el mundo sabe que fuiste un velocista brillante. Tenías los 100 m por debajo de los 11s. Recordando aquella época, correr así de bien tuvo que ser muy útil delante de la policía*

No, no. Os voy a explicar, no. Veréis, para correr delante de la policía hay que ir con la masa. Si corres mucho y te destacas te ven. Lo ideal era estar en el centro, rodeado. Correr mucho no era bueno, todo lo contrario. Había que reprimirse. Si te ponías el primero te atizaban. Siempre en una “mani” hay que ir en el grupo del centro.

**“Mi generación llegó a la política de forma completamente distinta a como se llega ahora”**

— *¿En aquellos momentos pensabas que llegarías a ser Ministro del Interior?*

No, para nada. Mi generación llegó a la política de forma completamente distinta a como se llega ahora. Ahora decides entrar en política, incluso hay gente que estudia para ello, lo que me parece bien. En mi generación no. Lo último que imaginé es que iba a dedicarme a la política. Yo me hice antifranquista. Me fastidiaba la dictadura y de ahí pasé a la izquierda. Pero fue cuando mataron a Enrique Ruano cuando descubrí que no había libertad. Como veis fue algo, muy elemental.

— *¿Así decidiste dejar la Química?*

No. Yo era responsable de universidad del Partido Socialista en aquel momento. Bueno, exactamente era responsable de los profesores no numerarios (PNNs). De allí salió mucha gente relativamente joven que luego se dedicó a la política. Yo trabajé en el programa de universidades del PSOE en el 82. De hecho, creo que la redacción final de ese programa la hice yo. Cuando nombraron a José María Maravall Ministro de Educación me llamó un día y me dijo que lo razonable era que quien había cocinado el programa lo aplicase. Tengo que decir que Jose Mari era amigo mío y esto me pareció sensato. Pero le dije “vale, Jose, pero yo no

voy a dejar mi carrera científica, todo lo más un año o dos” y, bueno, aquí estoy.

— *¿No te arrepientes? ¿No añoras la Universidad?*

Me daba tanta pena, que cuando iba a la Secretaría de Estado que entonces estaba en Serrano 150, bajaba por la N-VI y pasaba por delante de la Facultad de Biológicas. Oye, me daba tanta pena que tuve que cambiar de ruta. Lo echo realmente de menos. Intenté aguantar. Estuve dando clases mientras era Director General. Después lo dejé y volví otra vez entre el 96 y el 2000. Fijaos si lo echo de menos.

— *Si te parece, pasamos a una parte más política. Hemos tenido durante la democracia muchas leyes de educación, lo que para los docentes es como poco desconcertante. ¿No te parece que es necesario un pacto de estado sobre la educación que dure 40 años como se hace fuera de aquí?*

No ha habido tantas leyes. La estructura del sistema educativo español la cambia la ley de 1970 de Villar Palasi y el siguiente cambio es el de 1992 con la LOGSE. Después ha habido cambios pero no en lo fundamental. La estructura educativa no ha cambiado desde el 92. Se han hecho muchas reformas parciales, aunque tampoco tantas. Si os dais cuenta la ley de Pilar del Castillo no llegó a entrar en vigor porque el PSOE la bloqueó en 2004. Después vino la ley de calidad de 2006 y ahora la que acaba de hacer Wert. Cada Ministro de Educación tiene la necesidad, no sé muy bien el porqué, de decir que ha hecho algo histórico. Muchas leyes que se han vendido como cambios fundamentales del sistema educativo son solo cambios





Con José María Maravall, hacia 1983.

menores. Desgraciadamente, se ha instaurado la idea de que ha habido muchas leyes de educación, pero no es cierto.

*¿Tú crees entonces que no es necesario un pacto de estado? Lo que percibimos los que estamos implicados en la docencia es que hay cambios constantes. Esto provoca un verdadero desconcierto. Por ponerte un ejemplo, hemos llegado a cambiar el sistema de calificación de Tesis Doctorales 2 veces en menos de 3 meses.*

Esos son cambios de forma. Cambios de fondo, de estructura, no los ha habido. Un cambio de fondo sería, por ejemplo, declarar la enseñanza obligatoria hasta los 18 años. Eso sí se cambia la vida. Eso sí, cambios menores los hay con frecuencia. En primaria y en secundaria cada comienzo de curso. Pero os voy a decir una cosa: quien piense que el derecho administrativo cambia por si solo la educación se equivoca. Para cambiar lo que pasa dentro de un aula hacen falta muchas otras cosas.

Nuestro sistema educativo tiene una estructura similar a la del finlandés, que es uno de los mejores sistemas educativos del mundo. Nuestro problema, no es estructural, no es “macro” sino “micro”. En vez de organizar una pelea sobre cómo estructuramos la secundaria, deberíamos preguntarnos cómo cambiar lo que pasa en el aula, me refiero a la atención del profesor al alumno. Siendo claro: la formación de los profesores.

Yo creo que ésta es nuestra asignatura pendiente. Un sistema distinto de formación del profesorado. Ahí fui cobarde. Cuando hicimos la LOGSE fuimos conservadores en el tema clave de la formación inicial del profesorado. Al final, es esencial establecer cómo se forma un profesor.

Un pacto educativo, sí. Esto nadie lo sabe. En la última legislatura de Zapatero, Ángel Gabilondo tuvo un pacto cerrado. Os preguntareis por qué no se cerró. Pues por el sistema de admisión de alumnos en los centros educativos. Esto es un problema ideológico: no es lo mismo que el alumno elija el centro que el centro elija al alumno. El PP quería a toda costa que los centros eligieran a sus alumnos y ahí acabó todo.

*— En este país hay una resistencia muy fuerte cuando se trata de promover la excelencia educativa. Se habla de falta de igualdad, trato discriminatorio ¿No consideras que lo que se debe promover es la igualdad absoluta de oportunidades pero, al mismo tiempo, hacer una política de estado para promover la excelencia en los distintos niveles educativos?*

Este es un magnífico debate. Es verdad que las políticas educativas se preocupan más del que fracasa que del que sale adelante. Y tiene lógica. El fracaso escolar es un fracaso social además de individual. Os voy a decir más y esto no lo percibe la gente: en

**“ Los mecanismos de creación de excelencia deben entrar en el sistema educativo progresivamente ”**

la sociedad del conocimiento en la que vivimos el fracaso escolar, que como os digo es un fracaso social, te puede llevar al final a una situación de exclusión social. La sociedad a la que vamos exige cada vez más conocimiento y eso hace que el fracaso escolar sea un drama social, que puede crear legiones de excluidos.

Los mecanismos de creación de excelencia son más complicados de establecer. Estos mecanismos deben entrar en el sistema educativo progresivamente. Buscar excelencia en primaria me parece que carece de sentido, en bachillerato ya tiene más sentido y en la universidad todo el sentido. En el doctorado todo debe ser excelencia.

Esto nos lleva a otro problema y es que el tratamiento de la excelencia se confunde a menudo. Se oye por ejemplo, “mi hijo tiene muchos sobresalientes y está en clase con gente que suspende y entonces se me retrasa”. Eso cuando los niños tienen seis, siete años es una monstruosidad. La educación en los niveles obligatorios debe buscar que todos los jóvenes salgan adelante, la igualdad de resultados. Después ya no. Después hay que alcanzar la igualdad de oportunidades que, por supuesto, es compatible con la excelencia.

Es verdad que se dice que nuestro sistema educativo tiene un problema con la excelencia, nos lo dice “PISA”. Esto de PISA es tan discutible. Yo no estoy tan seguro. Os voy a dar un dato, los estudiantes Erasmus miden la calidad de un sistema en los niveles más altos. Los resultados de los estudiantes Erasmus españoles son excelentes. Lo mismo pasa con nuestros estudiantes postdoctorales.

*— Una pregunta muy concreta. ¿Qué va hacer el PSOE con la ley Wert si gana las elecciones y vuelve al gobierno?*

La vamos a derogar. La ley Wert es un pastiche. Tiene una parte ideológica como es meter la religión católica en el currículo académico y hacer valer la

# 2 “Derogaremos la ley Wert”

Alfredo Pérez Rubalcaba: Químico y Político

“Hay que pagar mejor a los profesores y formarlos de una manera análoga al MIR”

nota en esta asignatura para becas, selectividad etc. Este tema estaba ya “pacificado”. El sistema educativo tenía un equilibrio bastante conseguido entre el que quiere estudiar religión y el que no quiere. Por poneros otro ejemplo, también es ideológico permitir que los solares destinados a la educación se pongan en manos de la educación privada o prolongar los conciertos educativos hasta seis años. No sé si os habéis dado cuenta, pero es la primera vez en la historia en la que desaparece el carácter de servicio público de la educación. La educación española ha sido un servicio público desde los años 70 del siglo pasado. ¿Por qué lo quitan si es evidente para cualquiera que es un servicio público? Por ideología.

Luego está la cuestión de la formación profesional. Corremos el riesgo de volver a los 70, en los que la FP era una vía educativa de segunda división. Nosotros tratamos de que a la formación profesional se accediese con el título de ESO, creamos una FP superior y todo esto porque creemos que nuestro sistema educativo tiene que tener dos ramas interconectadas: la profesional y la académica. La Universidad está al final del todo y, en los años 70 y 80 se “quedó” con toda la educación superior. Ese error se intentó corregir en la LOGSE con la creación de la FP superior. No toda la enseñanza superior debe estar en la Universidad, ese es mi criterio. La ley Wert coloca otra vez la FP como una salida para gente “que no pasa”.

— ¿Entonces cuál es el futuro?

El futuro es la flexibilidad. Si miramos lo que hay por ahí fuera, en países como Estados Unidos, que tienen tasas de educación superior más altas que la nuestra, la gente va y viene de la Universidad. Hacen un curso, pasan a trabajar, vuelven a la Universidad, incluso mientras trabajan. Nos tenemos que meter en la cabeza que la formación en la Universidad debe cubrir toda una vida. Lo veis, ¿no? Tal cual van las cosas, los trabajadores van a tener que actualizarse permanentemente, lo que implica flexibilidad. O lo que es lo mismo, que alguien que haya hecho FP pueda entrar



Alfredo Pérez Rubalcaba en 2006.

en la Universidad en cualquier momento de su vida profesional si lo desea o si lo necesita. Esto, que se hace rutinariamente en otros países, me parece mucho más justo en términos sociales: el estar fuera de la Universidad unos años por los motivos que sean y no quedar excluido para siempre del sistema educativo. Así se enriquece al país en términos de justicia social y además es el futuro de la Universidad.

“El futuro de la educación es la flexibilidad”

— ¿Hay que cambiar entonces el concepto actual de Universidad?

Pues claro. La Universidad tiene que ser más flexible, más dinámica, sin las rigideces actuales. Necesitamos una Universidad distinta en la que se pueda estudiar por la mañana, por la tarde, incluso por la noche, en la que te puedas reincorporar en función de tus necesidades. Vamos una Universidad completamente distinta.

— ¿Y de dónde van a salir los recursos para poner esto en marcha?

Este sistema no es más caro. Se trata de mejor organización y mayor flexibilidad. Yo tengo claro que hay que ir hacia esto. En cualquier caso, España no saldrá adelante reduciendo su gasto educativo. Y eso es lo que está pasando en los últimos dos años.

— Otro problema es el empobrecimiento de la formación en Ciencias que está experimentando el país.

Yo creo, otra vez, que tiene que ver con la formación inicial del profesorado, sobre todo en Bachillerato. En todo caso, lo del empobrecimiento habría que medirlo. No es lo mismo que estudie un 20% de la población o que estudie un 60%. El tópico de que los estudiantes están cada vez peor formados se oye desde la época de los griegos.

“**El problema de fondo es la relación entre la administración y el trabajador, no el que alguien sea funcionario o contratado**”

Como anécdota personal, a los 7 días de estar en la Facultad el catedrático de química nos dijo: “no sabéis nada, no como yo que hice tres reválidas, cuatro pruebas, etcétera”. Yo pensé “qué tipo más desagradable, seguro que yo no haré esto nunca”. Pues mira por dónde, un día, tendría yo 29 ó 30 años, estaba yo dando clase de Química en 1.º de Biológicas y me encontré a mí mismo diciendo “no sabéis nada, no como nosotros,”. Sin embargo, algo debe pasar con las nuevas generaciones cuando la sociedad avanza y avanza.

— Pero la realidad es que en la ESO y en el Bachillerato la docencia en Ciencias se ha reducido considerablemente.

No lo sé. Tendría que mirarlo. Pero lo que pasa es que en ESO y en Bachillerato cada vez son más las cosas que enseñar y los horarios no se pueden ampliar. De todas formas esta percepción sobre la educación es general. Cada vez que hay un problema en la sociedad española aparece la palabra educación. Que los niños son muy gordos, esto se arregla con educación, que se conduce mal, esto se arregla con educación y así sucesivamente. Esto se traduce en una fuerte presión sobre el sistema educativo. A la educación se le carga con todo y al final tenemos un problema.

— ¿Cómo solucionamos el problema?

Otra vez los sistemas de formación inicial de profesorado son la base del problema. Habría que formar a nuestros profesores de una manera análoga al MIR. No todos los licenciados pueden enseñar, especialmente a los adolescentes. Por eso, un periodo de formación de dos años tipo MIR es necesario. Además, hay que pagar mejor a los profesores. No tanto al comienzo de la carrera profesional, cuanto al final. Cuando fijas el sueldo de alguien estableces en realidad las prioridades del Estado. El trabajo de los profesores hay que reconocerlo social y económicamente.

“**No se invierte más en investigación en España porque estamos ciegos y, queriendo arreglar el presente, nos olvidamos del futuro**”

“**En I+D es fundamental un pacto de estado**”

— Pasamos si te parece a la Universidad. La Universidad española se está haciendo vieja manteniendo un sistema de funcionariado del siglo XIX en una Universidad del siglo XXI. Además, la rigidez del sistema universitario está provocando una centrifugación de talentos a los centros de investigación de excelencia semi-privados que han creado las comunidades autónomas (ICIQ, IMDEAs, BERCs, CICs, CIQUS, etc). También se han desarrollado organizaciones de captación de talento investigador como ICREA, IKEEBASQUE, etc, que pueden reforzar el perfil investigador de la Universidad.. ¿Qué opina el PSOE sobre estas nuevas formas de gestionar la investigación?



Alfredo Pérez Rubalcaba en 2011.

El problema que tenemos es que la carrera universitaria empieza cuando inicias la tesis doctoral y esto no debería ser así. La carrera universitaria debería empezar al terminar la tesis doctoral. No digo que se alcance la estabilidad con 35 años pero tampoco puedes pretender estabilizarte cuando acabas la tesis doctoral. No es posible dar un puesto de trabajo estable a todo aquel que acaba una tesis doctoral. La Universidad se ha llenado y sencillamente no hay más plazas. ¿Qué ocurre entonces? Si le ofreces a alguien una carrera que consiste en hacer una tesis doctoral y tener que estar esperando a los 35 para estabilizarse se va a la empresa.

Respecto al funcionariado, siempre se culpa a los funcionarios de todos los males. El problema de fondo es la relación entre la administración y el trabajador, no el que alguien sea funcionario o contratado. Yo era un partidario decidido del contrato laboral pero no hay tantas diferencias entre esto y el funcionariado. Si lo analizas a fondo y miras las plantillas de los ministerios ves que de allí no se mueve nadie, ni contratados ni funcionarios. Cuando entras a formar parte de la administración, esto te da estabilidad. Es verdad que la estabilidad funcionarial está legalmente establecida, pero la laboral lo está *de facto*. El problema no es el tipo de relación laboral que se establece sino la naturaleza del empleador. Más bien lo que habría que hacer es un sistema de incentivos. Lo intentamos con los sexenios y aquello funcionó a medias. Somos conscientes de que tenemos un problema y de que éste es serio. El PSOE lo abordará.

— *Nos queda el tema de la investigación. Recientemente Science ha publicado un estudio científico sobre el efecto inmediato que tiene la inversión en ciencia en la economía. ¿Entonces por qué no se invierte más en investigación en España?*

Porque estamos ciegos. Queriendo arreglar el presente nos olvidamos del futuro. ¿Qué ha pasado en la Ciencia? Pues que antes un descubrimiento tardaba 10 años en llegar a la industria y ahora no tarda más de 6 meses. Antes la investigación era inversión en desarrollo a largo plazo, ahora no, ahora es a corto y medio. Por lo tanto lo que está haciendo el Gobierno del PP es disparatado. El otro día sin ir más lejos al portavoz del PNV, que es un catedrático, se le escapó una frase “yo no quiero que España sea un país de camareros”. Rajoy se aprovechó inmediatamente y contestó: “eso es clasista”. Vale es una expresión muy desafortunada, pero todos sabemos lo que quiso decir: si te olvidas de la investigación, si te olvidas de la educación, estas yendo a un modelo social que a medio e incluso a corto plazo vas a pagar. Estás yendo a un modelo en el que solo podrás competir bajando salarios y recortando servicios sociales. Ese es el fondo del problema.

— *¿Y por qué no se puede cambiar esto a corto plazo?*

Las políticas de investigación y desarrollo son políticas que exigen estabilidad. La investigación es como subir en bicicleta al Alpe d'Huez. Si dejas de pedalear te vas para abajo. Hay que estar pedaleando constantemente. Construir un sistema de investigación cuesta 20 años y si lo abandonas en tres años te lo has cargado. Dejas a la gente joven fuera y se acabó.

— *El problema es que la situación actual de la investigación es demoleadora.*

Sí. Rajoy dijo en el debate sobre el estado de la Nación que iba a meter mil personas en I+D, mil titulados de FP. Y yo le dije: oiga, ¿quién le ha contado a usted esa milonga? ¿Quién le ha dicho a usted que nuestro mayor problema es colocar a técnicos de FP? Nuestro problema es que los investigadores entre 25 y 35 años no tienen estabilidad, muchos se están yendo y otros se están desanimando. Que los laboratorios están sin recursos. Que nuestros científicos tienen que estar todo el día pensando en cómo mantener sus equipos. El sistema de I+D tiene que ir creciendo a una velocidad que se debería establecer digamos cada 10 años. Veis, en I+D es fundamental un pacto de estado. Como hablábamos antes, el pacto de estado en educación no es fácil, los modelos educativos tienen un fundamento ideológico muy profundo Pero en I+D es que esta “chupao”. Un pacto de I+D para 10 años, se lo propuse a Rajoy en la primera reunión que tuvimos en esta legislatura, le pareció interesante, luego pusieron a Carmen Vela y hasta ahora.

Lo que es indudable es que la I+D es importante. Po-

“  
**Que la primera institución de investigación del país haya estado a punto de colapsar por 100 millones de € es como una broma. Es un chiste**  
 ”

demos admitir que cada gobierno puede hacer las cosas de distinta manera, pero lo que es indudable es que o crecemos en recursos humanos y materiales o esto se acaba. Entonces, sí que es un pacto sencillo, cada año durante los próximos 10 años los dos grandes partidos vamos a hacer los presupuestos del estado de tal manera que el gobierno de turno va a disponer de unas décimas más del PIB para I+D cada año. El acuerdo está hecho. Luego dejamos al gobierno que decida si se lo dedica a investigación fundamental, aplicada o a las dos. Pero el sistema ya tiene una inercia y un soporte sobre el que crecer.

Además no pueden bajar las plantillas, hay que mantener becas doctorales y postdoctorales creciendo un 5%, etc. El pacto es simple y además no es caro. El sistema de pensiones es caro. Estoy de acuerdo en que crezca pero es caro, pero la inversión en ciencia NO. Y esto es la columna vertebral del futuro. Una de mis mayores frustraciones, ahora que ya me voy, es no haber conseguido que este tema se tratara en los medios de comunicación como merece. He hecho varias preguntas al Presidente sobre investigación en esta legislatura no las encontrareis en los periódicos.

— *El CSIC, la mayor institución pública de investigación del país y la tercera de Europa acaba de pasar por una etapa crítica. La pregunta es directa: ¿Tiene futuro el CSIC? ¿Tenéis algún plan sobre el CSIC?*

Sí, por supuesto. Tengo una historia sobre el CSIC que algún día escribiré. Siempre he creído en el CSIC. Yo hice



Con Pilar Goya en 2011.

“  
**Que los científicos  
 vayan y vengan  
 está muy bien,  
 el problema  
 es que ahora  
 se van y no vuelven**  
 ”

mi *postdoc* en un centro mixto CNRS-Universidad de Montpellier, y en Alemania conocí bien la Sociedad Max Planck. La idea del CSIC funciona magníficamente en estos países. ¿Que si el CSIC tiene futuro? Claro que lo tiene. Tiene muchas ventajas. Una muy importante es que el Estado sólo tiene en este momento un aparato ejecutor de ciencia que es el CSIC. El CSIC debería ser un instrumento para atraer excelencia y hacerlo con la Universidad.

Además: que la primera institución de investigación del país haya estado a punto de colapsar por 100 millones de € es una broma, es un chiste. Dicen además que los 100 millones son herencia socialista. Si da igual, si lo hicimos mal y si diciendo que el PSOE tiene la culpa de la situación, el PP le da al CSIC los 100 millones pues mañana mismo. Ya está bien de echar las culpas a la herencia recibida. Lo que hay que hacer es resolver los problemas. No voy a hacer comparaciones demagógicas con los bancos, pero comparad los 100 millones con el dinero que ha recibido la banca. No puede ser. Esto es una falta de sentido absoluto de lo que es la prioridad política.

— *Esta es una sensación que tenemos los que trabajamos en la Universidad. Nos parece que la idea de los políticos sobre promover la excelencia es fichar estrellas. ¿Qué pasa con nuestros jóvenes? Haciendo un símil con el fútbol, tu que eres del Real Madrid, es como fichar figuras en el extranjero y abandonar la cantera. Nuestros jóvenes, los mejores, con una categoría internacional están investigando en el extranjero. ¿Qué hará el PSOE con esto? ¿Habrà alguna forma de recuperar a esta gente?*

Hay un argumento que usan mucho los científicos y es “Usted ha gastado mucho en mí, deme una plaza”. Yo cuando lo oigo no me parece adecuado, aunque tiene un fondo de verdad. El argumento no es que se ha gastado mucho en mí. Es que, desde un punto de vista del interés nacional, los jóvenes están en su mejor momento productivo y están produciendo fuera. Es como el fútbol, puedes vender a un chaval de 17 años porque no sabes lo que va a ser, lo puedes vender a los 32 en la fase final de su carrera, pero si es un genio y tiene 25 años, ¡no lo vendas! Ese es el problema que tenemos con los jóvenes, están en el mejor momento, en el más productivo y están produciendo fuera de España. Que los científicos vayan y vengan está muy bien, el problema es que estos se van y no vuelven. Los alemanes que no son tontos lo saben perfectamente y se están llevando científicos, médicos, ingenieros. Entonces, habrá que buscar formas para que vuelvan.



En su despacho de la Sede Central del PSOE en Madrid el día de esta entrevista.

*Con esto termina la entrevista. Agrademos a Alfredo su tiempo y su excelente disposición y concluye diciendo que es un placer.*

MARÍA C. DE LA TORRE  
 MIGUEL A. SIERRA

## Dicotomías falsas e interesadas

Jose Luis Mascareñas Cid

Si la inversión en I+D+i no está viviendo su mejor momento, la promoción de la investigación considerada *básica*, o sea, aquella guiada por la curiosidad y dirigida al descubrimiento, todavía sale peor parada. Mientras que China acaba de anunciar un incremento notable de su presupuesto dedicado a investigación básica, la gran mayoría de nuestros políticos con responsabilidades en la gestión de la I+D+i parecen tener bastante claro que solo aquella investigación dirigida a poner algo en el mercado a corto plazo, tiene razón de ser. Muchos de los que hemos tenido la suerte de conocer centros de investigación y Universidades de primer nivel, consideramos que esto es un error de visión derivado de un orden de prioridades en donde el cortoplacismo y la rentabilidad electoral están por encima del interés en consolidar un sistema educativo e investigador serio y sostenible. Esta visión ha llevado a que la escasa inversión de muchos gobiernos en investigación se haya centrado en programas dirigidos a ámbitos temáticos específicos, y esté más condicionada por la búsqueda de resultados inmediatos en términos de rendimiento económico que por la calidad científica de las propuestas. La consecuencia, en muchos casos, ha sido el “pan para hoy y hambre para mañana”, en tanto en cuanto una vez finalizado el periodo financiado, no queda garantizada la sostenibilidad del proceso de generación de conocimiento e innovación, pues con frecuencia el rendimiento en términos de formación, productividad e impacto es más bien escaso. En todo caso, el debate no debería centrarse tanto en si hay que financiar la I mayúscula o la i minúscula de la famosa triada I+D+i, sino en hacer una apuesta clara por promover la investigación competitiva y de calidad, independientemente de que tenga una finalidad básica o aplicada. Por ello podemos decir que el debate entre investigación básica y aplicada no tiene sentido, y que lo verdaderamente importante es garantizar que los fondos públicos se utilicen para financiar investigación de calidad, original y en la frontera del conocimiento, aunque la inversión no garantice rendimientos económicos a corto plazo.

De la misma forma que desde los ámbitos políticos se ha fomentado esta división entre investigación básica y aplicada, en el mundo de la ciencia y la investigación, y especialmente en nuestro país, existen otras dicotomías que podríamos considerar artificiales. Una de ellas se produce con frecuencia en nuestras Universidades, y es la que trata de enfrentar o contraponer la docencia y la investigación. Mientras que las mejores Universidades de otros países debaten sobre como optimizar la selección y utilización de sus recursos humanos para garantizar un mejor nivel investigador y la mejor formación para los estudiantes, aquí las discusiones habituales se centran en temas más domésticos

relacionados por ejemplo con la repartición incruenta de horas de clase entre profesores, o de asignaturas entre áreas. Aunque en buena medida el debate entre docencia e investigación se ha introducido de forma artificial, e incluso ligado a determinados intereses, tales como la contratación de nuevo profesorado en base a supuestos “déficits docentes”, también es consecuencia de la visión extendida de que ambas actividades son completamente independientes. Sin embargo, la realidad es que en la Universidad, docencia e investigación están íntimamente relacionadas, y no deben considerarse como objetivos en si mismo, sino como herramientas para alcanzar los verdaderos objetivos de la acción académica: la formación de estudiantes, la generación de conocimiento, y el fomento de la creatividad y la cultura. Las mejores Universidades del mundo se preocupan de que sus mejores investigadores puedan “enseñar” a los estudiantes de grado, y dan por sentado que la actividad investigadora, a través sobre todo de la dirección de proyectos de fin de grado y master, tesis doctorales y postdocs, conlleva una enorme labor docente. Por ello, el debate y la dicotomía docencia-investigación no tiene sentido; ambas tareas están entrelazadas y son intrínsecas a la labor del profesor universitario. Lo que es verdaderamente importante es garantizar una buena formación de los alumnos y promover avances en la frontera del conocimiento.

Por último, y ya brevemente, hay otra controversia tradicional y que también tiene un componente artificial e interesado, que es el debate entre ciencias (experimentales, de la salud...) y letras (humanidades, ciencias sociales...). Como es obvio, la creación, el descubrimiento y la generación de nuevo conocimiento no es exclusivo de las ciencias, y aunque los indicadores de impacto y calidad que se emplean en las áreas experimentales no tienen porque ser los mismos que los utilizados en humanidades o en ciencias sociales, está claro que en todos los campos se puede realizar investigación de primer nivel. Por ello, introducir una confrontación entre estos ámbitos del saber tampoco tiene ningún sentido.

Si todos estamos de acuerdo en que lo importante es garantizar un funcionamiento eficiente de nuestro sistema de ciencia y tecnología, y avanzar hacia Universidades más competitivas, conviene reflexionar sobre la existencia y fomento de este tipo de debates y confrontaciones artificiales.

J. L. MASCAREÑAS CID  
jose Luis.mascarenas@usc.es  
CIQUS Universidade de Santiago  
15782, Santiago de Compostela

## La mirada de Zenón

Pablo Espinet

Miguel Ángel Sierra, editor y buen amigo, me ha solicitado un artículo para este número de Anales coincidiendo con estar yo, en mi calidad de director de un doctorado y de un Instituto de Investigación, siendo “víctima evaluatoria” en las garras de este Leviatán insaciable en el que hemos convertido con nuestra pasividad y mansedumbre las agencias de evaluación, verificación, acreditación y demás zarandajas que roban una parte de nuestras vidas. Esterilizado temporalmente para cualquier otra actividad que no sea ese juego perverso de pretender que esas agencias mejoran la calidad de nuestro trabajo (¡hágase usted jefe para no tener que jugarlo con el jefe y ahora vienen estos!), le he ofrecido la lección inaugural del curso 2013-14 que pronuncié en mi universidad el pasado septiembre, en la convicción de que en muchos aspectos sus contenidos son aplicables a casi cualquier otra.

Lamento no tener tiempo para extenderme sobre la labor de las agencias que evalúan nuestras actividades docentes e investigadoras, pero ofrezco una página de estudios bíblicos donde se realiza un análisis profundo de las mismas. Simplemente las llaman, como yo, *Leviatán* en vez de *Agencias de Evaluación*. Recomiendo que la visitéis con esta equivalencia in mente. Yo no podría mejorarla. <http://vimeo.com/7930584>

### La mirada de Zenón

—“¡Alabado sea yo!”

Así comienza el monólogo que Marguerite Yourcenar, en su novela *Opus nigrum*, pone en boca del personaje imaginario Zenón, médico-alquimista del siglo XVI. Y prosigue:

—“He recorrido al menos una parte de la bola del mundo en que nos hallamos; estudié el punto de fusión de los metales y la generación de las plantas; he observado los astros y examiné el interior de los cuerpos. Soy capaz de extraer de este tizón que ahora le-

vanto la noción de peso y de esas llamas la noción de calor. Sé que no sé lo que no sé; envidia a aquellos que sabrán más que yo, pero también sé que tendrán que medir, pesar, deducir y desconfiar de sus deducciones exactamente igual que yo, y ver en lo falso parte de lo verdadero, y tener en cuenta en lo verdadero la eterna mixtión de lo falso. Jamás me agarré a una idea por temor al desamparo en que caería sin ella. Nunca alineé un hecho verdadero con la salsa de la mentira, para hacerme la digestión más fácil. Nunca deformé el parecer del adversario para llevar la razón más fácilmente... He soñado mis sueños; no pretendo que sean más que sueños. Me guardé muy bien de hacer de la verdad un ídolo, prefiriendo dejarle su nombre más humilde de exactitud. Mis triunfos y mis riesgos no son los que se cree; existen glorias distintas de la gloria y hogueras distintas de la hoguera. He llegado casi a desconfiar de las palabras. Moriré un poco menos necio de lo que nací.”



Figura 1. *El alquimista (grabado)*. Pieter Bruegel el Viejo

Yourcenar capta con admirable exactitud y fuerza la esencia del científico. Zenón es un buscador del conocimiento expuesto a los prejuicios, dogmas religiosos y supersticiones del pensamiento europeo de aquel convulso siglo. El explosivo “*alabado sea yo*” de Zenón es una queja rabiosa e irónica, una rebelión contra el insostenible mundo que le persigue, le rodea y le constriñe hasta la asfixia. Es una variación del “*epur si muove*” de Galileo, paradigma del enfrentamiento ciencia-dogma.

Hoy el concepto de lo científico goza de gran respeto social. Pero el individuo que pretende vivir con la esencia de lo científico como norma (y la identidad individual es parte fundamental de esa esencia) está tan sometido a los prejuicios grupales y a los dogmas políticos de la sociedad de este tiempo como lo estuvo Zenón en el suyo. Porque la Ciencia no es posible, ni en el laboratorio ni en la vida, sin el análisis y la medida de las cosas. La



P. Espinet

IU CINQUIMA, Dpto. de Química Inorgánica  
Universidad de Valladolid, 47071-Valladolid  
(Spain).

C-e: [espinet@qi.uva.es](mailto:espinet@qi.uva.es)

Recibido: 02/06/2014. Aceptado: 05/06/2014.

Ciencia no es posible sin aceptar la levedad del propio conocimiento y la gravedad de la propia ignorancia. La Ciencia no es posible sin los matices, sin buscar y admitir la parte de verdad en la opinión del otro. La Ciencia no es posible sin rechazar mentiras de fácil digestión que nos eviten verdades indigestas. Esa es la condición terrible y embriagadora a la vez en la que un científico vive su ciencia y su vida en una sociedad que sigue sin entender estos principios éticos. Sin ellos no existe Ciencia e inseguridad, solo Dogma y falsa certeza. De estos conflictos trata, en cierto modo, esta lección inaugural.

La primera ley universitaria de la democracia, la LRU, llegó en 1983 de la mano del primer gobierno de Felipe González.<sup>1</sup> Venía cargada de buenas ideas y buenas intenciones. Era preciso introducir aire fresco y sano en la gestión de las universidades y reconocerles su autonomía. El prólogo del Real Decreto contiene propuestas acertadas y manifiesta intenciones muy nobles, nunca realizadas en muchos aspectos. Les leo algunos fragmentos:

“Si la Constitución española hace imperativa la reforma, ésta es también imprescindible para que la Universidad pueda rendir a la sociedad lo que ésta tiene derecho a exigir, a saber: calidad docente e investigadora; algo que, sin embargo, sólo podrá ofrecer si le garantizan condiciones de libertad y de autonomía, pues sólo en una Universidad libre podrá germinar el pensamiento investigador, que es el elemento dinamizador de la racionalidad moderna y de una sociedad libre.”

He de matizar que, lamentablemente, la libertad no *garantiza* las cosas que *permite*. Prosigo citando la LRU:

“La Universidad no es patrimonio de los actuales miembros de la comunidad universitaria, sino que constituye un auténtico servicio público referido a los intereses generales de toda la comunidad nacional y de sus respectivas Comunidades Autónomas. A ello responde la creación de un Consejo Social que ... garantice una participación en su gobierno de las diversas fuerzas sociales... A ello responde también la flexibilidad que se otorga a las Universidades para ser útiles a la Comunidad en la que se insertan... A ello responde, finalmente, el que el control del rendimiento y la responsabilidad sean... la contrapartida de la autonomía...”

“El sistema de Universidades que resulta de la aplicación progresiva de esta Ley... estimulará, sin duda, la competencia entre las mismas para alcanzar los niveles más altos de calidad y excelencia...”

“La Ley pretende establecer un marco para la renovación de la vida académica, pero lo decisivo en última instancia será la acción transformadora que emprendan las propias Universidades... (La Univer-

sidad) debe gozar de autonomía para la ordenación de la vida académica, pero en justa correspondencia debe asumir también el riesgo y las responsabilidades inherentes a la facultad de decisión y a la libertad.”

Incuestionablemente la LRU reclama conciencia de servicio, control del rendimiento, cumplimiento de objetivos, y asunción de responsabilidades y aspira a que las universidades compitan por ser las mejores. Conventrá tenerlo en cuenta más adelante.

Como algunos de los presentes, soy de la generación de mayo del 68. Como lo eran quienes inspiraron una LRU llena de ilusión para nuestro futuro: “*Seamos realistas, pidamos lo imposible*” es la frase que caracterizó aquella revolución, más mental que social. Pero dice un cuento sufí que Dios nos premia con los sueños y nos castiga con el despertar. La democracia es, sin duda, un concepto con categoría de sueño, del que nos despertamos cada mañana los ciudadanos comunes que no hacemos política. Lamentablemente, la democracia representativa por elección<sup>2,3</sup> tiene una debilidad intrínseca casi inevitable: los representantes no pueden dispersar su voto por atender a las distintas opiniones de sus representados. Alcanzar el poder democrático requiere unificar votos, así que en cierto modo el pensamiento individual, en conflicto natural con el pensamiento grupal, no tiene representación democrática posible; debe ser olvidado, si se quiere ganar. Y el ganador ha de traicionar, por simplificación, parte de la representación que dice ostentar. Para eludir esta contradicción, los partidos dedican sus esfuerzos de comunicación a homogeneizar la opinión de sus votantes en mensajes simples. Nacen así las ideologías doctrinarias que son el estupefaciente del pensamiento libre.<sup>4</sup> Mas, ¡ay!, sin matices la democracia se diferencia muy poco del despotismo.

Que el modelo democrático es el único aceptable no está en cuestión, pero es un gran desafío social que requiere, en comparación con cualquier otro tipo de gobierno, una ética ciudadana muy exigente. Dice Mon-

<sup>2</sup> *El espíritu de las leyes (Defense de l'esprit des loix)*, Montesquieu (1748). Montesquieu considera tres formas de gobierno: el republicano, el monárquico y el despótico.

<sup>3</sup> Montesquieu analiza otras formas de representación que, como a él mismo, la sociedad actual ha relegado al olvido. Una de ellas es el sorteo entre los ciudadanos, del que dice: *El sufragio por sorteo está en la índole de la democracia; el sufragio por elección es el de la aristocracia*. Puede sonar estrafalario pero aplicamos el sorteo, por ejemplo, para la constitución de mesas electorales o la de jurados populares ¿Imaginan que para estas últimas hubiera de elegirse entre listas cerradas de partidarios de absolver o de condenar al acusado? Sería interesante considerar la utilización del sorteo en cuerpos electorales en los que la participación en las votaciones ronda sistemáticamente niveles del 10%, para luego actuar en representación del 100%.

<sup>4</sup> Estupefaciente: Sustancia que tranquiliza o deteriora la sensibilidad, o produce alucinaciones, y cuyo consumo, no controlado médicamente, generalmente crea hábito (DRAE).

<sup>1</sup> BOE-A-1983-23432.



tesquieu, hablando del principio que ha de caracterizar a la democracia:

“No hace falta mucha probidad para que se mantengan un poder monárquico o un poder despótico. La fuerza de las leyes en el uno, el brazo del príncipe en el otro, lo ordenan y lo contienen todo. Pero en un estado popular (*lo que ahora llamamos democracia*) no basta la vigencia de las leyes ni el brazo del príncipe siempre levantado; se necesita un resorte más, que es la virtud...<sup>5</sup> Cuando la virtud desaparece, la ambición entra en los corazones que pueden recibirla y la avaricia en todos los corazones... (y en tal caso) la República es un despojo, y su fuerza no es ya más que el poder de algunos ciudadanos y la licencia<sup>6</sup> de todos.”

Estremece, en los tiempos que vivimos, escuchar estas palabras escritas hace casi trescientos años. Pero volvamos a nuestra breve historia. La LRU abrió a las universidades la posibilidad de orientar su estrenada libertad hacia la persecución de sus fines. El futuro estaba en sus propias manos ¿Qué harían con ello? Cabía esperar que, antes de definir su propio sistema, se planteasen un análisis de su situación de partida, sus fortalezas, sus problemas, sus objetivos, los sistemas de gobierno universitario en el mundo y su eficacia o ineficacia en relación con los fines propios. Si llegó a haber algo de eso, la historia no lo ha registrado. Más parece que las universidades se miraron unas a otras para hacerse miméticas, frustrando las esperanzas de diversidad expresadas en la LRU.

No cabe achacarles toda la culpa. El nuevo gobierno se había encontrado en las universidades una considerable bolsa de profesores ayudantes e interinos, contratados sistemáticamente año tras año. La solución, en 1985, fue la de Alejandro ante el nudo gordiano: su funcionarización masiva, en sus plazas, mediante un concurso de méritos no presencial. Lo que sí provocaron las universidades autónomas, en uso del poder de seleccionar su profesorado, fue que desapareciera la concurrencia a los escasos nuevos concursos que siguieron: demostrada repetidamente la inutilidad del empeño, pasó a ser raro el concurso al que se presentase otro aspirante que “*el de la plaza*”. Se había inventado la oposición sin oponentes. Así, la gran mayoría de aquellos reivindicativos PNNs que clamaban contra el carácter vitalicio de las cátedras fueron convirtiéndose en satisfechos funcionarios vitalicios, olvidando sus peregrinas y, por lo visto, no tan firmes reivindicaciones juveniles.<sup>7</sup> Así ocurrió que algunas revisiones

<sup>5</sup> Virtud: Integridad de ánimo y bondad de vida. Disposición constante del alma para las acciones conformes a la ley moral. (DRAE)

<sup>6</sup> Licencia: Abusiva libertad en decir u obrar (DRAE).

<sup>7</sup> Recuerdo un artículo en El País de Fernando Savater (hoy catedrático jubilado) titulado *Yo quiero ser siempre PNN*, o algo parecido.

de la LRU murieron a manos de sus propios promotores.<sup>8</sup> En cuatro años entraron en el cuerpo de funcionarios miles de profesores, cerrando las puertas de acceso a las generaciones por venir. La movilidad cesó. La universidad no sólo era autónoma, era también autosuficiente y autista.<sup>9</sup> En estas circunstancias, quienes gozaron el poder universitario en cada momento tendieron a permitir el descontrolado crecimiento de profesorado de áreas docentes amigas, contra toda previsión o planificación de una plantilla armónica. El proceso fue nefasto para la evolución posterior de las universidades españolas. Hoy, la progresiva recuperación de la armonía en las plantillas, ajustándolas a sus fines docentes e investigadores, es indispensable, aunque ninguna actuación puede perder de vista que un cirujano nunca extirparía, por impaciencia, un riñón sano para hacer sitio a una inflamación reversible del hígado.

Transcurrieron veinte años desde la LRU y llevaba yo más de dieciséis incorporado a la Universidad de Valladolid<sup>10</sup> cuando la aprobación de la LOU del Partido Popular propició la ocasión de presentar un nuevo proyecto de estatutos. En esos años, el nivel investigador de nuestras universidades había mejorado, pero no se había resuelto ninguno de los problemas de mala gestión, sin cuya solución ni siquiera esos buenos resultados serían sostenibles en el tiempo. La propuesta de estatutos UVa no mostraba preocupación alguna al respecto. Para hacerlo notar presenté, individualmente, una enmienda a la totalidad, en marzo de 2003. Permítanme leer una versión abreviada desde este mismo estrado donde la defendí entonces. Sean condescendientes, solo lo hago cada diez años y, considerando mi edad, es sumamente improbable que pueda repetirlo en otros diez, aun suponiendo que siga siendo necesario.

## Justificación de la enmienda

El conjunto del articulado de los estatutos no es adecuado para que la Universidad de Valladolid, sus estudios y su investigación puedan competir con éxito en el contexto europeo, ni en un mundo académico en el que se aplique competitivamente la evaluación de la calidad.

Es una grave irresponsabilidad social que los estatutos debiliten la Universidad pública en favor de la privada, al contribuir a la pérdida de calidad y al dificultar la incorporación de profesores e investigadores de la mayor valía posible, creando un contexto de

<sup>8</sup> En los próximos 10 años son previsibles jubilaciones también masivas de aquellas generaciones, que han comenzado ya, por lo que se abre una oportunidad para equilibrar las plantillas en vez de reeditar el problema.

<sup>9</sup> Autismo: Repliegue patológico de la personalidad sobre sí misma (DRAE).

<sup>10</sup> Me incorporé oficialmente a la UVa el 9 de septiembre de 1986.

trabajo donde su papel es minusvalorado. Ciertamente algunas de las graves deficiencias de estos estatutos (no todas) se pueden encontrar en los de otras Universidades públicas españolas. Por ello es más grave que perdamos esta oportunidad de intentar diferenciarnos positivamente y construir una Universidad mejor que otras.

Hay razones de operatividad y otras de naturaleza conceptual, académica y social que aconsejan la retirada y revisión completa del proyecto de estatutos. Los errores de operatividad provienen de una concepción equivocada de lo que son unos estatutos. Los estatutos son la Constitución de una Universidad. Han de recoger sus valores y aspiraciones fundamentales y ser adecuados para perdurar, sin convertirse en un obstáculo a la evolución y adaptación de la Universidad al cambiante contexto social inmediato e internacional. Es fácil pronosticar que estos estatutos producirán graves problemas de aplicación inicial y mayores de adaptación a los cambios inmediatos y futuros. Si no se pretende dejar todo “atado y bien atado” fosilizando la Universidad de Valladolid en nuestra imagen actual, conviene revisarlos y aligerarlos de normativa.

Los errores de concepto de Universidad tienen su origen en una mezcla peligrosa entre lo académico, lo político en el sentido de acceso al poder y lo sindical en el sentido de intereses profesionales. Estos estatutos no nacen de una meditación sobre la Universidad ideal, ni de un estudio comparado de las leyes fundamentales y las formas de gobierno de las mejores universidades del mundo, sino de un pulso entre estamentos, grupos y tendencias. Como consecuencia, se alumbran unos estatutos igualitaristas, en los que se arrincona tanto como se puede (tanto como permite la LOU) al profesorado, se difumina todo principio de selección, cualificación y competencia, se contemplan injerencias de los no docentes en asuntos que exigen cualificación docente, y se confunde lo fundamental y lo auxiliar.

El fin de la Universidad es la creación, compartición y transmisión de ideas y de conocimiento. Primero fue la Universidad y los profesores, luego los estudiantes y las titulaciones. Las funciones auxiliares aparecieron para optimizar la dedicación de los profesores a su función. Podemos democráticamente decidir que lo esencial sea la excusa, en vez de la razón para la existencia de lo auxiliar, pero inexorablemente produciremos un efecto. No es posible construir una Universidad razonable cuando se mezclan los conceptos. Si en una sociedad se confunden los tres poderes, se cae en la tiranía. Si en una Universidad se confunden las competencias ... se cae gravemente en la tontería.

Es posible que creamos que éstos son los únicos estatutos que pueden llegar a ser aprobados. El posibilismo es el disfraz de la resignación. El que sean los “posibles” no los hace buenos. Si se produce un deterioro mayor de la calidad de nuestra Universidad, acabará afectándonos negativamente, incluso en los intereses personales o gremiales que se adivinan como inspiradores de algunos artículos y que deben ser defendidos en otros ámbitos de actuación.

Por ello pido la retirada de los estatutos para su reelaboración con un procedimiento más lógico y con unas miras académicas más amplias, más universitarias por más universales, y más justas con nuestra sociedad... Estudiemos y comparemos los de Universidades prestigiosas del mundo, para ver qué hay en sus leyes que las hace mejores en sus resultados. No seamos provincianos ni autistas, legislando desde detrás de un biombo, porque si la Universidad no es universal no es nada... No necesito recordarles que las consecuencias de los estatutos no sólo afectan a los que trabajamos en la Universidad. La impunidad que nos concede nuestra autonomía es una situación de excepción democrática que debe hacernos más conscientes de nuestra enorme responsabilidad. Nuestras decisiones presentes condicionarán el funcionamiento futuro de nuestra Universidad y, en parte, el desarrollo intelectual, científico y técnico de nuestra Comunidad.

Ocioso es decir que mi enmienda, totalmente independiente, no salió adelante. Hubiera preferido, al releer en el momento actual aquellas palabras congeladas en el tiempo, que sonaran ridículas y superadas. Pero no es así. Transcurridos diez años, la Universidad de Valladolid no ha mejorado su posición en el contexto de las españolas. Hoy se sitúa la vigésima en producción total y, lo que es peor, la trigésimo quinta en productividad.<sup>11</sup> Ustedes juzgarán si esta realidad es satisfactoria y nos conformamos con mantenerla. Por si cabe alguna duda: a mi me parece inaceptable.

En febrero de 2013 el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte dio a conocer un documento elaborado por una comisión de expertos titulado *Propuestas para la reforma y mejora de la calidad y eficiencia del sistema universitario español*. En mi opinión el documento presenta un análisis bastante exacto (aunque incompleto) de la situación actual de la universidad española, sus defectos y sus problemas. Nadie que conozca la universidad desde dentro y sepa leer puede negarlo. De momento el documento ha tenido la virtud de hacer notar que, en treinta años disfrutando de autonomía, las universidades no habían hecho ese indispensable trabajo de análisis. El documento ofrece, además, algunas propuestas que nos devuelven, tres décadas después, al esperanzador prólogo de la LRU de 1983. Muchas de ellas son medidas que las universidades podrían adoptar, si quisieran, independientemente del devenir del documento (que previsiblemente acabará olvidado) o de la política ministerial del gobierno de turno, ya que solo requieren decisiones internas.

A raíz de la aparición del documento, el Claustro de la Universidad de Valladolid adoptó, en un tiempo record, considerando la complejidad e importancia del estudio, el siguiente acuerdo:

El pleno del Claustro Universitario, en sesión celebrada el día 22 de mayo de 2013, se posicionó en

<sup>11</sup> Para información más detallada puede consultarse, por ejemplo, la página <http://www.u-ranking.es>

contra del informe titulado “Propuestas para la reforma y mejora de la calidad y eficiencia del sistema universitario español”.

No puedo evitar que los “posicionamientos” me suenen siempre al *¡Siéntensen* [sic], *coño!* del famoso 23F de ya no recuerdo qué año. Estoy trabajando tranquilamente en mi despacho y viene el Claustro y me posiciona, así, sin más.<sup>12</sup> ¿Qué significa este posicionamiento en concreto? ¿Es en contra de los datos numéricos del informe? ¿En contra de la descripción de formas de gestión alternativas que operan en otras universidades? ¿En contra de todas y cada una de las recomendaciones? ¿Es todo el informe falso o equivocado? ¿No hay nada verdadero en él? Descalificar este documento de expertos (que no ha escrito Wert) sin un estudio riguroso sería, además de un error, una nueva oportunidad perdida. Pero ochenta y dos páginas de documentación no pesan nada para el Claustro ante el poderoso rigor analítico y la eficacia retórica de los proponentes del posicionamiento, que explican en dos páginas:

“Queda patente que las medidas que este informe propone quieren acabar con la autonomía y la democracia en la Universidad. Además suponen un cambio del modelo de financiación de la Universidad Pública hacia un modelo privado y de competencia entre universidades y deterioran la calidad de la Universidad enfocándola a criterios netamente mercantilistas y rentabilistas” [sic].

Los ocho puntos en que supuestamente se fundamenta el posicionamiento me sugieren que ha habido, si acaso, una lectura incompleta del informe, alejada de cualquier consideración técnica, y sesgada por mandamientos ideológicos.<sup>13</sup> Una lectura alejada de la ética de Zenón y de la virtud de *Montesquieu*, que desemboca inevitablemente en este *déjà-vu*, este clásico mantra político que vale igual para un roto que para un descosido.

En efecto, de las ocho preocupaciones mencionadas por los proponentes como fundamento del posicionamiento, cuatro afectan a la intangibilidad del propio Claustro, confirmando que éste no está dispuesto a ser desacralizado.<sup>14</sup> La naturaleza imita al arte, porque hace

<sup>12</sup> Obrando espontáneamente y, en mi opinión, fuera de sus competencias estatutarias, que le limitan a formular y manifestar la opinión de la comunidad universitaria solo en los asuntos en los que sea consultado por el Consejo Social, el Consejo de Gobierno o el Rector, nuestro Claustro ha desarrollado una insana proclividad a *posicionarse*, frecuentemente en asuntos que no son de carácter universitario.

<sup>13</sup> Del mismo modo que un sacerdote católico no puede hacer una lectura de un informe sobre el aborto sin posicionamiento previo.

<sup>14</sup> El Claustro se siente la encarnación de la democracia y por encima de ella, más allá de toda crítica: “*Noli me tangere*” (Jesucristo resucitado, a María Magdalena (Juan, 20:17)).

que acierten los expertos cuando dicen en el estudio: “La realidad es que el actual gobierno de las universidades favorece que los colectivos que las integran, parte interesada y decisoria a la vez, pugnen por sus intereses inmediatos y no por la excelencia académica, que es lo que necesita la sociedad.” También la LRU de Felipe González advertía contra esta previsible autodefensa, y explicaba: “Por eso esta Ley está vertebrada por la idea de que la Universidad no es patrimonio de los actuales miembros de la comunidad universitaria, sino que constituye un auténtico servicio público referido a los intereses generales de toda la comunidad nacional y de sus respectivas Comunidades Autónomas.”

Las Universidades eficaces de países que llevan siglos en democracia huyen de organizarse internamente como se organizan las españolas ¿Será por evitar estos problemas de falta de virtud entre los miembros de la comunidad universitaria? Porque, en efecto, la Universidad es una empresa atípica, con trabajadores pero sin patronos, sin control ni compensación de intereses contrapuestos, una empresa en la que la necesidad de virtud personal es más perentoria que en cualquier otro organismo democrático. Tanto, que no basta con darla por supuesta.

Otra propuesta del informe de los expertos, inadmisiblemente en palabras un tanto imprecisas de los proponentes, es la siguiente: “Establecer financiación universitaria condicionada al cumplimiento de unos objetivos e incentivando la competencia.” El Claustro se posiciona en contra. Quiere esto decir que el Claustro considera un derecho la financiación de una Universidad de Valladolid sin objetivos e incapaz de competir. Asombroso. Imaginen que el Real Valladolid anuncia a sus jugadores, empleados, socios y simpatizantes que el club no aspira siquiera a pelear por la permanencia porque no le gusta tener que competir cada semana de la liga, pero que espera que los socios no dejen de acercarse a adquirir su abono para la nueva temporada. Éste (el del Claustro, quiero decir, no el del Real Valladolid) es, con mucho, el asunto más grave que nos ha ocurrido en mucho tiempo, por lo que revela de la desfachatez con la que el Claustro se expresa. Puesto que el Claustro ha definido como una de sus aspiraciones que la UVa sea financiada sin esperar nada de ella, nuestra nueva imagen corporativa podría ser, desde mañana mismo, un raquíctico árbol de la Ciencia a cuya escasa sombra un avestruz atisba el futuro con la cabeza metida en un hoyo.

Se equivocó el Claustro gravemente ese día abjurando con tal falta de sensatez de la que fue misión esencial de la UVa fundacional. Posicionándonos a todos a la voz de ¡jar!, se alienó y creyó ser el centro del mundo a cuyo alrededor han de girar el Sol, la Tierra y la bóveda celeste; y pensó que bastaría con enviar al Sr. Rector al mundo exterior con la orden “¡detente, Sol!” para que el mundo se detuviera en lugar de atropellarnos.<sup>15</sup> Como precedente de

<sup>15</sup> Los proponentes solicitan, literalmente: “Que el Rector traslade este posicionamiento a todos los organismos institucionales pertinentes como la CRUE, la Conserjería [sic] de Educación de CyL, el Ministerio de Educación.”

despropósito, consta el del totalitario Millán Astray, que el 12 de octubre de 1936 gritó en el paraninfo de la Universidad de Salamanca: “¡Muera la inteligencia! ¡Viva la muerte!”; pero ese exabrupto venía de un visitante no deseado, no del propio Claustro. Cada quien puede tener su miedo a la libertad de los demás o a su propia inanidad en espacios intelectuales abiertos, pero es por sus propios miedos por lo que el Claustro, consciente o no de ello, nos posicionó a todos como una universidad cerrada, satisfecha en su democrática trigésimoquinta posición y sin esperanza de regeneración. Esta es una decisión que ningún órgano debe tomar, ni imponer como un autócrata.

La Universidad no es más, en su esencia, que un sagrado y frágil principio capaz de cambiar el mundo. Y la más preciosa posesión histórica de la Universidad de Valladolid es su hermoso lema: *Sapientia aedificavit sibi domum*, “La sabiduría edificó (aquí) su casa”. Ese lema expresa la aspiración, el objetivo, la voluntad de lo que aquella universidad naciente pretendía ser en el mundo: La casa de la Sabiduría. No cabe aspiración universitaria más noble y más ambiciosa. Se dice a veces que la universidad tiene la capacidad de conferir Sabiduría, pero no es así. La universidad no tiene Sabiduría alguna que conferir, es solo una casa vacía para que la Sabiduría pueda habitar en ella, si se le permite. La casa de la Sabiduría no es este Paraninfo, ni el edificio del rectorado (el Palacio de Santa Cruz), ni ningún otro: somos todos nosotros. No hay aquí otra casa que la Sabiduría pueda habitar. Pero ¿hacemos algo para que habite mejor aquí que en otras partes, o acaba el Claustro de firmar una orden de desahucio en la misma sesión en la que, además, se posiciona contra los desahucios? No ha habido ni un solo escrache en contra de esa orden. Tómese como tal este discurso, que violenta las expectativas de una Lección Inaugural al uso, y como una llamada al Claustro para que recobre la cordura.

Las ideologías, religiosas o políticas, son dogmáticas y gregarias por naturaleza, una herramienta para la construcción de sectas. Las ideas son creación y comunicación entre individuos libres. Una Universidad no debe dejarse emborachar por ideologías sino cultivar la lucidez de las ideas. Una Universidad debe ser una comunidad de individuos, ni alineados ni alienados, aunque haya días, demasiados, tan carentes de virtud que parece que aquel viejo tango<sup>16</sup> está más en lo cierto que cualquier tratado de sociología:

¡Todo es igual! ¡Nada es mejor!  
 ¡Lo mismo un burro que un gran profesor!  
 No hay aplazaos<sup>17</sup> ni escalafón,<sup>18</sup>  
 los inmorales nos han igualao.  
 ...qué atropello a la razón!

Una equivocación monumental del Claustro no puede ser el punto sin retorno hacia nuestra muerte académica y científica. Lo decía la LRU: “El profesorado y los alum-

<sup>16</sup> *Cambalache*.

<sup>17</sup> Suspensos.

<sup>18</sup> Listado por méritos.

nos tienen, pues, la clave de la nueva Universidad que se quiera conseguir, y de nada servirá ninguna Ley si ellos no asumen el proyecto de vida académica que se propone, encaminada a conseguir unos centros universitarios donde arraiguen el pensamiento libre y crítico y la investigación.” Quiero pues contraponer a la equivocación de un órgano académico una esperanza real: la de los individuos. Yo les aseguro que no estoy posicionado salvo contra el cultivo voluntario del dogmatismo, la necedad y la búsqueda deliberada de la mediocridad; yo les aseguro que hay, en todos los estamentos de esta universidad, muchas personas virtuosas con el deseo de luchar por la excelencia como objetivo, y con el valor y la energía para competir por la dignidad de la UVa. Y lamento no poder prometérselo, pero tengo la firme esperanza de que un día la sabiduría vuelva a ésta, su casa.

La vida es, frecuentemente, maestra en ironía. Con este discurso en la imprenta me he tropezado con una frase de quien, hace unas décadas, anunció en España la muerte de Montesquieu. Confiesa ahora Alfonso Guerra, en su libro “Una página difícil de arrancar. Memorias de un socialista sin fisuras”, lo siguiente: “... aún me interrogo sobre si fallamos en crear la atmósfera moral que necesitaba el país, el gusto por el trabajo bien hecho, el compromiso con el ser más que con el tener. Porque crear una atmósfera es tan importante como las obras y los hechos.” Pues sí, Alfonso. Pero esa lucha ha de seguir. Cada día, todos los días.

La lección de apertura del pasado curso, en Palencia,<sup>19</sup> se abrió y se cerraba con el siguiente verso castellano del siglo XIII: *Solo no conoce la muerte la virtud que nunca se eclipsa*.<sup>20</sup> Hoy quiero hacer una lectura especular del verso: *Si dejamos que la virtud se eclipse, la muerte será inevitable*. No lo permitamos.

Es el concepto clave: La virtud. Lo sabía la Democracia Griega, la República Romana, lo sabíamos en Castilla en el siglo XIII, lo recordaba Montesquieu en el siglo XVIII, lo sabemos hoy todos, también Alfonso Guerra, pero ya no nos atrevemos siquiera a formularlo. Es el gran problema del Claustro, de la Universidad, del propio Estado. Todos hablan de democracia y nadie de la virtud que ha de sustentarla. “He llegado a desconfiar de las palabras...” Pero... ¡seamos realistas, pidamos lo imposible: ¡Virtud!

Resumo y termino con dos frases. Ambas prestadas, como el traje académico. Dice el proverbio: *El sabio puede sentarse en un hormiguero, pero sólo el necio se queda sentado en él*. Y dice Baltasar Gracián: *Hemos de proceder de tal manera que no nos sonrojemos ante nosotros mismos*.

Gracias por su atención.

<sup>19</sup> María Jesús Fuente Pérez, El Monte Helicón: El *Studium Generale* de Palencia y los inicios de la Universidad. Lección Inaugural del Curso Académico 2012-2013. D. L.: VA. 731.-2012.

<sup>20</sup> Recogido en: *Verbiginale. Una gramática de la Castilla del siglo XIII*. Estrella Pérez Rodríguez (ed.), Valladolid, Secretariado de publicaciones de la Universidad, 1990.

# El enlace químico y su supervivencia en la Química Cuántica

Julia Contreras-García, Alberto Otero-de-la-Roza, J. Manuel Recio

**Resumen:** La Química Teórica ha conseguido encauzar la solución multielectrónica de la ecuación de Schrödinger de moléculas y sólidos hacia una descripción en el espacio real tridimensional donde el concepto de enlace químico puede definirse de modo inequívoco. Utiliza el análisis topológico de funciones escalares basadas en la densidad electrónica para visualizar y definir regiones de interés químico: átomos, pares enlazantes, pares solitarios, etc., identificando líneas de enlace e interacciones no covalentes. Se logra así conciliar la Química Cuántica con la teoría de Lewis y el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

**Palabras clave:** Enlace químico, Química Cuántica, Topología química, Densidad electrónica, Localización electrónica.

**Abstract:** Theoretical Chemistry has paved the way towards a description of the chemical bond concept in the three dimensional real space from the multielectronic solution of Schrödinger's equation of molecules and solids. By means of topological analysis of scalar functions based on the electron density, it provides guides to visualize and to define in an unequivocal manner chemically interesting regions: atoms, bonding and lone pairs, etc. with the identification of bonding paths and non covalent interactions. In this way, we are able to reconcile Quantum Chemistry with Lewis' theory and the VSEPR model.

**Keywords:** Chemical bonding, Quantum Chemistry, Topology, Electron density, Electron localization.

## Introducción. Algunas sorpresas del enlace químico en condiciones extremas

Si tuviéramos que elegir un único concepto básico sobre el que se construye la Química, optaríamos sin duda por el enlace químico. El desarrollo de este concepto a lo largo del siglo XX no sólo nos conduce a la comprensión de la estructura de las moléculas a través de la creación de pares de electrones y de las reglas de Lewis,<sup>[1]</sup> sino también nos permite definir las reacciones químicas como el resultado de una reestructuración de uniones entre átomos. Quedarían así definidos y caracterizados las unidades moleculares y el cambio entre ellas, es decir, las entidades básicas de la Química.

Es por ello que entre los primeros conceptos que se abordan en una asignatura de Química General están los tipos de enlace químico y sus características.<sup>[2]</sup> Más específicamente, cómo y cuándo suelen presentarse y transformarse. Todas estas ideas se construyen de una manera inductiva, a partir de ejemplos concretos y modelos teóricos, de manera que tras varios cursos de Química, el concepto

de enlace se convierte en algo intuitivo y fácil de manejar. Sin embargo, a medida que se consideran sistemas más complejos o que el acceso de las técnicas experimentales al nivel atómico progresa, aparecen nuevos fenómenos que en ocasiones chocan y en otras extienden estas ideas claras y bien establecidas en torno al enlace químico.

Sin duda, los sólidos metálicos han proporcionado recientemente uno de los ejemplos más llamativos de este tipo de avances, poniendo de manifiesto contradicciones entre la intuición y la realidad química del enlace. Muchos químicos (y físicos también) convenimos sin excepción en nuestra descripción del enlace metálico: los electrones de valencia de un metal forman el así llamado *mar* de electrones en el que éstos se encuentran enormemente deslocalizados en torno a los núcleos. Dicha nube electrónica permite explicar que los metales sean buenos conductores y normalmente brillantes, también su maleabilidad y, en general todas las propiedades genuinas y características de los metales. Sabemos que éstas presentan mayor variabilidad que en los sólidos con otros tipos de enlace, y lo achacamos a que el número de electrones de valencia con el que cada átomo contribuye a ese *mar* de electrones varía desde uno (metal alcalino), dos (alcalino-térreo), tres (grupo del boro), etc.

Es así mismo conocido que, a medida que la materia se ve sometida a presiones hidrostáticas crecientes, su estructura electrónica se va transformando. El sólido adquiere un mayor carácter metálico y se vuelve finalmente conductor. Y esto sucede independientemente de si el punto de partida es un sólido iónico, covalente o incluso molecular. Citemos la controversia actual sobre la metalización del hidrógeno a presiones del orden de cuatro o cinco megabares.<sup>[3]</sup> Sin embargo, la validez de este paradigma se ha visto recientemente amenazada por resultados obtenidos con nuevas técnicas de altas presiones. El CSEC (Centre for Science at Extreme Conditions) de la Universidad de Edimburgo lleva años dedicado a la interpretación y comprensión de las nuevas fases cristalinas que emergen en estas condiciones.



J. Contreras-García<sup>1</sup>



A. Otero-de-la-Roza<sup>2</sup>



J. Manuel Recio<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Premio Europeo de Altas Presiones 2013, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005, Paris (Francia).

C-e: [contrera@lct.jussieu.fr](mailto:contrera@lct.jussieu.fr)

<sup>2</sup> National Institute for Nanotechnology, National Research Council of Canada, 11421 Saskatchewan Drive, Edmonton, Alberta (Canadá).

<sup>3</sup> Universidad de Oviedo, C/Julián Clavería, Oviedo (España).

Recibido: 15/01/2014. Aceptado 08/04/2014.

Allí, Marqués *et al.* han demostrado que los propios metales alcalinos sometidos a presiones de pocas decenas de GPa se convierten en aislantes y pierden las propiedades metálicas.<sup>[4]</sup> Otras simulaciones teóricas han conducido a proponer una fase iónica para el boro a muy altas presiones.<sup>[5]</sup> Los ejemplos son numerosos y en nuestro país varios grupos de investigación reconocidos internacionalmente trabajan en este terreno. ¿Cómo podemos entender la aparición de este estado de la materia en el que los elementos metálicos no conducen?, ¿cuál es la base electrónica de este nuevo comportamiento?

Resulta muy difícil enfrentarnos a la comprensión de la *desmetalización* inducida por presión y contestar a estas preguntas sin adentrarnos previamente en otras cuestiones que afectan de un modo fundamental a la cohesión de estos sólidos y al enlace químico: ¿cómo se ha ido modificando la naturaleza del enlace entre los componentes del sólido a medida que la presión aumenta? Quizás deberíamos plantearnos el interrogante de un modo más general: ¿podemos definir y caracterizar el enlace químico? Sabemos que se trata de un concepto elusivo al que se debe contribuir con respuestas no ambiguas. ¿A qué se debe tanta dificultad para definir el enlace químico dentro de la Química Cuántica? Nos encontramos aquí con un grave problema epistemológico.

A fin de obtener definiciones a partir de cálculos mecanocuánticos debemos disponer de criterios que nos permitan cuantificar las propiedades de los pares electrónicos de valencia y el enlace químico en general. En el caso de moléculas pequeñas, las energías de enlace proporcionan un criterio sencillo a la hora de determinar la unión entre átomos. Sin embargo, estos conceptos no son directamente extensibles a sistemas poliatómicos, donde aparecen interacciones secundarias que contribuyen a la energía total de enlace. Experimentalmente se recurre entonces al análisis de espectros de vibración, cuyas frecuencias permiten hacer propuestas sobre el entramado de enlaces de la molécula. Pero, ¿cómo se asocian las constantes de fuerza con las propiedades de la estructura? Es necesario introducir herramientas de estudio del enlace químico que permitan desentrañar la estructura de Lewis y las interacciones entre sus entidades químicas (pares enlazantes, pares solitarios, etc.) a partir de la descripción global y deslocalizada proporcionada por los cálculos mecánico-cuánticos. En otras palabras, ¿cómo se relaciona la función de onda electrónica del sistema con la imagen de átomos y enlaces entre ellos usada en la interpretación de los espectros? Desgraciadamente no existe una respuesta única a esta pregunta.

Una estrategia básica compartida por muchos químicos y físicos es presuponer que la existencia de un enlace químico debería estar relacionada con algún observable. En otras palabras, el enlace químico debería tener un efecto medible en las propiedades del sistema (por ejemplo la distancia interatómica). Sin embargo, esta definición conduce a muchas contradicciones, como la aparición de conjuntos de distancias no congruentes. La razón subyacente es sencillamente que no existe un “operador de enlace” mecánico-cuántico con sus correspondientes

valores propios que podamos asociar a las uniones entre átomos.

Nuestro objetivo a lo largo de las siguientes páginas es introducir de una manera comprensiva definiciones inequívocas que permitan identificar los enlaces químicos y sus cambios. Utilizaremos modelos teóricos apoyados en resultados computacionales. Éstos provienen de la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica y son tratados con herramientas matemáticas sencillas. Revisaremos varias de las *funciones químicas* a las que recurre la Química Teórica para el análisis del enlace, y cómo a partir de sus topologías se pueden cuantificar de forma directa y clara los cambios inducidos en el mismo por variables tales como la presión o la temperatura.

## Recuperando el concepto de enlace químico

Para ser capaces de comprender nuevas formas de enlace químico, debemos comenzar en primer lugar mostrando las bases de una teoría totalmente general que, apoyada en los principios de la Química Cuántica, sea a la vez capaz de expresar los conceptos que maneja habitualmente la Química en este contexto. Nos referimos a los distintos tipos de enlace, las estructuras de Lewis, la polaridad de las moléculas, el modelo de repulsión de los electrones de la capa de valencia, etc. Es más, si queremos realmente dar un paso más allá, debemos proponer recuperar estos conceptos y ser capaces de cuantificarlos. Sin embargo, tal y como señalamos un poco más arriba, no existe un sistema unívoco de adjudicación de electrones a un átomo o a una región del espacio, y por lo tanto de atribuirles propiedades.

Aunque de manera intuitiva podemos entender la naturaleza del enlace químico a partir de la electronegatividad y cargas atómicas, esta imagen no nos permite un análisis cuantitativo del mismo. Resulta imperativo comprender la naturaleza de las fuerzas que dan lugar al apareamiento de electrones. Esta cuestión permaneció sin resolver durante casi una década tras la formulación de Lewis. El trabajo de Heitler y London<sup>[6]</sup> sobre la molécula de hidrógeno permitió dar respuesta a estas preguntas y establecer las bases para una teoría del enlace propiamente dicha. Estos autores mostraron cómo la naturaleza ondulatoria de la función de onda tiene como consecuencia que la superposición de dos funciones no dé lugar a densidades aditivas como serían las obtenidas de una interacción puramente electrostática, sino a que aparezca un término dependiente del solapamiento debido a la interferencia. Esta interferencia da lugar a una acumulación de carga en la zona del enlace (por lo que se denomina constructiva) en detrimento de las zonas cercanas al núcleo. A pesar de haber caído durante mucho tiempo en desuso, es interesante recalcar que la teoría de enlace de valencia (Valence Bond, VB)<sup>[7-9]</sup> permite recuperar los conceptos de Heitler y London y describir de manera cualitativamente correcta la formación y disociación del enlace (por ejemplo en la molécula de H<sub>2</sub>).

Extraer el principio de interferencia de las funciones Hartree-Fock resulta factible, pero éste no es el caso de las funciones correlacionadas, donde es necesario re-

currir a métodos más complejos para obtener la información química del sistema.<sup>[10,11]</sup> De manera que aunque se han dado pasos para conciliar la función deslocalizada y global proporcionada por la Química Cuántica con el modelo de pares de electrones de Lewis, el progreso en este campo constituye aún hoy en día un reto para la Química Teórica. De hecho, casi cien años después del nacimiento de la teoría general del enlace químico, su comprensión dista mucho de ser completa y la diversidad de ideas y conceptos al respecto es abrumadora. Éstas se dividen principalmente en tres tipos, según la base que utilicen para establecer las contribuciones químicas: la energía, la función de onda o el espacio real. Nos centraremos aquí en las últimas, que podemos llamar topológicas, pues son las que nos permiten asociar regiones del espacio a las entidades químicas y obtener sus propiedades (carga, volumen), características de gran utilidad para interpretar además microscópicamente el comportamiento de las reacciones químicas.

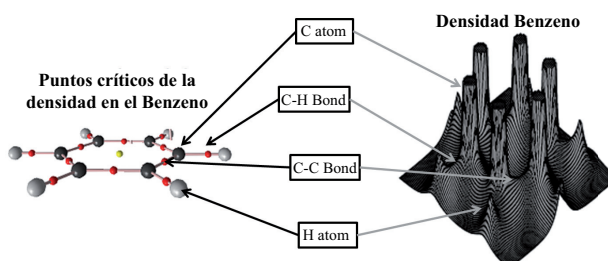
La vertiente topológica de los estudios del enlace responden a un concepto común: los enlaces químicos existen en el espacio real. Este razonamiento básico nos permite a través de herramientas matemáticas del campo de la topología conciliar la Química Cuántica con las ideas sobre el enlace químico que la Química maneja habitualmente.

En nuestra opinión, los conceptos subyacentes son extremadamente intuitivos y se desarrollan en dos fases: en primer lugar, encontrar una función con significado químico que denominaremos *función química* (FQ). A continuación la topología de dicha función nos permitirá dividir el espacio molecular o la celda unidad si se trata de un sólido cristalino en regiones. Puesto que la función tiene un significado químico, la partición obtenida heredará dicho significado. A modo de avance: si utilizamos la densidad electrónica como *función química* veremos que los máximos que presenta esta función en las posiciones nucleares nos permiten dividir el sistema en regiones asociadas a dichos máximos. Esta partición topológica conduce a átomos en el espacio real, con un volumen y una carga definidos.

## Las funciones químicas

Una *función química* es una función continua con significado químico descrita en el espacio tridimensional. La representación de isosuperficies e isolíneas de dicha función en el espacio real nos permitirá visualizar las entidades químicas asociadas a dicha función. A continuación presentamos tres de las principales *funciones químicas* que nos permiten revelar la estructura en átomos, enlaces e interacciones débiles del sistema.

**a) La densidad electrónica.** La densidad  $\rho(\mathbf{r})$  es una propiedad fundamental de cualquier sistema electrónico. Así se pone de manifiesto en el teorema de Hohenberg-Kohn,<sup>[12]</sup> mediante el cual es posible relacionar la energía del estado fundamental de un sistema cuántico no-degenerado con su distribución de carga.<sup>[13-15]</sup> De esta forma, a partir de  $\rho(\mathbf{r})$  se deducen la mayoría de las propiedades electrónicas que nos proporcionan información



**Figura 1.** Densidad electrónica en el anillo del benceno (*derecha*) y sus puntos críticos (*izquierda*): máximos, puntos de silla de primer orden o puntos de enlace y un punto de anillo en el centro. La correspondencia con la imagen en 3D y su significado químico se muestra mediante las flechas.

cuantitativa acerca de las propiedades atómicas y de enlace químico, y nos permiten comprender su estabilidad y/o reactividad química.<sup>[16,17]</sup> La densidad electrónica se relaciona con la función de onda,  $\Psi$ , mediante integración a todos los electrones del sistema ( $N$ ) menos el de referencia:

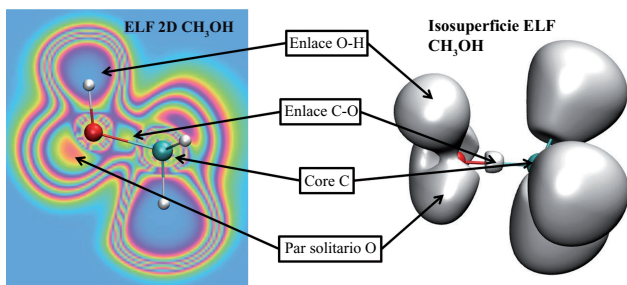
$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1)$$

donde  $s$  representa la variable de espín y  $x$  la variable espacial y de spin.

La utilización topológica de esta función conduce al popular método de Bader,<sup>[16]</sup> también conocido como Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés). Parte de una base muy simple, y es que los núcleos atómicos constituyen cúspides de la densidad. Si asociamos estas cúspides a máximos y los puntos de silla de primer orden que aparecen entre dichos máximos a los enlaces entre átomos,<sup>[18,19]</sup> vemos cómo el simple análisis de puntos críticos de la densidad nos permite construir el grafo químico (conexiones entre átomos) del sistema. La Figura 1 ilustra la capacidad de la topología de la densidad electrónica para extraer de manera intuitiva la estructura química del benceno (átomos y enlaces).

La QTAIM ha traído como consecuencia la introducción de conceptos como caminos de enlace y puntos críticos de enlace, cuya falta o presencia puede ser verificada experimentalmente,<sup>[13-15]</sup> proporcionando una riqueza interpretativa de capital importancia para el enlace químico (véase Figura 1). Debemos señalar también que algunos de estos aspectos han sido<sup>[20-23]</sup> y continúan siendo una fuente de controversia.

**b) La función de localización electrónica.** Tal y como se deriva del principio de Lewis, es necesario recurrir a dos electrones a fin de estudiar el principio de exclusión de Pauli en un sistema.<sup>[24]</sup> Puesto que entonces estaríamos trabajando con seis dimensiones (6D), es necesario reducir su dimensión para abordar la localización y el enlace químico en el espacio real. Este principio ha dado lugar a la formulación de numerosas funciones locales, denominadas de localización, que permiten medir la repulsión de Pauli a través del agujero de Fermi.<sup>[26,27]</sup> Una de las más extendidas es la función de localización



**Figura 2.** Corte bidimensional de la ELF en el metanol (izquierda) y la imagen 3D para una isosuperficie a 0.9 (derecha). La correspondencia de entidades químicas se ha resaltado mediante las flechas.

electrónica (Electron Localization Function, ELF).<sup>[27]</sup> Donde  $c_F$  es una constante. Esta función permite definir otro concepto fundamental en química: el par electrónico, y es una herramienta para identificar las regiones donde los electrones se localizan en sistemas atómicos y moleculares.<sup>[28,29]</sup> Esta función fue inicialmente definida a partir de la densidad de probabilidad condicionada de espín, y se construye a partir de la función de onda del sistema. Paralelamente, puede interpretarse en términos del exceso de energía cinética local ( $t_F$ ) debido a la repulsión de Pauli,<sup>[30]</sup> normalizada para eliminar la dependencia con respecto a la densidad:

$$\chi = \frac{t_F}{c_F \rho^{5/3}} \quad ELF = \frac{1}{1 + \chi^2} \quad (2)$$

Esta función permite localizar las zonas del espacio donde la probabilidad de encontrar dos electrones del mismo espín es baja. En otras palabras, localiza las zonas del espacio donde los electrones se encuentran apareados o solos. En la práctica, podemos esperar máximos de la ELF asociados a los cores, enlaces y pares solitarios. La Figura 2 muestra cómo la ELF es capaz de recuperar dichas entidades en el metanol: los cores de C y O (dentro de esta imagen, el H aparece como valencia), los enlaces C-O y O-H y los pares solitarios del O.

En otras palabras, esta función nos permite recuperar y cuantificar los pares de electrones que aparecen en la teoría

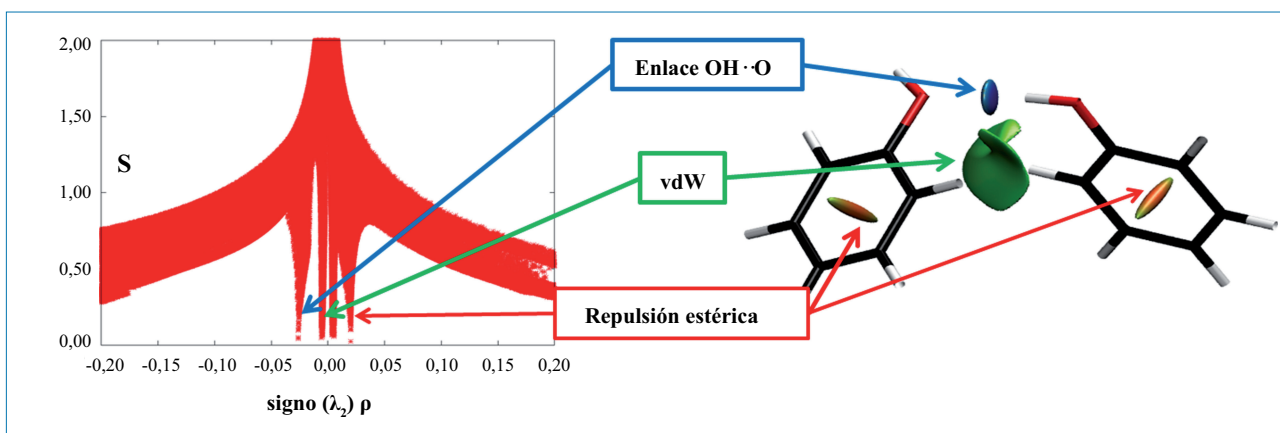
de Lewis. Es más, la ELF permite explicar con detalle y sin ambigüedades situaciones paradigmáticas en estructura molecular, como es el caso de moléculas que presentan enlaces C-C altamente tensionados en la familia de los propelanos,<sup>[31]</sup> y también la reactividad asociada a diferentes tipos de reacciones químicas.<sup>[32-36]</sup>

**c) El índice de interacciones no covalentes.** La función de interacciones no covalentes (NCI, por sus siglas en inglés)<sup>[37,38]</sup> está basada en el gradiente reducido de la densidad electrónica:

$$s = \frac{|\nabla\rho|^2}{c_F \rho^{4/3}} \quad (3)$$

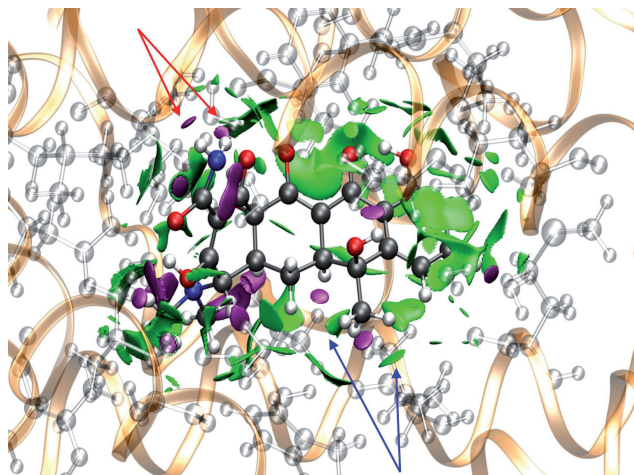
Las regiones donde la densidad electrónica y el gradiente reducido adquieren valores bajos corresponden a las regiones de interacciones no covalentes del sistema. Por lo tanto, las isosuperficies de  $s$  en la zona de densidades bajas permiten localizar de manera intuitiva las regiones interatómicas donde se producen interacciones débiles. Una de las grandes ventajas de esta función es que permite localizar tanto interacciones débiles enlazantes (puentes de hidrógeno) como no enlazantes (van der Waals) y antienlazantes (repulsiones estéricas). La Figura 3 muestra los tres tipos de interacciones débiles en el dímero de fenol: el enlace de hidrógeno (azul), el enlace de van der Waals (vdW) entre los dos anillos bencénicos y las interacciones estéricas en el interior de los anillos.

Es más, esta función es capaz de revelar el entramado de enlaces débiles de un sistema a partir de su densidad electrónica promolecular (suma de densidades atómicas sin relajar). Este resultado se entiende por los ligeros cambios que sufre la densidad en las zonas de interacción débil y permite aplicar este método de manera extremadamente eficaz y rápida a grandes sistemas. La Figura 4 muestra la interacción entre la proteína tetR y el inhibidor tetraciclina a partir de sus densidades promoleculares.<sup>[38]</sup> Los puentes de hidrógeno entre la tetraciclina y el agua (flechas rojas) aparecen como direccionales y específicos. Las interacciones hidrofóbicas y de van der Waals, como las que aparecen entre la tetraciclina y aminoácidos de



**Figura 3.** Isosuperficie de NCI en el dímero de fenol (derecha). Los diferentes tipos de interacción y sus correspondientes picos en el diagrama  $s(\rho)$  se han identificado a la izquierda.



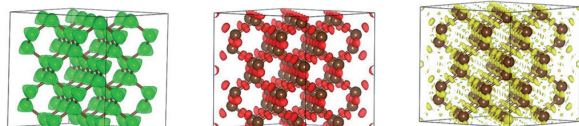


**Figura 4.** Interacción entre la proteína tetR (bolas grises con estructura helicoidal resaltada por cintas) y el inhibidor tetraciclina (bolas coloreadas) a partir de sus densidades promoleculares. NCI ha sido construido siguiendo el mismo esquema de colores que en la Figura 3.

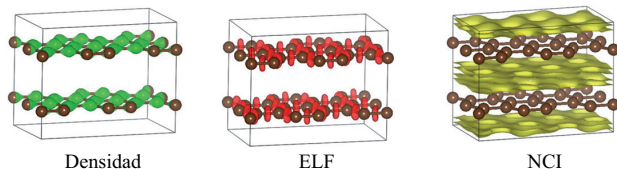
tetR (flechas azules) no son específicas y ocupan grandes regiones del espacio intermolecular.

A modo de ilustración, la Figura 5 muestra las diferentes imágenes químicas del diamante y el grafito proporcionadas por estas FQ. Puede comprobarse cómo la densidad recupera en ambos casos los átomos de carbono, la ELF las interacciones covalentes C-C y finalmente NCI muestra las repulsiones estéricas entre carbonos cercanos así como las interacciones de van der Waals en el caso del grafito. En resumen, estos tres análisis resultan complementarios a la hora de recuperar los conceptos químicos involucrados en

#### Diamante



#### Grafito



**Figura 5.** Resumen de funciones químicas. De izquierda a derecha: densidad electrónica, ELF y NCI del diamante (arriba) y el grafito (abajo).

el enlace a partir de la estructura electrónica.

## La topología

Las funciones químicas combinadas con conceptos topológicos, proporcionan una partición del espacio real a partir de la función de onda continua. Basta para ello estudiar el flujo del gradiente de la función correspondiente. Puesto que cada punto del espacio tiene asociado



**Figura 6.** Topología de dos montañas y su mapa de flujo.

un solo vector de flujo, que se dirige hacia uno de los máximos de la función, el espacio puede dividirse de manera discreta. Nuestro espacio queda dividido en regiones asociadas a cada uno de los máximos. La separación entre regiones (3D) viene entonces dada por las superficies de flujo nulo (2D) del vector gradiente. Esta división, denominada topológica, sería análoga a dividir una cordillera en las distintas montañas que la constituyen siguiendo los valles entre ellas. Una representación de este ejemplo se encuentra en la Figura 6, donde se muestra un mapa de flujo para dos montañas, cuyas cumbres (máximos) se representan en rojo, y la división entre ellas (que sería el camino que seguiría un río) en verde.

Este tipo de análisis topológico tiene importantes propiedades:

**a) Significado químico.** Puesto que la función utilizada tiene significado químico, también lo tiene la partición.

Como hemos visto anteriormente (véase benceno en la Figura 1), la topología de la densidad nos permite asociar núcleos y enlaces a los puntos del espacio donde el gradiente de la densidad electrónica se anula. Mientras que los núcleos pueden asociarse a máximos de la densidad electrónica, los enlaces pueden asociarse a puntos de silla de primer orden. De hecho, dentro de esta topología, los puntos de orden de primer orden se denominan puntos de enlace debido a su significado químico. Puesto que de cada punto de enlace hay dos líneas de gradiente que ascienden hacia dos máximos vecinos, las líneas de gradiente nos permiten “dibujar” el enlace a partir de la densidad, por lo que a su vez se denominan caminos de enlace. Existen asimismo otros dos tipos de puntos críticos: puntos de silla de segundo orden, que se asocian a distribuciones atómicas en forma de anillo (puntos de anillo) y mínimos, que se asocian a distribuciones cerradas (puntos de caja). La topología de la densidad electrónica y sus aplicaciones se encuentra descrita con gran detalle en el libro escrito por Bader, al cual remitimos al lector para más detalles.<sup>[16]</sup> El grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo ha contribuido de manera destacada a su aplicación al estado sólido desarrollando un código computacional libre para su uso combinado con programas estándar de cálculo de la estructura cristalina.<sup>[39]</sup> A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, V. Luaña, *Computer Physics Communications*, 183, 1007 (2014). Cabe notar que QTAIM va más allá de un simple estudio topológico de un campo escalar, pues conduce a un método mecánico-cuántico completamente riguroso y consistente para la definición de un átomo o un grupo de átomos en una molécula, y para el tratamiento de la mecánica de su interacción.<sup>[16]</sup>

Si bien la topología de la densidad electrónica supuso un hito en el análisis del enlace químico, éste es asociado a un único punto del espacio, por lo que impide determinar cantidades tan interesantes como la carga de un enlace o de un par solitario, cantidades sobre las que se sustenta por ejemplo la VSEPR. En este caso, resulta más útil recurrir a la ELF. Si dividimos topológicamente el espacio en función del gradiente de la ELF, recuperamos regiones asociadas a las entidades de Lewis del sistema: tendremos una región del espacio ocupada por los cores, otra por los enlaces, etc. En otras palabras: ¡hemos logrado recuperar los conceptos y las entidades propias del enlace químico a partir de la función de onda global!

De hecho, estudios de la topología de la ELF han permitido profundizar en el entendimiento de importantes conceptos químicos a partir de cálculos mecánico-cuánticos. La posición de ligandos en torno a un átomo central ha podido demostrarse que corresponde a la posición relativa de los pares solitarios del átomo central y de sus volúmenes respectivos, tal y como fue predicho a partir de la experiencia por Gillespie.<sup>[40]</sup> Estos resultados han sido extendidos al estado sólido,<sup>[41]</sup> permitiendo racionalizar la polimerización del cristal molecular de CO<sub>2</sub> para dar lugar a una fase extendida bajo presión. Esta polimerización, observada experimentalmente, puede explicarse siguiendo los mismos principios moleculares (geometría y reactividad de pares solitarios). Es más, dentro del estado sólido, el estudio de los máximos de la ELF asociados al core externo y a la valencia de un átomo pueden utilizarse para comprender la coordinación atómica a nivel electrónico, y por tanto analizar su variación a lo largo de transiciones de fase. Por ejemplo, el análisis de la ELF a lo largo de la transición blenda de zinc (B3) → cloruro sódico (B1) del BeO, muestra cómo aumenta la coordinación de 4 a 6 a través de una etapa intermedia de coordinación 5.<sup>[42]</sup> A pesar de ser un compuesto iónico, este proceso, puede identificarse claramente, y sus etapas ser delimitadas, gracias al análisis de los máximos de la ELF en las regiones de valencia. Se demuestra así la utilidad de esta función más allá de su uso más extendido, el de los enlaces covalentes.

En cuanto a la función NCI se refiere, su análisis topológico es más reciente y se asocia a los mínimos (en vez de máximos) del sistema.<sup>[43]</sup> Recientemente sus puntos de enlace de primer orden han sido utilizados a lo largo de la reacción  $\text{LiNH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{NH}_3$ , permitiendo comprender la evolución de enlaces no covalentes en esta reacción de importancia para la construcción de baterías y almacenamiento de hidrógeno. El análisis de esta reacción ha puesto en relieve ciertas ventajas del análisis del gradiente reducido con respecto al mero análisis de puntos críticos: i) los cambios no ocurren de manera catastrófica (sino de manera progresiva), ii) las interacciones pueden observarse incluso en ausencia de puntos críticos de la densidad,<sup>23</sup> iii) las interacciones débiles son precursoras de otras más fuertes, lo que permite anticiparse en el curso de la reacción, iv) las interacciones deslocalizadas tienen cabida en una descripción por superficies de manera más natural que por puntos críticos (interacciones de pares).

**b) Exhaustividad.** Todos los puntos del sistema corresponden a una y sólo una región. Esto nos permite dividir las propiedades del sistema en contribuciones de cada una de las regiones, □ :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} \quad (4)$$

La contribución de cada región se obtiene mediante integración del operador densidad apropiado,  $\rho_A$ , sobre el volumen de dicha región:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho_A(\vec{r}) d\tau \quad (5)$$

Así por ejemplo, si integramos la densidad electrónica sobre la región asociada al átomo de carbono del benceno (Figura 1), podemos obtener la carga del C en el benceno. De manera similar, si integramos la densidad electrónica dentro de la región asignada al par solitario del O en el metanol, conoceremos la carga de dicho par no enlazante. En ambos tipos de partición (QTAIM y ELF), la suma de las integrales sobre todas las entidades del sistema debe conducirnos al número total de electrones del mismo. Por el momento, no se han llevado a cabo integrales de las regiones topológicas inducidas por NCI.

Esta capacidad de calcular cargas aditivas de átomos y enlaces permite una conexión directa con la química interpretativa clásica. Así por ejemplo, se ha comprobado que la transferibilidad de las propiedades atómicas entre sistemas es directamente proporcional a los cambios en la de distribución de carga.<sup>[44]</sup> En otras palabras, hemos recuperado los átomos dentro del sistema molecular a partir de su definición cuántica. La integración de las propiedades de las regiones inducidas por la ELF permite recuperar la carga y el volumen de las entidades de Lewis. Se puede así comprobar que las cargas asociadas a las diferentes capas atómicas predichas por la ELF siguen el principio de Aufbau,<sup>[29]</sup> hecho que confirma el contenido químico de la función.

Por otra parte, el volumen de las distintas regiones químicas nos permite en primer lugar comprender el papel que juegan en el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV). De hecho, este tipo de análisis ha permitido conectar el volumen de las entidades de valencia a lo largo de la tabla periódica con el comportamiento de los respectivos sólidos bajo presión, relacionando el mayor volumen de la última capa de los gases nobles como el Ne con su gran compresibilidad, mientras que el pequeño volumen de los enlaces C-C en el diamante explican su extremada dureza.<sup>[45]</sup>

Además, la capacidad de conocer el volumen de las entidades químicas del sistema nos permite analizar el comportamiento y la reactividad bajo presión, demostrando que conceptos como el ataque nucleófilo se mantienen en el estado sólido y son fácilmente predecibles a través del análisis de los volúmenes de valencia.<sup>[46]</sup>

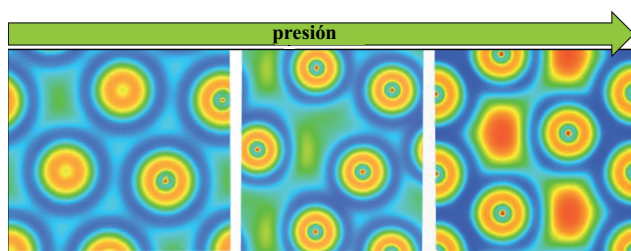
## Describiendo nuevos estados de la materia

Volvemos a nuestro ejemplo inicial de los metales aislantes bajo presión. Hemos visto que la compresión de los metales simples da lugar a un nuevo estado electrónico que no responde (ni mucho menos) a la aproximación del gas homogéneo de electrones. Varios experimentos, como reflexiones Raman intensas, disminución de la conductividad y de los puntos de fusión, así como la transparencia de las muestras, definen esta pérdida de metalicidad. Este peculiar estado de la materia ha sido explicado frecuentemente en términos de distorsiones de Peierls y de hibridaciones  $s \rightarrow p$  o  $s \rightarrow d$ . Sin embargo, ¿cuál es el significado físico de las mismas a nivel microscópico?

Bajo presión, las entidades voluminosas del sistema químico tienden a transformarse en otras más compactas, a fin de reducir la energía libre del sistema. Éste es por ejemplo el principio subyacente tras las polimerizaciones de sólidos moleculares, o las transformaciones de pares libres en enlaces. Una aplicación directa del principio de Le Chatelet.

Cuando la presión es suficientemente alta, incluso los electrones de enlace resultan desfavorables volumétricamente hablando. Se vuelven pues entidades lábiles. Sin embargo, tan sólo existe un tipo de entidad química menos voluminosa que un enlace  $\sigma$ : los cores ¿Puede realmente un enlace convertirse en un core? El análisis de la estructura electrónica de las fases de Na de alta presión mediante la ELF ayuda a clarificar este fenómeno (Figura 7). Los electrones, inicialmente deslocalizados, se relocalizan en las zonas intersticiales para formar pseudo-cores. De hecho, puesto que los cores de Na quedan desnudos de sus electrones de valencia, y éstos se localizan en los intersticios (sin núcleo), la estructura se convierte en un sólido pseudo-iónico, en el que los electrones forman pseudo-aniones. La costosa ruptura de los enlaces  $\sigma$  es la causa subyacente de la presión necesaria para que ocurra esta transformación.<sup>[47]</sup>

Esta reorganización de la estructura electrónica da lugar a las curiosas propiedades de los metales alcalinos bajo presión. Por una parte, siendo una estructura pseudo-iónica, no es sorprendente que la conductividad experimente un descenso considerable. De hecho, a presiones suficientemente altas, el material puede llegar a hacerse aislante y transparente, transformación que se ha observado en el sodio a aproximadamente 200 GPa.



**Figura 7.** Localización de los electrones de valencia del Na bajo presión. Los contornos esféricos corresponden a los “cores” de sodio. A medida que la presión aumenta, se observa una localización de electrones en la zona intersticial (*verde*). Finalmente, aparecen pseudo-aniones en los intersticios (*nuevas formas en rojo*).

## Conclusiones

La estructura y reactividad química están asociadas, respectivamente, al concepto de enlace químico y a cómo estos enlaces químicos se rompen y forman a lo durante una reacción química. El control de la estructura y reactividad química por factores externos tales como la radiación electromagnética, la energía, la presión, la temperatura, etc. es un campo de investigación muy fructífero. En particular, los sistemas químicos muestran propiedades muy diferentes a las que presentan en condiciones ambientes cuando son sometidos a esos factores externos. Y más si tratamos sistemas de tamaño reducido o situaciones de confinamiento espacial habituales en nanotecnología. Se puede anticipar que la investigación de nanomateriales sometidos a condiciones extremas, como pueden ser las presiones altas, abre un abanico con enormes posibilidades en ciencia básica y aplicada. El entendimiento del enlace químico en estas condiciones se hace indispensable para conocer el comportamiento y alcance tecnológico de estos sistemas.

En este artículo hemos mostrado la estrategia general que la Química Teórica sigue para establecer una descripción no ambigua del concepto de enlace químico en el espacio real. Hemos presentado las *funciones químicas* más habituales (accesibles a partir de la estructura electrónica obtenida con métodos de primeros principios) y los elementos básicos de la topología de las mismas que permiten reconciliar el mundo cuántico con el lenguaje químico habitual. Hemos introducido la definición topológica de átomo y enlace químico, ilustrando en ejemplos sencillos la existencia de líneas de enlace, pares enlazantes y libres e interacciones no covalentes. Se obtiene la imagen cualitativa esperada, consistente con la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia, y se enriquece con resultados cuantitativos como el número de electrones o los volúmenes asociados a las regiones químicas relevantes que participan en el enlace. Además, el análisis que se lleva a cabo con este tipo de herramientas es clave para desentrañar la estructura e interpretar nuevos comportamientos, como los de los metales alcalinos sometidos a muy altas presiones, que escapan a la clasificación histórica del enlace químico.

## Agradecimientos

A MALTA-Consolider, por haber creado el entramado necesario de científicos interesados en las altas presiones y haber financiado parte de las investigaciones aquí presentadas. A los miembros del grupo de Química Cuántica de la universidad de Oviedo por su continuada labor investigadora sobre aspectos fundamentales y aplicaciones del enlace químico en moléculas y cristales. Al Prof. Bernad Silvi por su contribución a la comprensión de la ELF. Al MINECO por la financiación a través del proyecto CTQ2012-38599-C02-01.

## Bibliografía

- [1] G. N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 **1916**.
- [2] P. Atkins, L. Jones, *Principios de Química. Los Caminos del Descubrimiento*, Ed. Médica Panamericana, Buenos Aires **2012**.
- [3] I. F. Silvera, PNAS 107, 12743-12744 **2010**.
- [4] M. Marqués, G. J. Ackland, L. F. Lundegaard, G. Stinton, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, and J. Contreras-García, *Phys. Rev. Lett.* 103, 115501 **2009**.
- [5] A. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* 457, 863 **2009**.
- [6] W. Heitler, F. London, *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 **1927**.
- [7] M. Giambiagi, M. S. Degiambiagi, M. S. Mundim, *Struct. Chem.*, 1, 123 **1990**.
- [8] E. Matito, M. Sola, P. Salvador, M. Duran, *Faraday Discuss.*, 135, 325 **2007**.
- [9] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, 97, 270 **1983**.
- [10] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 1024 **1952**.
- [11] C. A. Coulson, *Valence, 2nd ed.*, Oxford University Press, Oxford (1961).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 **1964**.
- [13] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* 101, 1583 **2001**.
- [14] P. Coppens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 6810 **2005**.
- [15] C. Gatti, *Z. Kristallogr.*, 220, 399 **2005**.
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, UK **1990**.
- [17] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 107 6788 **1985**.
- [18] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 102, 7314 **1998**.
- [19] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 113, 10391 **2009**.
- [20] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. Tang, R. F. W. Bader, *Chem. Eur. J.*, 9, 1940 **2003**.
- [21] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.*, 12, 2889 **2006**.
- [22] J. Cioslowski, S. T. Mixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4382 **1992**.
- [23] J. R. Lane, J. Contreras-García, J.-P. Piquemal, B. J. Miller, and H. G. Kjaergard, *J. Chem. Theory Comp.* 9, 3263 **2013**.
- [24] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 1024 **1952**.
- [25] R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7391 **1975**.
- [26] H. Schmider, A. Becke, *J. Molec. Struct.*, 527, 51 **2000**.
- [27] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 92, 5397 **1990**.
- [28] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 371, 683 **1994**.
- [29] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.*, 60, 875 **1996**.
- [30] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fassler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, 1809 **1997**.
- [31] V. Polo, J. Andres, B. Silvi, *J. Comput. Chem.* 28, 857 (2007).
- [32] S. Berski, J. Andres, B. Silvi, L. R. Domingo, *J. Chem. Phys.* A 107, 6014 (2003).
- [33] V. Polo, J. Andres, R. Castillo, S. Berski, B. Silvi, *Chem. Eur. J.* 10, 5165 (2004)
- [34] V. Polo, J. Andres, *J. Comput. Chem* 26, 1427 (2005).
- [35] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, V. Polo, *J. Phys. Chem. A* 109, 3687 (2005).
- [36] V. Polo, L. R. Domingo, J. Andres, *J. Org. Chem.* 71, 754 (2006).
- [37] E. R. Johnson, P. Mori-Sánchez, S. Keinan, A. J. Cohen, J. Contreras-García, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 6498 (2010).
- [38] J. Contreras-García, E. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J-P Piquemal, D. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theor. Comp.* 7, 625 (2011).
- [39] A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-García, E. R. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 12165 (2012).
- [40] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 11, 339 (1957).
- [41] J. Contreras-García, A. M. Pendás, B. Silvi, J. M. Recio, *J. Phys. Chem. B.*, 113, 1068 (2009).
- [42] J. Contreras-García, A. M. Pendás, J. M. Recio, *J. Phys. Chem. B.* 112, 9787 (2008).
- [43] J. Andres, S. Berski, J. Contreras-García, P. Gonzalez-Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, 118, 1663, (2014).
- [44] P. L. A. Popelier, P. J. Smith, *Eur. J. Med. Chem.*, 41, 862 (2006).
- [45] J. Contreras-García, P. Mori-Sánchez, B. Silvi, J. M. Recio, *J. Chem. Theor. Comp.* 5, 2108 (2009)
- [46] J. Contreras-García, J. M. Menéndez Montes, A. Beltran, J. Andres, "Modelización de la Estructura y Reactividad Química a presiones altas", en "Materia a alta presión. Fundamentos y aplicaciones" Servicios de publicación de la Universidad de Oviedo. ISBN: 978-84-8317-877-5.
- [47] A. Vegas, D. Santamaría Pérez, M. Marqués, M. Flórez, V. García Baonza, J. M. Recio, *Acta Crystallogr. B*, 62, 220 (2006).

# Sinfonía de fullerenos: la magia de la encapsulación

Núria Alegret, Antonio Rodríguez-Fortea y Josep M. Poblet

**Resumen:** Los fullerenos son compuestos formados por un número par de átomos de carbono,  $C_{2n}$ , con estructura de caja cerrada. Un caso particular son los fullerenos endoédricos, con átomos o moléculas en su interior, generalmente metales del grupo 3 o tierras raras. El mayor inconveniente para estudiar estos compuestos radica en la dificultad de su síntesis, separación y caracterización, debido a que se obtiene muy poco producto (mg). Aquí, la química computacional adquiere protagonismo. Basadas en un modelo iónico de interacción, se han propuesto sencillas reglas que permiten predecir cuáles son las cajas más favorables para encapsular diferentes clústeres metálicos.

**Palabras clave:** fullerenos, encapsulación, modelo iónico, química computacional, clústeres metálicos.

**Abstract:** Fullerenes are closed carbon cages formed by an even number of carbon atoms  $C_{2n}$ . Endohedral fullerenes are those particular fullerenes with atoms or small molecules in their interior, mainly group 3 metals or rare earths. The difficulty in the synthesis, separation and characterization of these compounds, as a consequence of the almost-nil amount of product obtained (mg), makes their study not so straightforward. It is at this point that computational chemistry becomes important. Based on an ionic model of interaction, simple rules to predict the most favoured carbon cages to encapsulate a given metal cluster have been proposed.

**Keywords:** fullerenes, encapsulation, ionic model, computational chemistry, metal clusters.

## Prélude. Introducción a escena

“La historia del descubrimiento del *Buckminsterfullerene*  $C_{60}$  y el nacimiento de la ciencia de los fullerenos consiste en un conjunto de hechos dispares que se dieron a la vez durante diez días en septiembre de 1985”. Así dió comienzo Sir Harold W. Kroto su discurso al recibir el premio Nobel de Química en 1996, compartido con Robert F. Curl y Richard E. Smalley. Kroto investigaba la composición química del carbono en el espacio interestelar y pretendía reproducir las condiciones de la nucleación de carbono en la atmósfera de estrellas rojas gigantes. Con la ayuda de Curl, los experimentos se realizaron en la Universidad de Rice en Houston (Texas) con la máquina diseñada por Smalley; ésta permitía generar clústeres a partir de sólidos por vaporización láser de los mismos y analizarlos posteriormente por espectrometría de masas. En este caso, los científicos usaron grafito como sólido para elaborar sus experimentos. Sorprendentemente, los espectros de masas resultantes mostraban dos picos inesperados relativamente intensos que destacaban de los otros y que correspondían a especies con 60 y 70 átomos de carbono. Lograron incluso optimizar las condiciones para obtener una única señal de  $C_{60}$  50 veces más intensa que el



**Figura 1.** Fotografía del grupo investigador que descubrió los fullerenos, delante del “Space Science Building” de la universidad de Rice, Houston. De izquierda a derecha: Sean O’Brien, Richard Smalley, Robert Curl, Harry Kroto y James Heath (por cortesía del Prof. H. W. Kroto).

resto. Así fue como se observó por primera vez la formación espontánea de  $C_{60}$  en un plasma de carbono caliente.<sup>[1]</sup>

Basándose en pura intuición química, los tres científicos y sus dos doctorandos Jim Heath y Sean O’Brien, dedujeron la forma esférica y la simetría icosaédrica de esta nueva molécula, hipótesis que fue respaldada posteriormente por cálculos químico-cuánticos. A la nueva molécula se la bautizó como *Buckminsterfullerene*, debido a la asociación con las cúpulas geodésicas construidas por el arquitecto Richard Buckminster Fuller y por seguir su mismo patrón estructural (Figura 2). Más adelante, este nombre derivó simplemente a **fullereno**. Los fullerenos y los nanotubos de carbono, descubiertos algunos años más tarde,<sup>[2]</sup> constituyen nuevas formas alotrópicas del carbono, junto con el diamante y el grafito.

Los átomos de carbono en los fullerenos, siempre un número par  $C_{2n}$ , se distribuyen formando anillos pentagonales y hexagonales. Tal y como describe el teorema de Euler,



N. Alegret



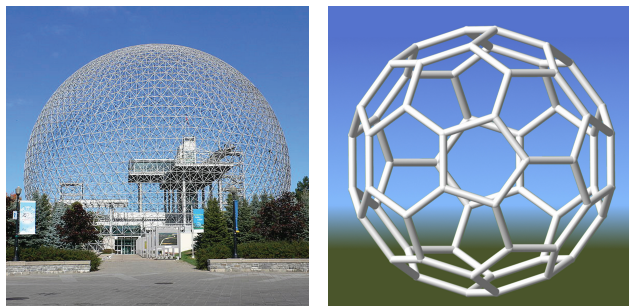
A. Rodríguez-Fortea



J. M. Poblet

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n, 43007, Tarragona  
C-e: josepmaria.poblet@urv.cat, antonio.rodriguez@urv.cat

Recibido: 13/12/2013. Aceptado 18/02/2014.



**Figura 2.** Izquierda: el Museo Medioambiental de Canadá, en Montreal, se encuentra dentro de una cúpula geodésica, diseñada por R. Buckminster Fuller.<sup>[3]</sup> Derecha: representación del fullereno  $C_{60}$ , descubierto por Kroto, Curl y Smalley en 1985.

para poder cerrar cualquier figura geométrica con un mínimo de 24 vértices, son necesarios exactamente 12 pentágonos y un número variable de hexágonos, que aumenta con el número de vértices según la ecuación  $m=(2n-20)/2$ . Como se verá más adelante, los pentágonos serán los protagonistas de las principales propiedades físicas y químicas de los fullerenos, así como de su estabilidad.

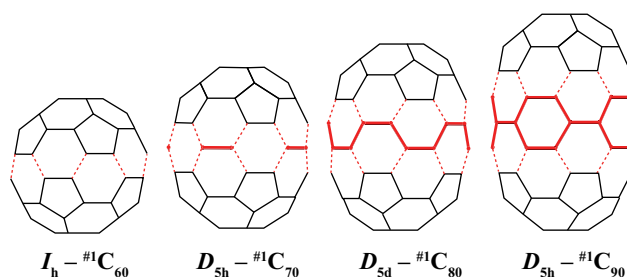
El primer ejemplo viene dado por la regla de pentágonos aislados, conocida por su acrónimo en inglés IPR (*Isolated Pentagon Rule*). Según esta regla los fullerenos más estables son los que no presentan pentágonos adyacentes, es decir, cuando cada uno de los 12 pentágonos está rodeado de hexágonos. Cada familia  $C_{2n}$  contiene tantos isómeros como diferentes disposiciones de los 12 pentágonos y  $m$  hexágonos. Así,  $C_{60}$  tiene 1.812 isómeros con una única estructura IPR;  $C_{70}$ , 8.149 también con una estructura IPR;  $C_{80}$ , 31.924 con 7 IPR, etc. El número de isómeros tanto IPR como no-IPR aumenta exponencialmente con el número de átomos que forman las estructuras (véase Tabla 1); de aquí surge la gran complejidad en la síntesis y caracterización de estas estructuras.

**Tabla 1.** Número total de isómeros y de estructuras IPR (en paréntesis) para algunas familias  $C_{2n}$  en el rango  $2n = 60 - 100$ .

$2n$	# isómeros		$2n$	# isómeros	
60	1.812	(1)	82	39.718	(8)
70	8.149	(1)	84	51.592	(23)
74	14.246	(1)	88	81.738	(35)
78	24.198	(5)	96	191.839	(187)
80	31.924	(7)	100	285.913	(450)

Fowler y Manolopoulos definieron en su libro “An Atlas of Fullerenes” las bases para distinguir cada uno de los miles de isómeros posibles basándose en el denominado algoritmo espiral por el cual se numeran las cajas según la posición relativa de los pentágonos.<sup>[4]</sup> De esta forma, las estructuras IPR aparecen al final de la lista de todos los isómeros, aunque normalmente se suelen numerar independientemente sin tener en cuenta el resto de estructuras no-IPR. Esta nomenclatura es la más común y se utilizará a lo largo de este artículo como  $\#isómero C_{2n}$ .

La caja más abundante de  $C_{60}$  presenta la mayor simetría posible en una molécula, la icosaédrica  $I_h-C_{60}$ . Actualmente se han caracterizado cientos de fullerenos desde 28 hasta

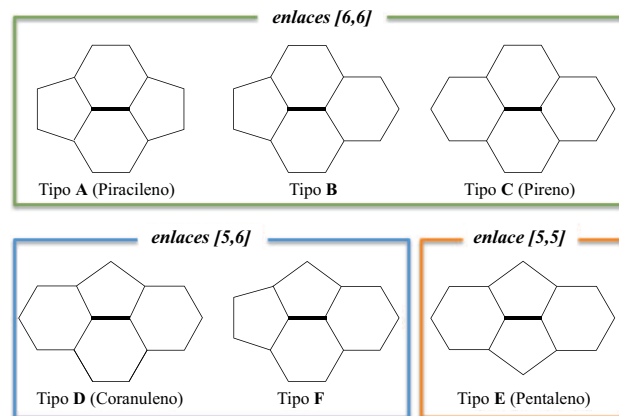


**Figura 3.** Evolución de  $C_{60}$  a  $C_{90}$  por inserción de unidades  $C_2$  en el ecuador de cada estructura.

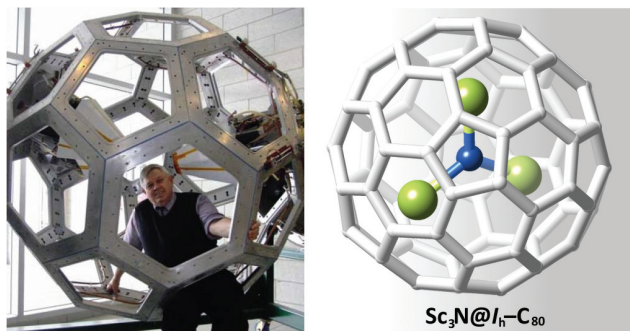
104 átomos de carbono, aunque se han llegado a detectar cajas de hasta 418 átomos.<sup>[5]</sup> Los fullerenos más abundantes presentan estructuras que están íntimamente relacionadas. Así, el fullereno  $D_{5h}-C_{70}$  se puede obtener formalmente partiendo la caja  $I_h-C_{60}$  por la mitad y añadiéndole 5 unidades  $C_2$  en el ecuador. De la misma manera, si añadimos 20 o 30 átomos en lugar de 10, obtenemos las estructuras también sintetizadas de  $D_{5d}-C_{80}$  y  $D_{5h}-C_{90}$ , respectivamente (Figura 3).<sup>[6]</sup>

Los fullerenos, ya sean IPR o no-IPR, presentan diversos tipos de enlace C-C ligeramente diferentes (Figura 4). En una primera clasificación, podemos distinguir entre enlaces [6,6], en los que dos hexágonos comparten arista; enlaces [5,6], entre un pentágono y un hexágono; y enlaces [5,5], con dos pentágonos fusionados. Este último grupo sólo está presente en los fullerenos no-IPR. A su vez, dentro de cada grupo se pueden distinguir diversos subgrupos, según los tipos de anillos alrededor del enlace.

Los fullerenos son esferas vacías con un radio entre 4 y 10 Å, aproximadamente. Por lo tanto, son capaces de “almacenar” cualquier átomo o molécula pequeña en su interior. Ya en los primeros experimentos se detectó la presencia de un átomo de La encapsulado dentro de la caja de  $C_{60}$ , compuesto que se nombró como  $La@C_{60}$ .<sup>[7]</sup> En los siguientes años, fueron múltiples los ejemplos que aparecieron con átomos o moléculas de hasta 7 átomos capturados dentro de las cajas.<sup>[8]</sup> Este nuevo grupo se bautizó con el nombre de **fullerenos endoédricos** o **endofullerenos**. La IUPAC propuso nombrarlos  $[2n]$ fullerene-*inrar*-M, abreviado como  $iMC_{2n}$ , aunque esta nomenclatura no se ha asentado en el vocabulario científico.



**Figura 4.** Tipos de enlace existentes para cualquier fullereno.

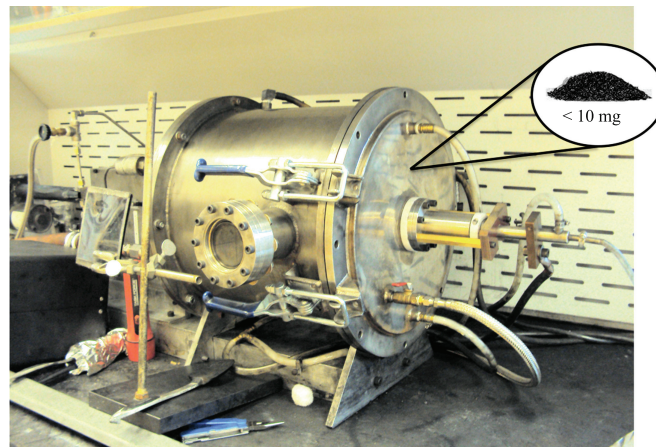


**Figura 5.** Harry C. Dorn, descubridor del endofullereno más abundante Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> y director del *Carbonaceous Nanomaterials Center* en Virginia Tech (por cortesía del Prof. H. C. Dorn).

El primer endoédrico aislado fue La@C<sub>82</sub> en 1991, pero el más abundante es Sc<sub>3</sub>N@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>, que a su vez es el tercer fullereno más abundante después de I<sub>h</sub>-C<sub>60</sub> y D<sub>5h</sub>-C<sub>70</sub>. Sc<sub>3</sub>N@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub> fue descubierto en 1999 por Stevenson y Dorn y con él nació una nueva familia de endofullerenos conocidos como **metalofullerenos endoédricos**.<sup>[9]</sup> Éstos presentan propiedades diferentes de las de los fullerenos convencionales que los convierten en buenos candidatos para aplicaciones en medicina y ciencia de materiales.<sup>[10]</sup>

Actualmente es posible obtener cantidades industriales de los fullerenos más abundantes, aunque el mayor interés se centra en la formación a escala macroscópica de otros fullerenos. Los fullerenos se sintetizan en el reactor diseñado por Krätschmer y Huffman (Figura 6), donde se vaporiza grafito en un arco eléctrico a baja presión.<sup>[11]</sup> Para la síntesis de metalofullerenos endoédricos, se rellenan las barras de grafito con el metal de interés en forma pura o como óxido, sulfato o carburo. Aunque existen diferentes teorías sobre el mecanismo de formación de fullerenos, entre las que destacan las propuestas por Irlé y Morokuma por un lado y la reciente de Kroto y colaboradores,<sup>[12]</sup> a día de hoy, la formación de los fullerenos es otro de los enigmas en este campo a la espera de ser resuelto por la comunidad científica.

El hollín resultante de la síntesis es una mezcla de gran variedad de hidrocarburos, nanotubos y fullerenos. Para separar los fullerenos, se suelen utilizar técnicas avanzadas de HPLC, como *multistage recycling*, o bien se puede jugar con la diferente reactividad de los compuestos combinando HPLC con métodos de separación químicos, como oxidaciones o reducciones selectivas.<sup>[13]</sup> La caracterización se lleva a cabo normalmente mediante técnicas de espectrometría de masas, voltametrías cíclicas y espectroscopías de UV-visible y de resonancia magnética nuclear. La RMN de <sup>13</sup>C es una técnica muy útil que da información sobre la simetría y la composición del sistema, pero no de la distribución espacial específica de los átomos; además se necesita bastante muestra, pocas veces disponible, y el espectro se complica cuando aparecen metales paramagnéticos. El método más efectivo para conocer la estructura de los fullerenos es el análisis del cristal obtenido por difracción de rayos X, aunque no siempre se pueden obtener los cristales necesarios para tal análisis. Los fullerenos son muy si-



**Figura 6.** Reactor de Krätschmer-Huffman. *Aumentado*: hollín obtenido directamente del reactor (por cortesía del Prof. L. Echegoyen, Universidad de Texas en El Paso, UTEP).

métricos y su estructura externa es casi indiferenciable y por ello tienden a presentar desorden estructural. La solución es la derivatización externa para reducir la simetría o la cocrystalización con una metaloporfirina,<sup>[14]</sup> aunque a veces el proceso de cristalización puede llevar varios meses.

La química teórica ha jugado un papel fundamental en la comprensión y racionalización de las propiedades estructurales y electrónicas de los fullerenos en general y de los endofullerenos, en particular. En este artículo se intenta dar un repaso a algunos estudios teóricos basados en metodología quimicocuántica que han sido importantes para el desarrollo de la ciencia de los fullerenos endoédricos.

## Menuet. No todos los fullerenos son viables

### La regla de los pentágonos aislados (IPR)

Los hexágonos se unen para formar estructuras planas, como el grafeno, o tubulares, como los nanotubos. Para conseguir la forma esférica típica de los fullerenos es necesario introducir curvatura con los pentágonos, generándose así una tensión adicional. En 1987, Kroto sugirió que tener pentágonos compartiendo enlaces aumenta la tensión de la caja.<sup>[15]</sup> Explicó que cuanto menor sea la tensión generada por los pentágonos mayor es la estabilidad relativa de esa caja frente al resto de isómeros. Así nació la regla IPR, que discrimina la presencia de pentágonos adyacentes ya que éstos desestabilizan considerablemente el fullereno.

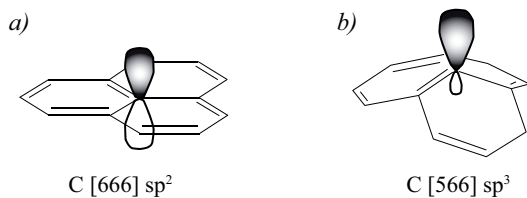
Pero, ¿de qué manera genera tensión la aparición de un pentágono en una estructura formada por hexágonos? En una lámina de grafito, los átomos de carbono presentan hibridación sp<sup>2</sup> donde los orbitales de tipo π y σ están perfectamente separados. Por tanto, los orbitales π se encuentran perpendiculares al plano de los hexágonos y se conjugan induciendo aromaticidad y facilitando el movimiento electrónico. Al alterar dicha planaridad, los átomos adquieren una hibridación más cercana a sp<sup>3</sup>, con

un menor solapamiento de los orbitales  $\pi$  y, consecuentemente, una menor conjugación electrónica (Figura 7). Con esto, la regla IPR se puede entender como la búsqueda de la mínima tensión, es decir, la menor curvatura de la caja para alcanzar una estructura más cercana a la lámina de grafito, con mayor solapamiento  $\pi$  y energía de resonancia.<sup>[16]</sup>

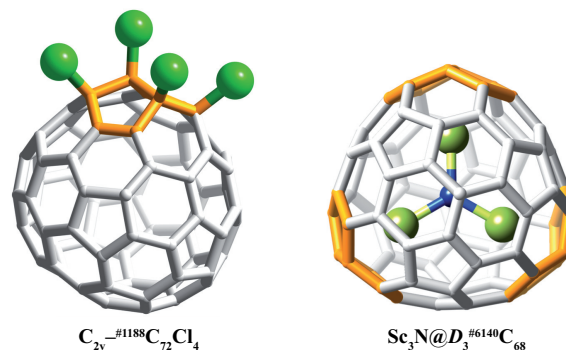
### Rompiendo las reglas: el origen de las cajas no-IPR

A día de hoy, todos los fullerenos vacíos descubiertos con más de 60 átomos de C cumplen la IPR, a excepción de  $C_{72}$ : el único isómero IPR  $D_{6d}^{-\#11190}C_{72}$  no es el más estable de todos, sino el no-IPR  $C_{2v}^{-\#11188}C_{72}$ , determinado experimentalmente en la forma derivada  $C_{72}Cl_4$  con los átomos de cloro unidos al pentaleno (Figura 8).<sup>[17]</sup> Éste es el único ejemplo donde un isómero no-IPR vacío es más estable que su propio IPR. Nótese que  $C_{60}$ , la caja más abundante, es la única IPR con menos de 68 átomos de carbono; a partir de  $C_{70}$ , todos los fullerenos contienen al menos un isómero IPR.<sup>4</sup> Desde un primer momento se predijo que la presencia de pentágonos fusionados desestabiliza las estructuras entre 17-24 kcal·mol<sup>-1</sup> por cada enlace [5,5] presente en la misma. Por otro lado, Schmalz propuso que los pentágonos adyacentes tienen una estructura de 8 electrones  $\pi$  que desobedece la regla de Hückel ( $4n+2$ ), por tanto no dan estabilización por resonancia.<sup>[16]</sup>

En el año 2000, dos grupos independientes publicaron en primicia en el mismo número de la revista Nature el descubrimiento de dos estructuras no-IPR endoédricas. Por un lado, Shinohara y col. caracterizaron  $Sc_2@C_{66}$ <sup>[18]</sup> con 2 pares de pentágonos fusionados; y por otro, Dorn y col. caracterizaron  $Sc_3N@C_{68}$ <sup>[19]</sup> con 3 pares de fusiones (Figura 8). Desde entonces, se han encontrado hasta 10 cajas no-IPR entre 66 y 84 átomos de carbono encapsulando clústeres metálicos. Además, también se han detectado endofullerenos con un número de átomos de C inferior a 60 por lo que presentan necesariamente estructuras no-IPR. Entre ellos, cabe destacar  $Ti@C_{26}$  y  $Ti@C_{28}$  (Figura 9), que son los endofullerenos más pequeños detectados hasta el momento, así como el resto de la familia  $M@C_{2n}$  ( $M = Ti, Zr, Hf, U; 2n = 28-46$ ).<sup>[20]</sup> Encapsular no metales o moléculas pequeñas como  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  no estabiliza suficientemente las estructuras no-IPR como para que puedan ser observadas encapsulando



**Figura 7.** Representación esquemática de los orbitales  $\pi$  para las hibridaciones de a) un átomo de carbono [666] en el grafito (en el centro de tres hexágonos) con hibridación  $sp^2$  y b) un átomo de carbono [566] (en el centro de dos hexágonos y un pentágono) con un cierto carácter de hibridación  $sp^3$ .



**Figura 8.** Estructuras de fullerenos no-IPR caracterizados. En naranja se resaltan los pentágonos que forman los enlaces [5,5].

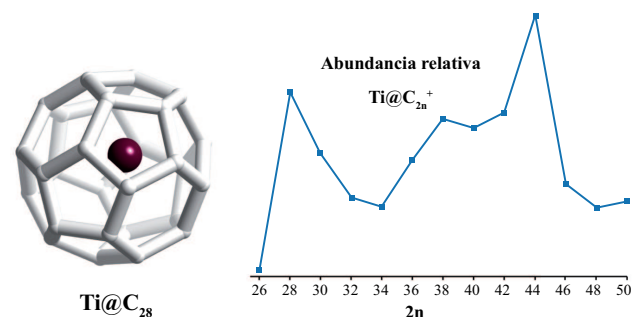
estas especies.

En resumen, existen dos maneras para violar la regla IPR: mediante funcionalización externa con Cl,  $CF_3$ , etc, con lo que se obtienen cajas vacías; o bien por encapsulación de clústeres metálicos.

### La magia de los fullerenos endoédricos

Actualmente, aunque el número de endofullerenos sintetizados es muy elevado, el gran protagonista de la historia es la caja de 80 átomos.  $Sc_3N@I_h^{-\#7}C_{80}$  no sólo es el tercer fullereno más abundante, sino que además es la caja por excelencia que atrapa más diversidad de clústeres. Sin embargo, no es el único isómero sintetizado de 80 átomos: de sus 7 isómeros IPR, el #1, el #2 y el #5 se han obtenido como fullerenos vacíos, mientras que como endoédricos se han obtenido el #3, el #5, el #6 y el #7. Por otro lado, tenemos el fullereno más grande caracterizado hasta el día de hoy, el IPR  $Sm_2@D_{3d}^{-\#822}C_{104}$  (Figura 10); no es casualidad que este isómero esté formado a partir de dos mitades de  $I_h^{-\#7}C_{80}$  con 24 átomos en el ecuador.<sup>[21]</sup> En todos los casos, ya sean vacíos o endoédricos, los fullerenos que se obtienen son los que presentan menor energía. Por ello, es importante considerar el efecto de la temperatura en los estudios teóricos, ya que la estabilidad relativa de los fullerenos puede variar dentro del rango de temperaturas de formación.

Dentro de los fullerenos se puede esperar atrapada, en principio, cualquier especie atómica o molecular, siempre que “quepa” dentro de la caja. De todas las especies susceptibles de ser encapsuladas, las más comunes son



**Figura 9.** Izquierda: Fullereno más pequeño caracterizado. Derecha: abundancia relativa de la familia  $Ti@C_{2n}$ , entre  $C_{26}$  y  $C_{50}$ .

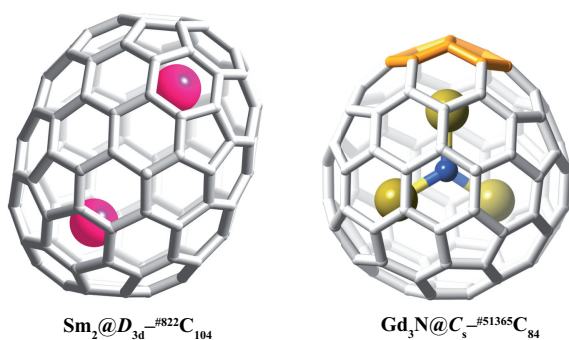


los **clústeres metálicos**, que se pueden subdividir principalmente en (i) mono-, di- y trimetales, (ii) carburos metálicos, (iii) nitruros metálicos, (iv) óxidos metálicos y (v) sulfuros metálicos.<sup>[10, 22]</sup> Éstos se obtienen in situ en el reactor con la adición del metal puro o derivado. Los metales suelen ser alcalinos y alcalinotérreos, del grupo 3 (Sc, Y, La), Ti y lantánidos.<sup>[23]</sup> Existe una larga lista de endofullerenos caracterizados y, curiosamente, los diferentes clústeres no siempre eligen el mismo isómero para enjaularse. Gracias a ello, se han podido utilizar los clústeres como cebo para obtener un isómero u otro. Aun así, hay cajas más propicias que otras para la encapsulación. Más adelante consideraremos cuáles son los requisitos de una caja para poder capturar clústeres metálicos.

La energía de tensión es el principal factor que determina la estabilidad relativa de los fullerenos vacíos. Sin embargo, son otros los factores que determinan la estabilidad en los metalofullerenos endoédricos: (i) la transferencia de carga del clúster a la caja; (ii) las propiedades electrónicas de las cajas vacías; (iii) el tamaño del clúster y de la caja y (iv) la coordinación entre el metal y el esqueleto externo, especialmente en el caso de estructuras no-IPR. Por consiguiente, cajas que no se observan como fullerenos vacíos se pueden obtener como endoédricos. Un buen ejemplo son los fullerenos no-IPR sintetizados: los de menos de 80 átomos presentan 2 ó 3 pares de pentágonos fusionados, a excepción del  $\text{La}@C_{72}$ . La estabilización de estas estructuras no-IPR viene dada principalmente por la considerable interacción entre los pentágonos y el metal interno y por la transferencia de carga presente. Las cajas no-IPR más grandes caracterizadas presentan solamente un enlace [5,5]:  $C_{5-}^{\#39663}C_{82}$  y  $C_{5-}^{\#51365}C_{84}$  (Figura 10).<sup>[24]</sup> A partir de 86 átomos, los endofullerenos más estables y por tanto los caracterizados son de tipo IPR.

En los siguientes apartados daremos un breve repaso a los principales y más singulares metalofullerenos endoédricos caracterizados. La importancia de éstos radica en el gran potencial que presentan para diversas aplicaciones. Hablaremos más detalladamente de ello en la última sección.

**Clústeres metálicos: M y  $M_2$ .** Pocos años después de la detección del primer endofullereno  $\text{La}@C_{60}$ , se observó también la presencia de un átomo de La dentro de  $C_{70}$ ,  $C_{72}$  y  $C_{82}$ . Desde entonces, se han caracterizado muchos otros



**Figura 10.** Fullerenos IPR y no-IPR más grandes encontrados hasta el día de hoy. Los pentágonos fusionados están resaltados en naranja.

sistemas del tipo  $M_k@C_{2n}$  ( $k=1, 2$ ).<sup>[25]</sup> En 1992, Smalley y colaboradores detectaron  $M@C_{28}$  ( $M=\text{Ti, Zr, Hf, U}$ ),<sup>[26]</sup> los endofullerenos más pequeños conocidos hasta la actualidad, junto con  $\text{Ti}@C_{26}$ , recientemente observado por el grupo de Kroto en Florida.<sup>[20]</sup> Este grupo también ha sido capaz de detectar por espectrometría de masas de alta resolución las familias de  $M@C_{2n}$  con  $M=\text{Ti, Zr, Hf, U}$  y  $2n=28-46$ .<sup>[20]</sup> Por otro lado, como ejemplo de cajas grandes que encapsulan mono- y dimetales, también se obtuvo  $\text{Sm}@C_{90}$  en 4 isómeros IPR:  $C_{2-}^{\#40}$ ,  $C_{2-}^{\#42}$ ,  $C_{2v}^{\#46}$  y  $C_{2-}^{\#45}$ , así como  $\text{La}_2@D_{5-}^{\#450}C_{100}$  y  $\text{Sm}_2@D_{3d}^{\#822}C_{104}$ .<sup>[27]</sup>

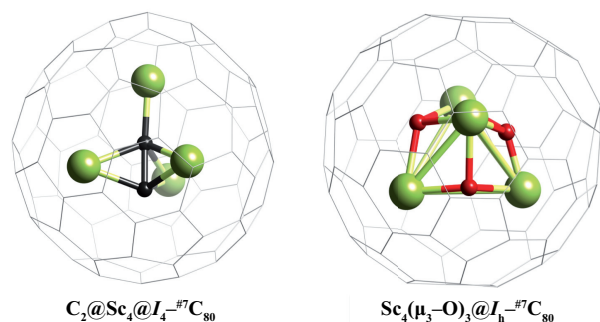
La interacción del metal con la caja es uno de los factores que determina la posición del clúster en su interior. En las cajas IPR, las posiciones de los metales se pueden predecir con mapas de potencial electrostático molecular en el interior de las cajas aniónicas. Pero si existen pentágonos fusionados, la interacción de éstos con el metal es suficientemente fuerte como para desplazarlo del centro de la caja. Además, cuando el fullereno se encuentra funcionalizado, el metal interacciona con el punto de adición de la caja. En los casos de  $M_2@C_{2n}$  la repulsión entre los metales juega un papel importante y éstos tienden a estar lo más separados posible.

**Clústeres  $M_3N$ : nitruros metálicos.** Se conocen también como *trimetallic nitride templates (TNT)*, nombre que concedió Dorn al método con el que descubrió  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ , el primero de la familia y más abundante de todos los metalofullerenos endoédricos.<sup>[9]</sup> Con el mismo método se encontraron otros endoédricos de cajas entre 68 y 96 átomos, entre los que destaca  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2v}^{\#7854}C_{70}$ , el primer no-IPR de 70 átomos.<sup>[28]</sup> En general, se forman con abundancia relativa de un 2% y  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  entre 3-5%.

La caja por excelencia con la que se han obtenido más endoédricos diferentes es  $I_h^{\#7}C_{80}$ . Los clústeres  $M_3N$  en su interior son todos planos, a excepción de  $\text{Gd}_3\text{N}$  que se encuentra piramidalizado, y presentan libre rotación. En cajas de menos de 80 átomos, la rotación de  $M_3N$  queda restringida bien por el tamaño de la caja, como sucede con la IPR  $D_{3h}^{\#5}C_{78}$ , o por la topología de las mismas: en las cajas no-IPR los metales quedan atrapados por las interacciones con los pentágonos y el movimiento interno queda altamente restringido. En el caso  $\text{Sc}_3\text{N}@D_{3-}^{\#6140}C_{68}$ , por ejemplo, la estructura presenta tres pentágonos en los vértices de un triángulo equilátero (Figura 8); los tres metales quedan perfectamente orientados a ellos, por lo que el clúster queda fijado en esa posición.<sup>[19]</sup>

Se ha comentado anteriormente que se puede dirigir la formación de un isómero según la naturaleza del clúster: el tamaño de los metales determina el tamaño de la caja que encapsula así como su isómero. Por ejemplo,  $\text{Sc}_3\text{N}$  se obtiene solamente dentro de las cajas más pequeñas:  $D_{3-}^{\#6140}C_{68}$ ,  $D_{3h}^{\#5}C_{78}$ ,  $I_h^{\#7}C_{80}$ ,  $D_{5h}^{\#6}C_{80}$ . Por otro lado,  $\text{Gd}_3\text{N}$  es el clúster más grande obtenido dentro de  $C_{80}$  y se suele encontrar en cajas más grandes entre 78 y 88 átomos. Finalmente, el más voluminoso de los metales se atrapa en los fullerenos con mayor número de átomos:  $\text{La}_3\text{N}$  se ha encontrado dentro de  $C_{88}$ ,  $C_{92}$  y  $C_{96}$ .<sup>[29]</sup>

**Carburos, óxidos y sulfuros metálicos.** Los carburos son los endofullerenos más difíciles de caracterizar. La mayor parte de ellos son del tipo  $M_2C_2@C_{2n}$  y se predijeron



**Figura 11.** *Izquierda:* Endofullereno de carburo en forma de muñeca rusa. *Derecha:* endofullereno con el clúster más grande encontrado.

inicialmente como  $M_2@C_{2n+2}$ , hasta que técnicas de rayos-X y/o cálculos DFT los han redefinido.<sup>[25b]</sup> El primero en descubrirse fue  $Sc_2C_2@D_{2d}-C_{84}$ , que se caracterizó inicialmente como  $Sc_2@C_{86}$ , y después de él han aparecido varios casos más. Los clústeres  $M_2C_2$  suelen tener forma de mariposa y presentar rotación prácticamente libre por el interior de la caja;<sup>[30]</sup> la mayoría de ellos son de Sc y de Y. Se ha detectado también  $Sc_3C_2$  en  $I_h^{-\#7}C_{80}$ ,<sup>[31]</sup> aunque quizás el caso más pintoresco lo encontramos con  $Sc_4C_2@I_h^{-\#7}C_{80}$ , que se puede describir como una muñeca rusa del tipo  $C_2@Sc_4@C_{80}$  (Figura 11) en la que la unidad  $C_2$  se encuentra dentro del tetraedro formado por  $Sc_4$ .<sup>[32]</sup>  $Sc_4(\mu_3-O)_3$  es el clúster más grande que se ha encontrado dentro de una caja fullerénica,  $I_h^{-\#7}C_{80}$  (Figura 11).<sup>[33]</sup> Aun así, tiene libre rotación, al igual que su hermano pequeño  $Sc_4(\mu_3-O)_2$ .<sup>[34]</sup> En sus estructuras, los átomos de Sc forman un tetraedro y los átomos de O se encuentran en las caras de este polígono. Otros óxidos sintetizados se presentan en la forma  $Sc_2O@C_{82}$ .

Los endoédricos de sulfuros metálicos es la familia que se ha descubierto más recientemente. El número de cajas de esta familia crece cada día con el patrón  $M_2S@C_{2n}$ .<sup>[35]</sup> Muy recientemente, se ha caracterizado el compuesto  $Ti_2S@C_{78}$ , en el que se muestra que una caja fullerénica con la “ayuda” de un átomo de azufre es capaz de oxidar dos átomos de Ti y dejarlos en su estado oxidación máximo ( $Ti^{IV}$ ).

Para finalizar con esta sección, nos gustaría mencionar otros dos tipos de endofullerenos particulares que son parecidos: el primero, el hidrocarburo  $Sc_3CH@C_{80}$  formado por adición de gas metano en el reactor; y el segundo, los cianofullerenos  $Sc_3CN@C_{80}$  y  $Sc_3CN@C_{78}$ .

### Valse. Modelos de predicción de fullerenos endoédricos

Ya hemos visto que el número de isómeros crece muy rápidamente con el número de átomos de carbono. Del total de fullerenos de una familia  $C_{2n}$ , únicamente se han sintetizado algunas de las cajas, y además, las cajas encontradas en metalofullerenos endoédricos suelen diferir de los isómeros observados cuando éstas están vacías. Llegados a este punto, y considerando la similitud estructural entre los diferentes fullerenos, surgen las preguntas: ¿por qué no se obtienen mezclas de todos los isómeros de

cada fullereno  $C_{2n}$  en el reactor? ¿Qué característica hace tan especiales a las cajas formadas? ¿Por qué se escogen isómeros diferentes para encapsular metales? ¿Podemos esperar encontrar nuevos isómeros que aún no se hayan observado? Para dar respuesta a todas estas preguntas, y a muchas otras que van surgiendo día a día, durante los últimos años se han estudiado extensa y detalladamente los isómeros de diversas familias  $C_{2n}$  para discernir qué dirige la formación de unas cajas, dejando al resto fuera de juego. En esta sección, describiremos los fundamentos que permiten entender y predecir la formación de los metalofullerenos endoédricos.

La estabilización de los metalofullerenos endoédricos se puede entender de manera sencilla considerando un **modelo iónico** de interacción entre el clúster interno y la caja. Se considera que hay una transferencia electrónica formal del clúster a la caja, que usualmente va de 2 a 6 electrones. Los casos más comunes se muestran en la Tabla 2. De acuerdo con este modelo, podemos describir las cajas como  $(La)^{3+}@(C_{82})^{3-}$ ,  $(Tm)^{2+}@(C_{82})^{2-}$ ,  $(Sc_3N)^{6+}@(C_{80})^{6-}$  o  $(Sc_4O_3)^{6+}@(C_{80})^{6-}$ . Esta transferencia de carga altera la estabilidad relativa de los diferentes isómeros y confiere estabilidad extra a las cajas con “imperfecciones”, como las de tipo no-IPR, que como vacías no son las más estables.<sup>[36]</sup> La transferencia electrónica depende, principalmente, de la cantidad de electrones que pueda transferir el clúster, por tanto del estado de oxidación del metal, y de la capacidad de la caja de recibir esos electrones, como se verá más adelante. Así, según el tipo de clúster, la transferencia de carga varía, y según esta carga formal transferida se selecciona el isómero en función de sus propiedades electrónicas.

**Tabla 2.** Tipo de clúster con su carga formal transferida más común.

Cluster	Carga q(+)	Cluster	Carga q(+)
M	2, 3	$M_2$	4, 6
$M_3N$	6	$M_xC_2$	4, 6
$M_xO_y$	4, 6	$M_2S$	4, 6

El procedimiento más eficaz para estudiar la enorme cantidad de isómeros de igual número de átomos se basa en estudiar las energías relativas de los sistemas aniónicos vacíos considerando la transferencia formal de carga. De esta manera, se descartan en primer lugar las cajas menos probables, es decir, las más energéticas. Dicho análisis no es definitivo, y hay que tener en cuenta otros factores que también pueden ser importantes en el proceso de encapsulación. Por ejemplo, el análisis de los hexaaniones de  $C_{76}$  muestra que la estabilidad relativa de sus isómeros es #24109 < #22010 < #22107.  $Sc_3N$  se encapsula precisamente en el isómero más estable, pero para nitruros de mayores dimensiones como  $Gd_3N$  el espacio interno de la caja #24109 es demasiado pequeño y, por ello, se atrapan en la #22010, donde pueden estar más “confortables”.

### Regla orbital

De acuerdo con el modelo iónico, existe una transferencia de carga entre 2 y 6 electrones desde los HOMOs (orbitales ocupados de mayor energía) del clúster a los LUMOs (orbitales virtuales de menor energía) de la caja. En 2005, Campanera, Bo y Poblet propusieron una regla general para predecir la estabilidad relativa de los metalofullerenos endoédricos IPR basándose en el modelo iónico y la estructura electrónica del sistema receptor de electrones.<sup>[37]</sup> Pongamos como ejemplo el caso de los nituros metálicos, que presentan una transferencia formal de 6 electrones. Según la regla orbital, el isómero más idóneo para recibir la carga será aquel que presente (i) los tres primeros orbitales desocupados (LUMO, LUMO+1 y LUMO+2) con menor energía; y (ii) una diferencia energética significativa entre el LUMO+2 y el LUMO+3, tal y como se muestra en la Figura 12. Con esta idea se exploraron los orbitales frontera de los IPR vacíos entre 60 y 100 átomos, observándose que los isómeros endoédricos sintetizados coincidían fundamentalmente con los que presentaban una mayor diferencia energética entre el LUMO+3 y el LUMO+2.

A partir de esta regla, que se ha generalizado para otros clústeres que transfieren diferente número de electrones, se han predicho satisfactoriamente las cajas presentes en metalofullerenos endoédricos tanto IPR como no-IPR. A su vez, ha permitido confirmar que los isómeros  $C_{3v}^{-\#8}C_{82}$  y  $I_h^{-\#7}C_{80}$  son los prototipos de cajas para recibir 4 y 6 electrones, respectivamente.<sup>[38]</sup> Tal y como muestra la Figura 13, ambas estructuras, que están íntimamente relacionadas, presentan una diferencia energética importante entre los orbitales frontera (de más de 1 eV a nivel BP86/TZP, y algo mayor usando funcionales híbridos).

### Máxima separación de pentágonos

La regla orbital permite identificar la caja óptima para la encapsulación de un determinado clúster, pero no proporciona la razón física que hay detrás. Estructuralmente, la única diferencia entre dos cajas formadas únicamente por hexágonos y pentágonos está en la disposición de los 12 pentágonos dentro de la red de átomos de carbono.

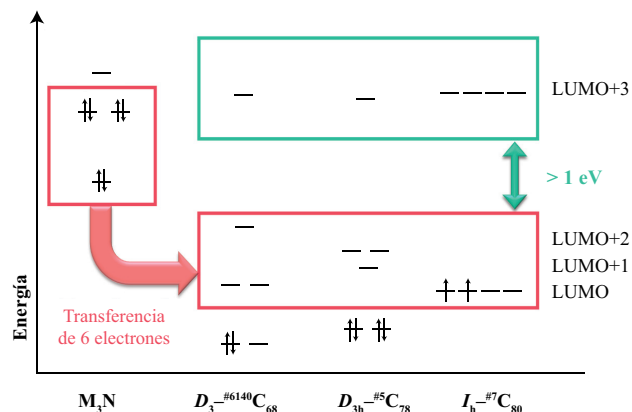


Figura 12. Modelo iónico de interacción entre el clúster  $M_3N$  y las cajas fullerénicas.

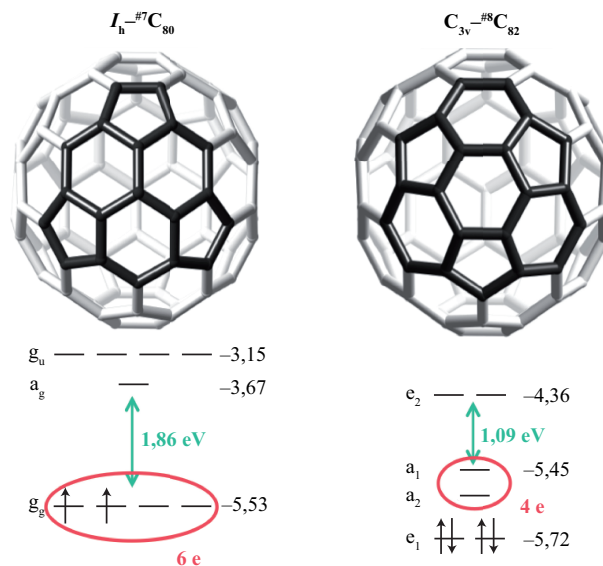


Figura 13. Diagramas orbitales y estructuras de los fullerenos  $C_{3v}^{-\#8}C_{82}$  e  $I_h^{-\#7}C_{80}$ . En negro se destaca la zona que difiere de las dos estructuras.

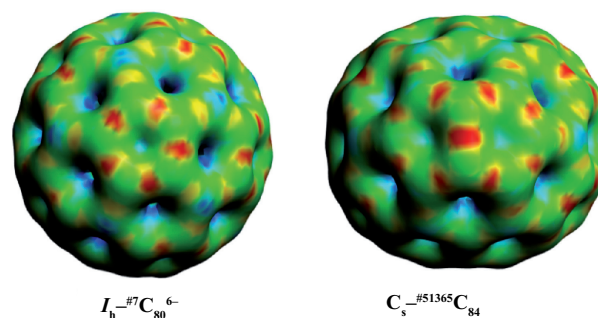


Figura 14. Mapas de potencial electrostático molecular de fullerenos aniónicos. En rojo se destacan las zonas de máxima densidad electrónica, que se localizan en los anillos pentagonales.

Mapas de potencial electrostático molecular de fullerenos aniónicos muestran que el exceso de densidad de carga negativa se acumula principalmente en los pentágonos, ya que es la zona más piramidalizada de la estructura esférica (Figura 14). Sucede pues que los enlaces [5,5] acumulan más carga que los [5,6], y éstos, a su vez, más que los [6,6]. La estabilidad relativa de los sistemas  $C_{2n}^{-q}$  aumenta cuanto mayor sea la separación entre los pentágonos.

En 2010, nuestro grupo definió un índice geométrico que permite evaluar dicha separación de manera sencilla, al que nombró *IPSI* (de su acrónimo en inglés “Inverse Pentagon Separation Index”):<sup>[39]</sup>





$$IPSI = \sum_{i=1}^{12} \sum_{j>i}^{12} \frac{1}{R_{ij}}$$

donde  $R_{ij}$  representa la distancia entre los centros de los pentágonos. Las estructuras que presentan un valor de *IPSI* más pequeño, es decir, aquéllas que tienen los pentágonos más separados, maximizan la acumulación de

carga en los pentágonos y reducen al máximo la repulsión coulombica del sistema. Asimismo, también minimizarían la tensión estérica, tal y como se ha visto que ocurre en la familia de  $C_{80}$ .<sup>[4]</sup>

En los isómeros IPR, el motivo *piracilénico* (Figura 4, tipo A) es el que más acerca un pentágono respecto a otro. Por lo tanto, ésta es la disposición a evitar para reducir al máximo el valor del *IPSI* y obtener cajas más estables y capaces de encapsular. Se ha constatado que todos los fullerenos endoédricos descubiertos presentan cajas con el menor número posible de piracilenos.<sup>[39]</sup> Veamos como ejemplo la familia de  $C_{80}$ , que tiene 7 isómeros IPR. Tal como muestra la regla orbital, el isómero  $I_h^{-\#7}$  presenta la estructura electrónica ideal para aceptar una transferencia de 6 electrones, por lo que es el isómero que logra atrapar mayor número de clústeres metálicos. En forma neutra, sin embargo, el más estable de los 7 isómeros IPR es el  $D_{5d}^{-\#1}$ , sintetizado únicamente como un fullereno vacío y que puede verse como un  $C_{60}$  al que se le han añadido 20 átomos de carbono en la zona ecuatorial (Figura 3). En la forma hexaaniónica, este isómero es el que presenta una mayor energía, siendo el isómero icosaédrico  $I_h^{-\#7}$  el más estable. Notése que la simetría icosaédrica es la mejor para separar al máximo 12 objetos, en este caso pentágonos. Así, si analizamos el índice *IPSI* de todos los IPR, comprobamos que  $I_h^{-\#7}$  presenta el valor más pequeño, ya que tiene los pentágonos más separados, y no presenta ningún piracileno (Tabla 3). Todos los factores llevan a que el hexaanión #7 sea el más estable de todos: la simetría permite que los pentágonos estén separados al máximo y sin piracilenos, lo que minimiza la repulsión consecuencia de una mayor acumulación de carga en los pentágonos y, a su vez, reduce la tensión producida por la curvatura de los propios pentágonos. Son numerosos los ejemplos que confirman la validez de la *regla de máxima separación entre pentágonos*. Entre ellos, la caja más grande caracterizada por rayos X,  $^{822}C_{104}$ , que no contiene piracilenos y es una de las cajas con menor *IPSI* y la más estable de todos los isómeros.<sup>[39]</sup>

**Tabla 3.** Parámetros de los isómeros IPR del fullereno neutro y hexaaniónico ( $C_{80}$ )<sup>6-</sup>.

Isómero	$E_{\text{neutro}}^a$	$E_{\text{hexa}}^a$	$IPSI^b$	#pira. <sup>c</sup>	$q_{\text{pent}}^d$
 $D_{5d}^{-\#1}$	0,0	97,5	12,61	20	-1,86
 $D_2^{-\#2}$	6,2	88,1	12,58	18	-1,93
 $D_{5h}^{-\#6}$	16,8	20,8	12,52	5	-2,14
 $I_h^{-\#7}$	19,8	0,0	12,51	0	-2,22

<sup>a</sup> Energías relativas en kcal·mol<sup>-1</sup> a nivel BP86/TZP.

<sup>b</sup> IPSI de la estructura hexaaniónica.

<sup>c</sup> Número de piracilenos.

<sup>d</sup> Carga en los pentágonos del hexaanión en e.

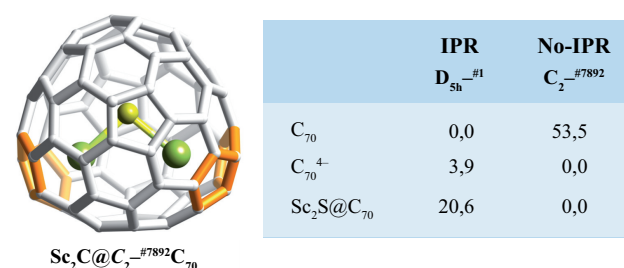
## ¿Cuándo aparece un isómero no-IPR?

La transferencia electrónica estabiliza las cajas no-IPR, que soportan mejor que las IPR el exceso de carga: por cada enlace [5,5] la forma neutra se desestabiliza entre 17-24 kcal·mol<sup>-1</sup>, mientras que la desestabilización en aniones puede llegar a ser hasta 10 veces menor, entre 2-2.5 kcal·mol<sup>-1</sup> por pentaleno. Este efecto junto con la interacción metal-pentaleno, que siempre es superior a la del metal con otros motivos con hexágonos, explica la formación de cajas no-IPR en algunos metalofullerenos endoédricos. Estas inversiones se producen preferentemente en cajas de tamaño intermedio ( $C_{70}$ - $C_{84}$ ).<sup>[40]</sup>

Un buen ejemplo lo encontramos en el endofullereno no-IPR más grande sintetizado  $C_5^{-\#51365}C_{84}$  (Figura 10): de los 51592 isómeros, el más estable en forma neutra es, como en la mayor parte de los casos, una caja IPR, estando el isómero #51365 a 60 kcal·mol<sup>-1</sup>. Sin embargo, en forma hexaaniónica este isómero no-IPR es el más estable de los 110 isómeros con un enlace [5,5], que se encuentra solamente a 1.5 kcal·mol<sup>-1</sup> de la estructura IPR más estable  $D_2^{-\#21}$ . La interacción metal-pentaleno produce la inversión de estabilidad. Otro ejemplo es  $Sc_2S@C_{70}$ , uno de los metalofullerenos endoédricos más pequeños, sintetizado recientemente en UTEP por el grupo de Echegoyen.<sup>[41]</sup> En este fullereno de tamaño reducido la interacción metal-pentaleno es determinante en la estabilización de la forma no-IPR (Figura 15).

## ¿Máxima separación entre pentágonos o máxima aromaticidad?

Recientemente, el grupo de Solà en Girona, basándose en nuestros estudios que indican que hay una mayor localización de carga en los pentágonos de los fullerenos aniónicos, han propuesto un criterio de máxima aromaticidad para explicar la estabilidad relativa de los metalofullerenos endoédricos.<sup>[42]</sup> En particular, este grupo ha definido un índice local de aromaticidad (ALA), basado en el indicador *estructural* de aromaticidad llamado HOMA, que se encuentra máximo para las cajas presentes en los metalofullerenos endoédricos. El índice ALA permite la comparación de todos los isómeros de una familia  $C_{2n}$ , independientemente del número de pentágonos adyacentes que contien-



**Figura 15.** Izquierda: Endofullereno no-IPR  $Sc_2S@C_2^{-\#7892}C_{70}$ . En naranja se destacan las fusiones de pentágonos. Derecha: Energías relativas para la caja IPR y la no-IPR  $C_2^{-\#7892}C_{70}$  (en kcal·mol<sup>-1</sup>, a nivel BP86/TZP).

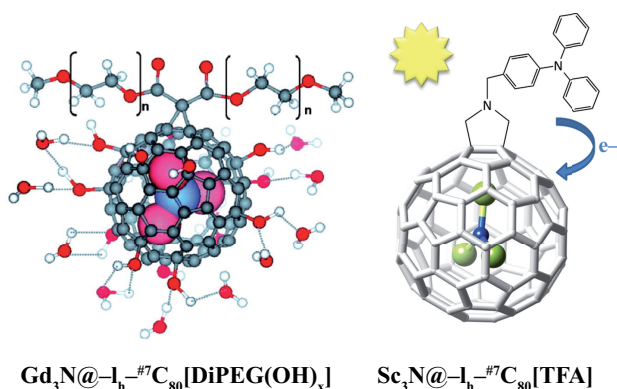
ga. Surge entonces la siguiente pregunta: ¿qué explica la estabilidad de los fullerenos cargados, la aromaticidad o la electrostática? Esperamos que próximamente se pueda disponer de una respuesta definitiva a esta pregunta. Por el momento, hemos comprobado que el índice ALA correlaciona perfectamente con el número de piracilenos en las cajas. Así pues, el índice ALA puede también verse como un descriptor *continuo* de la necesidad de reducir el número de piracilenos en los fullerenos cargados.

### Finale. Presente y futuro de los metalofullerenos

La comunidad científica puso mucho ímpetu en los fullerenos ya que presentaban numerosas propiedades nunca vistas que les convertían en materiales con grandes aplicaciones biológicas y tecnológicas.<sup>[43]</sup> Pero el material no estaba listo para salir al mercado sin antes superar sus limitaciones de baja solubilidad e incompatibilidad biológica. Por este motivo, la derivación externa de estos compuestos se ha estado estudiando desde prácticamente su descubrimiento para mejorar sus propiedades innatas y eliminar sus limitaciones. Durante la última década se ha avanzado notablemente en el campo de la medicina y de la ciencia de los materiales. Veamos algunos de los trabajos más destacados en relación a metalofullerenos.

Dorn y colaboradores consiguieron desarrollar un potente agente contrastante para resonancia magnética nuclear a partir de  $Gd_3N@I_h^{-\#7}C_{80}$  (Figura 16). Los tres Gd internos del fullereno son más eficientes que el agente comercial con un único Gd, tal y como demuestran los estudios realizados *in vivo* y *in vitro*; el endofullereno requiere de una concentración 30 veces menor que la gadodiamida comercial para dar la misma intensidad de señal.<sup>[44]</sup>

Por otro lado, también se han propuesto derivados de fullerenos como alternativa a las celdas solares orgánicas. Diversos estudios muestran que estas nuevas celdas presentan gran potencial ya que son reversibles, metaestables y de movilidad ultrarápida. Principalmente se construyen con el fullereno más abundante  $C_{60}$ , que actúa como aceptor, aunque los endofullerenos están empezando a adquirir importancia en este campo.<sup>[45]</sup>



**Figura 16.** Izquierda: Nanopartícula diseñada como agente de contraste para resonancia magnética (adaptado con permiso de ref. 34; Copyright 2010 American Chemical Society). Derecha: derivado de metalofullereno con aplicación en celdas solares.

El campo de los endofullerenos es muy nuevo y en apenas una década su avance ha sido espectacular. Día tras día aparecen nuevos endofullerenos o derivados de éstos con potenciales aplicaciones en diferentes campos. Un buen ejemplo es el reciente descubrimiento de endofullerenos radioactivos como  ${}^7Be@C_{60}$  o  ${}^{166}Ho_x@C_{82}$ , lo que abre una nueva vía para atrapar otros átomos radioactivos y desarrollar nuevas aplicaciones radioquímicas. Pero la imaginación de los científicos siempre va más allá y se han encapsulado endofullerenos dentro de nanotubos, lo que cambia ligeramente las propiedades de éstos y abre un nuevo camino con destino aún desconocido. Y es que para muchos científicos la investigación en el campo de los fullerenos se ha convertido en un juego en el que la única norma es ser imaginativo y funcional.

### Coda. Conclusiones

Desde el descubrimiento de  $Sc_3N@C_{80}$  en 1999 el avance de la química de endofullerenos ha sido espectacular. Sin embargo, estamos viviendo su etapa inicial. Su historia no ha hecho más que empezar, de forma que se puede predecir, sin error a equivocarnos, que un número importante de nuevas aplicaciones están a la espera de ser descubiertas. Para que esto se pueda cumplir, se tendrá que avanzar de manera significativa en su funcionalización y en los rendimientos de síntesis de estos compuestos, que a día de hoy se obtienen en la escala de los miligramos. Por su parte, la química computacional ha jugado un papel muy relevante en la comprensión y racionalización de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos. Aquí también podemos afirmar que la química computacional seguirá jugando este papel principal tratando de establecer modelos y/o reglas que permitan una generalización de los resultados observados.

### Agradecimientos

Los autores estamos muy agradecidos a todos los científicos con los que hemos tenido la oportunidad de cooperar en el estudio de metalofullerenos endoédricos. En particular, queremos hacer especial mención a los grupos de los Profesores Luis Echegoyen (University of Texas at El Paso), Alan Balch (University of California, Davis) y Harry Kroto (Florida State University). Sin su concurso, el avance producido en la comprensión “conceptual” de las propiedades de esta familia de compuestos no habría sido posible. Agradecemos también la ayuda económica recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (CTQ2011-29054-C02-01, PRI-PIBUS-2011-0995), de la Generalitat de Cataluña (2009SGR-462) y del programa FEDER (UNRV10-4E-1133).

### Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.

- [3] P. Hienstorfer, *Montreal Biosphère in Montreal*, Canada. Wikimedia Commons, Licencia cc-BY-SA-3.0. <http://bit.ly/1jQpfjX> visitada 27/11/2013.
- [4] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [5] F. Beer, A. Gugel, K. Martin, J. Rader, K. Mullen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1327.
- [6] H. Yang, C. Beavers, Z. Wang, A. Jiang, Z. Liu, H. Jin, B. Mercado, M. Olmstead, A. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 886.
- [7] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- [8] T. Akasaka, S. Nagase, *Endofullerenes: a new family of carbon clusters*, Vol. 3, Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2002**.
- [9] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55.
- [10] M. Chaur, F. Melin, A. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7514.
- [11] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [12] a) S. Irle, G. Zheng, M. Elstner, K. Morokuma, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1654; b) P. Dunk, N. Kaiser, C. Hendrickson, J. Quinn, C. Ewels, Y. Nakanishi, Y. Sasaki, H. Shinohara, A. Marshall, H. Kroto, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 855.
- [13] M. Cerón, F.-F. Li, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7410.
- [14] A. Rodríguez-Forteza, A. Balch, J. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3551.
- [15] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529.
- [16] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113.
- [17] Y.-Z. Tan, T. Zhou, J. Bao, G.-J. Shan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17102.
- [18] C. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2000**, *408*, 426.
- [19] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427.
- [20] P. Dunk, N. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Forteza, J. Poblet, H. Shinohara, C. Hendrickson, A. Marshall, H. Kroto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9380.
- [21] B. Mercado, A. Jiang, H. Yang, Z. Wang, H. Jin, Z. Liu, M. Olmstead, A. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9114.
- [22] A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *Chem. Rev.* **2013**, 5989.
- [23] X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5942.
- [24] N. Alegret, M. N. Chaur, E. Santos, A. Rodríguez-Forteza, L. Echegoyen, J. M. Poblet, *J. Org. Chem.* **2010**, 8299.
- [25] a) X. Lu, K. Nakajima, Y. Iiduka, H. Nikawa, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5889; b) Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905.
- [26] T. Guo, M. Diener, Y. Chai, M. Alford, R. Haufler, S. McClure, T. Ohno, J. Weaver, G. Scuseria, R. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661.
- [27] a) H. Yang, H. Jin, H. Zhen, Z. Wang, Z. Liu, C. Beavers, B. Mercado, M. Olmstead, A. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6299; b) C. Beavers, H. Jin, H. Yang, Z. Wang, X. Wang, H. Ge, Z. Liu, B. Mercado, M. Olmstead, A. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15338.
- [28] S. Yang, A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1256.
- [29] F. Melin, M. Chaur, S. Engmann, B. Elliott, A. Kumbhar, A. Athans, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9032.
- [30] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17296.
- [31] K. Tan, X. Lu, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1171.
- [32] T.-S. Wang, N. Chen, J.-F. Xiang, B. Li, J.-Y. Wu, W. Xu, L. Jiang, K. Tan, C.-Y. Shu, X. Lu, C.-R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16646.
- [33] B. Q. Mercado, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, M. L. Easterling, S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. D. Phillips, J. P. Phillips, J. M. Poblet, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 279.
- [34] S. Stevenson, M. A. Mackey, M. A. Stuart, J. P. Phillips, M. L. Easterling, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11844.
- [35] L. Dunsch, S. Yang, L. Zhang, A. Svitova, S. Oswald, A. A. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5413.
- [36] R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, *Chem. Commun.* **2007**, 4161.
- [37] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230.
- [38] R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4550.
- [39] A. Rodríguez-Forteza, N. Alegret, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 955.
- [40] Y.-Z. Tan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 450.
- [41] N. Chen, M. Mulet-Gas, Y.-Y. Li, R. E. Stene, C. W. Atherton, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 180.
- [42] M. Garcia-Borràs, S. Osuna, M. Swart, J. Luis, M. Solà, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9275.
- [43] a) R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. Van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 208; b) K. Braun, L. Dunsch, R. Pipkorn, M. Bock, T. Baeuerle, S. F. Yang, W. Waldeck, M. Wiessler, *Int. J. Med. Sci.* **2010**, *7*, 136.
- [44] J. Zhang, P. Fatouros, C. Shu, J. Reid, L. Owens, T. Cai, H. Gibson, G. Long, F. Corwin, Z.-J. Chen, H. Dorn, *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 610.
- [45] J. Pinzón, D. Gasca, S. Sankaranarayanan, G. Bottari, T. Torres, D. Guldi, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7727.

# El metano como materia prima: un reto vigente

Ana Caballero y Pedro J. Pérez

**Resumen:** El metano es el hidrocarburo más simple, gaseoso a temperatura ambiente, y que se encuentra en la naturaleza en grandes cantidades, ya que constituye hasta el 90% del gas natural. A pesar de su gran disponibilidad, su empleo como materia prima en la industria constituye aún un reto para la química actual. El único proceso industrial que emplea metano como materia prima es la obtención del llamado gas de síntesis, CO y H<sub>2</sub>. En esta contribución se presentan las diferentes metodologías descritas para su activación y funcionalización mediante complejos de metales de transición, que pudieran servir de base a futuros desarrollos prácticos.

**Palabras clave:** metano, metanol, activación enlaces C-H, funcionalización enlaces C-H, catálisis.

**Abstract:** Gaseous at room temperature and available from natural or shale gas deposits, methane is the simplest hydrocarbon. In spite of being affordable, its use as raw material in Chemicals Industry yet constitutes a challenge for modern chemistry. Its unique use consists of the formation of synthesis gas (*syngas*), a mixture of carbon monoxide and molecular hydrogen. In this contribution, the distinct methodologies described for the activation and the functionalization of methane are described.

**Keywords:** methane, methanol, C-H bond activation, C-H bond functionalization, catalysis.

## Introducción

El metano es el principal constituyente del *gas natural*, de cuya composición puede alcanzar el 80-90%.<sup>[1]</sup> También se encuentra, junto al etano, en el denominado *gas pizarra*, una mezcla de hidrocarburos gaseosos atrapados entre estas rocas.<sup>[2]</sup> El metano tiene un calor molar mayor que el de otros hidrocarburos (56 kJ/g) y por ello es un magnífico combustible. No obstante, a pesar de su estabilidad, su transporte es problemático en comparación con el de otros gases que pueden licuarse como el propano o butano. En lo que se refiere a su uso como materia prima en la industria, el único proceso de importancia en el que se emplea es aquel en el que se descompone para dar el denominado gas de síntesis (*syngas*), una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno molecular. Esta mezcla constituye el material de partida en la producción de metanol o de gasolinas sintéticas e hidrógeno gaseoso mediante el proceso de Fischer-Tropsch (Figura 1).<sup>[3]</sup> Estas aplicaciones industriales pueden considerarse como ínfimas si se comparan con las que tienen los derivados del petróleo. Las dos principales corrientes que surgen de este en una refinería contienen, por un lado, gases como

el etileno, el propeno y el butadieno, y por otro una mezcla de compuestos aromáticos denominada BTX, por las siglas de benceno, tolueno y xileno. A partir de ambas corrientes pueden prepararse un sinfín de productos de primera generación que, a su vez, son materia prima para otros más especializados (Figura 1).<sup>[3]</sup>

La disponibilidad de grandes cantidades de metano en nuestro planeta podría situarlo a la cabeza de una lista de materias primas para la industria química. Sin embargo, esta molécula tan simple presenta una elevada inercia química, debida fundamentalmente a dos motivos: una alta energía de disociación (105 kcal/mol)<sup>[4]</sup> y una baja polaridad de sus enlaces C-H ( $\chi_C = 2.55$ ;  $\chi_H = 2.20$ ). La baja reactividad conduce a un problema no menos importante: la selectividad. Cuando el metano se convierte en otra molécula, ésta suele tener enlaces más reactivos que los del propio metano, lo que hace que la reacción avance a partir del primer producto y no del hidrocarburo inicial.

A pesar de lo anterior, se hacen necesarias rutas sintéticas prácticas a gran escala que puedan conducir, en un futuro cercano, a la conversión de metano en moléculas tales como metanol o ácido acético. Ello podría realizarse en las cercanías de los depósitos de este gas, para evitar los problemas mencionados de transporte. El químico actual debe entender por tanto como un reto el desarrollo de metodologías que permitan activar y funcionalizar, de manera secuencial, los enlaces C-H del metano. El objetivo de esta contribución es proporcionar los conceptos básicos ya descritos relacionados con esos dos conceptos, y los sistemas catalíticos conocidos, con el objetivo de despertar la curiosidad de grupos de investigación sobre esta área de trabajo que aún está por desarrollar.

## 1. Metano como fuente del gas de síntesis

El gas de síntesis o *syngas* es una mezcla de hidrógeno molecular y monóxido de carbono generado al quemar un



A. Caballero



P. J. Pérez

Laboratorio de Catálisis Homogénea, Unidad Asociada al CSIC, CIQSO-Centro de Investigación en Química Sostenible y Departamento de Química y Ciencia de los Materiales, Campus de El Carmen s/n, Universidad de Huelva, 21007-Huelva  
C-e: [ana.caballero@dqcm.uhu.es](mailto:ana.caballero@dqcm.uhu.es)

Recibido: 25/04/2014. Aceptado 22/05/2014.

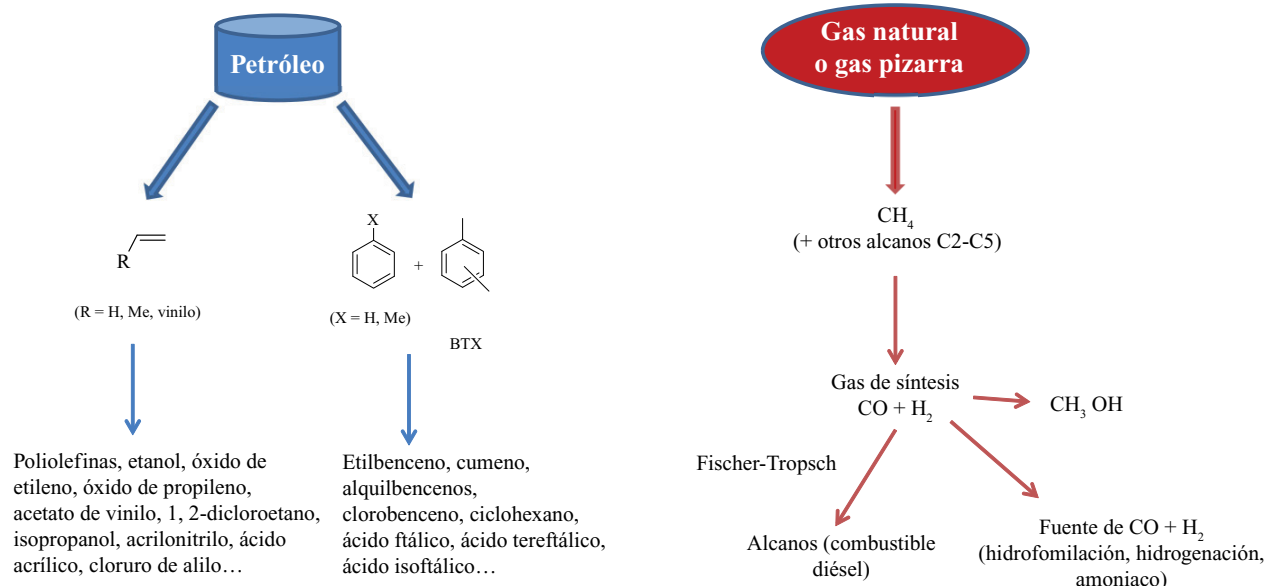
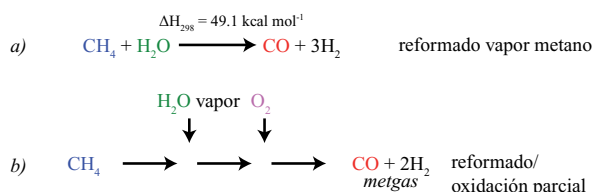


Figura 1. Procesos químicos a partir de combustibles fósiles.

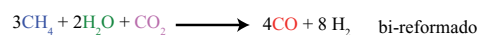
combustible fósil, como carbón, petróleo o gasolina. Este proceso requiere el concurso de catalizadores heterogéneos que operan a altas temperaturas.<sup>[5]</sup> Asimismo, las condiciones de reacción empleadas son cruciales para el ajuste de la proporción de ambos gases al final del proceso, una característica fundamental que influye en el uso que se vaya a dar a dicha mezcla (metanol, hidroformilación, hidrogenación, síntesis de amoníaco...). Así, la relación equimolar, también llamada *water gas* u *oxogas*, se forma a partir de vapor de agua y carbón y se emplea en reacciones de hidroformilación. La relación  $\text{CO}:2\text{H}_2$ , también llamada *metgas*, (Esquema 1) se emplea para la síntesis de metanol, mientras que la mezcla conocida como *crack gas* es una mezcla  $\text{CO}:3\text{H}_2$  derivada de la reacción de reformado del metano.<sup>[3]</sup> Por tanto, la síntesis de metanol a partir del gas de síntesis generado desde metano requiere una corrección de la proporción de monóxido de carbono y de hidrógeno. Para ello se hace necesario conjugar el paso del reformado de metano con una posterior oxidación parcial, de tal suerte que la mezcla final  $\text{CO}:\text{H}_2$  presente la estequiometría adecuada para la síntesis de metanol (Esquema 1).

El coste asociado al ajuste estequiométrico anterior ha impulsado nuevas investigaciones encaminadas a una obtención directa de tal mezcla. Recientemente, el grupo de Olah ha descrito la generación directa de *metgas* desde metano (Esquema 2) con una mezcla catalítica



Esquema 1. Generación del gas de síntesis a partir de metano.

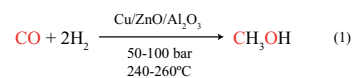
de  $\text{NiO}/\text{MgO}$  en el proceso conocido como *bi-reformado* que tiene lugar a 5-30 atm y 800-950°C, con conversiones y rendimientos de 70-75%.<sup>[6]</sup>



Esquema 2. Síntesis directa de *metgas* a partir de metano.

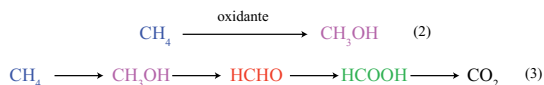
## 2.1. Metano como materia prima en la síntesis de metanol: hacia una fuente de energía alternativa

El proceso industrial de síntesis de metanol más común es el denominado proceso ICI, en el que se emplea *metgas* y un catalizador  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  bajo condiciones de trabajo de 50-100 bares y 240-260 °C (Ecuación 1).<sup>[3]</sup>



Son varios los productos que se preparan a partir de metanol como materia prima, o que necesitan de este alcohol como disolvente de reacción. Sin embargo, uno de los campos de investigación actuales relacionados con este compuesto se basa en su uso como fuente de energía. De hecho, existe una denominada “economía del metanol”, que ha sido propuesta sobre la base de sus posibilidades para ser utilizado como combustible sólo o mezclado con gasolina.<sup>[7,8]</sup> La celda de combustible de metanol (DMFC) es un dispositivo electroquímico en el que se generan agua y dióxido de carbono, además de electricidad. Esta celda, a diferencia de otras, no produce hidrógeno. Si bien esta celda está aún en fase de desarrollo, ya existe un número apreciable de aplicaciones que se basan en la misma, siempre que no se requiera una alta eficiencia. Los defensores de la economía del metanol indican que pudiera ser muy similar a la del hidrógeno, con la ventaja



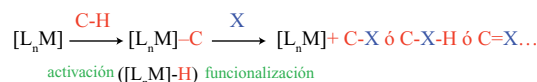


del manejo del primero, un líquido fácil de transportar y relativamente estable en comparación con el segundo.

Debido a lo anterior, resultaría interesante desarrollar otra vía de preparación del metanol que fuera más favorable energéticamente que la del reformado del vapor de metano y posterior síntesis catalítica. Una ruta directa y con una gran economía atómica consistiría en la oxidación directa de metano (ecuación 2), que de hecho es el primer paso de la cadena de degradación de metano a CO<sub>2</sub> que se da en la naturaleza (ecuación 3). Pero esta reacción tiene algunos inconvenientes, como *a*) la ya comentada inercia del enlace C-H del metano, *b*) la selectividad, debido a que el producto resultante (metanol) sería más propenso a reaccionar que el propio material de partida; y *c*) el diseño experimental, ya que los inconvenientes anteriores también afectan a la selección del medio de reacción que podría ser más reactivo que el metano mismo.

### 3. Activación de metano con complejos de metales de transición

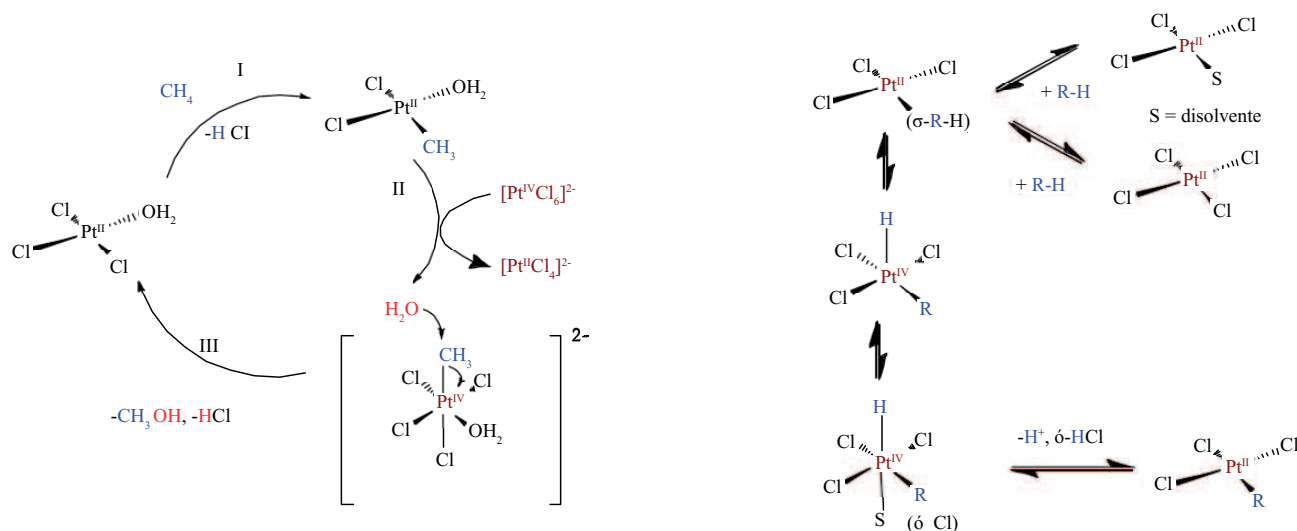
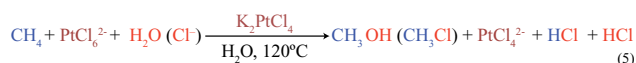
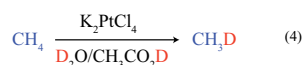
La principal estrategia desarrollada en la últimas décadas para favorecer la reactividad de metano se basa en el uso de complejos de metales de transición, a través de la reacción conocida como *activación de enlaces carbono-hidrógeno*.<sup>[9-15]</sup> Esta reacción transcurre a través de la rotura de un enlace C-H y la formación de uno (o más) enlaces con una menor energía (generalmente enlaces M-C) y, por consiguiente, más propensos a una reacción ulterior que permita la *funcionalización* deseada (Esquema 3). En los apartados siguientes se describen los ejemplos más relevantes relativos a la activación de metano mediante esta estrategia.<sup>[16]</sup>



Esquema 3. Activación y funcionalización de enlaces C-H.

#### 3.1. La activación electrofílica del metano

A finales de los años 60 y principio de los 70 del pasado siglo, Shilov y colaboradores descubrieron el potencial de centros metálicos de platino para la funcionalización de enlaces C-H de metano, un proceso denominado como *activación electrofílica de enlaces C-H*.<sup>[17]</sup> Los primeros resultados mostraron el intercambio H-D en el metano, empleando agua deuterada y ácido acético como medio de reacción en presencia de PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ecuación 4).<sup>[18]</sup> Posteriormente la adición de complejos de Pt(IV) como oxidante estequiométrico condujo al primer ejemplo de la oxidación de metano hasta metanol o cloruro de metilo (ecuación 5).<sup>[19]</sup> Aunque las conversiones fueron bajas, debido principalmente a la baja estabilidad de los catalizadores de Pt en agua, este descubrimiento abrió un área de investigación que todavía es activa. El mecanismo propuesto para esta transformación se muestra en el Esquema 4,<sup>[20]</sup> y consta de tres pasos globales: activación del enlace C-H (I), reacción redox (II) y formación del enlace C-O (o C-X) (III). El paso de la activación C-H se muestra en el Esquema 4 (*dcha.*) más desarrollado, para el que se ha propuesto la formación de un intermedio alquil-hidruro, tras la interacción del enlace C-H con el centro metálico. El intermedio de geometría octaédrica así generado, por coordinación de una molécula de disolvente o un ligando cloruro, finalmente genera el complejo alquílico.



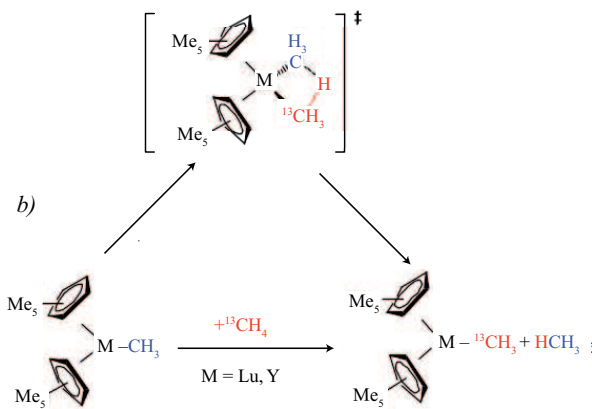
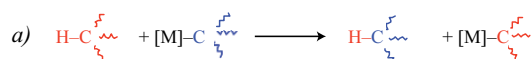
Esquema 4. Activación electrofílica de metano (sistema de Shilov). *Izqda.*: mecanismo simplificado. *Dcha.*: rutas posibles para el paso de activación C-H.

### 3.2. Activación del enlace C-H del metano inducido por complejos metálicos

Existen otros ejemplos en donde se observa disociación de los enlaces C-H del metano diferentes a las activaciones electrofílicas anteriores,<sup>[21]</sup> como la activación de metano por metátesis de enlaces sigma, por adición de metano por metátesis de enlaces sigma, por adición oxidativa o por reacciones de adición 1,2.

#### 3.2.1. Activación de metano por metátesis de enlaces sigma

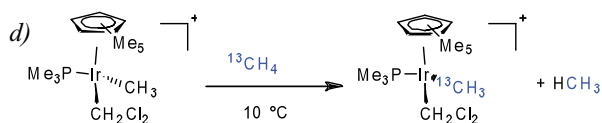
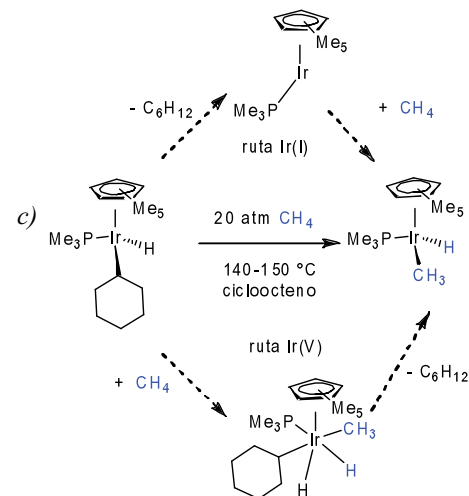
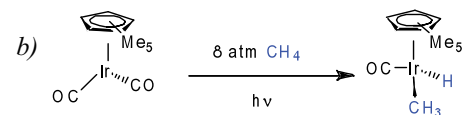
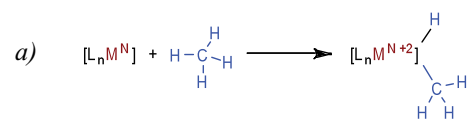
En las reacciones de metátesis de enlaces sigma los enlaces C-H interaccionan con un enlace M-C existente y se generan dos nuevos enlaces C-H y M-C (Esquema 5a). En el caso específico del metano, Watson descubrió que algunos complejos de lutecio y de ytrio con ligandos metilo y ciclopentadienilo<sup>[22]</sup> experimentaban intercambio del grupo metilo con metano isotópicamente enriquecido en <sup>13</sup>C (Esquema 5b). Estas reacciones transcurren mediante una primera coordinación sigma del enlace C-H al centro metálico que evoluciona a través de un estado de transición de cuatro centros desde el cual se forma el nuevo enlace M-C y el enlace sigma M-alcano, que finalmente se descoordina.



Esquema 5. La activación de metano a través de metátesis de enlaces sigma.

#### 3.2.2. Activación de metano por adición oxidativa u oxidante

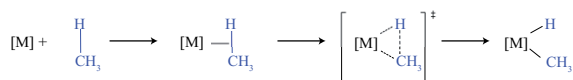
A principio de los años 80, los grupos de Bergman,<sup>[23]</sup> Graham<sup>[24]</sup> y Jones<sup>[25]</sup> describieron por primera vez la reacción de adición de enlaces C-H de alcanos a complejos de Ir o Rh, un proceso en el que se generaban dos nuevos enlaces M-alquilo y M-hidruro (Esquema 6a). El estado de oxidación formal del metal en este tipo de transformaciones aumenta en dos unidades, por lo que se las conoce como adiciones oxidantes. Más tarde, Graham<sup>[26]</sup> y Bergman,<sup>[27]</sup> de forma independiente, aplicaron esta transformación al metano, empleando complejos de Ir(I) (Esquema 6b-c). En el primer caso el precursor era un



Esquema 6. Activación de metano por adición oxidante a centros de iridio.

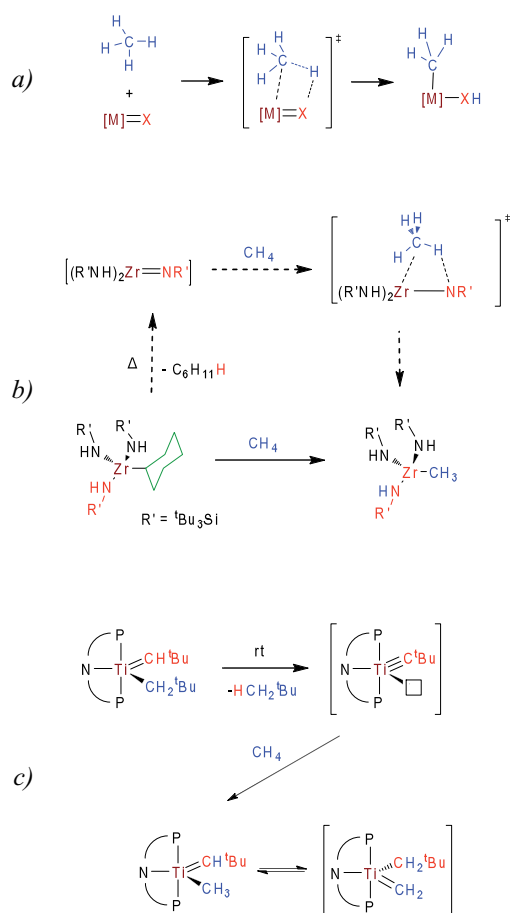
complejo dicarbonilo de Ir(I) que, bajo presión de metano y fotólisis, conducía al derivado metil-hidruro. Bergman y colaboradores emplearon un complejo hidruro-ciclohexilo de Ir(III) como material de partida, el cual reaccionaba a altas temperaturas (140-150°C) con metano para dar el producto de activación. Para esta reacción pueden proponerse dos rutas a través de intermedios Ir(I) y de Ir(V), si bien los experimentos mecanísticos revelaron que el camino de Ir(I) es el responsable de esta transformación. Años más tarde, de nuevo el grupo de Bergman<sup>[28]</sup> describió una activación térmica de metano con un complejo catiónico conteniendo un grupo metilo y un ligando diclorometano (Esquema 6d), que a temperaturas de tan sólo 10°C activaba el metano en un experimento similar al descrito anteriormente y llevado a cabo por Watson. En este caso, los estudios mecanísticos indicaron que la activación tiene lugar a través de intermedios de Ir(V).

La reacción de adición oxidante precisa de una primera coordinación del enlace C-H al centro metálico, formando un complejo dihapto del alcano (Esquema 7).



**Esquema 7.** Adición oxidante de metano a través de un intermedio con interacción sigma.

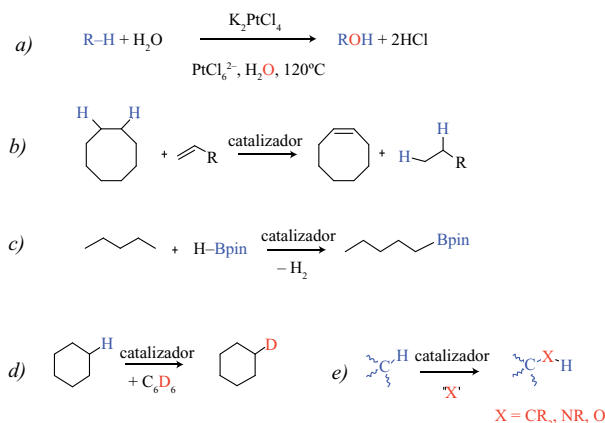
A pesar de haber sido propuesto durante décadas, sólo muy recientemente se ha descrito un complejo de rodio con metano coordinado de dicha forma, en un trabajo de Brookhart, Goldberg y colaboradores.<sup>[29]</sup> El enlace metal-alquilo se forma de manera similar al del enlace metal-hidrógeno: debido a una donación desde un orbital molecular sigma del enlace C-H al metal, y algo de retrodonación dependiendo del metal a un orbital molecular antienlazante del enlace C-H.



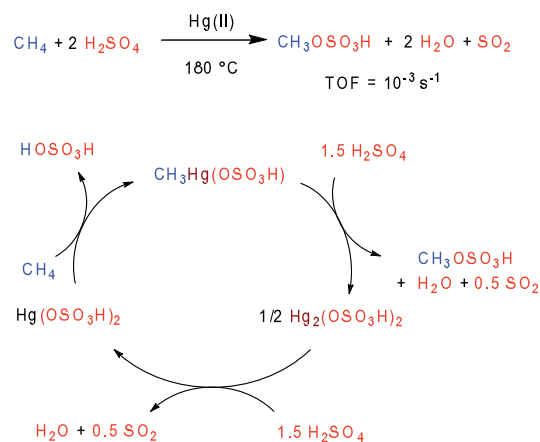
**Esquema 8.** Activación de metano por reacción de adición 1,2 a enlaces insaturados metal-ligando.

### 3.2.3. Activación de metano por reacciones de adición 1,2

En el apartado anterior se ha descrito la adición del enlace C-H a un centro metálico, y la formación de dos enlaces M-C y M-H. En determinados complejos de metales de la parte izquierda del bloque d se ha descubierto un modo de activación de metano en el que el enlace C-H se adiciona a un enlace múltiple metal-ligando.



**Esquema 9.** Funcionalización catalítica de alcanos.



**Esquema 10.** Funcionalización catalítica de alcanos.

(Esquema 8a).<sup>[21]</sup> Esta transformación transcurre a través de un estado de transición de cuatro centros similar al ya comentado para la reacción de metátesis de enlaces sigma. El primer ejemplo fue descrito por Wolczanski y colaboradores, con un complejo de zirconio (IV) (Esquema 8b).<sup>[30]</sup> Mediante calentamiento el complejo trisamidoalquilzirconio genera un complejo insaturado que adiciona metano a lo largo del enlace Zr=N. Mindaola y colaboradores han descrito un ejemplo similar basado en complejos de Ti con enlaces múltiples M-C (Esquema 8c).<sup>[31]</sup> La activación de metano a temperatura ambiente con el complejo (PNP)Ti≡C<sup>t</sup>Bu (PNP = ligando difosfinamida tridentado) da lugar a (PNP)Ti=CH<sup>t</sup>Bu(CH<sub>3</sub>).

## 4. Funcionalización de metano

Son pocos los ejemplos conocidos de funcionalización catalítica efectiva de alcanos<sup>[11]</sup> (Esquema 9): a) la activación electrofílica, b) la reacción de deshidrogenación de alcanos, c) la borilación catalítica, d) el intercambio H-D, e) la inserción formal de carbenos, nitrenos o del grupo oxo en los enlaces C-H de alcanos. La ruta a) corresponde a la química de Shilov, mientras que las rutas b)-d) están basadas en otros modos de activación explicados anteriormente, principalmente adiciones oxidantes y/o metátesis

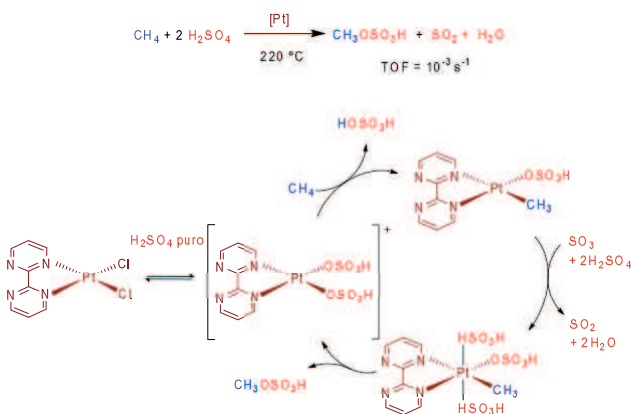
de enlaces sigma. La ruta *e*) difiere de cualquier de estas vías, ya que la formación de los productos de funcionalización tiene lugar sin ninguna interacción de los enlaces C-H con el centro metálico.<sup>[32]</sup>

Dada la escasez de procedimientos de funcionalización catalítica de alcanos, resulta obvio que los aplicables al metano sea todavía inferior. A continuación se describen los distintos sistemas catalíticos descritos a tal efecto, un hecho que hace que la conversión de este hidrocarburo en moléculas con otros grupos funcionales siga siendo un desafío para la química moderna.

#### 4.1. Funcionalización de metano por formación de un enlace C-O: el sistema *Catalytica*

Los descubrimientos de Shilov y colaboradores abrieron el campo de la activación electrofílica de alcanos a un número importante de grupos de investigación. Con diferencia, el de mayor éxito resultó ser el de Periana y colaboradores. En 1993 describieron un sistema catalítico basado en mercurio para la oxidación catalítica de metano, usando ácido sulfúrico como medio de reacción (Esquema 10),<sup>[33]</sup> con valores de TOF de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Poco después, Sen y colaboradores describieron la misma transformación empleando varios oxidantes como  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , Ce(IV), Pd(II) o Hg(II) como catalizadores, en ácido sulfúrico al 98%, pero sólo los dos últimos funcionalizaron metano de manera catalítica.<sup>[34]</sup>

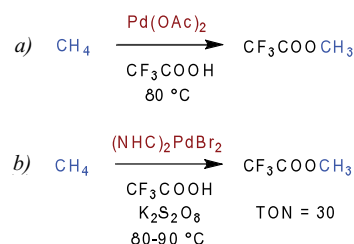
La funcionalización de metano basada en mercurio condujo al denominado sistema *Catalytica*, descrito en 1998 por el grupo de Periana,<sup>[35]</sup> el cual emplea un catalizador de Pt que promueve la oxidación de metano a bisulfato de metilo y es hasta la fecha el sistema catalítico más activo en términos de selectividad (80% en bisulfato de metilo), conversión (90%) y rendimiento (72%). Como variante de la química de Shilov, en la cual la presencia de ligandos no parecía de utilidad, este sistema se articula alrededor de un complejo (N-N)Pt(II), siendo el derivado de bipyrimidina el que mostró la mayor actividad catalítica debido a su alta estabilidad bajo condiciones de reacción drásticas. El mecanismo propuesto para esta transformación (Esquema 11) se asemeja al del sistema que utiliza mercurio. El metano se activa electrofílicamente para dar un intermedio metil-



**Esquema 11.** Funcionalización electrofílica de metano (Sistema *Catalytica*).

platino. A continuación tiene lugar una oxidación de Pt(II) a Pt(IV) con la consiguiente reducción de  $\text{SO}_3$  a  $\text{SO}_2$ . Finalmente la eliminación reductora de bisulfato de metilo regenera la especie activa de Pt(II) que reinicia el ciclo catalítico. Así, el centro de Pt(II) *activa* al metano mientras que la *funcionalización* tiene lugar desde el centro de Pt(IV). El bisulfato de metilo puede hidrolizarse hasta metanol, y el dióxido de azufre generado en el proceso puede transformarse en ácido sulfúrico con el catalizador apropiado. Ello podría llevar a pensar en una posible aplicación de este sistema. Sin embargo, el principal problema radica en la actividad: los valores de TOF de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  se alejan de los valores requeridos para usos industriales ( $1 \text{ s}^{-1}$ ).

Periana y colaboradores también describieron el empleo de haluros de oro para promover la oxidación estequiométrica de metano a bisulfato de metilo, bajo condiciones similares a las del sistema de Pt.<sup>[36]</sup> Además, varios grupos han descrito la oxidación de metano a compuestos del tipo  $\text{CH}_3\text{-OR}$ . Así, Sen y colaboradores han empleado  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  para convertir metano en  $\text{CH}_3\text{OCOCF}_3$  en presencia de ácido trifluoroacético (Esquema 12a).<sup>[37]</sup> En una transformación similar, el grupo de Herrmann encontró que un complejo  $(\text{NHC})_2\text{PdBr}_2$  catalizaba la oxidación de metano con  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  en ácido trifluoroacético (Esquema 12b).<sup>[38]</sup>



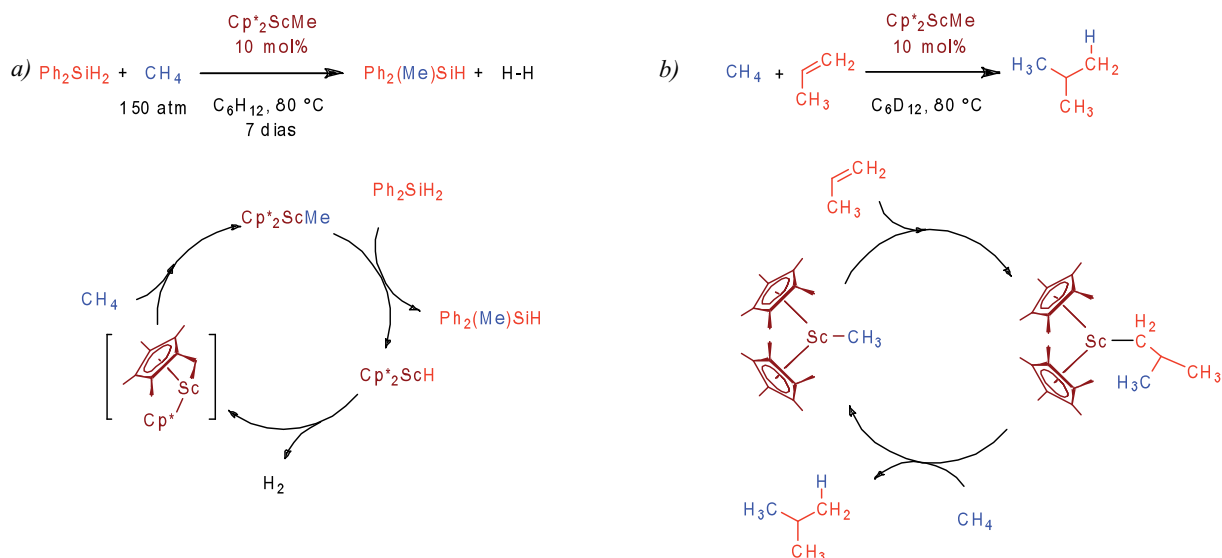
**Esquema 12.** Otros ejemplos de funcionalización de  $\text{CH}_4$  por formación de enlaces C-O.

#### 4.2. Funcionalización de metano mediante formación de enlaces C-C

Un segundo tipo de funcionalización de metano conduce a la formación de nuevos enlaces C-C. De nuevo, son pocos los ejemplos conocidos: *a*) la formación de ácido acético,<sup>[39,40]</sup> *b*) la hidrometilación de olefinas y deshidrosilación de metano<sup>[41-43]</sup> y *c*) la formación de ésteres propiónicos, como resultado de una nueva transformación en la que se insertan unidades carbénicas a enlaces C-H del metano.<sup>[45]</sup>

##### 4.2.1. Transformación de metano en ácido acético

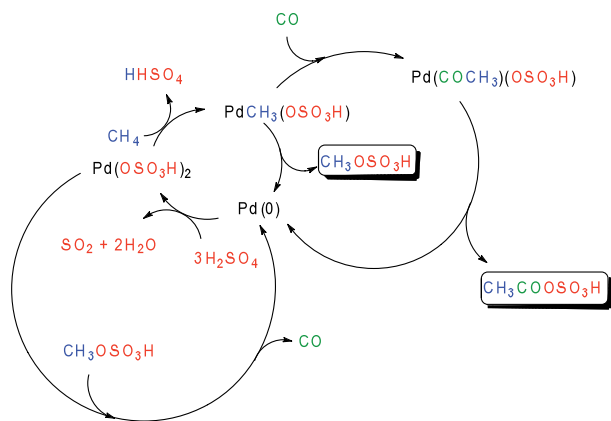
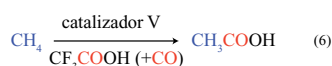
De nuevo el grupo de Periana proporcionó el primer ejemplo de la formación de ácido acético a partir de metano bajo condiciones de reacción similares a las del sistema *Catalytica*, empleando sales de Pd(II) como catalizadores, aunque con bajas conversiones ( $\text{TON} = 4$ ).<sup>[39]</sup> Estudios mecanísticos basados en marcaje isotópico con  $^{13}\text{C}$  han demostrado la incorporación de dos moléculas de metano en la de ácido acético. Esta propuesta mecanística involucra la activación electrofílica de



Esquema 14. Funcionalización de metano catalizada por Sc.

metano así como la oxidación del mismo a CO, el cual más tarde es activado vía un intermedio acilo para finalmente originar el derivado del ácido acético (Esquema 13).

Pombeiro y colaboradores han descrito un segundo ejemplo utilizando complejos de vanadio, ácido trifluoroacético y peroxodisulfato (ecuación 6).<sup>[40]</sup> Las evidencias experimentales sugieren que este proceso es de naturaleza radicalaria, donde el metano proporciona el grupo metilo mientras que el ácido trifluoroacético es la fuente del grupo carbonilo. Además del ácido acético, también se detectaron como productos minoritarios fluoroacetato de metilo y sulfato de metilo.



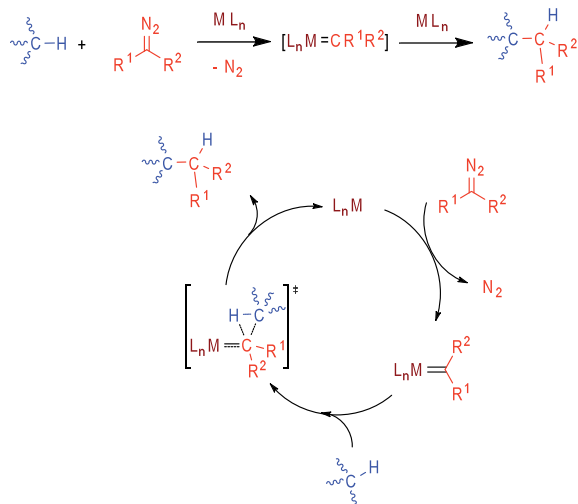
Esquema 13. Conversión de metano en ácido acético bajo condiciones del Sistema Catalytic.

#### 4.2.2. Reacciones de sililación deshidrogenativa de metano e hidrometilación de olefinas

Tilley y colaboradores emplearon las capacidades del escandio para promover la activación de metano mediante metátesis de enlaces sigma desarrollando dos sistemas catalíticos. En primer lugar describieron la deshidrosililación de metano, una reacción en la cual  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  se convierte en  $\text{Ph}_2\text{MeSiH}$  bajo presión de metano empleando el complejo  $\text{Cp}^*_2\text{ScMe}$  como catalizador (Esquema 14a)<sup>[41,42]</sup> con la liberación de un equivalente de  $\text{H}_2$  por molécula de metano funcionalizada. En un segundo trabajo, el grupo de Tilley encontró que el complejo  $\text{Cp}^*_2\text{ScMe}$  catalizaba la adición de metano al doble enlace de propeno, dando lugar a isobutano (Esquema 14b).<sup>[43]</sup>

#### 4.2.3. Funcionalización de metano por inserción de grupos carbeno

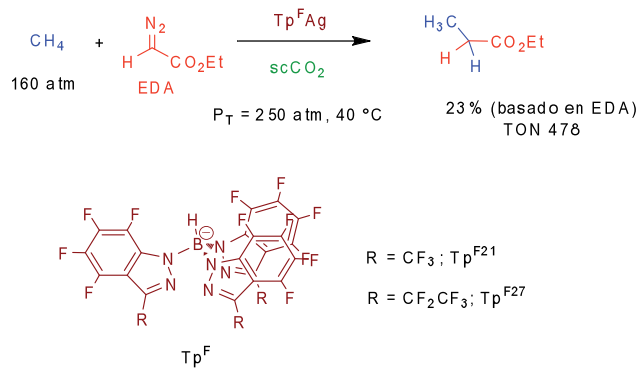
Una estrategia completamente diferente a las presentadas hasta ahora para funcionalizar metano consiste en la transferencia de unidades carbénicas desde la esfera de coordinación de un complejo de un metal de transición y la inserción formal de este grupo en un enlace C-H (Esquema 15).<sup>[32]</sup> Esta estrategia se ha desarrollado con éxito en la funcionalización de alcanos lineales y ramificados  $\text{C}_5\text{-C}_8$  con catalizadores basados en Rh, Cu, Ag y Au.<sup>[32]</sup> El ciclo catalítico propuesto comienza con la formación del intermedio metalocarbeno por reacción de un centro metálico y un diazocompuesto. Este intermedio carbénico interactúa, de manera concertada, con un nucleófilo débil como son los enlaces C-H de alcanos no activados. Por ello se requiere que el intermedio metalocarbeno sea altamente electrofílico. A diferencia de las anteriores estrategias, en este caso no hay interacción entre el alcano y el centro metálico, y no se forman por tanto enlaces M-C y/o M-H. La no formación de estos complejos es lo que favorece el establecimiento de un ciclo catalítico más eficiente que



**Esquema 15.** Conversión de metano en ácido acético bajo condiciones del Sistema Catalytica.

los basados en la activación organometálica. Este sistema tiene como inconveniente la existencia de una reacción colateral que es la formación de olefinas debidas al acoplamiento de dos moléculas de diazocompuesto, que puede ser minimizadas manteniendo un concentración baja de diazocompuesto en el medio de reacción.<sup>[44]</sup> La regioselectividad observada en este tipo de transformaciones sigue el orden de reactividad C-H terciario > C-H secundario > C-H primario,<sup>[32]</sup> paralelo al de las energías de disociación de estos enlace y opuesta a la descrita en la activación organometálica.

En el caso del metano, a la dificultad que supone la presencia de un enlace muy poco reactivo hay que unir la naturaleza gaseosa del hidrocarburo, que implica la necesidad de un disolvente para el catalizador y el diazocompuesto. Comoquiera que cualquier otro enlace C-H o C-X va a ser más reactivo que el metano, la elección de dicho disolvente no es trivial. Para solucionar este inconveniente, se requiere un medio de reacción que sea inerte hacia la reacción de transferencia de grupos carbeno. Pérez, Asensio, Etienne y colaboradores han desarrollado esta metodología con CO<sub>2</sub> supercrítico como medio de reacción (scCO<sub>2</sub>).<sup>[45]</sup> Estos grupos ha preparado catalizadores basados en plata del tipo Tp<sup>F21</sup>AgL y Tp<sup>F27</sup>AgL con un alto contenido en flúor, para favorecer su solubilidad en scCO<sub>2</sub>. Además los centros metálicos son deficientes en densidad electrónica, como se deduce de los valores de  $\nu(\text{CO})$  de 2165, 2166 cm<sup>-1</sup> para Tp<sup>F21</sup>Ag(CO) y Tp<sup>F27</sup>Ag(CO), respectivamente. Todo ello favorece la reacción del metalacarbeno con el enlace C-H del metano (Esquema 16). De esta forma, bajo una presión total de 250 atm y a una temperatura de 40°C se pudo obtener un 19% de propionato de etilo, basado en el diazoacetato de etilo inicial, con un valor de TON = 478.<sup>[45]</sup>



**Esquema 16.** Funcionalización de metano por inserción de carbenos desde diazoacetato de etilo catalizada por plata y empleando scCO<sub>2</sub> como medio de reacción.

## 5. Conclusiones y perspectiva

Esta contribución ha pretendido realzar la necesidad de aumentar la investigación en el área de la funcionalización de metano. A pesar de los grandes avances hechos por la comunidad científica en las últimas décadas en diversos campos de investigación que van desde la síntesis de moléculas complejas como productos naturales, síntesis de moléculas enantioméricamente puras hasta la química de polímeros, la valorización sintética de hidrocarburos saturados, y particularmente metano, es uno de los objetivos pendientes de la Química actual. El empleo del metano como materia prima, en especial para la síntesis de metanol mediante una simple oxidación, es uno de los grandes retos pendientes.

## Bibliografía

- [1] *NaturalGas.org*. <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>
- [2] *Shale-gas europe*, <http://www.shalegas-europe.eu/en/index.php/resources/shale-gas-faq#gen1>.
- [3] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [4] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press: Boca Ratón, FL, **2007**.
- [5] J. Rostrup-Nielsen, L. J. Christiansen, *Concepts in Syngas Manufacture*, Imperial College press, London, **2011**.
- [6] G. A. Olah, A. Goeppert, M. Czaun, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 648-650.
- [7] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and gas: The Methanol Economy*, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [8] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2636-2639.

- [19] R. G. Bergman, *Nature*, **2007**, 446, 391-393.
- [10] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417, 507-513.
- [11] P. J. Pérez, *Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis*, Springer, Dordrecht, 2012.
- [12] K. I. Goldberg, A. S. Goldman, *Activation and functionalization of C-H bonds*, ACS Symp. Ser. 885, Am. Chem. Soc., Washington DC, **2004**.
- [13] G. Dyker, *Handbook of C-H transformations*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [14] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*. Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [15] a) Número especial en activación C-H: *Chem. Rev.*, **2010**, 110, núm. 2. b) Número especial en activación C-H: *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, núm. 6.
- [16] V. N. Cavalieri, D. N. Mindiola, *Chem. Sci.*, 2012, 3, 3356-3365.
- [17] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2879-2932.
- [18] N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1969**, 43, 1222-1223.
- [19] N. F. Gol'dshleger, A. A. Shteinman, A. E. Shilov, V. V. Es'kova, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1972**, 46, 785.
- [20] Ver referencia 11, Capítulo 2: *Alkane functionalization via electrophilic activation*, por J. A. Labinger.
- [21] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science books, **2009**.
- [22] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6491-6493.
- [23] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 352-354.
- [24] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3723-3723.
- [25] W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics*, **1983**, 2, 562-563.
- [26] J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7190-7191.
- [27] M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1121-1122.
- [28] B. A. Arndsten, R. G. Bergman, *Science*, **1995**, 270, 1970-1973.
- [29] a) Véase referencia 11, Capítulo 1: *Introduction: Alkane Activation by Single-Site Metal Catalysis*, por T. B. Gunnoe. b) W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science*, **2009**, 326, 553-556. c) W. H. Bernskoetter, S. Kloek-Hanson, S. K. Busak, Z. Davis, P. S. White, R. Swartz, K. I. Golberg, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8603-8613. d) See R. D. Young, A. F. Hill, W. Hillier, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13806-13809 e) R. D. Young, D. J. Lawes, A. F. Hill, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8294-8297. f) G. E. Ball, C. M. Brookes, A. J. Cowan, T. A. Darwish, M. W. George, H. K. Kawanami, P. Portius, J. P. Rourke, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, 104, 6927-6932.
- [30] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8731-8733.
- [31] J. A. Flores, V. N. Cavalieri, P. D. Buck, B. Pinter, G. Chen, M. G. Crestani, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1457.
- [32] Ver referencia 11, Capítulo 5, *Alkane C-H oxygenation catalyzed by transition metal complexes*, por M. Costas y colaboradores, y Capítulo 6, *Alkane catalytic functionalization by carbene or nitrene insertion reactions*, por P. J. Pérez y colaboradores.
- [33] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science*, **1993**, 250, 340-343.
- [34] A. Sen, M. A. Benvenuto, M. Lin, A. C. Hutson, N. Basicakes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 998-1003.
- [35] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science*, **1998**, 280, 560-563.
- [36] C. Jones, D. Taube, V. R. Ziatdinov, R. A. Periana, R. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 4626-4629.
- [37] E. Gretz, T. F. Oliver, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 8109-8111.
- [38] M. Muehlhofer, T. Strassner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 1745-1747.
- [39] R. A. Periana, O. Mironov, D. Taube, G. Bhalla, C. J. Jones, *Science*, **2003**, 301, 814-818.
- [40] M. V. Kirillova, M. L. Kuznetsov, P. M. Reis, J. A. L. Silva, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10531-10545.
- [41] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 803-805.
- [42] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 643-656.
- [43] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7971-7977.
- [44] A. Caballero, M. M. Díaz-Requejo, S. Trofimenko, T. R. Belderráin, P. J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2848-2852.
- [45] A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. M. Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W. Solo Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science*, **2011**, 332, 835-838.

# Catálisis homogénea con oro: desde los primeros pasos hasta la fiebre del oro

Javier Carreras y Antonio M. Echavarren

**Resumen:** El oro ha tardado en incorporarse a la síntesis orgánica, principalmente debido a la errónea percepción de su falta de reactividad en catálisis homogénea. Aquí presentamos un breve relato de los descubrimientos clave que han desencadenado una auténtica “fiebre del oro” en los últimos diez años.

**Palabras clave:** Oro, catálisis homogénea, cicloisomerizaciones, síntesis total.

**Abstract:** Gold has been a latecomer in organic synthesis, mainly because of the wrong perception of its lack of reactivity in homogeneous catalysis. Here, we present a brief account of the key discoveries that have finally led to a true gold rush in the last ten years.

**Keywords:** Gold, homogeneous catalysis, cycloisomerizations, total synthesis.

Aunque el oro es uno de los metales conocidos desde más antiguo, ha sido el último en ocupar un puesto relevante en el arsenal de los métodos sintéticos. Hasta hace poco, la atención de los químicos por este metal residía más en las interesantes características de sus enlaces intermetálicos, las propiedades fotofísicas de sus complejos y sus aplicaciones en catálisis heterogénea.

El trabajo desarrollado en los últimos diez años ha revelado el enorme potencial del oro en catálisis homogénea, aunque en contraste con otros metales como el paladio o el rodio, que se pueden considerar como generalistas por la enorme variedad de las transformaciones que son capaces de catalizar, el oro es un especialista ya que es capaz de activar acetilenos y alenos de forma muy selectiva. Sin embargo, en esos casos, lo hace con reactividades que no tienen rival en química organometálica.

En este artículo queremos presentar los descubrimientos clave que han llevado a una auténtica “fiebre del oro” en síntesis orgánica. Aunque la mayor parte de la actividad en esta área ha tenido lugar en los últimos diez años, es interesante descubrir cómo la percepción de la falta de reactividad de los complejos de oro frente a sustratos orgánicos ha retrasado la incorporación de este metal a la

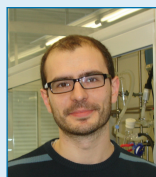
síntesis orgánica. Así, mientras que en el caso del papel del paladio en reacciones de acoplamiento y de alqueniación, pasaron casi diez años desde los descubrimientos fundamentales realizados por Heck, Stille, Suzuki y muchos otros, hasta el reconocimiento de su auténtico valor en síntesis orgánica, en el caso del oro la comunidad de químicos orgánicos fue inmediatamente consciente del potencial sintético de este metal una vez demostrado en 2004 que los complejos de oro(I) eran los más reactivos para la activación de alquinos,

Los descubrimientos clave en catálisis homogénea del oro se realizaron hace diez años en el contexto de un conjunto de reacciones conocido como cicloisomerización de eninos.<sup>[1-4]</sup> Estas transformaciones, suponen la reacción de sustratos que contienen un alqueno y un alquino para formar un producto cíclico en procesos totalmente intramoleculares y con conservación de los átomos del producto de partida. A comienzos de 2004 nuestro grupo,<sup>5</sup> publicó el primer trabajo que demostraba que los complejos catiónicos de oro(I) eran los catalizadores más activos y selectivos para la cicloisomerización de 1,6-eninos (Esquema 1), superando con mucho a los complejos de platino(II), que hasta ese momento eran los catalizadores de elección para esta transformación. Ese primer trabajo fue acompañado casi inmediatamente por las publicaciones sobre ciclaciones de los grupos de Toste en la Universidad de California en Berkeley<sup>[6]</sup> y de Fürstner en el Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.<sup>[7]</sup>

Aunque estas publicaciones de 2004 de reacciones de ciclaciones de eninos en presencia de oro(I) puedan considerarse legítimamente como el punto de partida del extraordinario desarrollo que la utilización de los catalizadores de oro(I) han tendido en síntesis orgánica, es preciso recordar que todos los trabajos sobre reacciones de cicloisomerización tienen como pionero al grupo de Barry Trost en la Universidad de Stanford. En una serie de trabajos publicados al final de la década de los ochenta empleando sales o complejos de paladio(II) como catalizadores, este grupo estableció muchos de los



A. M. Echavarren



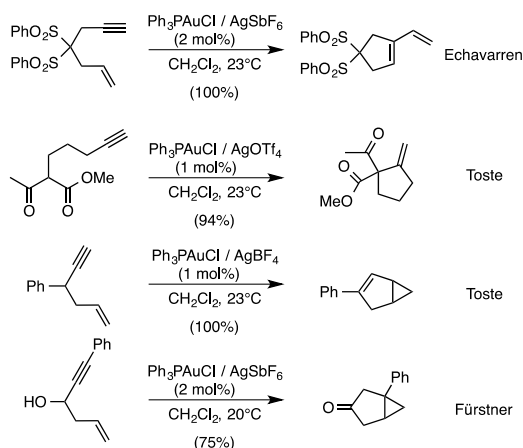
J. Carreras

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)  
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spain).

C-e: [aechavarren@iciq.es](mailto:aechavarren@iciq.es)

**Recibido: 06/06/2014. Aceptado 10/06/2014.**



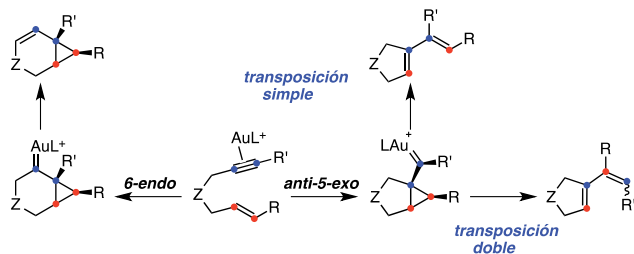


Esquema 1

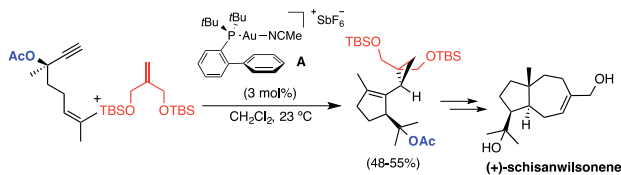
principios básicos sobre los que se fundamenta el desarrollo posterior de la química del oro(I).<sup>[8]</sup> Estos estudios fueron seguidos por los de otros grupos, incluyendo el nuestro,<sup>[9]</sup> que examinaron complejos electrófilos de otros metales de transición, en especial de rutenio(II)<sup>[10]</sup> y platino(II).<sup>[9,11-14]</sup>

Aunque experimentalmente son muy simples, las reacciones de cicloisomerización transcurren con frecuencia en varias etapas y pueden ser mecanísticamente muy complejas. Uno de los ejemplos más representativos y mejor estudiados es el de las reacciones de 1,6-eninos, que transcurren mediante procesos de endo- o exo-ciclación (Esquema 2). En el primer caso se forman productos de ciclopentanación intramolecular del alqueno por el alquino, mientras que en el segundo, el intermedio clave ciclopropil carbeno de oro(I) puede dar lugar a distintos 1,3-dienos mediante reacciones de transposición de esqueleto simple, en las que el alqueno sufre ruptura, o de transposición doble, mediante una reacción tipo metátesis intramolecular por ruptura del doble y triple enlace.

Los intermedios reactivos de estos procesos pueden atraparse de forma intra- o intermolecular por distintos hetero- o carbonucleófilos para dar lugar a estructuras complejas en una sola etapa, lo que ha dado lugar al desarrollo de muchas transformaciones sintéticamente únicas basadas en estos principios.<sup>[1]</sup> Así, por ejemplo, en nuestro grupo hemos aplicado reacciones de ciclopentanación intermolecular de los intermedios ciclopropil carbeno de oro en la primera síntesis total del sesquiterpeno antiviral (+)-schisanwilsonene (Esquema 3).<sup>[15]</sup>

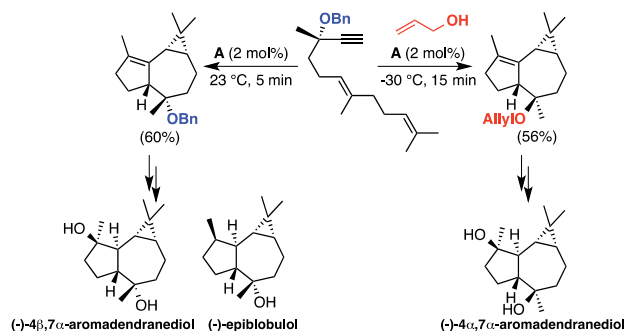


Esquema 2



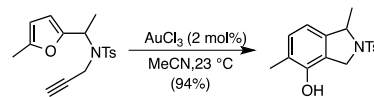
Esquema 3

Otras ciclaciones en cascada de oxo-1,6-eninos en las que el oro activa selectivamente el acetileno terminal conducen en un solo paso a intermedios clave en la síntesis total del (+)-orientalol F<sup>[16]</sup> y la (-)-englerina A,<sup>[17]</sup> un producto natural con actividad antitumoral. La ciclación en cascada también se han utilizado para la síntesis divergente de varios aromadendranos, en las que el oro actúa como una enzima ciclasa artificial (Esquema 4).<sup>[18]</sup>



Esquema 4

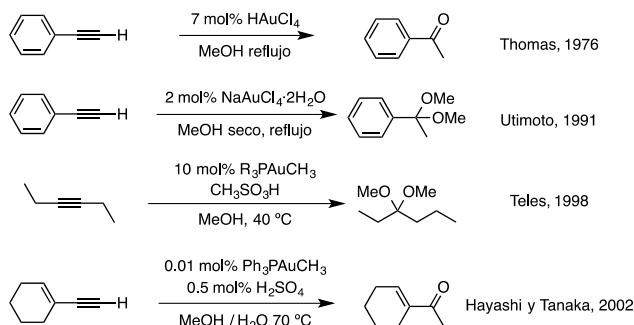
En un contexto relacionado, cabe destacar la síntesis de fenoles descubierta por el grupo de Steven Hashmi utilizando AuCl<sub>3</sub> como catalizador (Esquema 5). En esta reacción, la ciclación de furanos con alquinos da lugar a fenoles mediante una transformación que, inicialmente, parecía mecanísticamente nueva.<sup>[19]</sup> Sin embargo, los estudios realizados por nuestro grupo utilizando catalizadores de platino(II) demostraron que esta síntesis de fenoles estaba relacionada con las cicloisomerizaciones de eninos.<sup>[20]</sup>



Esquema 5

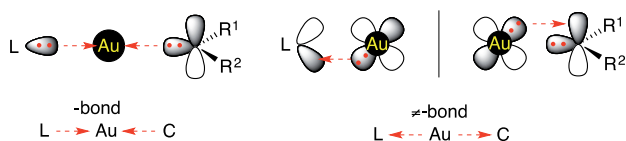
Es preciso destacar que el potencial del oro en catálisis homogénea ya se había demostrado por los grupos de Teles en la BASF 1998<sup>[21]</sup> y Tanaka (Instituto de Tecnología de Tokio) en 2002 (Esquema 6).<sup>[22]</sup> Estos dos grupos encontraron que complejos catiónicos de oro(I) formados *in situ* por protonación de MeAu(PPh<sub>3</sub>) eran los más activos en reacciones de adición de alcoholes y agua a acetileno, superando con mucho a los sales de mercurio convencionalmente empleadas en síntesis orgánica para estas transformaciones. Estos trabajos estaban inspirados en el trabajo pionero de Thomas en 1976 de la hidratación de alquinos empleando AuCl<sub>3</sub> como catalizador.<sup>[23]</sup> Un trabajo posterior de Utimoto en 1991 extendió este

descubrimiento a la formación de acetales empleando alcoholes en lugar de agua.<sup>[24]</sup> El mismo grupo publicó en el mismo año el primer ejemplo de adición de aminas a alquinos utilizando  $\text{NaAuCl}_4$  como catalizador.<sup>[25]</sup>



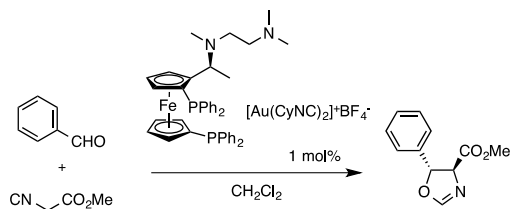
Esquema 6

Varios estudios teóricos y experimentales han intentado explicar la extraordinaria reactividad del oro(I) frente a alquinos y alenos.<sup>[26]</sup> De forma simplificada, esta reactividad de las especies catiónicas de oro(I) se correlaciona con su alta acidez de Lewis, debida a la contracción relativista de los orbitales 6s. En consecuencia, los complejos de oro(I) son capaces de estabilizar intermedios de reacción carbocatiónicos a través de sus orbitales 5d relativísticamente expandidos. Aunque estos electrones en orbitales 5d tienen una energía demasiado baja como para participar eficazmente en la retrodonación a orbitales antienlazantes, son capaces de solapar con orbitales desocupados, de menor energía. En el caso concreto de los intermedios metal-carbeno del tipo  $[\text{LAuCHR}]^+$ , esta estabilización por solapamiento de los orbitales 5d es importante, especialmente en el caso de ligandos L más dadores (Esquema 7).<sup>[27-29]</sup> Sin embargo, otros estudios en sistemas  $[\text{LAuCR}^2]^+$  con grupos  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  fuertemente dadores de electrones ponen en duda esta contribución de los orbitales 5d del oro en la estabilización de especies catiónicas.<sup>[30]</sup>



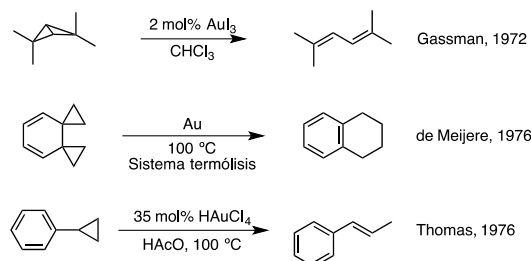
Esquema 7

Con frecuencia se cita el trabajo de Ito, Sawamura y Hayashi en 1986 como punto de partida de la química catalítica homogénea del oro (Esquema 8).<sup>[31]</sup> En este trabajo se demostró que un complejo de oro(I) con un ligando quiral actuaba como catalizador de una condensación de tipo aldólica entre aldehídos e isocianoacetos. A pesar de la elegancia de esta reacción catalítica asimétrica, esta contribución se consideró más como una curiosidad que usaba oro(I) en lugar del cobre(I) o la plata(I), los catalizadores más habituales en este tipo de transformaciones.



Esquema 8

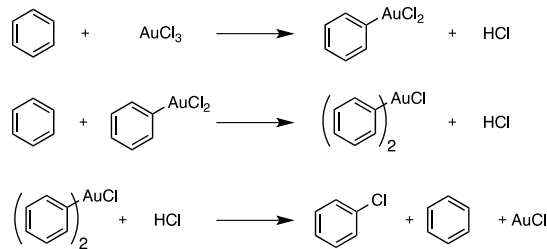
Tampoco despertó la atención la demostración de que sales electrófilas de oro(III) o incluso el propio oro metálico eran capaces de inducir la transposición de esqueleto de cicloalcanos tensos (Esquema 9).<sup>[23-32,33]</sup> Sólo cuarenta años después, la ruptura selectiva de ciclopropanos se ha vuelto a estudiar como método sintético.<sup>[34,35]</sup> En este contexto, merece destacar que el oro es capaz de dar lugar a la ruptura de dos enlaces carbono-carbono en condiciones catalíticas generando carbenos de oro(I) a partir de cicloheptatrienos (reacción de retro-Buchner).<sup>[36]</sup>



Esquema 9

En los años setenta del siglo xx se realizaron los primeros estudios fundamentales de la reactividad de los complejos de oro(I) frente a la adición oxidante. Estos trabajos, desarrollados por el grupo de Kochi, demostraron que este tipo de complejos sólo reaccionaban lentamente con haluros de alquilo.<sup>[37]</sup>

No obstante, para descubrir los auténticos orígenes de la catálisis homogénea con oro hay que remontarse al año 1931. En esa etapa tan temprana del desarrollo de la química organometálica Kharasch demostró que el oro(III) era capaz de aurar arenas (Esquema 10).<sup>[38]</sup> Este tipo de metalaciones, reinvestigadas setenta años más tarde,<sup>[39]</sup> constituyen la base del desarrollo reciente de reacciones de arilación catalizadas por oro.<sup>[40]</sup>



Esquema 10

Resulta algo sorprendente el que en los orígenes de la química organometálica del oro se encuentren nombres como los de Kharasch y Kochi, que también se encuentran entre los auténticos pioneros del acoplamiento cruzado de haluros de arilo y alqueno catalizado por paladio o níquel.<sup>[41]</sup> Desafortunadamente, el hecho de que el oro formase muchos complejos organometálicos estables y de que resultase ser relativamente inerte en comparación con el cobre(I) y la plata(I) en algunos procesos en fases gas<sup>[42]</sup> contribuyó a crear el prejuicio de su falta de interés catalítico, retrasando así su utilización general en síntesis más de setenta años. Los descubrimientos publicados ahora hace diez años, demostrando la extraordinaria reactividad del oro(I) frente a alquinos en procesos de formación de enlace carbono-carbono, han puesto definitivamente al oro en un lugar prominente en catálisis homogénea y síntesis orgánica.

## Bibliografía

- [1] C. Obradors, A. M. Echavarren, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 902-912.
- [2] A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 925-938.
- [3] Y.-M. Wang, A. D. Lackner, F. D. Toste, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 889-901.
- [4] L. Fensterbank, M. Malacria, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 953-965.
- [5] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402-2406.
- [6] a) M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858-10859. b) J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4526-4527.
- [7] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654-8655.
- [8] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34-42.
- [9] M. Méndez, M. P. Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549-11550.
- [10] N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104-9105.
- [11] N. Chatani, N. Furukawa, H. Sakurai, S. Murai, *Organometallics*, **1996**, *15*, 901-903.
- [12] S. Oi, I. Tsukamoto, S. Miyano, Y. Inoue, *Organometallics* **2001**, *20*, 3704-3709.
- [13] A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785-6786.
- [14] E. Mainetti, V. Mouriès, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Marco-Contelles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2132-2135.
- [15] M. Gaydou, R. E. Miller, N. Delpont, J. Cecon, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6396-6399.
- [16] E. Jiménez-Núñez, K. Molawi, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2009**, *47*, 7327-7329.
- [17] K. Molawi, N. Delpont, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3517-3519.
- [18] J. Carreras, M. Livendahl, P. R. McGonigal, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4896-4899.
- [19] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553-11554.
- [20] a) B. Martín-Matute, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4754-4757. b) B. Martín-Matute, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5757-5766.
- [21] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415-1418.
- [22] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563-4565.
- [23] R. O. C. Norman, W. J. E. Parr, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1983-1987.
- [24] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729-3731.
- [25] Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975-978.
- [26] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [27] D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 482-486.
- [28] A. M. Echavarren, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 431-433.
- [29] V. López-Carrillo, N. Huguet, Á. Mosquera, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10972-10978.
- [30] a) G. Seidel, R. Mynott, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2510-2513. b) G. Seidel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *19*, 4807-4811.
- [31] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.
- [32] P. G. Gassman, G. R. Meyer, F. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7741-7748.
- [33] L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 497-500.
- [34] D. Garayalde, C. Nevado, *C. Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 767-780.
- [35] D.-H. Zhang, X.-Y. Tang, M. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 913-924.
- [36] a) C. R. Solorio-Alvarado, Y. Wang, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11952-11955. b) Y. Wang, P. R. McGonigal, B. Herlé, M. Besora, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 801-809.
- [37] a) A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C81-C84. b) A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2620-2626. c) A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, 411-425.
- [38] M. S. Kharasch, H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3053-3059.
- [39] Y. Fuchita, Y. Utsunomiya, M. Yasutake, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2330-2334.
- [40] a) L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Science* **2012**, *337*, 1644-1648. b) L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *136*, 254-264.
- [41] A. M. Echavarren, *Anales Quím.* **2010**, *106*, 293-295.
- [42] Por ejemplo: "Thus, while gold(1) chemistry deserves interest with respect to relativistic effects on bonding, as far as catalysis is concerned, in the gas phase atomic Au<sup>+</sup> seems to be quite inefficient". D. Schröder, J. Hrusak, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 312-316.

## William Thomas Brande: químico precoz y entusiasta

Jaime Wisniak

**Resumen:** William Thomas Brande (1788-1866) fue un químico inglés, autodidacta, que reemplazó a Humphry Davy en la *Royal Institution*, y realizó investigación en química, geología, y fisiología. Sus principales contribuciones fueron acerca de la composición de la sangre y otros fluidos animales, la pirolisis del carbón, el uso del gas de carbón en iluminación, propiedades de principios animales y vegetales, y el examen del naftaleno (sin identificarlo).

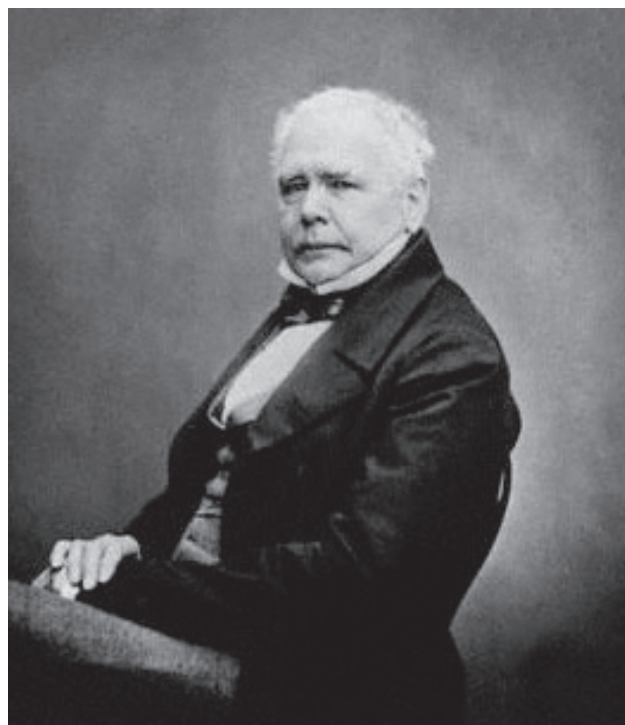
**Palabras clave:** Productos naturales, *Royal Institution*, electroquímica, fisiología, alcohol.

**Abstract:** William Thomas Brande (1788-1866) was a self-formed British chemist who replaced Humphry Davy at the Royal Institution and did research in the several areas such as Chemistry, Geology, and Physiology. His major contributions were on the constitution of blood and other animal fluids, the destructive distillation of coal, the use of coal gas in illumination, properties of vegetable and animal principles, and the examination of naphthalene (without identifying it).

**Keywords:** Natural products, Royal Institution, electrochemistry, physiology, alcohol.

### Resumen de su biografía<sup>[1-6]</sup>

William Thomas Brande (1788-1866) (Figura 1) nació el 11 de febrero de 1788 en Londres, el sexto vástago y tercer hijo de Ann Thomas (1753-1837) y Augustus Everard Brande (1746-1834), quien fue farmacéutico del rey George III y la reina Charlotte entre los años 1783 y 1801. Recibió su educación primaria en escuelas privadas en Kensington (1794-1797) y Westminster, y a su término no siguió estudios universitarios formales. A pesar de los deseos de su padre de que siguiera una carrera eclesiástica, Brande decidió estudiar medicina para profundizar sus conocimientos de química. Así, entre 1801 y 1810 trabajó como aprendiz con su hermano Everard Brande (1776-1868), que manejaba el negocio familiar en Londres y era miembro de la *Sociedad de Apotecarios*. Cuando William tenía catorce años, la familia se trasladó a Chiswick en *West London*. Allí conoció a Charles Hatchett (1765-1847), un químico aficionado que tenía un pequeño laboratorio en su casa, y que jugó un papel clave en la decisión de Brande de ser químico: lo dejó participar en sus experimentos, ejecutar los que quisiera, y lo instruyó en el estudio de rocas y minerales. Durante su aprendizaje de farmacia, Brande encontró el tiempo para profundizar sus estudios



**Figura 1.** William Thomas Brande (1788-1866)

Fuente: Wikipedia, <http://bit.ly/1lz6GNf>.

de química asistiendo a los cursos de química impartidos por George Pearson (1751-1828) y Friedrich Accum (1769-1838) en la *Wilson's Anatomical and Medical School* y en el hospital St. George. Aparte de esto, comenzó a seguir el curso dado por Humphry Davy (1778-1819) en la Royal Institution. Durante estas actividades hizo amistad con varios científicos importantes, entre ellos Everard Home (1756-1832), uno de los custodios de la Colección Hunter en el *Royal College of Surgeons*, el cirujano y profesor de anatomía Benjamin Collins Brodie (1783-1862), y el médico C. R. Pemberton.<sup>[3,4]</sup>



J. Wisniak

Department of Chemical Engineering,  
Ben-Gurion University of the Negev,  
Beer-Sheva, Israel 84105  
C-e: [wisniak@exchange.bgu.ac.il](mailto:wisniak@exchange.bgu.ac.il)

Recibido:23/03/2014. Aceptado:30/03/2014.

En palabras de Brande: “En aquel tiempo yo estaba dedicado con todo ardor a mis estudios de química, a pesar de que mi hermano, con quien yo vivía, trabajaba y pasaba la mayor parte de mi tiempo, me puso todos los obstáculos imaginables para oponerse a mis avances en química. Así y todo, encontré el tiempo para leer y a veces hacer experimentos en mi cuarto; en esta forma coleccioné una serie de observaciones y notas que esperaba me sirvieran de base (y así fue) para un curso que esperaba dar en el futuro. En aquella época lleve a cabo algunos experimentos sobre la benzoína cuyos resultados fueron publicados en el *Nicholson's Journal* de Febrero de 1805”<sup>[1,2,7]</sup> (Brandes tenía entonces 17 años de edad). Brande remarcó que Hatchett, que era responsable de casi todo lo que se sabía acerca de las propiedades químicas de las resinas, gomas y bálsamos, no había examinado todavía la benzoína. En el mismo año publicó un artículo acerca de la respiración<sup>[8]</sup> y otro sobre el guayacol.<sup>[9]</sup>

En 1808 Brande comenzó a enseñar química farmacéutica en *Dr. Hooper's Medical Theater*, física y química en *Anatomical and Medical School*, y *Materia Médica* en la casa del Dr. Pearson. Durante ese período, el cirujano Home le encargó que analizara la colección de cálculos urinarios del *Colegio de Cirujanos*. Los resultados de esta investigación se tradujeron en una serie de artículos publicados en las *Transactions of the Royal Society*.<sup>[10-12]</sup> En 1809, Brande fue elegido  *fellow de la Royal Society* y en año siguiente fue autorizado a ejercer como apotecario calificado. En 1813, a la muerte de William Hyde Wollaston (1766-1828), Brande fue elegido para sucederlo como *Principal Secretary de la Royal Society*, puesto que ocupó hasta 1826. En el mismo año, la *Royal Society* le adjudicó la Medalla Copley por dos publicaciones en las que demostró que el alcohol era un componente natural de caldos fermentados y no el resultado de su destilación, así como la determinación del contenido alcohólico de muchos vinos y bebidas alcohólicas.<sup>[13,14]</sup>

La amistad de Brande con Davy dio un empuje significativo a su carrera científica y pública. En 1812, cuando Davy renunció a la cátedra de química en la Royal Institution, invitó a Brande a reemplazarlo en la serie de conferencias sobre química agrícola que dictaba en el *Board of Agriculture*. Como resultado, Brande se trasladó a un apartamento en la *Royal Institution*, y más tarde en el mismo año, fue nombrado superintendente de la casa y secretario del comité de química, geología y mineralogía. En 1813, Davy renunció a su posición de profesor honorario y Brande fue elegido a la cátedra de química, puesto que conservó hasta su renuncia en 1852. Posteriormente, fue designado profesor honorario. En 1813, Brande fue elegido profesor de química y *Superintending Chemical Operator* de la Compañía de Apotecarios. En 1828 la *Royal Institution* le concedió la Medalla Fuller.<sup>[3,4]</sup>

La asociación de Brande con Davy llevó también a una colaboración estrecha con Michael Faraday (1791-1867), que trabajaba como químico ayudante en la *Royal Institution*, y como tal, era responsable de preparar los experimentos ejecutados durante las clases. Faraday acompañó a Davy cuando éste viajó a Francia invitado por Napoleón. Después de su retorno (1825), colaboró con Brande en las

clases dictadas en la *Royal Institution*, y en la edición de la revista *Quarterly Journal of Science and Art*.<sup>[3,4]</sup>

En 1823, el gobierno británico contrató a Brande como asesor para la fabricación del hierro y acero usado en los moldes de monedas en la *Casa de la Moneda*. Su informe condujo a su nombramiento como fideicomisionado de los moldes de esa institución (1825), y luego a superintendente del departamento de acuñado (1852), una posición que ejerció hasta su muerte.

Brande fue uno de los fundadores de la *Sociedad Química* en 1841 y uno sus primeros vicepresidentes (1841 a 1846). En 1836, fue elegido uno de los primeros *fellows* de la *University of London* y miembro de su senado, y entre 1846 y 1858 sirvió como *Examiner in Chemistry*. En 1853, Brande recibió un doctorado *honoris causa* en ley civil de la Universidad de Oxford. Fue *fellow* de la *Royal Society of Edinburgh*, y miembro de varias sociedades extranjeras.<sup>[3,4]</sup>

En el discurso que Brande dio en la *Royal Institution* con motivo de su renuncia, resumió su filosofía didáctica en estas palabras: “En este curso he tratado de mostrar la relación íntima que existe entre ciencia abstracta y las artes aplicadas, entre los refinamientos de la química moderna y las extensas y mejoradas condiciones que se encuentran parte de nuestras manufacturas de liderazgo... También dicté una serie de clases y demostraciones acerca de química teórica y práctica en el laboratorio en el piso inferior... Fueron la primeras clases impartidas en Londres en las cuales se intentaba dar una visión integrada de la química y sus aplicaciones, incluyendo aspectos técnicos, mineralógicos, y médicos”.<sup>[1]</sup>

En 1818, Brande se casó con Anna Frederica Hatchett (1797-1881), la segunda hija de Hatchett. De este matrimonio nacieron tres hijas y dos hijos. Brande falleció el 11 de febrero de 1866 a la edad de 76 años y fue enterrado en el cementerio metropolitano de West Norwood (Londres). Lo sobrevivieron su esposa e hijos.

Sus actividades de investigación incluyeron el examen de la porcelana del diente,<sup>[15]</sup> investigación química de la sangre y otros fluidos animales,<sup>[16,17]</sup> fenómenos electroquímicos<sup>[16,18]</sup> (*Bakerian Lecture* de 1813), varios artículos sobre la destilación destructiva del carbón y el uso del gas como medio de iluminación,<sup>[19-21]</sup> principios vegetales y animales,<sup>[22-25]</sup> examen de una sustancia supuesta ser ácido benzoico,<sup>[21]</sup> óxidos de uranio,<sup>[26]</sup> y un artículo describiendo sus actividades en la *Casa de la Moneda*.<sup>[27]</sup>

## Contribución Científica

Brande publicó más de 50 artículos científicos en sus áreas de interés, y muchos textos de estudio basados en sus cursos sobre geología, química, y farmacia; entre ellos: *An Account of Some New Experiments on the Fluoric Compounds*,<sup>[28]</sup> *Outlines of Geology*,<sup>[29]</sup> *A Manual of Chemistry: Containing the Principal Facts of the Science Arranged in the Order in Which They Are Discussed and Illustrated in the Lectures at the Royal Institution*,<sup>[30]</sup> *A Manual of Pharmacy*,<sup>[31]</sup> *Chemistry*<sup>[32]</sup> (con Alfred Swaine Taylor, 1806-1880, como coautor), y *Dictionary of Materia Medica, Including a Translation of the Formulae*

of the London Pharmacopoeia.<sup>[33]</sup> Brande fue editor del *Dictionary of Science, Literature, and Art*,<sup>[34]</sup> y escribió la *Dissertations* publicada como prefacio al suplemento de la cuarta edición de la *Enciclopedia Británica*.<sup>[35]</sup> Su último libro, *Organic Chemistry*,<sup>[36]</sup> estaba basado en el ciclo de conferencias que dio en la Royal Institution, en 1852.

## Alcohol

De acuerdo a Brande, era aceptado comúnmente que el alcohol obtenido por destilación del vino no existía como tal en el licor, pero era principalmente un producto de la operación, que se generaba por un reordenamiento de sus elementos últimos. Las principales pruebas de esta hipótesis eran el resultado de las investigaciones de Giovanni Valentino Fabroni (1752-1822), que había tratado infructuosamente de separar el alcohol por saturación con bicarbonato de potasio seco.<sup>[13,37]</sup> Los resultados de los experimentos iniciales de Brande probaban que la separación del alcohol mediante el bicarbonato de potasio eran interferidos, y muchas veces prevenidos, por otros ingredientes del vino que formaban un compuesto gelatinoso con los colorantes del vino y con el ácido (tartárico) contenido en el licor. Se obtenían resultados similares si los ácidos del vino eran precipitados primero por adición de carbonato de calcio. Además, Brande encontró que adición de una porción importante de alcohol al vino permitía separarlo por saturación con bicarbonato de potasio.

Brande pensaba que si el espíritu obtenido por destilación del vino era un producto y no existía como tal en él, entonces la destilación a temperaturas diferentes debería proporcionar cantidades diferentes de espíritu. Para probar esta hipótesis destiló primero 226,8 g de Oporto y encontró que el destilado de 113,4 g tenía una densidad de 0,96316 a 15,6°C. En seguida agregó 113,4 g de cloruro de calcio a la misma cantidad de Oporto para aumentar su punto de ebullición de 87,8° a 93,3°C. Nuevamente encontró que destilaban 113,4 g de alcohol de densidad 0,96311 a 15,6°C. Más experimentos de destilación arrojaron el mismo resultado, lo que indicaba que el alcohol debía ser considerado un compuesto presente en el vino original y no algo que se formaba después.<sup>[13]</sup>

La siguiente serie de experimentos tuvo como objetivo determinar la cantidad relativa de alcohol presente en distintos vinos. Con este propósito, el vino fue destilado en un matraz de vidrio calentado en forma controlada, de modo que al final del proceso la mayor parte del vino había destilado sin carbonizar el residuo. En seguida, el destilado fue mezclado con suficiente agua para recuperar el volumen inicial y el porcentaje de alcohol determinado midiendo la densidad de la disolución a 15,6°C y usando las tablas de concentración-densidad descritas por George Gilpin (1755-1810).<sup>[38]</sup> Brande publicó una tabla listando la densidad después de la destilación y el porcentaje de espíritu puro contenido en 49 vinos y bebidas alcohólicas.<sup>[13]</sup> Seis años después publicó una lista más extensa.<sup>[39]</sup>

En otro artículo,<sup>[14]</sup> Brande demostró que la adición de acetato de plomo [o su sub-acetato,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO}$ ] o de sub-nitrato de plomo al vino, producía un precipitado

denso e insoluble, compuesto principalmente de la combinación del óxido metálico con el colorante del vino. El líquido filtrado era incoloro, contenía alcohol, agua y parte del ácido de la sal metálica, y se separaba fácilmente en alcohol y agua por adición de bicarbonato de potasio. Cien medidas de vino separadas en esta forma producían 22,5 medidas de alcohol. La destilación del vino producía alcohol de densidad 0,97530 a 15,6°C, que correspondía a 22,306% de acuerdo a las tablas de Gilpin. Los resultados de experimentos similares conducidos con una variedad de vinos confirmaron la hipótesis de que la destilación no formaba alcohol y que el total encontrado después de destilar pre-existía en el licor fermentado.

## Productos naturales

Brande investigó la composición y propiedades de varios productos naturales derivados de plantas, entre ellos la benzoína, el guaiacum, el *ou poey tse*, y el ruibarbo.

### Benzoína

La benzoína (Figura 2) se obtiene de una incisión hecha en el árbol *Styrax benzoin*, una especie nativa de Sumatra, usada durante muchos años en perfumes e inciensos, como condimento y como medicina (tintura de benzoína). En su artículo sobre el tema, Brande mencionó que aun cuando Hatchett había estudiado un gran número de resinas, gomas, y bálsamos, no había examinado la benzoína en particular. Se sabía que la benzoína impartía una leve humedad al paladar, que tenía un aroma fragante, que quemaba emitiendo un olor penetrante, y que tenía una densidad de 1,092. Aun cuando algunos la clasificaban como una resina, era más apropiado denominarla bálsamo ya que contenía una resina y ácido benzoico. Brande estudió la reacción de varios reactivos con la benzoína, determinó su composición, y desarrolló un método para separarla del ácido benzoico.<sup>[7]</sup>

La benzoína era poco soluble en agua fría pero el agua hirviendo la separaba parcialmente del ácido benzoico. Era totalmente soluble en alcohol tibio produciendo una disolución de color amarillo café oscuro, levemente fragante. La disolución alcohólica tratada con HCl frío producía un grumo blanco, que se disolvía al calentar. El mismo efecto era producido por unas cuantas gotas de ácido sulfúrico; en este caso los grumos se disolvían al agregar más ácido. Un exceso de ácido resultaba en un precipitado color violeta oscuro. La adición de un poco de ácido nítrico producía una disolución coloreada rojo oscuro y un exceso de ácido resultaba en una eflorescencia violenta. Este último efecto, que se producía también al agregar el ácido a benzoína pulverizada, convertía el bálsamo en la masa anaranjada. La disolución alcohólica no reaccionaba con los álcalis. La destilación de la benzoína producía ácido benzoico, agua ácida, una gran cantidad de un aceite butírico y empireumático, y un gas conteniendo hidrocarburo y  $\text{CO}_2$ .<sup>[7]</sup>

Brande escribió que el ácido benzoico tenía un sabor picante y amargo, y un olor levemente aromático. Cambiaba a rojo la tintura de litmus y se volatilizaba como un

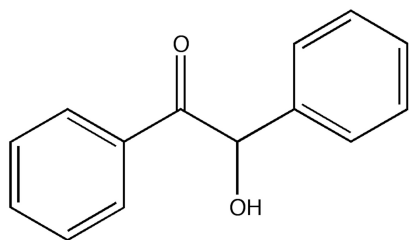


Figura 2. Benzoina.

vapor blanco que producía una sensación muy desagradable en la garganta. Su densidad era 0,667 y al fundirse se transformaba en un líquido fluido como el agua. Era soluble en alcohol y en los ácidos sulfúrico y nítrico y no era afectado por el HCl y el ácido fosfórico.<sup>[7]</sup>

### Guaiacum

De acuerdo a Brande, ninguna de las resinas que habían sido examinadas hasta el momento presentaba tantas propiedades curiosas como el guaiacum (*guaiacum officinale*). A pesar de los numerosos cambios que esta experimentaba al ser calentada con diferentes disolventes, no había llamado la atención.<sup>[9]</sup> La resina pulverizada tenía un color gris, que gradualmente cambiaba a verde en contacto con el aire. El polvo, de densidad 1,2289, era insípido, pero al ser tragado estimulaba una fuerte sensación quemante en la garganta; tenía un aroma balsámico agradable y fundía al ser calentado al mismo tiempo que difundía un olor aromático picante. El polvo se dispersaba en agua tibia produciendo una disolución opaca, que quedaba clara al ser filtrada. Evaporada hasta secado, dejaba un residuo marrón, soluble en alcohol, bastante soluble en agua hirviendo e insoluble en éter. El tratamiento de la disolución acuosa con HCl, cloruro de aluminio, o de cloruro de estaño depositaba un precipitado insoluble; el ácido sulfúrico producía un precipitado verde pálido, mientras que los álcalis y el ácido acético no producían ningún efecto. El guaiacum era totalmente soluble en ácido nítrico de densidad 1,39; la disolución precipitaba ácido oxálico al cabo de nueve horas. También se disolvía en los álcalis puros y sus carbonatos. De acuerdo a Brande, todos estos resultados indicaban que el guaiacum contenía una sustancia con propiedades de un extracto. De acuerdo al análisis cuantitativo, 100 partes de guaiacum contenían cerca de 9 partes de extracto impuro.<sup>[9]</sup>

Brande sometió una muestra de guaiacum muy puro a una destilación destructiva y encontró que 100 partes de él producían 515 partes de agua ácida, 2415 de un aceite oscuro, 30 de un aceite empireumático diluido, 30,5 de carbón que permanecían en la retorta, y 910 partes de una mezcla gaseosa formada principalmente por metano y CO<sub>2</sub>. Incineración del carbón produjo tres partes de hidróxido de calcio y nada de álcali.<sup>[9]</sup>

De acuerdo a Brande, toda la información acumulada indicaba que el guaiacum debiera estar formado por una resina modificada por un principio extractivo vegetal, esto es, que era una extracto-resina.<sup>[9]</sup>

En una adenda a su artículo, Brande comentó que el oxígeno actuaba en forma notable sobre ciertos cuerpos resinosos. El alcohol los disolvía parcialmente dejando un residuo que tenía las propiedades de caucho natural, y que endurecía en contacto con aire. La porción disuelta en el alcohol podía ser reprecipitada con agua, y el precipitado presentaba las mismas propiedades que la resina pura. El burbujeo de cloro a través de la disolución producía un precipitado elástico que se volvía muy frágil al secarse, era soluble en alcohol hirviendo y precipitaba de nuevo al enfriar.<sup>[9]</sup>

### Ou poey tse

En 1817 Joseph Banks (1743-1820), presidente de la *Royal Society*, solicitó a Brande que analizara *ou poey tse*, una sustancia China usada como colorante negro. Un examen visual del material indicó que estaba formado por vesículas irregulares de color gris rojo, que contenían en su interior un polvo marrón. Un examen microscópico señaló la presencia insectos. Esta sustancia parecía haber sido descrita por el historiador jesuita Jean Baptiste Du Halde (1674-1743). Las vesículas tenían un gusto astringente; agregadas a cualquier sal roja de hierro producían un tinte negro, indicando la posible presencia de taninos. Brande notó que la infusión acuosa del polvo también era astringente y producía un copioso precipitado blanco con una solución de gelatina, que se ponía negra al añadir sulfato de hierro (III). El secado de la solución producía un residuo transparente de color marrón, astringente, de sabor amargo, que teñía fuertemente el papel de litmus, fácilmente soluble en agua y alcohol, y que parecía ser tanino muy puro. El residuo parecía estar formado de resina mezclada con material leñoso.<sup>[22]</sup>

Las propiedades de las soluciones acuosas sugirieron a Brande que contenían una gran cantidad de ácido gálico. Brande separó el ácido en forma muy pura, agregando agua de cal a la disolución, lo que resultó en un precipitado de tanino e hidróxido de calcio y una disolución acuosa de galato de calcio. El calcio de la sal fue separado como su oxalato. Brande razonó que el producto chino podía ser utilizado como una fuente prometedora de ácido gálico puro. Sus experimentos indicaron que aun cuando el cuero producido por tratamiento con la infusión era muy frágil, la resina China debiera ser una excelente material para producir un tinte negro y tinta de escritura.<sup>[22]</sup>

El análisis de la materia prima por destilación destructiva indicó que 100 partes de ella contenían 50 de una disolución acuosa de ácido gálico, teñida con un aceite empireumático, 10 de compuestos gaseosos, y 38 de carbón (por un total de 98 partes).<sup>[22]</sup>

### Ruibarbo

Existía muy poca información acerca de la naturaleza de la raíz de ruibarbo (*Rheum palmatum*). Sólo se sabía que era muy soluble en agua y casi insoluble en alcohol. Brande digirió ruibarbo ruso en agua hirviendo y trató la disolución amarillo-marrón resultante con diversos reactivos. Por un lado, el ácido oxálico y la disolución de nueces no produjeron ningún efecto; por otro lado, una disolución acuosa de gelatina, de ácido nítrico,

de acetato de plomo (I y II), de sulfato de fierro o de estaño, produjeron copiosos precipitados coloreados.<sup>[23]</sup> Una digestión alcohólica de trozos de raíz produjo una disolución incolora y un residuo insípido. Este último resultó ser una goma insoluble en alcohol y sin reacción con una disolución de yodo. La disolución alcohólica contenía una resina de color marrón, olor aromático, totalmente soluble en éter: la parte soluble formaba un residuo copioso con acetato de plomo. En base a estos datos Brande concluyó, que 100 partes of ruibarbo contenían 31 de goma, 24,8 de madera y residuo insoluble, 10 de resina, y 26 partes de material extractivo y tanino (la pérdida, supuesta agua, era 8,2 partes).<sup>[23]</sup>

Una destilación destructiva de 100 partes de ruibarbo produjo 10 de agua, 49 de una disolución acuosa de ácido gálico mezclada con un aceite empireumático, 34,5 de carbón, 2 de fosfato de calcio y 4,2 partes de carbonato de calcio. Brande destacó que la actividad medicinal del ruibarbo parecía residir exclusivamente en los principios soluble en alcohol. El extracto alcohólico era un poderoso purgante y la resina pura funcionaba con laxante. La goma era totalmente inerte y no parecía poseer propiedades medicinales.<sup>[23]</sup>

## Electroquímica

En su primer artículo sobre el tema, Brande escribió que una memoria de Home acerca de la naturaleza de la substancia intervertebral en los peces y cuadrúpedos<sup>[40]</sup> lo había llevado a investigar las propiedades del mucus en estado puro, y hasta donde era posible, convertirlo en modificaciones de gelatina y albumen. Con esto objeto, llevó a cabo una serie de experimentos con saliva, el mucus traqueal, el mucus de la ostra, la hiel y la leche, el licor del líquido amniótico, y la pus.<sup>[16]</sup>

Brande separó cuidadosamente el albumen contenido en la saliva y encontró que el líquido claro resultante contenía una cantidad apreciable de materia salina. Mil partes de saliva evaporadas con cuidado, dejaban un residuo de 180 partes, de las cuales 20 eran material salino compuesto de fosfato de calcio y cloruro de sodio. El mucus de la tráquea y de la ostra tenía un mayor porcentaje de material salino y no contenía albumen. Dado que estos resultados mostraban que los reactivos usados para detectar mucus (nitrato de plata y acetato de plomo) reaccionaban principalmente con las sales que contenía y no con el fluido mismo, llevó a Brande a estudiar la posibilidad de usar medios eléctricos para eliminar las sales sin afectar al mucus. El equipo experimental consistía de tres copas conectadas por hilos de algodón húmedo; las copas extremas contenían agua pura y la intermedia una mezcla de partes iguales de saliva y agua pura. Las copas extremas estaban conectadas a los polos de una batería de 20 pares de placas dobles de largo 10 cm. Brande esperaba que este dispositivo descompondría las sales contenidas en la copa intermedia, sin afectar el mucus y el albumen, y que podrían ser separados fácilmente mediante agua destilada hirviente. Para su sorpresa observó que después de 10 minutos de operación, el algodón en el lado negativo

del circuito estaba cubierto con una gran cantidad de un material blanco, mientras que el otro polo permanecía inalterado. En un comienzo, Brande razonó que sí el fenómeno dependía de la coagulación del albumen disuelto, entonces debiera haber ocurrido en el polo *positivo* del circuito. Para resolver la duda, repitió el experimento con albumen de huevo y esta vez observó una coagulación rápida e inmediata en el polo *negativo*, al mismo tiempo que el polo positivo se recubría de una capa delgada de albumen. Davy le sugirió una explicación que al final resultó ser cierta: el agua en la cual el huevo había sido calentado para coagular su blanco, resultó ser una disolución alcalina diluida de albumen. La corriente eléctrica había inducido una coagulación copiosa de albumen en el polo negativo. En otras palabras, el blanco del huevo en su estado fluido era un compuesto de albumen, álcali, y agua. Un examen del material alcalino mostró que contenía carbonato de sodio y cloruro de sodio.<sup>[16]</sup>

Un examen electroquímico más detallado de este mucus señaló que hervir saliva en agua resultaba en el depósito de unos cuantos copos de albumen coagulado. El examen del líquido filtrado con corriente negativa produjo una coagulación copiosa en el polo negativo, acompañada de separación de álcali. Otro experimento con una disolución de mucus obtenida agitando ostras en agua, indicó la ausencia de albumen sin embargo, bajo la acción de una pila voltaica produjo una rápida coagulación en el polo negativo. El mucus de la tráquea y de la garganta dieron los mismos resultados. En este caso se encontró que el material alcalino contenía hidróxido de sodio y trazas de hidróxido de calcio. En el caso de la hiel, el tratamiento eléctrico produjo una coagulación inmediata de albumen teñido verde en el polo negativo, originado por la material colorante que se separaba simultáneamente. La leche mostró un comportamiento similar, con separación de cuajo y suero en el polo negativo. El líquido amniótico humano produjo albumen e hidróxido de sodio en el polo negativo y cloruro de hidrógeno en el positivo, demostrando así que tenía las mismas propiedades de una disolución diluida de albumen líquido.<sup>[16]</sup>

En 1801, William Hyde Wollaston demostró que “el agente químico de la electricidad ordinaria o la de roce, era el mismo que la potencia excitada por medios químicos, como en una pila voltaica”.<sup>[41]</sup> Otros investigadores habían demostrado que si se colocaba la llama de una vela entre dos superficies con cargas opuestas de electricidad, la superficie negativa se calentaba más debido a la electricidad que fluía de la superficie positiva a la negativa, y que ciertas substancias era unipolares, esto es, capaces de transmitir sólo una clase de electricidad (i.e. las llamas aisladas de cera, del aceite, del alcohol de vino, y del hidrógeno, conducían sólo electricidad positiva, mientras que las del jabón seco y del fósforo transmitían sólo electricidad negativa), etc. Estos resultados indujeron a Brande a ofrecer una explicación diferente basada en la naturaleza química de la substancia empleada.<sup>[18]</sup>

Sus experimentos preliminares le indicaron que cuando la máquina eléctrica operaba de manera débil sobre la llama de una vela, la superficie negativa no sólo se calentaba más rápidamente que la positiva, sino que también



ella atraía al humo y la llama de la vela. Si la llama era del fósforo, se producía el efecto contrario. Brande supuso que la llama de la vela era atraída por el polo negativo debido a su contenido en carbón e hidrogeno. En el caso del fósforo la atracción era causada por la rápida formación de material ácido. En otras palabras, el resultado estaba de acuerdo con las leyes electroquímicas de atracción.<sup>[18]</sup> Para dar más pruebas de su hipótesis, Brande construyó un aparato formado por dos bolas de bronce aisladas capaces de ser acercadas o alejadas, y separadas por una pequeña mesa intermedia. Los resultados indicaron que la llama del etileno, del disulfuro de carbono, de la arsina, del potasio, del alcanfor, y de substancias resinosas eran atraídas por el polo negativo, mientras que las del fósforo, HCl, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lo eran por el polo contrario. Para ciertos materiales como el ácido benzoico, ámbar, azufre, etc.; la llama era atraída por un polo y los productos de la combustión por el otro. En otras palabras, los ácidos eran atraídos por la superficie positiva mientras que los álcalis y las substancias inflamables lo eran por la superficie negativa.<sup>[18]</sup>

### Fisiología

In 1812, Brande publicó los resultados de sus esfuerzos por encontrar el origen del color rojo de la sangre.<sup>[17]</sup> En 1745, Vincentius Menghini (1704-1759) notó que la sangre seca podía ser recogida con un imán, lo que indicaba que debía contener hierro. En 1800, Antoine-François Fourcroy (1750-1809, Figura 3) atribuyó el color rojo de la sangre a una combinación de hierro con ácido fosfórico. Brande comentó que la explicación de Fourcroy era dudosa debido a la leve descoloración que se observaba al tratar una disolución del material colorante con una infusión de nueces. Por esta razón, realizó una serie de experimentos comparando la composición del quilo y linfa con la de la sangre y varios de sus componentes. Brande coleccionó el quilo que necesitaba durante los experimentos con animales que realizó en colaboración con Home and Brodie, anotando en particular el tiempo que había transcurrido desde la última alimentación del animal. Se suponía que después de cuatro horas, el quilo estaba en su estado más perfecto, uniformemente blanco como la leche. Después de un mayor período de tiempo el quilo se ponía más fluido como la leche con agua, hasta que finalmente, cuando el animal había ayunado 24 horas o más, se reducía a linfa pura.

El quilo examinado por Brande era un líquido blanco opaco, inoloro, con un gusto suavemente dulce salado, y ligeramente más denso que el agua. No actuaba sobre los reactivos de color, pero volvía verde al jarabe de violetas. Después de 10 minutos de haber sido removido del ducto, se transformaba en una gelatina rígida, y al cabo de unas cuantas horas se separaba espontáneamente en un coágulo firme, rodeado por un líquido incoloro y transparente. Estos cambios espontáneos eran similares a los de la coagulación de la sangre y su subsiguiente separación en suero y coágulo. La porción coagulada del quilo era parecida a los cuajos de leche y se disolvía rápidamente



**Figura 3.** Antoine-François Fourcroy (1750-1809).  
Fuente: Wikipedia, <http://bit.ly/1t4XohS>.

en álcalis o sus carbonatos, con liberación de amoníaco. Los ácidos precipitaban de esta disolución una substancia intermedia entre grasa y albumen, que se volvía a disolver con un exceso de ácido. El coágulo del quilo no era soluble en alcohol ni éter, pero estos disolventes disolvían el coágulo precipitado de una disolución alcalina.<sup>[17]</sup>

El coágulo era soluble en ácido sulfúrico caliente, concentrado o diluido, pero los álcalis era incapaces de separarlo de la disolución. El ácido nítrico frío y diluido le cambiaba el color a marrón profundo; concentrado lo disolvía y transformaba en gelatina; el ácido concentrado y caliente producía una reacción más enérgica, con liberación de CO<sub>2</sub> y precipitación de ácido oxálico. El suero del quilo calentado se enturbiaba y depositaba copos de albumen. Una evaporación lenta del residuo depositaba cristales pequeños parecidos a la lactosa.<sup>[17]</sup>

En los experimentos siguientes, Brande examinó la linfa presente en el ducto torácico de animales que habían ayunado por 24 horas antes de su muerte. Este fluido era miscible con agua en toda proporción, no alteraba el color de reactivos colorantes y no era coagulado por el calor, los ácidos o el alcohol. Sus cenizas contenían un poco de cloruro de sodio y nada de hierro. Bajo la acción de una batería de cobre-zinc generaba material alcalino y separaba albumen en el polo negativo.<sup>[17]</sup>

Brande efectuó unos cuantos experimentos con el suero de la sangre. El material restante después de que el suero había sido coagulado por el calor, por la adición de un ácido, o por una pila eléctrica, no contenía gelatina.<sup>[17]</sup>

Los siguientes experimentos fueron con sangre venosa que había sido agitada durante su coagulación con el

fin de eliminar la fibrina. Un examen microscópico del material colorante de la sangre, que precipitó después, indicó que estaba formado por glóbulos pequeños, de los cuales el agua liberaba el material colorante y los dejaba incoloros. Los glóbulos incoloros, calentados a cerca de 93,3°C precipitaban un sedimento marrón claro, insoluble en agua. La disolución también coagulaba en contacto con alcohol o ácido sulfúrico. El material colorante era parcialmente soluble en HCl, formando una disolución que aparecía escarlata bajo la acción de la luz reflejada y verde por la luz transmitida. Los hidróxidos de sodio o amonio cambiaban el color a rojo marrón. El ácido nítrico destruía el color y el ácido acético o una disolución de HCl lo disolvían.<sup>[17]</sup>

Brande estudió enseguida la posibilidad de convertir el material colorante de la sangre en un colorante permanente por tratamiento con diversos reactivos. Como posibles candidatos utilizó los óxidos de aluminio y de estaño, el tartrato de potasio, y disoluciones de nitrato y cloruro de mercurio. Estos últimos fueron los que dieron los mejores resultados por ser capaces de dar a telas de lana, percal, o lino un color rojo permanente, que resistía la acción del jabón. Como resultado de sus experimentos, Brande concluyó (equivocadamente) que el colorante de la sangre no contenía hierro y que era probable que pudiera ser usado en las artes, como lo hacían los tintoreros armenios.<sup>[17]</sup>

## Cálculos urinarios

Como se mencionó antes, Home le pidió a Brande analizar los cálculos urinarios contenidos en la colección Hunter del *Colegio Real de Cirujanos*. En su informe a la *Royal Society*, Brande explicó que había ordenado los resultados de sus experimentos de acuerdo al origen de los diversos cálculos, de la siguiente manera: (1) cálculos formados en los riñones y descargados sin cambios por los pasajes urinarios; (2) cálculos retenidos por los riñones; (3) cálculos de la vejiga; (4) cálculos de la uretra; y (5) análisis de cálculos de otros animales.<sup>[10]</sup>

Los cálculos de la primera categoría eran completamente solubles en una disolución de KOH y durante su disolución rara vez despedían olor a amoníaco. Calentados en una llama oxhídrica se ennegrecían y despedían un fuerte olor a materia animal quemada, lo que causaba una pérdida durante su análisis. En muchos casos los ingredientes de estos cálculos no estaban unidos entre sí y eran liberados en forma de un polvo muy fino llamados arena. Estaban compuestos casi en su totalidad por ácido úrico o por un fosfato de amonio y calcio, sólo o mezclado con fosfato de calcio.<sup>[10]</sup>

La retención de un cálculo por los riñones se traducía en un considerable aumento de tamaño. De acuerdo a Brande, este aumento era de dos clases: (1) cuando había una fuerte tendencia a formar ácido úrico, el cálculo estaba prácticamente formado por este ácido y material animal, y frecuentemente formaba una especie de molde alrededor de la pelvis del riñón; (2) cuando la tendencia a formar ácido úrico era más débil, las capas exteriores del

cálculo estaban compuestas de fosfato de amonio-magnesio y fosfato de calcio.<sup>[10]</sup>

Brande indicó que en un caso particular, un cálculo úrico se había depositado de tal modo en el riñón que su superficie superior estaba expuesta a una corriente continua de orina, lo que había dado a la formación de un precioso cristal del fosfato triple (amonio, magnesio y calcio). De esta observación Brande dedujo que bajo condiciones urinarias, el paso de una corriente de orina sobre un cálculo de ácido úrico resultaba en la formación de una capa de fosfato sobre el cálculo.<sup>[10]</sup>

Los cálculos de la vejiga eran de cuatro clases: (1) los formados sobre un núcleo de ácido úrico del riñón; (2) los formados sobre un núcleo de oxalato de calcio en el riñón; (3) los formados sobre arena o mucus animal depositado en la vejiga; y (4) los formados sobre cuerpos extraños que habían penetrado en el riñón. Estos cálculos podían ser ordenados en tres divisiones: (a) los cálculos cuya apariencia externa consistía mayormente de ácido úrico y eran total o mayormente solubles en una disolución de KOH; (b) los cálculos compuestos principalmente de fosfato de amonio-magnesio, de fosfato de calcio, o una mezcla de ambos, estos cálculos eran generalmente muy blancos, exhibían en su superficie pequeños cristales prismáticos, y eran muy solubles en HCl diluido; y (c) cálculos que contenían oxalato de calcio (cálculos de la mora), estos eran cálculos muy duros, difícilmente solubles en ácidos diluidos y dejaban un residuo de hidróxido de calcio puro al ser expuestos a la llama oxhídrica.<sup>[10]</sup>

Los experimentos realizados con cálculos supuestamente formados por urato de amonio le enseñaron a Brande que la liberación de amoníaco dependía en cada caso de la descomposición de las sales de amonio presentes, en particular del fosfato de amonio-magnesio. Estos cálculos resultaron no contener urato de amonio. Los cálculos formados en la uretra estaban compuestos de fosfato de amonio-magnesio y fosfato de calcio con un pequeño porcentaje de ácido úrico.

En la sección siguiente, Brande describió los resultados de su análisis de cálculos encontrados en caballos, bueyes, ovejas, perros, cerdos, y conejos. Éstos estaban compuestos principalmente de fosfato y carbonato de calcio en proporciones diferentes.<sup>[10]</sup>

La última sección del artículo detallaban las conclusiones principales, entre ellas: (a) los cálculos formados en los riñones y eliminados inmediatamente, estaban formados casi siempre de ácido úrico; (b) los fosfatos eran muy frecuentes en los cálculos de la vejiga y se depositaban en forma uniforme sobre substancias foráneas introducidas en el órgano; nunca sobre cálculos pequeños provenientes del riñón; (c) en los ataques de la grava, un cálculo úrico pequeño se formaba en el riñón y pasaba por la uretra a la vejiga; (d) después que la piedra había pasado el riñón, la orina seguía cargada con un exceso de ácido úrico, el que se depositaba sobre el núcleo presente ahora en la vejiga, las deposiciones siguientes estaban formadas de fosfatos.<sup>[10]</sup>

En seguida Brande discutió el efecto de los disolventes (alcalinos o ácidos) que se usaban frecuentemente para disolver los cálculos o prevenir su formación y ex-

presó su oposición a que fueran introducidos directamente en el riñón, porque su experiencia médica indicaba que la introducción de un instrumento en el órgano siempre agravaba el sufrimiento del paciente.<sup>[10]</sup>

En dos artículos posteriores, Brande discutió la posibilidad de usar magnesia para prevenir la formación de ácido úrico y concluyó que este compuesto era un remedio altamente eficiente cuando los álcalis fallaban en disminuir la secreción de ácido úrico y en prevenir la formación de cálculos renales.<sup>[11,12]</sup>

## Naftaleno

En un artículo acerca de los productos de la destilación destructiva del carbón, Brande mencionó que años atrás un ingeniero de la compañía londinense *Gas and Coke* (de nombre Clegg) le había enviado una pequeña muestra de una sustancia blanca cristalina que se suponía que era ácido benzoico. Un tiempo después, otro ingeniero de nombre Jennings, le había remitido una muestra mucho más grande con la explicación que el material se producía en grandes cantidades durante la primera y segunda destilación del carbón.<sup>[21]</sup>

Brande sometió la sustancia a una serie de exámenes físicos y químicos, describiendo que era insípida e inodora, extremadamente volátil y fusible a una temperatura más baja que la de ebullición del agua. Era muy inflamable, insoluble en agua, y soluble en alcohol de densidad 0,820. Disuelta en alcohol caliente, reprecipitaba al enfriar como hermosos copos cristalinos. En contacto con cloro, se fundía y desprendía humos de HCl. Era soluble en ácido acético y muy poco soluble en HCl, en hidróxido alcalino o su carbonato; también se disolvía en ácido sulfúrico caliente produciendo una disolución de color violeta intenso, que podía ser diluida con agua sin descomposición. La adición de álcali a la disolución ácida producía un precipitado lechoso de copos pequeños. Según Brande, la notable estabilidad térmica de la sustancia y su inercia frente al potasio y el cloro, sugerían que estaba formada sólo de hidrógeno y oxígeno. Brande concluyó su artículo señalando su intención de seguir estudiando la sustancia cuando el tiempo se lo permitiera.<sup>[21]</sup>

Es una lástima que no lo hizo porque a lo mejor habría determinado su composición exacta y habría sido reconocido como el descubridor del naftaleno. Este honor le correspondió a John Kipp (1775-1851) que destiló naftaleno del carbón y lo denominó naftalina.<sup>[44]</sup> En 1825 Michael Faraday (1791-1867) determinó la fórmula correcta del naftaleno.<sup>[45]</sup>

## Bibliografía

- [1] W. T. Brande, *Notices Proc. Members Roy. Instit.* **1852**, *1*, 168.
- [2] A. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **1867-1868**, *16*, ii.
- [3] E. Ironmonger, *Proc. Roy. Inst.* **1960-1961**, *38*, 450.
- [4] E. Ironmonger, *Proc. Roy. Inst.* **1971**, *44*, 262.
- [5] C. H. Spiers, *Ann. Sci.* **1969**, *25*, 179.
- [6] F. A. J. L. James, *Brande, William Thomas (1788-1866)*, en *Oxford Dictionary of National Biography*, Oxford University Press, **2004**.
- [7] W. T. Brande, *Nicholson J.* **1805**, *10*, 82.
- [8] W. T. Brande, *Nicholson J.* **1805**, *11*, 79.
- [9] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1806**, *96*, 89.
- [10] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1808**, *98*, 223.
- [11] W. T. Brande, *Nicholson J.* **1811**, *28*, 125.
- [12] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1814**, *104*, 213.
- [13] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1811**, *101*, 337.
- [14] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1813**, *103*, 82.
- [15] W. T. Brande, *Nicholson J.* **1806**, *13*, 214.
- [16] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1809**, *99*, 373.
- [17] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1812**, *102*, 90.
- [18] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1814**, *104*, 51.
- [19] W. T. Brande, *Quart. J. Sci.* **1816**, *1*, 71.
- [20] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1820**, *110*, 11.
- [21] W. T. Brande, *Quart. J. Sci.* **1820**, *8*, 287.
- [22] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1817**, *107*, 39.
- [23] W. T. Brande, *Quart. J. Sci.* **1821**, *10*, 288.
- [24] W. T. Brande, *Phil. Trans.* **1822**, *13*, 287.
- [25] W. T. Brande, *Quart. J. Sci.* **1824**, *16*, 279.
- [26] W. T. Brande, *Quart. J. Sci.* **1823**, *14*, 86.
- [27] W. T. Brande, *Quart. J. Sci.* **1827**, *23*, 116.
- [28] W. T. Brande, *An Account of Some New Experiments on the Fluoric Compounds*, London, **1814**.
- [29] W. T. Brande, *Outlines of Geology*, J. Murray, London, **1817**.
- [30] W. T. Brande, *A Manual of Chemistry: Containing the Principal Facts of the Science Arranged in the Order in Which They Are Discussed and Illustrated in the Lectures at the Royal Institution*, J. Murray, London, **1819**.
- [31] W. T. Brande, *A Manual of Pharmacy*, Underwood, London, **1825**.
- [32] W. T. Brande, A. S. Taylor, *Chemistry*, Blanchard and Lea, Philadelphia, **1863**.
- [33] W. T. Brande, *A Dictionary of Materia Medica and Practical Pharmacy*, J. W. Parker, London, **1839**.
- [34] W. T. Brande, J. Cauvin, *A Dictionary of Science, Literature, & Art: Comprising the History, Description, and Scientific Principles of Every Branch of Human Knowledge: with the Derivation and Definition of all the Terms in General Use*, Longmans, London, **1842**.
- [35] W. T. Brande, *Dissertation Third, Exhibiting a General View of the Progress of Chemical Philosophy from the Early Ages to the End of the Eighteenth Century*, Boston, **1818**.
- [36] W. T. Brande, J. Scoffern, *The Subject Matter of a Course of Ten Lectures on Some of the Arts Connected with Organic Chemistry, Delivered Before the Members of the Royal Institution in 1852. Arranged from the Lecturer's Notes by J. Scoffern*, Longmans, London, **1854**.
- [37] A. F. Fourcroy, *Ann. Chim.* **1799**, *31*, 299.
- [38] G. Gilpin, *Phil. Trans.* **1794**, *84*, 275.
- [39] W. T. Brande, *Ann. Chim.* **1817**, *7*, 76.
- [40] E. Home, *Phil. Trans.* **1809**, *99*, 177.
- [41] W. H. Wollaston, *Phil. Tran* **1801**, *91*, 427.
- [42] W. Henry, *Phil. Trans.* **1808**, *98*, 272.
- [43] T. Thomson, *Edinburgh Rev. Critical J.* **1810**, *36*, 431.
- [44] J. Kidd, *Phil. Trans.* **1821**, *111*, 209.
- [45] M. Faraday, *Phil. Trans.* **1825**, *115*, 446.

# Enrique Moles (1883-1953): Esplendor y represión de la ciencia en España\*

Joaquim Sales, Agustí Nieto-Galan

**Resumen:** Este artículo presenta una aproximación a la biografía de Enrique Moles, probablemente el químico español de mayor prestigio internacional de la primera mitad del siglo XX, y forma parte del homenaje que se le ha rendido en 2013. Además de sus aportaciones a la determinación de pesos atómicos, campo en el que consiguió el máximo reconocimiento, se destacan los últimos años de su vida, en particular el exilio, el regreso y el Consejo de guerra a que fue sometido. Su caso es bien representativo de la ruptura dramática que supuso la Guerra Civil y la posterior dictadura franquista.

**Palabras clave:** Enrique Moles, pesos atómicos, química física, exilio, franquismo.

**Abstract:** This paper approaches the biography of Enrique Moles, probably the most prestigious Spanish chemist in the first half of 20<sup>th</sup> century. It is part of the public homage which has been devoted to him in 2013. The paper covers in detail two main aspects of Moles' life: his significant contribution to the determination of atomic weights, in which he gained international recognition; and his exile, and later prosecution, and jail. Moles' case clearly illustrates the dramatic break caused by the Spanish Civil War and Franco dictatorship.

**Keywords:** Enrique Moles, atomic weights, physical chemistry, exile, Francoism.

## Introducción

El 3 de mayo de 1939, un informante de la Fundación Rockefeller norteamericana escribía sobre la situación de Enrique Moles, en aquellos momentos refugiado en París, en los siguientes términos:<sup>1</sup>

[Moles] is quite confident that [his return to Spain] will ultimately be possible as he has never had anything to do with politics... Moles said that he has just seen announced in the Spanish papers the plan to create an Institute of Spain, patterned to some extent along the lines of the Institute de France, which will include all of the activities formerly carried on by the Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. This was apparently a pet project of Sainz Rodríguez, former professor in the University of Madrid... [but] has recently resigned or has been removed from office and may or may not be included in Franco's Cabinet when it is established.

<sup>1</sup> May 3, 1939. Memorandum. Professor Moles, formerly of the Institute of Physics and chemistry (IEB), Madrid, and now refugee in France, Rockefeller Archive, New York, IEB, box 41, folder 581.



J. Sales<sup>1</sup>



A. Nieto-Galan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departament de Química Inorgànica. Universitat de Barcelona

<sup>2</sup> Centre d'Història de la Ciència (CEHIC). Universitat Autònoma de Barcelona

C-e: joaquim.sales@ub.edu, agusti.nieto@uab.cat

Recibido:15/01/2014. Aceptado:19/03/2014

Aquella primavera de 1939, Moles se hallaba en Francia, como tantos otros centenares de miles de republicanos españoles exiliados, que habían huido del hundimiento del orden democrático y de la victoria final de Franco en la Guerra Civil. Se encontraba en París, acogido por Frédéric Joliot-Curie, y había podido reemprender su actividad investigadora. Planeaba ya su regreso, él se sentía sobretodo un científico que transcendía las diferencias políticas o religiosas, deseoso de continuar contribuyendo al desarrollo y progreso científico de su país, sin sospechar que el futuro le iba a representar la ruptura más atroz en su carrera científica y profesional.

Este artículo quiere contribuir a la difusión de una parte importante de la memoria histórica de la química española y aporta nuevos datos sobre la vida y la obra de Enrique Moles Ormella; forma parte de los actos conmemorativos celebrados en 2013 dentro del "Año Moles" al cumplirse el 130 aniversario de su nacimiento y el 60 de su muerte. Con ello se ha querido rendir homenaje al químico español probablemente de mayor renombre y prestigio internacional de la primera mitad del siglo XX.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Entre los actos de homenaje dedicados a Enrique Moles en 2013, en el 130 y 60 aniversario, respectivamente, de su nacimiento y muerte destacan: la publicación del número 7 de la colección Clàssics de la Química: *Enric Moles i Ormella, Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límit* (ver nota 10), presentado el 29 de mayo de 2013 en el Institut d'Estudis Catalans; la colocación en Barcelona de una placa conmemorativa en la calle Aulèstia i Pijoan, 25 bajos, domicilio natal de Moles; así como diversas conferencias dedicadas a su vida y obra y a la problemática de la represión franquista de la ciencia española.

\* Artículo basado en el publicado por los autores en la *Revista de la Societat Catalana de Química*, 2013, 12, 7-21. "Enric Moles i Ormella (1883-1953): un gran científic i un gran desconegut". Ver también: "Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límit", *Enric Moles i Ormella*". Traducció, introducció i notes de Joaquim Sales i Agustí Nieto-Galan. Clàssics de la Química, 7. Societat Catalana de Química. Barcelona. 2013.

## Primeros pasos

Enrique Moles nació en la entonces villa de Gràcia –que no se fusionó con la ciudad de Barcelona hasta el año 1897– el 26 de julio de 1883, en el seno de una familia originaria de tierras leridanas que se había trasladado a Barcelona a principios de la década anterior.<sup>3</sup> Se licenció en Farmacia en la Universidad de Barcelona (UB) el año 1905 –mostrando ya un destacado interés por las asignaturas de química– y el siguiente se doctoró en la Universidad Central de Madrid (UCM), con la tesis “Procedimientos de análisis de silicatos seguidos en el análisis cuantitativo de micas españolas”. Tras un breve período como profesor auxiliar en la UB, completó su formación bajo los auspicios de la Junta de Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas (JAE), institución a la que estará vinculado toda su vida profesional hasta el final del Guerra Civil.<sup>4</sup>

La JAE concedió una primera pensión a Moles para ir a Alemania, tras unos primeros meses en Munich donde perfeccionó el alemán y se introdujo en el campo del análisis elemental, en abril de 1908 se trasladó a Leipzig. En aquellos momentos la ciudad sajona era centro de estudio de referencia mundial al que acudían jóvenes estudiantes de distintas disciplinas. Moles se matriculó en el Instituto de Química de su universidad, instituto que había sido fundado en 1898 por Wilhelm Ostwald, quien conjuntamente con Svante Arrhenius y Jacobus van't Hoff, los denominados “ionistas”, son considerados los padres de la nueva rama de la química, la química física.<sup>5</sup> Si bien por entonces Ostwald ya no era el director del Instituto, su escuela y

métodos de trabajo continuaban completamente vigentes y durante los tres semestres de su estada, Moles descubrió un mundo nuevo que no tenía nada que ver con su experiencia previa en Barcelona y Madrid. A su vuelta en 1911 detalló, en un par de artículos, sus impresiones personales, cómo aprendió e interiorizó los fundamentos de la química física en particular y, de hecho, de la investigación científica en general.<sup>6</sup> La necesidad de una base teórica y el rigor indispensable en la realización de cualquier experimento, la trascendencia de la tercera cifra decimal, todo ello conjuntamente con la necesidad de una habilidad experimental de la que eran aspectos imprescindibles el dominio del trabajo mecánico y del soplado del vidrio. Comenta la dimensión insustituible de las sesiones científicas –asistió regularmente a las reuniones de la *Deutsche Chemische Gesellschaft*– y de los seminarios del grupo de investigación, los sagrados *kolloquium* de las tardes de los viernes. Destaca la función irremplazable de una buena biblioteca y de la imperiosa necesidad de conocer y leer la bibliografía internacional, con la exigencia que ello comporta de dominar las lenguas extranjeras en que se expresa la ciencia, al menos alemán, inglés y francés. Concluye con una propuesta –que sorprende en un joven de 27 años que ha salido al extranjero por primera vez– pero que de hecho anticipa su decisión de incorporar a España las nuevas materias académicas, los modos de organización y, especialmente, el trabajo experimental como base de la investigación a desarrollar.

A nuestro entender es absolutamente necesario que se inicien en España estudios de la índole de los que constituyeron el objeto de esta reseña, para contribuir en algún modo al desarrollo general de los mismos, a cuyo fin nos parece conveniente, 1.º Que se creara una clase de química-física pura, con laboratorio, en la Facultad de Ciencias y por lo menos en la Universidad Central. 2.º Que se creara una clase de introducción a la química-física, dotada así mismo de laboratorios (cuyo principal objetivo habría de ser dar a conocer las ideas fundamentales y los métodos de trabajo y aplicaciones), común para los doctorados de medicina y farmacia.

Cabe añadir que Moles consiguió con creces sus propósitos ya que en el año 1936, se habían dotado media docena de cátedras de química física que fueron cubiertas, mayoritariamente, por discípulos suyos.

El verano de 1912 hizo una breve estada en el Instituto Politécnico Federal de Zurich (ETH), conjuntamente con Blas Cabrera, en el laboratorio de Pierre Weiss, donde se aproxima al campo del magnetismo. Pero la que sería la salida al extranjero fundamental para el futuro científico de Moles, también financiada por la JAE, se produce durante la Primera Guerra Mundial, de marzo de 1915 a julio de 1917, al Laboratorio de Química Teórica de la Universidad de Ginebra dirigido por Philippe A. Guye, antiguo discípulo de Ostwald en Leipzig, que le introduce en el mundo de la determinación de pesos atómicos, en concreto en los denominados métodos fisicoquímicos, de

<sup>3</sup> Sobre la vida y la obra de Moles puede consultarse entre otras obras: R. Berrojo Jario, *Enrique Moles y su obra*. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Farmàcia, 1981; E. Moles, *Enrique Moles. Un gran químico español*. Artes Gráficas Luis Pérez, Madrid, 1975; A. Pérez-Vitoria (editor), *Enrique Moles: La vida y la obra de un químico español*. CSIC, Madrid, 1985; “Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límits” op. cit.; C. Nogareda Domenech, *En el centenari del professor Moles*. Ed. Universitat de Salamanca, Salamanca, 1983; Agustí Nieto-Galan, “E. Moles i Ormella (1883-1953): La importació d’una nova disciplina, la química-física”, a Antoni Roca Rosell, Josep Maria Camarassa (eds) *Ciència i Tècnica a l’època contemporània als Països Catalans: Una aproximació biogràfica*. Fundació Catalana per a la Recerca, Barcelona, 1995, II, pp. 1147-1176; Ana Romero de Pablos, *La Europeización de la ciencia: Cabrera, Moles, Rey Pastor: un proyecto truncado*. Nivola, Madrid, 2002; Francisco González de Posada, “Enrique Moles Ormella (1883-1953). Farmacéutico, químico y artista”, *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia*, 2005, 71, 673-702.

<sup>4</sup> El papel determinante jugado por la JAE en el renacimiento de la ciencia española experimentado durante el primer tercio del siglo pasado, la denominada Edad de Plata, ha sido ampliamente estudiado y por ello no se insistirá más aquí. J.M. Sánchez Ron (ed.) *La Junta para Ampliación de Estudios 80 años después*, CSIC, Madrid, 1988. Para más detalles sobre el caso de Moles en la JAE, ver: L. E. Otero Carvajal, J. M. López Sánchez, *La lucha por la modernidad. Las ciencias naturales y la Junta para ampliación de estudios*, Publicaciones de la Residencia de Estudiantes, Madrid, 2012, 127-181.

<sup>5</sup> a) M. J. Nye, et al. (eds.) *The Invention of Physical Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, 1992. b) J. Servos, *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling: The making of science in America*, Princeton University Press, Princeton, 1990.

<sup>6</sup> a) E. Moles, *Anales de la JAE*, 1911, 4, 67-90. b) E. Moles, *Boletín de la ILE*, 1911, 35, 129-136.



Figura 1. Placa en la casa natal en Barcelona (Fotografía de J. Sales).

los que Guye era la primera autoridad mundial. Durante estos dos años largos trabaja de manera intensa, establece una buena relación personal con Guye, que detecta enseguida su valía científica, y le introduce en la esfera de los especialistas en el campo y comités internacionales de pesos atómicos que se empiezan a consolidar. Moles presenta en mayo de 1916 la tesis doctoral, ahora en Ciencias físicas, “*Contribution à la revision du poids atomique du brome: Détermination de la densité normale du gaz acide bromhydrique*”, obtiene una plaza de *privatdozent* y se ejercita en la enseñanza de la química física. Regresa un poco precipitadamente por los acontecimientos bélicos, se instala definitivamente en Madrid en el Laboratorio de Investigaciones Físicas (LIF) de la JAE, dirigido por Cabrera y se incorpora también como profesor auxiliar en la Facultad de Farmacia de la UCM. Paralelamente inicia el reconocimiento y convalidación de los estudios y méritos adquiridos en Ginebra, y el año 1920 obtiene la Licenciatura en Química por la Universidad de Barcelona y el Doctorado en Ciencias químicas en la UCM con una nueva tesis, la tercera: “*Revisión físico-química del peso atómico del flúor. Contribución a la química del mismo elemento*”. Moles disponía ya de las condiciones académicas y profesionales para iniciar la carrera que le convertiría en el líder y renovador de la química española tanto en su faceta docente como en el establecimiento de una escuela de investigación.

### La consolidación científica

El LIF, centro dependiente de la JAE, era un espacio permeable para la investigación en física y química, lejos de la rigidez burocrática de la universidad oficial. Allí empieza a impartir de manera regular y continuada que se prolongará en el Instituto Nacional de Física y Química (INFQ), inaugurado en 1932, cursos teóricos y expe-

rimentales bajo el título “Trabajos prácticos de química física” en que se seguía la metodología y rigor adquiridos en Leipzig aplicada a la nueva línea de investigación aprendida en Ginebra, la determinación de pesos atómicos por el método de las densidades límite, que llevarán a Moles a lo más alto del reconocimiento mundial en este campo.

Otro punto decisivo de la vida de Moles en estos años es la consecución de la cátedra de Química inorgánica de la UCM, tras una complicada y larga oposición en mayo de 1927. Una vez en la Facultad de Ciencias, consigue tras arduas y duras batallas la construcción de unos nuevos laboratorios para la sección de química, que hasta aquél entonces eran prácticamente inexistentes.<sup>7</sup> En el aspecto docente moderniza la enseñanza de su disciplina, sustituyendo la tradicional enumeración descriptiva de las propiedades de los elementos y sus compuestos, por una exposición moderna basada en la Tabla periódica y con la introducción, posiblemente de las primeras que se hicieron en la universidad española, de las ideas de Alfred Werner sobre los compuestos de coordinación con los novedosos aspectos de estereoquímica e isomería que presentan. Tenía a su cargo, también, la enseñanza de la química física que modernizó en gran medida adaptando las lecciones al famoso texto de Ostwald “*Grundriss der allgemeinen Chemie*”, que tradujo al español y amplió en algunos temas con el beneplácito del autor.<sup>8</sup> Además de los programas de estas asignaturas inició una profunda reforma, de hecho introdujo los trabajos prácticos a ellas asociados; en este sentido inculca a los alumnos la importancia del trabajo experimental individual que repercutía por primera vez en la nota final de la asignatura, la meticulosidad que conlleva, la necesidad de una redacción detallada del cuaderno de laboratorio, la obligación de una búsqueda previa de la bibliografía publicada sobre el tema de trabajo, lo que implicaba un dominio del manejo de la biblioteca y el correspondiente conocimiento de idiomas para interpretar las fuentes originales. Introdujo, además, las sesiones de discusión y la asistencia a una serie de conferencias, en general de científicos extranjeros que visitaban Madrid.

A un nivel más general con una repercusión más amplia en toda la universidad española, estableció la tesina de licenciatura como prueba final, que venía a sustituir la tradicional reválida de final de carrera. Durante la República fue miembro de distintas comisiones ministeriales que modificaron los planes de estudio, siendo uno de los responsables que la licenciatura en Química pasara de los cuatro cursos tradicionales a los cinco, duración que se extendió posteriormente a la práctica totalidad de las licenciaturas y que perduró hasta bien entrados los años noventa del siglo pasado. Todos los comentarios recogidos de antiguos alumnos indican que Moles era un excelente profesor, que impartía unas clases muy bien estructuradas y atractivas, fruto de una preparación detallada, con buen dominio de la oratoria y disponía de una admirable capacidad artística —en su juventud barcelonesa practicó con éxito la pintura a la acuarela y al carbón— que

<sup>7</sup> E. Moles, *Anales*, 1929, 27, 33-49.

<sup>8</sup> W. Ostwald, *Compendio de química general*, Marín, Barcelona, 1924.

le permitía dibujar en la pizarra esquemas, montajes, diagramas, estructuras y tablas, además de rigurosas atractivas en el aspecto científico. Era hombre de personalidad acusada, de carácter fuerte, seguro de sí mismo, no siempre amable, que en la exposición de las clases adoptaba un cierto aire teatral, complementado con una larga bata blanca con unos pliegues vistosos, que sin lugar a dudas imponía un cierto respeto reverencial a sus alumnos.

Moles era hombre de una capacidad organizadora fuera de lo habitual y a lo largo de su carrera tuvo oportunidad de demostrarlo en más de una ocasión. Moles ingresó en la Sociedad Española de Física y Química (SEFQ), que se había fundado en 1903, en 1911 y publicó en los *Anales* unos primeros artículos con resultados obtenidos en Leipzig;<sup>9</sup> de inmediato pasó a formar parte de la Junta directiva, ocupándose inicialmente de comentar artículos aparecidos en revistas especializadas extranjeras, principalmente alemanas. Después de unos años de alejamiento por desavenencias con la Junta, período en que la propia Sociedad y los mismos *Anales* vivieron un cierto proceso de ocaso, se reintegró a la dirección en 1922 y con la energía y eficacia que lo caracterizaban, cogió, por decirlo de alguna manera, la bandera de la recuperación de la Sociedad. Por un lado gestionó el ingreso en la IUPAC, lo que obligó a la fundación de la Federación Española de Sociedades Químicas, para agruparse con la Societat de Química de Catalunya, la otra sociedad existente, ya que el organismo internacional sólo aceptaba la presencia de una única sociedad química por país. Al mismo tiempo consiguió normalizar la publicación de los *Anales* alcanzando una cantidad de artículos y puntualidad en la aparición de cada número comparable e incluso superior al de las revistas de otras sociedades de química europeas de mayor prestigio y tradición. Formó parte de la Junta directiva en diversos cargos hasta la Guerra Civil, potenció, por no decir que estableció, las Secciones locales de la Sociedad, la primera en Sevilla en 1928, a la que siguió la de Barcelona el año siguiente coincidiendo con IX Congreso de Química Industrial que se celebraba con motivo de la Exposición Universal de 1929; en años posteriores se establecieron las secciones territoriales de Asturias, Valencia, Granada, Bilbao y por último la de Zaragoza el 1935; paralelamente, organizó las primeras reuniones de la SEFQ, germen de las actuales Bienales.

### Determinación de pesos atómicos<sup>10</sup>

En el primer tercio del siglo xx se disponía de tres métodos para la determinación de pesos atómicos. El más antiguo y tradicional era el *método químico* basado en el análisis de reacciones estequiométricas, en general de precipitación de haluros de plata; este era el método ya empleado por Dalton y Berzelius, que había sido desarrollado y mejorado por el químico belga Jean S. Stas (1831-1891) y especialmente

<sup>9</sup> a) E. Moles, *Anales*, **1911**, 9, 79-82. b) E. Moles, *Anales*, **1911**, 9, 157-172.

<sup>10</sup> En "E. Moles. *Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límit*", *Clàssics de la Química*, **2013**, 7; traducción, introducción y comentarios de J. Sales y A. Nieto-Galan, se encuentra información detallada sobre las aportaciones de Moles en este campo.



**Figura 2.** Licenciado en Farmacia, 1905 (E. Moles, *Enrique Moles: Un gran químico español*. Artes Gráficas Luis Pérez, Madrid, 1975).

por Theodore W. Richards (1868-1928) de la Universidad de Harvard—galardonado con el Premio Nobel el año 1914—que desarrolló una técnica nefelométrica para la determinación del punto de equivalencia en las valoraciones de haluros metálicos con sales de plata. El segundo procedimiento establecido eran los *métodos físico-químicos*, basados en las leyes generales de los gases, que habían sido propuestos por Marcellin Berthelot (1827-1907) a finales del siglo xix, y desarrollados por Guye en Ginebra a comienzos del xx, dando lugar al método de las densidades límite que mejoró Moles. Por último, empezaba a tomar carta de naturaleza el denominado *método físico*, basado en la espectrometría de masas establecida por J. J. Thompson (1856-1940) y F. W. Aston (1877-1945) en los años veinte, y que todavía tenía limitaciones importantes debidas a la dificultad de fijar la composición isotópica de los elementos.

El método de las densidades límite, perfeccionado por Moles y sus colaboradores, se basa en la determinación de la densidad del gas problema y del oxígeno, que se toma como referencia. El método es conceptualmente muy simple, deriva de la ley de los gases ideales,

$$pv = nRT$$

y, en consecuencia, el peso molecular viene dado por,

$$M = \frac{w}{pv} RT$$

Análogamente, para el gas patrón oxígeno, tendremos,

$$32,000 = \frac{w}{pv} RT$$

De estas ecuaciones se obtiene la densidad normal, es decir, la masa del litro normal a la presión  $p$  del gas estudiado y la del oxígeno, que se representan por  $L_p$  y  $L'_p$ , respectivamente. La división de las dos ecuaciones anteriores nos lleva a la expresión que permite calcular el peso molecular de cualquier gas a partir de su densidad  $L_p$  en condiciones normales y de la del gas patrón,

$$\frac{M'}{M} = \frac{L_p}{L'_p}$$

Es evidente que el peso molecular así obtenido no es exacto, dado que las leyes de los gases ideales son leyes límite y sólo se cumplen a presiones muy bajas, cerca de las 0 atm. La densidad límite no se puede obtener experimentalmente, pero se puede estimar a partir de una serie de valores de  $L_p$ ,  $L'_p$ ,  $L_{p''}$  y finalmente,  $L_{lim}$  para el gas a presiones diferentes, entre 0 y 1 atm, y una serie de valores de la densidad  $L'_p$ ,  $L'_{p''}$ ,  $L'_{p''}$  y  $L'_{lim}$  del oxígeno en condiciones idénticas. Los valores de  $L_{lim}$  y  $L'_{lim}$  son las densidades límite del gas y del patrón oxígeno, deducidas por extrapolación a la presión  $p = 0$ . La relación entre estos dos valores multiplicada por el peso molecular del oxígeno, da el peso molecular del gas buscado,

$$M = 32,00 \frac{L_{lim}}{L'_{lim}}$$

La propuesta de Moles reside en determinar la masa del litro de gas y del oxígeno a distintas presiones entre 1 y 0,5 atm –en ocasiones incluso un poco más bajas– obtenidas por el mismo operador y en el mismo aparato, es decir en las condiciones más idénticas posibles y deducir  $L_{lim}$  y  $L'_{lim}$ . De esta manera se eliminan prácticamente todas las causas de error sistemático, ya que actúan por igual en los dos miembros de la relación. Desde el punto de vista experimental el método de las densidades límite requiere el conocimiento del volumen, la presión y el peso del gas problema y del patrón oxígeno. Las aportaciones de Moles y sus colaboradores consistieron principalmente en la mejora en la determinación de estos valores, que daban resultados más exactos gracias a un conjunto de estudios muy completos y sistemáticos que realizaron. Cabe destacar las investigaciones sobre la contracción de los

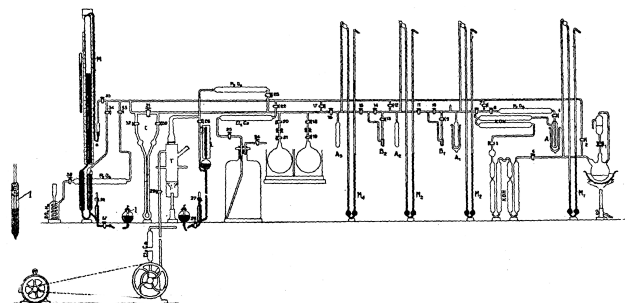


Figura 3. Instalación típica de determinación de pesos atómicos (E. Moles, M.T. Salazar, *Anales*, 1932, 30, 182-199).

recipientes,<sup>11</sup> la adsorción de los gases en las paredes de los matraces<sup>12</sup> y la compresibilidad de los gases. Otra mejora importante fue el diseño y construcción de un montaje que permitía mantener todo el mercurio de la instalación –manómetros, bombas, depósitos de reserva– a una misma temperatura, ya que su diferencia afectaba de manera significativa las medidas de la presión.<sup>13</sup> A inicios del siglo xx las técnicas disponibles en la determinación de las densidades de gases tenían una precisión del orden de 1:10.000, insuficientes para el cálculo de pesos atómicos. A partir de los años treinta las mejoras técnicas introducidas, como hemos visto muchas de ellas por el grupo de Moles, llegaron a precisiones suficientes de 1:100.000.

<sup>11</sup> E. Moles, R. Miravalles, *J. Chim. Phys.* 1924, 21, 1-9.

<sup>12</sup> E. Moles, M. Crespi, *Anales*, 1929, 27, 529-534.

<sup>13</sup> a) E. Moles, M. T. Salazar, *Anales*, 1934, 32, 954-978. b) E. Moles, M. T. Toral, *Monatsch. Chem.* 1936, 69, 342-362.



Figura 4. Moles en los años treinta (E. Moles, *Enrique Moles: Un gran químico español*. Artes gráficas Luis Pérez, Madrid, 1975).



Los valores de los pesos atómicos determinados por el método de las densidades límite, concordaban habitualmente con los valores determinados por los métodos químicos, que tradicionalmente se habían considerado los más fiables.

El reconocimiento internacional de los trabajos de Moles sobre la determinación de pesos atómicos, iniciado de la mano de Guye en Ginebra, fue rápido y pronto participó de manera activa en las conferencias que la IUPAC organizaba anualmente desde el año 1920 y en la reunión celebrada en Bucarest en 1925, fue nombrado miembro del Comité Internacional de Pesos Atómicos, nombramiento no exento de polémica posterior, debido a una inicial oposición del presidente del mismo.<sup>14</sup> A nivel español, Moles fue responsable de la creación, en el seno de la SEFQ, de una comisión nacional de pesos atómicos que publicó distintos informes propios y tradujo los internacionales en los *Anales*.

Moles publicó a lo largo de su vida más de doscientos cincuenta artículos, que abordan distintos aspectos de la química inorgánica y la química física.<sup>15</sup> Un primer grupo incluye la determinación de propiedades físicas, basados en los resultados y métodos aprendidos en Leipzig; un segundo hace referencia a estudios magnéticos, realizados con Blas Cabrera; otra serie trata de la preparación y purificación de compuestos a partir de los cuales determinaban los pesos atómicos. Prácticamente la mitad de sus trabajos se concentran en distintos aspectos dedicados a la determinación de pesos atómicos, incluyendo un buen número de informes, la mayor parte críticos, sobre los valores contenidos en las tablas oficiales de la IUPAC. Los principales elementos de los que Moles determinó, en ocasiones tras distintas modificaciones, los pesos atómicos son: bromo,<sup>16</sup> flúor,<sup>17</sup> nitrógeno,<sup>18</sup> carbono,<sup>19</sup> azufre,<sup>20</sup> y silicio;<sup>21</sup> hizo también aportaciones a los valores del yodo<sup>22</sup> y del sodio.<sup>23</sup>

## La década prodigiosa de los treinta

Ya catedrático de la UCM y con un grupo de trabajo consolidado en el LIF y posteriormente en el INFQ, los años treinta representan el apogeo de Moles en todos los ámbitos, el académico, el científico, el profesional y el social. En 1932 se inaugura el INFQ, conocido como Rockefeller, dado que fue financiado por esta fundación norteamericana. El proceso de gestación y construcción del nuevo edificio fue larga y compleja y se debió principalmente a la inteligencia y tenacidad de José Castillejo, secretario de la JAE, que a principios de la década de los veinte inició contactos con el International Educational Board de la Fundación Rockefeller en Nueva York. Después de arduas y largas negociaciones, no siempre cordiales, con el Gobierno de Primo de Rivera, finalmente fructificaron y fue inaugurado ya en tiempo de la República. Moles participó activamente en el diseño del edificio y de los laboratorios, a tal efecto con el físico Miguel Catalán y los arquitectos Manuel Sánchez Arcas y Luis Lacasa, visitaron distintos laboratorios europeos de primer nivel que determinaron que el nuevo edificio –el actual Instituto Rocasolano del CSIC– pasara a ser uno de los mejor equipados a escala internacional, situación nunca vista antes en España.<sup>24</sup> Desde la puesta en marcha continuó como responsable de la Sección de Química física y consolidó la que podemos denominar Escuela de Moles, formada por: T. Batuecas, M. Crespi, A. Pérez Vitoria, L. Solana, G. Herrero, J. Sancho, M.<sup>a</sup> Teresa Toral, entre otros.

El verano de 1930 realiza un viaje de dos meses por América latina, acompañado de su esposa e hijo, que puede calificarse de triunfal. Organizado por la Sociedad Cultural Española y la Asociación Química Argentina, visita Buenos Aires, Rosario, Santa Fe, La Plata y Montevideo; imparte conferencias y cursos, tanto teóricos como prácticos, sobre distintos temas de química física, así mismo da charlas de divulgación en distintos centros de emigrantes españoles que tuvieron un gran éxito y eco en los periódicos locales. A nivel académico le fueron ofrecidos distintos homenajes en reconocimiento de su labor y fue elegido miembro correspondiente de las Asociaciones de Química y Farmacia de Argentina y Uruguay.

Como ejemplo de sus cualidades como organizador podemos citar, como un primer ejemplo, el papel jugado en la Universidad Internacional de Verano de Santander. Esta institución fue creada en agosto de 1932 con el objetivo, entre otros, de facilitar las relaciones con estudiosos extranjeros en diferentes campos del saber. Moles formó parte desde los inicios del Patronato y el verano de 1933, el primer año de funcionamiento, organizó una Reunión de Ciencias Químicas en la que participaron una veintena de especialistas de gran prestigio internacional, entre los que se encontraban los premios Nobel: Richard Willstätter, Fritz Haber y Hans von Euler. Esta reunión santanderina fue un buen ensayo y un buen presagio del congreso que iba a celebrarse el año siguiente en Madrid.

<sup>14</sup> Archivos IUPAC, XVIII.A.1., International Congress: 1920-1940, Chemical Heritage Foundation, Filadelfia.

<sup>15</sup> En el capítulo 5 de la referencia 10, se encuentra la lista detallada de todas las publicaciones de Moles.

<sup>16</sup> E. Moles, *Contribution à la revision du poids atomique du brome: Détermination de la densité normale du gaz acide bromhydrique*. Université de Genève, Faculté des Sciences, Ginebra, 1916.

<sup>17</sup> a) E. Moles. *Revisión físico-química del peso atómico del flúor. Contribución a la química del mismo elemento*. Universidad Central de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, 1920. b) E. Moles, T. Batuecas, *J. Chim. Phys.* 1920, 18, 355-358.

<sup>18</sup> a) E. Moles, J.M. Clavera, *J. Chim. Phys.* 1924, 21, 10-14. b) E. Moles, J. Sancho, *Anales*, 1934, 32, 931-953.

<sup>19</sup> a) L.R. Pire, E. Moles, *Anales*, 1929, 27, 267-276. b) E. Moles, M.T. Toral, *Anales*, 1929, 27, 267-272.

<sup>20</sup> a) E. Moles, M.T. Toral, E. Escribano, *Comptes Rendus Acad. Sci.* 1938, 206, 1726-1728. b) E. Moles, M.T. Toral, *Trans. Faraday Soc.* 1939, 35, 1439-1452.

<sup>21</sup> E. Moles, M.T. Toral, *Z. Anorg. All. Chem.* 1938, 236, 225-231.

<sup>22</sup> a) E. Moles, R. Miravalles, *Anales*, 1926, 24, 356-394. b) E. Moles, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1936, 8, 479-484.

<sup>23</sup> a) E. Moles, J.M. Clavera, *Rev. Acad. Cienc.* 1923, 21, 191-214. b) E. Moles, J.M. Clavera, *Z. Physik. Chem.* 1923, 107, 423-435.

<sup>24</sup> a) J.M. Sánchez Ron, A. Roca Rosell, *Osiris*, 1993, 8, 127-155.

En la conferencia de la IUPAC de La Haya de 1928, se había decidido que España organizara en la primavera de 1932 el IX Congreso Internacional de Química, que sería el primero a celebrar después de la primera Guerra mundial. Diferentes causas como, principalmente, la gran depresión económica y, en parte, la nueva situación política española debida al establecimiento de la República, retardaron la celebración del congreso, que no tuvo lugar hasta abril de 1934. La preparación del congreso corrió a cargo de la Federación Española de Sociedades Químicas, con un comité organizador presidido por Obdulio Fernández, que contaba entre otros con los químicos Ángel del Campo, José Giral, Antonio Madinaveitia y el propio Moles como secretario. A pesar de las dificultades del momento, la crisis económica era bien presente en todo el mundo occidental, el congreso reunió a más de 1200 participantes, la mitad aproximadamente españoles, pero con representaciones numerosas de italianos, franceses y alemanes, así como de países tan lejanos como Japón y China. El Congreso se celebró conjuntamente con la XI Conferencia de la IUPAC, del 5 al 11 de abril y fue inaugurado por el Presidente de la República y Moles como secretario de la organización dio la bienvenida a los asistentes. En el ámbito científico las conferencias generales se dieron en el auditorio de la Residencia de Estudiantes y fueron impartidas, entre otros, por profesores de la talla de Gilbert N. Lewis, Richard Khun, Robert Robinson, Paul Karrer o Hermann Staudinger. Era la primera vez que se celebraba en España un congreso científico de este nivel y además del éxito científico y de organización tuvo un impacto popular reflejado en los diarios y revistas de Madrid. El papel determinante desempeñado por Moles, verdadero artífice del éxito conseguido, le valió ser nombrado vicepresidente de la IUPAC. El congreso se aprovechó, también, para dar a conocer la Universidad de Madrid y la Academia de Ciencias con nombramientos de doctores *honoris causa* y de académicos a algunos de los asistentes más destacados.<sup>25</sup>

En el mes de enero de 1933 Moles fue elegido miembro de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales –de la que fue expulsado el año 1941– y en marzo de 1934 pronunció el discurso de ingreso “*Del momento científico español, 1775-1825*”, en que aparece el Moles historiador, discurso que aún hoy día es una referencia en la historia de la ciencia española. Comenta, principalmente, dos investigaciones muy destacadas, los trabajos de Antoni de Martí i Franquès (1750-1832) sobre la composición del aire atmosférico, y los de los hermanos Juan José (1754-1796) y Fausto Elhúyar (1755-1833), sobre el descubrimiento del wolframio. Moles ya se había ocupado con anterioridad de la obra de Martí i Franquès, el año 1924 el Ayuntamiento de Barcelona le había concedido el Premio Pelfort, y en el 1932 había participado activamente en los actos celebrados en Tarragona con motivo del centenario de su muerte.

<sup>25</sup> A. Pérez-Vitoria, *Anales*, 1934, 32, 195-207.

## La Guerra Civil y el exilio

Desgraciadamente la década de los treinta fue corta en España y toda la vitalidad científica fue cruelmente interrumpida por la Guerra Civil. El 18 de julio de 1936 Moles está en Madrid y se coloca al lado del Gobierno legítimo de la República, en agosto es nombrado vicerrector de la UCM, cargo que prácticamente no ejerció, dada la paralización de la actividad universitaria, y asimismo, asume con carácter accidental la dirección del INFQ, dado que su director, Blas Cabrera, se había exiliado a París. Desde el primer momento su preocupación máxima fue proteger y salvaguardar las instalaciones del Instituto, propósito que consiguió en buena parte, ya que de hecho durante toda la guerra se mantuvo una determinada actividad científica. El funcionamiento del INFQ sufrió grandes alteraciones ya que pasó a depender de la Subsecretaría de Armamento y de otra parte la gestión diaria estaba comandada por un Comité obrero, que controlaba, especialmente, los aspectos referidos al personal y su depuración. Bajo la nueva organización parece evidente la fabricación de material bélico en las instalaciones del INFQ, aunque la participación directa de Moles no está del todo aclarada. Siguiendo el Gobierno de la República se desplaza a Valencia primero y, después, en octubre de 1937 a Barcelona. En este período de tiempo realiza algunos viajes a Europa, entre los que cabe destacar la participación en un seminario organizado por el Instituto Internacional de Cooperación Intelectual, que tuvo lugar en Neuchâtel en diciembre de 1937; es una reunión exclusiva a la que asisten los mejores expertos en la determinación de pesos atómicos, con su amigo y competidor Robert Whytlaw-Gray, de la Universidad de Leeds, a la cabeza. El principal acuerdo de la reunión fue solicitar la consideración de laboratorios de referencia a los centros de Madrid y Leeds. De regreso a Barcelona, es nombrado Director General de Pólvoras, Explosivos y Servicios Z, con la misión de reorganizar y hacer más operativas las industrias químicas catalanas. Durante toda la Guerra mantiene la dirección científica del INFQ, o al menos de su grupo, tal como demuestran unas cartas dirigidas a M.<sup>a</sup> Teresa Toral, una de sus discípulas más destacadas; en una de ellas datada en Barcelona el 11 de enero de 1939, cuando las tropas franquistas estaban a punto de entrar en la ciudad, se preocupa de problemas logísticos del Instituto, como el abastecimiento de nitrógeno líquido, da instrucciones precisas sobre las tareas a realizar y regaña a un colaborador por su escaso rendimiento.

Como tantos otros centenares de miles de republicanos españoles, Moles siguió la ruta del exilio –Barcelona, Girona, Figueres, El Pertús– pero tuvo la capacidad suficiente para llegar directamente a París a primeros de febrero de 1939, donde fue acogido por colegas franceses, especialmente por Frédéric Joliot-Curie que lo amparó en su laboratorio. Una vez conocida su expulsión de la cátedra y del INFQ y el exilio, se produjo un movimiento de solidaridad internacional espectacular, en que un centenar de prestigiosos profesores de las principales universidades de Francia, Holanda, Bélgica, Suiza e Italia, incluidos

cuatro premios Nobel –Jean B. Perrin, F. Joliot-Curie, Paul Karrer y Leopold Ruzicka– reclamaron al Ministerio de Asuntos Exteriores, la inmediata restitución de Moles en sus cargos; obviamente, la petición no fue atendida.<sup>26</sup>

Monsieur Moles est un des chimistes les plus considérés, non seulement de votre pays mais de tout le monde scientifique. Son activité et son enthousiasme par la recherche sont admirés partout. Nous n'hésitons pas à déclarer que votre pays s'est privé d'un de ses savants les plus illustres. C'est par ces raisons que nous vous prions de faire chez votre Gouvernement tous les démarches nécessaires pour la réhabilitation de notre éminent collègue...

Desde su llegada a la capital francesa, Moles tuvo muy clara la idea de regresar lo antes posible y en este sentido no atendió la eventualidad de instalarse en México o en algún otro país latinoamericano, y la falta de pasaporte le impidió aceptar las invitaciones de universidades norteamericanas como la de Berkeley o el Instituto Tecnológico de Pasadena; por otro lado, se inscribió rápidamente en el Consulado español e inició gestiones y trámites para su vuelta. En este sentido, es muy indicativa una carta del 18 de abril de 1939 a Julio Palacios, a la sazón vicerrector de la UCM y que fue el primero a entrar en el INFQ al acabar la Guerra, en la que le manifiesta su voluntad y confianza en el regreso.<sup>27</sup>

[...] Yo aquí tengo resuelta en principio la situación para bastantes meses, pero me interesa únicamente el regreso. [...] Por otra parte como mi actuación de antes y de ahora ha sido absolutamente diáfana, creo poder justificarme en toda ocasión. Y además deseo que sea pronto. [...] Parece naturalmente que el periodo de reconstrucción se inicie muy pronto y se emprenda con grandes bríos. ¡Celebraré poder contribuir pronto a ello y dados mis antecedentes proto-imperialistas de siempre, que no han sufrido mengua, antes bien se han acrecido, creo dar todavía algún rendimiento. [...] Pero ante todo y sobre todo me interesa el regreso. Aquí Zubiri, Marañón, Cabrera, etc. se lo toman con más calma y se lo aconsejan a los demás. A mi me sienta mal el clima galo.

Como se ha indicado, Moles tenía la situación profesional relativamente resuelta, ingresó como *maître de recherches* en el *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS), recibió financiación directa para sus trabajos, y la ocupación nazi, con el establecimiento del Gobierno de Vichy, no alteró su estatus ni condiciones de trabajo, pero su decisión de volver era meditada y firme y tuvo lugar en diciembre de 1941. No es fácil dilucidar cuales eran las razones que le impulsaban al retorno, y muy posiblemente fueron un conjunto de ellas; de tipo familiar, su mujer e hijo se encontraban en Madrid, creerse la llamada franquista de libertad para todos aquellos que no tuvieran delitos de sangre, el deseo de proseguir con su trabajo en la Universidad y el Instituto, la esperanza que la organización científica de la nueva España siguiera el modelo francés de un Instituto

de España, con una cierta autonomía del régimen –como se apuntó desde el Gobierno de Burgos en 1939– y no calibrar la naturaleza del recién creado CSIC, fruto de la visión integrista católica del ministro José Ibáñez Martín y del miembro del Opus Dei José M.<sup>a</sup> Albareda, que comportó la aniquilación total y completa de la JAE.<sup>28</sup> No debe olvidarse que Moles era un hombre seguro de sí mismo, convencido de su valía como investigador –con un amplio reconocimiento internacional, como probaban los escritos de los colegas europeos exigiendo su reincorporación– y como gestor científico; su mayor, por no decir único, interés era el desarrollo de la química, y al fin y al cabo, había desempeñado sus actividades con éxito bajo distintos regímenes políticos, como la monarquía de la restauración, la dictadura de Primo de Rivera y la República; no fue capaz de valorar, a pesar de las advertencias y consejos recibidos, la brutal violencia de la represión franquista. Sin embargo, todo indica que el regreso definitivo a primeros de diciembre de 1941, fue debido a un engaño que las autoridades franquistas urdieron en colaboración con el Consulado de París. En este sentido, provisto del pasaporte en regla y con todos los salvoconductos necesarios expedidos por las autoridades francesas del Gobierno de Vichy y de las de ocupación alemanas, y con el objeto de discutir con jefes del Alto Estado Mayor aspectos relacionados sobre la aplicación de una patente de la empresa Michot-Dupont de fabricación de combustibles líquidos a partir de lignitos, llega a la estación de Irún el día 8 de diciembre, donde le espera la Guardia Civil, que le detiene y traslada a la prisión madrileña de Torrijos, empieza así el exilio interior de Moles.

### La marginación irreversible

El argumento formal de la detención en la frontera era que Moles había sido juzgado en rebeldía en un proceso contra todo el personal del INFQ, pero ante la falta de pruebas fue puesto en libertad condicional en febrero de 1942. La situación de Moles parecía mejorar pero esta libertad representó el inicio de un verdadero calvario judicial, que puede calificarse de kafkiano. Pasadas tan sólo unas semanas y al ser visto por las calles de Madrid, se produjeron unas denuncias fruto del rencor y del odio, que hoy día parecen insólitas pero que eran habituales en la España de aquella época, que sin fundamento ni prueba alguna fueron admitidas por el Juzgado Militar, en que se le acusaba de masón, antiespañol, cacique, etc. El 5 de marzo de 1942, Francisco A. Navarro Borrás, decano de la Facultad de Ciencias, escribía:<sup>29</sup>

[...] me creo en la obligación de informar a V. E. sobre el caso del ex profesor de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central, Enrique Moles Ormella, quien, a pesar de su destacada significación en el lado que representa a la anti-España y su activa participación en la guerra junto al Gobierno rojo, ha

<sup>26</sup> Citado por R. Berrojo Jario, *Enrique Moles y su obra*. p. 276.

<sup>27</sup> Archivo del Ministerio de Defensa, Madrid, Sumario 25.334, folios 80-81.

<sup>28</sup> Antoni Malet, *Ann. of Sci.* **2009**, 66, 307-332.

<sup>29</sup> Archivo del Ministerio de Defensa, Madrid, Sumario 25.334, folios 44-45.

tenido la osadía de presentarse nuevamente en España. [...] El profesor Moles Ormella obtuvo la Cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Madrid en 1928, gracias al apoyo decidido de los elementos indeseables de la Institución Libre de Enseñanza y con notorio atropello de otro opositor de más valía [...]. Con anterioridad a su elevación a la cátedra, había trabajado durante varios años en Ginebra, en donde se sospecha que ingresó en la masonería. El que suscribe no posee documentos que lo prueben pero tiene la firme convicción de que pertenece a un alto grado de las logias [...] Se trata, en suma, de uno de los mayores responsables de la perversión de una parte de los intelectuales españoles; [...] que me juzgo en la obligación de llamar la atención de V. E. por si cree pertinente adoptar medidas para hacer fracasar lo que seguramente constituye un plan muy meditado”.

En términos análogos se manifestaba José María Otero de Navascués, Comandante de Artillería de la Armada, secretario del Instituto Alonso de Santa Cruz (antiguo Rockefeller), y futuro presidente de la Junta de Energía Nuclear, que en un apéndice final a su denuncia añade:<sup>30</sup>

Redactado ya este escrito llega a mis oídos la noticia de que el citado Moles se encuentra en libertad. Esta noticia me deja estupefacto y me hace pensar que como era de esperar el citado Moles cuenta con grandes y poderosos cómplices incrustados algunos en los engranajes de la vida pública. Hay que hacer notar que nadie ha venido a pedir información a mí, Secretario del Instituto desde el cual cometió una gran parte de sus fechorías, sobre la conducta y actuación de dicho sujeto, siendo así que constantemente tengo que evacuar debido a mi cargo informes sobre el personal de talleres y hasta de servicios subalternos que durante toda la guerra de Liberación fueron mínimos instrumentos de Moles.

A raíz de estas denuncias Moles fue encarcelado de nuevo, ahora en la prisión de Porlier el 15 de marzo y se inicia un largo proceso judicial en el que declaran un buen número de testigos, antiguos colegas de la Universidad y del INFQ, exalumnos de ambas instituciones, personal de servicios, vecinos, etc.; la mayor parte de ellos lo hacen en contra de él corroborando, sin aportar nuevas pruebas, las acusaciones planteadas, interpretando el comportamiento de Moles durante los primeros meses de la Guerra como claramente contrarios a los objetivos del Glorioso Movimiento Nacional. Por la relevancia del personaje, merece destacarse la declaración de José M.<sup>a</sup> Albareda, flamante y todopoderoso secretario del CSIC, a quien Moles había ayudado en diversas ocasiones antes de la Guerra. En su comparencia del 18 de marzo de 1942, afirma literalmente:<sup>31</sup>

Su dominio de las cátedras de química llegó a extremos como el de la cátedra de química técnica de Madrid en la que tras muchos meses de forcejeo con episodios de documenta-

ción falsa, denuncias al juzgado, suspensión de las oposiciones por parte del Ministerio que no quería consumir el atropello, cambio de tribunales, etc. privó de ella a quien más méritos tenía para desempeñarla y por fin la otorgó a su candidato [...]. Publicó un trabajo sobre veinte años de investigaciones sobre densidades de gases en el que pondera los méritos científicos y de actuación en la guerra de sus discípulos y colaboradores, y termina con un paralelo entre Rusia y Alemania, presentando a Rusia como promotora del desarrollo científico tolerante con las ideas de los sabios y a Alemania como perseguidora de los sabios y del progreso puramente científico, mostrando que para él la elección no es dudosa [...]. Aunque no tiene ninguna prueba documental sobre la pertenencia del Sr. Moles a la Masonería, es de dominio general que sí pertenecía, fundado en su actuación y en sus amistades.

José Casares Gil, que había sido profesor suyo en Barcelona y lo había orientado en los primeros años de su carrera como investigador, declara que si bien durante los primeros años de su actividad en el LIF se dedicaba exclusivamente a la ciencia, a partir de la obtención de la cátedra, cambió por completo su comportamiento e inició una actividad política dirigida a “repartir” entre sus colaboradores y amigos las cátedras de química.<sup>32</sup> Entre los escasos testimonios que lo hicieron a su favor, hay que resaltar el de Luis Solana San Martín, antiguo alumno y colaborador, que durante la Guerra Civil se pasó a la zona franquista y alcanzó el grado de capitán. En su declaración del 27 de marzo se puede leer:<sup>33</sup>

[...] que lo conozco desde 1927 por ser alumno suyo en la Facultad; que no tuvo actuación política sino mas bien estuvo en contra de los grupos que oficialmente eran de izquierdas dentro de la Facultad. [...] Intervino en los Tribunales de oposiciones con frecuencia por su indudable categoría científica reconocida en el extranjero y dentro de España. [...] Que en dicho Instituto se constituyó a raíz de la revolución un Comité obrero que tenía a su cargo dicho Instituto. Que en ausencia del director la persona más caracterizada era el Sr. Moles desconociendo el cargo que oficialmente tenía. Que sabe que en el taller de dicho Instituto se hicieron aparatos fonolocalizadores, ignorando que otras actividades tuvo dicho taller porque el declarante estaba en los Laboratorios.

Las acusaciones hechas a Moles coinciden con algunas de las principales obsesiones del régimen franquista como era la masonería y, por extensión, organizaciones libre pensadoras como la Institución Libre de Enseñanza. Otro “cargo” transcendente y grave era el contenido de un artículo que había publicado, en febrero de 1937, en la revista *Madrid, Cuadernos de la Casa de Cultura*,<sup>34</sup> donde hace una revisión del método de las densidades límite y los resultados más destacados obtenidos hasta el momento. En los últimos párrafos a nivel de conclusión general recordaba su estada en Ginebra y hacía un parangón con la Valencia del momento, un oasis de paz y refugio de muchos exiliados;

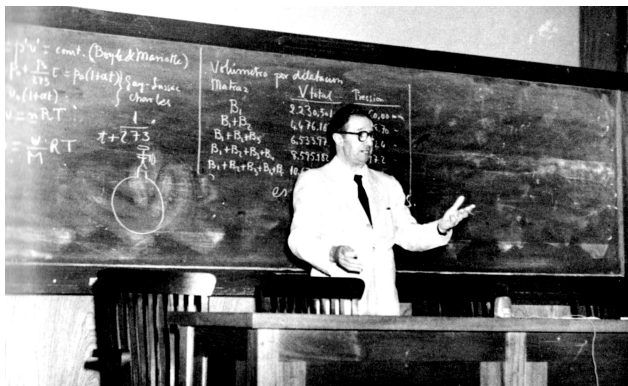
<sup>30</sup> Archivo del Ministerio de Defensa, Madrid, Sumario 25.334, folios 46-47.

<sup>31</sup> Archivo del Ministerio de Defensa, Madrid, Sumario 25.334, folio 62.

<sup>32</sup> Archivo del Ministerio de Defensa, Madrid, Sumario 25.334, folio 73.

<sup>33</sup> Archivo del Ministerio de Defensa, Madrid, Sumario 25.334, folio 91.

<sup>34</sup> E. Moles, *Madrid. Cuadernos de la Casa de la Cultura*, 1937, 1, 33-51.



**Figura 5.** Visita a La Habana, 1951 (E. Moles, *Enrique Moles: Un gran químico español*. Artes gráficas Luis Pérez, Madrid, 1975).

comparaba el distinto tratamiento que estaban dando a los científicos, la Alemania nazi que expulsaba a los de origen judío, en relación con la URSS que había mantenido en sus cargos a personajes disidentes, como Iván Pavlov. Otras acusaciones eran más tangibles como la posible fabricación de material bélico, como fonolocalizadores o espoletas, en las instalaciones del INFQ.

En el juicio celebrado el 28 de julio de 1942, fue condenado por Auxilio a la Rebelión militar, a doce años y un día de reclusión menor y accesorias que implicaban la inhabilitación, pero la misma sentencia proponía a la autoridad competente una conmutación de seis años, que a efectos prácticos representaba la libertad condicional. Esta resolución no llegaría a aplicarse nunca, porque el auditor de la 1.ª Región militar, la impugnó por considerar que la actuación de Moles durante la Guerra había sido mucho más grave y debía considerarse como Adhesión a la Rebelión y merecedora de una condena más dura. Visto de nuevo el caso ante el Consejo Supremo de Justicia Militar el 10 de marzo de 1943, momento en que el fiscal llegó a pedir la pena de muerte, fue condenado a cadena perpetua, que en el ordenamiento jurídico vigente equivalía a treinta años de reclusión mayor. En diciembre del mismo año, fue puesto en libertad condicional por sexagenario, sin ser repuesto en ninguno de sus cargos, y sometido a la vigilancia y control asociados a la nueva situación; empezaba así el período de marginación que durará hasta su muerte diez años después. Moles, como ya había hecho desde el primer momento de su detención, continuó reclamando y solicitando la revisión de la pena, indultos y medidas de gracia de las autoridades militares, muy en especial en lo referente a las medidas accesorias de la condena que implicaba la inhabilitación de todos sus cargos. Finalmente, el año 1950 consiguió el indulto total, que si bien anulaba los antecedentes penales y le permitió viajar al extranjero, no comportaba la restitución de la cátedra en la universidad ni la plaza en el Instituto. Es interesante notar que en el cómputo del tiempo redimido a efectos del indulto, fueron decisivos los años condonados por trabajo intelectual, referido a la redacción de unos artículos que escribió en prisión.

A la salida de la cárcel el mes de diciembre de 1943, fue acogido en el Instituto de Biología y Sueroterapia (IBYS), donde ocupó el cargo de director técnico, se orientó a un trabajo más práctico y publicó algunos artículos de carácter

más aplicado. Su actividad en IBYS no le impidió reanudar su colaboración en el campo de los pesos atómicos; en este sentido en setiembre de 1949 asistió a la XV Conferencia de la IUPAC celebrada en Ámsterdam y participó de manera activa en la Comisión de Pesos Atómicos. Esta Comisión sufría una de sus crisis recurrentes, debida en este caso a la falta de laboratorios especializados en el tema; Moles presentó un detallado informe en el que señalaba la posibilidad de dar los valores de los pesos atómicos en las Tablas oficiales con una mayor precisión. La Comisión experimentó cambios significativos en su composición, Edward Wichers del *National Bureau of Standards* de Washington, fue nombrado presidente y el propio Moles, del Instituto IBYS, secretario-redactor, cargo que ocupó hasta su muerte. En 1950 realizó algunos viajes a ciudades europeas, entre ellas París donde recibió un premio de la Sociedad Química de Francia e impartió una conferencia. En 1951 hizo la última salida al extranjero, esta vez al otro lado del Atlántico; asistió a la XVI Conferencia de la IUPAC celebrada en Washington, y firmó el informe anual correspondiente en que se hacía referencia a un artículo suyo, en colaboración con Teresa Toral, sobre la determinación del peso molecular del  $\text{SiF}_4$ .<sup>35</sup> Antes de su regreso hizo escala en La Habana, donde impartió conferencias y fue nombrado miembro de la Academia de Farmacia de Cuba, entre otros homenajes.

Moles falleció en Madrid el 30 de marzo de 1953, de un derrame cerebral en la farmacia que regentaba su hijo.

## Conclusiones

La altura intelectual de Moles y la continuidad de su legado interrumpido por la Guerra Civil, merece hoy día, más allá de los homenajes, ser estudiado en profundidad por las nuevas generaciones. A pesar de su destino, ciertamente trágico, Moles formó su propia escuela, inevitablemente marcada por el exilio y la represión, pero también por la adaptación al nuevo régimen de algunos de sus discípulos. Importó y adaptó la química física moderna, importó y aplicó nuevas líneas de investigación y métodos experimentales, importó y modernizó los sistemas docentes universitarios, practicó sus grandes dotes de organización y construcción de una comunidad científica.

La investigación de las últimas décadas ha conseguido ordenar cronológicamente la riquísima biografía de Moles. Desde la pasión a veces hagiográfica y desde el rigor documental erudito, no nos faltan datos sobre su vida y su obra. Necesitamos sin embargo una mirada renovada, enmarcada en una historiografía actualizada respecto a cuestiones estrechamente relacionadas con la reevaluación de la propia "Edad de Plata", la Guerra Civil y la emergencia de una nueva ciencia "franquista".

La recuperación de la memoria histórica de este país exige aún hoy día, estudiar, divulgar y reivindicar la vida y la obra de personalidades como Enrique Moles. Esperamos que iniciativas como la del "Año Moles" ayuden a su rehabilitación y a la de tantos otros científicos que fueron marginados y discriminados por motivos políticos.

<sup>35</sup> E. Moles, M. T. Toral, *Z. Anorg. All. Chem.* **1938**, 236, 225-231.

# El nacimiento del átomo cuántico: una breve historia de sus comienzos

Marcelo M. Boveri

**Resumen:** Los descubrimientos científicos realizados entre finales del siglo XIX y principios del XX permitieron realizar la síntesis que llevó a la comprensión de la estructura de la materia y sus propiedades periódicas. Este proceso, lejos de consolidar las concepciones físicas entonces establecidas, dio lugar a una profunda revolución conceptual y epistemológica que cambiaría irreversiblemente a la ciencia.

**Palabras clave:** Teoría cuántica, período temprano, historia, modelos atómicos, propiedades periódicas.

**Abstract:** The scientific discoveries carried out between the end of 19<sup>th</sup> and the beginning of 20<sup>th</sup> centuries achieved a synthesis that led to the understanding of the structure of matter and its periodic properties. This process, far from helping strengthen the physical concepts established at the time, gave place to a profound revolution, both conceptual and epistemological, which would irreversibly change science for good.

**Keywords:** Quantum theory, early period, history, atomic models, periodic properties.

## Introducción

Al promediar el siglo XIX, el sueño de Newton, tras haber sido desarrollado por gigantes como Laplace y Lagrange, había sido culminado por Maxwell y Hamilton. La filosofía natural se había convertido en la mecánica analítica, y entre los físicos de la época primaba la sensación de obra concluida. Cuando el joven Max Planck se disponía a escoger carrera universitaria en 1874, el físico Johann Phillip Von Jolly le aconsejó que no estudiara física, ya que todo estaba descubierto tras el establecimiento de los principios de la termodinámica, quedando sólo algunas lagunas por completar. Estas “lagunas” eran principalmente la comprensión de la estructura atómica, la asimilación de la termodinámica a la mecánica y la interpretación de los espectros. Pocos podían imaginarse que de allí surgiría una revolución cuyo alcance no se limitó a los fundamentos de la física, sino que se extendió a lo más íntimo de nuestra comprensión de la naturaleza.

El presente trabajo, versión resumida de un ensayo<sup>1</sup> diseñado como material de ampliación para estudiantes de Química de 2º curso de Bachillerato, pone el foco en la crisis que

tuvo lugar en la física al intentar comprender la estructura atómica y sus interacciones con el campo electromagnético, de acuerdo con la intención original de mostrar a los jóvenes la evolución permanente de las ideas científicas, e introducirlos al fenómeno de cambio de paradigma científico.

## La hipótesis atómica: cronología

La hipótesis atómica de la materia se remonta a los tiempos de los antiguos griegos: en el siglo V A.C., Leucipo y su discípulo Demócrito, postularon que todos los cuerpos estaban compuestos por diminutas partículas indivisibles, a las que llamó átomos. Esta teoría, de carácter puramente especulativo, suponía que el universo se componía de dos elementos: los átomos y el vacío en el cual existían y se desplazaban. Posteriormente, al proponer Platón y Aristóteles una contradicción lógica respecto a la existencia de partículas indivisibles, la hipótesis atómica cayó en el olvido. Durante los siglos en los que la filosofía aristotélica dominó el pensamiento occidental, la perspectiva atómica de la materia fue completamente desestimada.

El concepto de átomo resurgió en Europa durante el siglo XVII cuando los filósofos naturales intentaron explicar algunas propiedades de los gases, ante la conveniencia de describir ciertos fenómenos en términos de choques de partículas invisibles. De esta forma, renació la idea de que la materia era discreta, esto es, compuesta por unidades contables, entre cuyos partidarios se encontraba el científico más prestigioso de la época: Sir Isaac Newton. Sin embargo, tal noción de partículas no implicaba en absoluto su concepción en términos de los bloques químicos a partir de los cuales se construye la materia.

Conforme los químicos fueron perfeccionando su conocimiento sobre las reglas que regían las cantidades de materiales que reaccionaban para producir nuevas sustancias, que se concretaron en el principio de conservación de la materia y la ley de la composición constante, se fueron

<sup>1</sup> El trabajo completo puede consultarse en <http://www.academiaarries.com/fisicayquimica.html>



M. M. Boveri

Academia Aries Bachillerato Departamento de Física y Química  
C/ Núñez de Balboa 10, 1º, 28001, Madrid  
C-e: [mmartin@academiaarries.com](mailto:mmartin@academiaarries.com)

**Recibido: 11/10/2012. Aceptado: 06/06/2014.**

sentando las bases para una teoría atómica de la materia que explicara su comportamiento químico. La primera contribución a esta teoría fue realizada en los primeros años del siglo XIX por John Dalton, quien, tras analizar un gran número de resultados experimentales postuló lo siguiente:

- Cada elemento se compone de partículas elementales indivisibles llamadas átomos.
- Todos los átomos de un elemento dado son idénticos. Los átomos de elementos distintos tienen diferentes propiedades, incluida su masa.
- Los átomos no se transforman en átomos diferentes, ni se crean, ni se destruyen durante las reacciones químicas.
- Al combinarse átomos de más de un elemento se forman compuestos. Un compuesto dado tiene siempre el mismo número relativo de las clases de átomos que lo componen.

Los dos últimos postulados explicaban, respectivamente, los principios de conservación de la materia y de la composición constante. Por otro lado, la nueva teoría le permitió a Dalton deducir la ley estequiométrica de las proporciones múltiples.

### El descubrimiento de la estructura atómica

Los postulados de Dalton se proponían explicar las más minúsculas partes de la materia basados en observaciones hechas sobre el mundo macroscópico, y eran de carácter especulativo. Habría que esperar hasta principios del siglo XX para que la interpretación del movimiento browniano ofrecida por Albert Einstein<sup>[1]</sup> fuera aceptada como la primera evidencia directa sobre la naturaleza atómica de la materia. Sin embargo, en los años posteriores a la formulación de estos postulados, la aparición de una serie de resultados experimentales, que se mencionarán a continuación, comenzó a aportar evidencia sobre la estructura más elemental de la materia.

#### Rayos catódicos: Electricidad y Materia

Contemporáneamente con la formulación de la hipótesis atómica, se había observado que la corriente eléctrica era capaz de descomponer los compuestos químicos. La combinación de estos resultados con la hipótesis atómica, llevó a George Johnstone Stoney a postular, en 1874, que la electricidad también estaba compuesta de unidades discretas, y que tales unidades estaban asociadas con los átomos, que poseían, a su vez, una carga eléctrica igual y de signo opuesto. En 1891, sugirió el nombre electrón para dicha unidad eléctrica.

Simultáneamente, los físicos estaban realizando experimentos sobre la conducción de la electricidad a través de los gases. Sus resultados fueron claves para la comprensión de la relación entre materia y electricidad. Se observó que a presiones cercanas a la atmosférica el gas se comportaba como un aislante, no circulando corriente eléctrica alguna entre los electrodos. Sin embargo, cuando el gas era evacuado hasta una presión de unas  $10^{-5}$  atm, se observaba cir-

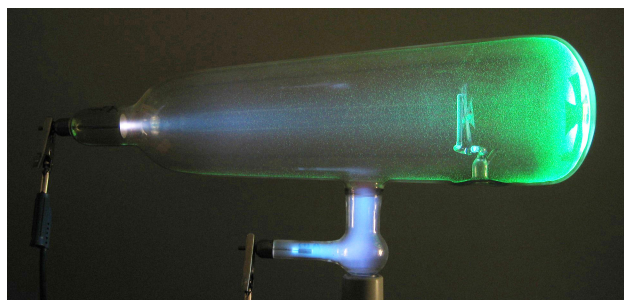
culación de corriente y un brillo débil de color verdoso en el vidrio, conocido como fluorescencia, como se muestra en la Figura 1. Se descubrió que este fenómeno era ocasionado por el bombardeo del vidrio con rayos emitidos por el cátodo, que por esto fueron llamados rayos catódicos, y que estos rayos se propagaban en línea recta.

En 1895, Jean Perrin demostró experimentalmente que los rayos catódicos estaban formados por partículas con carga eléctrica negativa, al observar la dirección en la que éstos se desviaban bajo la influencia de un campo magnético. Un refinamiento de este dispositivo experimental, que incorporaba además un campo eléctrico con líneas de fuerza perpendiculares a la trayectoria de los rayos, permitió a Joseph John Thomson en 1897<sup>[2]</sup> calcular la velocidad de los rayos e hizo posible deducir su relación carga/masa ( $q/m$ ). Sorprendentemente, descubrió que esta relación era independiente del gas que llenara el tubo y del metal que formara los electrodos. Comparando además su valor con los valores obtenidos hasta entonces en los experimentos de electrolisis, encontró que la relación observada era unas dos mil veces mayor que el valor más alto obtenido hasta entonces, correspondiente al hidrógeno, lo que le llevó a concluir que los rayos catódicos constituían una forma de materia diferente a las conocidas hasta entonces. Por estos resultados, Thomson es considerado el descubridor del electrón.

#### Rayos X y radiactividad: La energía misteriosa

Los investigadores descubrieron que en los alrededores de un tubo de Crookes que generaba rayos catódicos, también se emitían rayos. En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen<sup>[3]</sup> recubrió un tubo con una lámina de cartón negro, impenetrable para la luz ordinaria, colocó una pantalla fluorescente cerca del tubo tapado, y observó fluorescencia. Llamó a estos misteriosos rayos capaces de atravesar la materia rayos X, y observó que procedían de la región del tubo donde incidía el haz de rayos catódicos y que, a diferencia de éstos, sus trayectorias no eran desviadas por los imanes.

Estos resultados sugirieron que existía una relación entre la fluorescencia y la emisión de rayos X, lo que llevó a Henri Becquerel a investigar el fenómeno en sales de uranio fluorescentes. Observó que cuando éstas manifestaban una intensa fluorescencia, eran capaces de velar una placa fotográfica a través de un cartón negro, lo que asumió como evidencia de la emisión de rayos X debidos a la fluorescencia del mineral. Sin embargo, también comprobó accidentalmente que las sales de uranio seguían siendo perfectamente capaces de velar las placas fotográficas cuando no manifes-



**Figura 1.** Emisión de rayos catódicos en un tubo de Crookes. Fuente: Wikipedia.

taban la fluorescencia alguna. Analizando otros compuestos, descubrió que cualquier compuesto del uranio poseía esta capacidad, no sólo los fluorescentes: nació así el estudio de la radiactividad. Estimulados por los resultados de Becquerel, Pierre y Marie Curie aislaron una importante cantidad de nuevos elementos químicos radiactivos cuyas propiedades desconcertaron a los científicos de entonces. Estaban ante una forma de materia que emitía rayos, es decir, energía, de forma espontánea e incontrolable.

Adaptando el experimento de Perrin a los rayos emitidos por los elementos radiactivos, Becquerel, Ernest Rutherford y Paul Villard llegaron en 1899 a la conclusión de que la radiación estaba compuesta por tres tipos diferentes de rayos, que se distinguían entre sí por su carga eléctrica:  $\alpha^+$ ,  $\beta^-$ ,  $\gamma^0$ . Rutherford se abocó entonces al estudio sistemático de las radiaciones de uranio, descubriendo que los rayos  $\beta^-$  eran partículas con carga negativa y que poseían una relación  $q/m$  idéntica a los rayos catódicos. Además, consiguió demostrar experimentalmente que las partículas  $\alpha^+$  eran fragmentos de átomos del elemento helio.

### Primeros modelos atómicos

La combinación de los resultados anteriores llevó a Thomson a postular en 1904<sup>[4]</sup> que el átomo, contrariamente a la hipótesis de Dalton, no era la unidad de materia más elemental, antes bien, estaba constituido por unidades más pequeñas que poseían carga eléctrica. Como la relación  $q/m$  de los electrones era, con diferencia, la mayor encontrada hasta ese momento, afirmó que los electrones eran corpúsculos que constituían la fracción más pequeña de la masa atómica, y que, por tanto ocuparían una mínima fracción del volumen del átomo que, según su propuesta, consistía en una esfera uniforme de materia positiva, dentro de la cual se incrustaban los electrones. Este modelo se conoce como modelo del *pudding* de pasas.

Sin embargo, este modelo no iba a perdurar por mucho tiempo. En 1911, al continuar Rutherford sus experimentos con rayos  $\alpha^+$ , encontró que en la dispersión de un haz que atravesaba una lámina delgada de oro se obtenían unos patrones que no se correspondían con los esperados si los átomos fueran esferas sólidas con su masa y su carga eléctrica uniformemente distribuidas: una fracción apreciable de las partículas incidentes experimentaba desviaciones de  $90^\circ$ , e incluso mayores. Para explicar estas anomalías, Rutherford propuso la hipótesis de que la mayor parte de la masa del átomo se concentraba en una minúscula porción del espacio y que esta región poseía carga eléctrica positiva: aparecía el átomo nuclear.<sup>[5]</sup> Como corolario de este modelo, los electrones se encontraban dispersos en el resto del volumen atómico, atraídos hacia el núcleo por la fuerza electrostática; Rutherford postuló entonces que los electrones se encontrarían girando en torno al núcleo en órbitas circulares.

La extrapolación de la dinámica de los sistemas gravitatorios al caso electrostático planteaba a los físicos un problema teórico fundamental: en los sistemas de este tipo, las ecuaciones de Maxwell predecían que el movimiento periódico de cargas eléctricas produciría campos electromagnéticos también periódicos, conocidos como ondas electromagnéticas. Estas predicciones, así como el hecho de que las ondas elec-



**Figura 2.** Primera imagen médica de Rayos X, tomada por Röntgen de la mano de su esposa en 1895. Fuente: Wikipedia.

tromagnéticas transportaban energía, ya habían sido comprobadas experimentalmente por Heinrich Hertz. Por esto, el movimiento de un electrón en órbitas circulares en torno a un núcleo positivo sería inestable: la emisión de ondas electromagnéticas implicaba que la energía mecánica del sistema disminuiría con el tiempo, por lo que el electrón acabaría por colapsar sobre el núcleo. Esta imposibilidad y la comprobación experimental de que los átomos no emitían radiaciones electromagnéticas espontáneamente, resultaron escollos insalvables para la aceptación este nuevo modelo atómico, que fue visto como una solución provisional al problema de la verdadera distribución de la materia dentro del átomo.

## Los tres desafíos pendientes de la Física

### Radiación del cuerpo negro: cuanto de acción

Se considera un cuerpo negro a aquel que absorbe la totalidad de la energía radiante que incide sobre él. Por absorber toda la radiación incidente, un cuerpo negro sólo puede emitir radiación en virtud de su temperatura, y se encuentra experimentalmente que esta radiación se distribuye a lo largo de las distintas longitudes de onda en forma acampanada, es decir, para cada temperatura existe una longitud de onda para la cual la energía emitida es máxima.

La explicación de este fenómeno planteó un serio problema a la teoría electromagnética clásica, ya que cuando intentaba derivarse la distribución de la radiación según el modelo ondulatorio, las predicciones indicaban que la intensidad aumentaba indefinidamente al acortarse la longitud de onda  $\lambda$ , es decir, que el cuerpo emitiría cantidades infinitas de radiación ultravioleta y superior. Esta discrepancia, un error predictivo grave en una teoría que se había mostrado ser muy certera en otras predicciones, pasó a la historia como “la catástrofe del ultravioleta”.

Cuando el problema de la radiación del cuerpo negro comenzó a ocupar a los físicos, la hipótesis atómica, si bien estaba lejos de estar libre de discusión, había introducido la cuantificación de la materia en el panorama de la física. Sin embargo, la energía era unánimemente considerada como una magnitud continua. Los reiterados éxitos predictivos



de las ecuaciones de Maxwell apuntalaban la creencia de que la energía radiante era una onda electromagnética, por lo que una ecuación de onda sería capaz de describir su comportamiento en cualquier circunstancia experimental.

La radiación del cuerpo negro constituía un fenómeno empírico en cuya explicación y predicción el modelo ondulatorio fallaba inapelablemente. El tratamiento clásico del problema, la ley de Rayleigh-Jeans, partía del supuesto de que la interacción entre radiación y materia podía estudiarse de acuerdo con el modelo del oscilador, repartía la energía por igual entre todos sus modos de oscilación y suponía que cada modo podía poseer una cantidad arbitraria de energía. Este modelo se ajustaba correctamente a los resultados experimentales para valores grandes de  $\lambda$ , pero fallaba groseramente cuando  $\lambda$  tendía a cero.

Max Planck se dedicó al estudio del problema de la radiación del cuerpo negro intentando resolver un problema termodinámico. Ferviente adepto a la cosmovisión mecanicista, Planck creía que el segundo principio de la termodinámica debía tener una validez tan general como el primero, y que por tanto debería poder darse una demostración puramente mecánica de este principio, la cual prescindiera de la estadística y que no tuviera excepciones microscópicas. En este contexto, Planck creía que la hipótesis atómica iba a ser eventualmente abandonada, reemplazada por la concepción mecánica de la materia continua. La intención de Planck de hallar una explicación mecánica del segundo principio de la termodinámica motivó su interés por el problema del cuerpo negro.

El problema demostró ser mucho más profundo de lo esperado por Planck, quien a lo largo de su estudio se vio obligado a renunciar al enfoque mecánico, debiendo aceptar el enfoque estadístico desarrollado por Maxwell y Boltzmann. Introdujo entonces la hipótesis de que en la interacción entre radiación y materia, esta última se comportaba como un oscilador que no podía intercambiar cantidades arbitrarias de energía, sino múltiplos de una unidad elemental, y comprobó que si esos múltiplos eran directamente proporcionales a la frecuencia, se corregía el problema de la divergencia al infinito de la distribución de la energía, y las predicciones ajustaban correctamente los resultados experimentales. Aparecía así la célebre ecuación del cuanto de energía radiante:

$$\varepsilon = h \cdot \nu$$

Planck no creyó en la realidad física de la hipótesis de la cuantificación de la energía. Para él, la cuantificación resultaba ser una consecuencia de la manera en la que los osciladores que formaban la materia eran capaces de absorber y emitir energía radiante. La energía podía seguir considerándose una onda, y la materia limitaba la forma de interacción entre la una y la otra.

### Efecto fotoeléctrico: el cuanto como partícula

En 1898, Thomson, basándose en el descubrimiento de Hertz de que la superficie de un metal sobre la que incidía radiación ultravioleta emitía cargas eléctricas negativas, fue capaz de demostrar que dichas cargas eran electrones, y por ello idénticos a los rayos catódicos y  $\beta^-$ . El estudio de este fe-

nómeno, denominado efecto fotoeléctrico arrojó resultados que, una vez más, contradecían las predicciones de la teoría ondulatoria de la energía electromagnética por dos razones:

- La emisión de electrones dependía de la naturaleza del metal irradiado y de la frecuencia de la radiación, pero no de su intensidad. Una vez producida la emisión, el número de electrones emitidos resultaba proporcional a la intensidad de luz.
- La emisión se producía instantáneamente tras la incidencia del haz.

Contrariamente a lo observado, la teoría ondulatoria predecía que un aumento en la intensidad implicaba un aumento en la energía del haz, y que esta energía debía ser absorbida continuamente por la superficie metálica, de forma que tras un tiempo suficiente, menor cuanto mayor fuera la intensidad del haz, los electrones adquirirían energía suficiente para abandonar la red metálica.

La elaboración de estos resultados llevó en 1905 a Einstein<sup>[6]</sup> a reconsiderar la hipótesis de Planck, pero de una manera mucho más radical: propuso que la energía radiante se encontraba realmente cuantificada en su naturaleza íntima. Así, postuló por vez primera la existencia del 'átomo' de energía radiante, al cual llamó cuanto de luz. Según su propuesta, la radiación incidente estaba formada por un haz de estos corpúsculos, cuya energía sólo dependía de su frecuencia, de acuerdo con la ecuación de Planck. Cuando dicha energía superaba al trabajo requerido para vencer las fuerzas atractivas del metal sobre el electrón, éste era arrancado con una energía cinética igual al exceso energético del fotón, según la ecuación:

$$h \cdot \nu = W_E + \frac{1}{2} m_e \cdot v_e^2$$

Este revolucionario hallazgo, uno de los muchos que consiguió Einstein en sus primeros años como ignoto científico trabajando en la Oficina de Patentes de Berna, le valió el Premio Nobel de Física, y constituyó la entrada definitiva de los cuantos a la física.

No obstante, la idea del cuanto de luz fue recibida con marcado escepticismo por los físicos, que no aceptaron el estatus de partícula hasta que los resultados experimentales obtenidos por Arthur Holly Compton en 1923, en los que un fotón, al chocar con un electrón le transfería parte de su momento lineal, mientras que se conservaba el momento lineal total en la colisión, tal cual sucedía en un choque típico entre dos partículas materiales. Desde entonces, el cuanto de luz tomó con pleno derecho el estatus de partícula y recibió, en 1926, su nombre definitivo por parte de Gilbert Newton Lewis: el *fotón*.

### Interludio: cuantización y ambigüedad

Los fenómenos de radiación de cuerpo negro y efecto fotoeléctrico mostraron a los científicos que la radiación electromagnética podía comportarse como un rayo

de partículas, pero multitud de resultados anteriores, especialmente sobre la interferencia y la difracción de la luz, mostraban un comportamiento ondulatorio. Peor aún, aquello que podía explicarse mediante un modelo era incapaz de ser explicado con el otro... Entonces, ¿era la luz una onda, o un haz de partículas? ¿Podía existir un ente con ambas cualidades, o eran mutuamente excluyentes? Esta dicotomía, que recibió el nombre de *dualidad onda-partícula*, marcó el comienzo de una profunda revolución en el estatus epistemológico de los modelos físicos, especialmente en cuanto al alcance de su significado.

### Espectros: el enigma del color

El estudio de la emisión y absorción de luz por parte de los gases mostró que todos los elementos emitían y absorbían radiación en forma discontinua o discreta, y que las frecuencias de emisión y absorción eran las mismas, y características de cada elemento, como se muestra en la Figura 3. Por estas razones, y pese a su total carencia de fundamentación teórica, la espectroscopía se había convertido en una invaluable aliada de la química al comenzar el siglo xx.

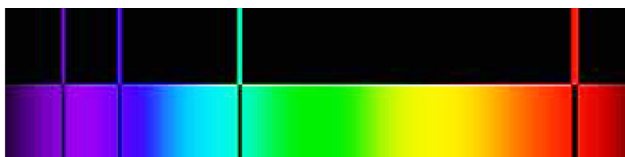
El análisis detallado de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno condujo a la formulación de la ecuación de Balmer, una ecuación empírica que permitía ubicar las líneas espectrales en función de dos parámetros  $n$  y  $m$ , que podían asumir valores naturales, agrupando las líneas en series, de forma que cada serie quedaba determinada por un valor de  $n$ . Para  $n = 1$  se obtenía la serie de Lyman, para  $n = 2$  la serie de Balmer, y así sucesivamente, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

La comprensión de este fenómeno más allá de su mera clasificación experimental, constituyó una encrucijada para la nueva física, representando la articulación del estudio del comportamiento de las radiaciones electromagnéticas con la clasificación periódica de los elementos químicos. Para su resolución se requirió una combinación entre la teoría sobre la naturaleza de la luz y una teoría sobre la interacción de la radiación electromagnética con los átomos y sus partículas elementales. El premio a este logro sería nada menos que la correlación de las características espectrales de cada elemento con su posición en el Sistema Periódico.

### El átomo de Bohr: Un paso hacia la síntesis

En 1913 Niels Bohr, antiguo miembro del equipo de Rutherford, propuso un modelo atómico que intentaba conciliar la separación espacial de los electrones y el nú-



**Figura 3.** Espectros de emisión (sup.) y de absorción (inf.) de un mismo elemento químico. Fuente: Wikipedia.

cleo con las consideraciones sobre la cuantización de la energía.<sup>[7-9]</sup> Este modelo intentaba concebir el átomo de hidrógeno según los siguientes postulados:

- El electrón se mueve alrededor del núcleo en órbitas circulares de radio  $r$ , bajo la atracción de las fuerzas de Coulomb según las leyes clásicas de la electrostática.
- De todas las órbitas posibles, sólo están permitidas aquellas cuyo momento angular está cuantizado como múltiplo entero de  $\hbar$ . Las órbitas que cumplen esta condición se denominan órbitas estacionarias.
- Cuando un electrón gira en una órbita estacionaria, no absorbe ni emite energía, en contradicción con las leyes clásicas del electromagnetismo.
- La absorción o emisión de energía sólo sucede cuando el electrón salta de una órbita estacionaria a otra. La energía emitida o absorbida en este fenómeno es igual a la diferencia energética entre ambas órbitas estacionarias, y se manifiesta en forma de un fotón que cumple con la ecuación de Planck-Einstein.

El cuantificador  $n$  recibió el nombre de número cuántico, y caracterizaba tanto la energía como el radio de la órbita estacionaria para este modelo. Bohr demostró que la energía de cada órbita estacionaria debía ser inversamente proporcional al valor  $n^2$ , delimitando así la separación energética entre órbitas estacionarias sucesivas. De esta forma, la ecuación de Balmer quedaba dotada de sentido físico, ya que según la ecuación de Planck la energía transportada por el fotón involucrado era inversamente proporcional a la longitud de onda de la línea espectral, mientras que los índices empíricos  $n$  y  $m$  se convirtieron en los cuantificadores de las energías de las órbitas estacionarias entre las que se producía el salto.

Los postulados del modelo de Bohr eran contradictorios, ya que el primero asumía como válida la interacción electrostática como fuerza que regía las trayectorias del electrón, mientras que el tercero afirmaba que las órbitas estacionarias incumplían las leyes de la electrodinámica. No obstante esto, fue recibido con entusiasmo por los físicos, ya que el concepto de órbita estacionaria permitía aproximar a una síntesis entre los fenómenos cuánticos de la radiación y el comportamiento de las partículas subatómicas.



**Figura 4.** Niels Bohr, 1922 (izq.); Arnold Sommerfeld, 1897 (der.). Fuente: Wikipedia.

## Sommerfeld: entra la relatividad especial

Si bien el modelo de Bohr había logrado reproducir algunas regularidades presentes en el espectro del hidrógeno, sólo lo lograba en una primera aproximación. Al mejorar los dispositivos experimentales, se observó que las líneas se desdoblaban, aun en el caso de espectros de átomos no sometidos a campos externos.

La primera gran contribución al afianzamiento del modelo de Bohr fue realizada por Arnold Sommerfeld, quien aplicó la teoría de la relatividad especial al modelo de Bohr.<sup>[10]</sup> La mecánica clásica reconocía que una órbita generada por una fuerza inversamente proporcional al cuadrado de la distancia daba lugar a series infinitas de órbitas elípticas que poseían idéntica energía mecánica que una órbita circular. Sin embargo, en el caso del átomo, debido a las elevadas velocidades involucradas en la órbita, la teoría especial de la relatividad predecía una variación de la masa a lo largo de las órbitas excéntricas, lo que debería manifestarse en una disminución de la energía mecánica de la órbita. Para cuantificar este efecto, Sommerfeld introdujo el número cuántico azimutal  $l$ , que describía el grado de excentricidad de la órbita, y postuló que esta cantidad estaba cuantizada al igual que el momento angular, siendo los valores permitidos de excentricidad todos los valores de la ratio  $l/n$  en los  $l < n$ , como se esquematiza en la Figura 5.

De esta forma se pudo explicar el desdoblamiento de las líneas espectrales de los elementos más complejos que el hidrógeno.

## El momento magnético y los multipletes

Los experimentos realizados por Miguel Antonio Catalán en 1921 y 1922 mostraron que, en presencia de campos magnéticos, algunas líneas espectrales se desdoblaban en multipletes con  $2l + 1$  componentes equidistantes. Para describir estos multipletes se empleó un nuevo grado de libertad, denominado número cuántico magnético,  $m_l$ . La interpretación semiclásica de este número fue que sólo estarían permitidos ciertos ángulos  $\alpha$  entre el campo y el plano orbital, en particular los que cumplieran la relación  $\cos \alpha = m_l / l$ , donde  $|m_l| < l$ , como se representa en la Figura 6.

## Pauli: la síntesis y la crisis

Si bien la introducción de los tres números cuánticos permitió explicar una buena parte de los fenómenos espectroscópicos observados, quedaban por explicar aun algunos otros que desconcertaron a los físicos de la época.

El primero de ellos fue la aparición de dobletes en algunas líneas espectrales, que hizo pensar a los investigadores en la posibilidad de abandonar los números cuánticos enteros. Para explicar este desdoblamiento sin renunciar a la integridad de los números cuánticos, Wolfgang Pauli propuso en 1925 que los electrones externos poseían una *ambigüedad mecánica indescriptible*,<sup>[11]</sup> que requería un grado de libertad adicional, es decir, un nuevo número cuántico, que en los dobletes asumía un valor de  $\pm 1/2$ .

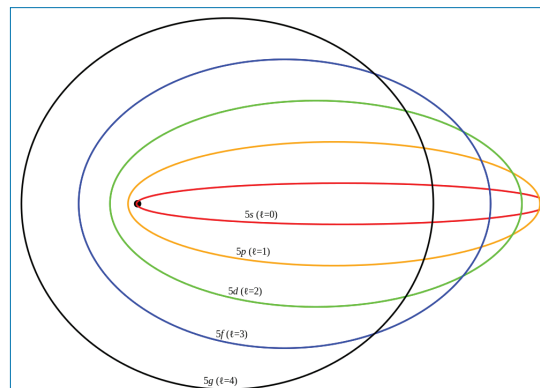


Figura 5. Las 5 órbitas permitidas para el nivel  $n = 5$ , según el modelo de Bohr-Sommerfeld. Fuente: Wikipedia.

Por análisis dimensional de los grados de libertad del electrón, George Eugene Uhlenbeck y Samuel Abraham Goudsmith concluyeron que los cuatro grados de libertad debían implicar que un electrón poseía tres grados de libertad translacional y un grado de libertad interno, lo que para una partícula puntual o muy pequeña implicaba una rotación intrínseca. Sin embargo, la explicación clásica de esta rotación daba como resultado la predicción de velocidades de rotación superlumínicas para el electrón. Por esta razón, si bien el último cuantificador tomó como nombre número cuántico de spin, jamás pudo ser explicado en términos clásicos.

Adicionalmente a este nuevo grado de libertad, Pauli introdujo en 1925<sup>[12]</sup> una regla empírica para limitar el número de electrones en una capa o nivel de energía, a la que llamó regla de exclusión, según la cual no era posible la coexistencia de dos electrones con los mismos valores para los cuatro números cuánticos. Pauli no fue capaz de encontrar fundamentación para esta regla dentro del marco teórico existente, pero no pudo dejar de hacer hincapié en su ocurrencia inexorable en los resultados experimentales.

La introducción de este principio permitió “cerrar” las capas electrónicas y, por primera vez, encontrar una explicación de la periodicidad química: los “números mágicos” del sistema periódico 2, 8, 18, 32 habían sido finalmente descodificados. No obstante este enorme triunfo, el modelo clásico-cuántico del átomo estaba en una profunda crisis. Los cuantificadores habían acabado

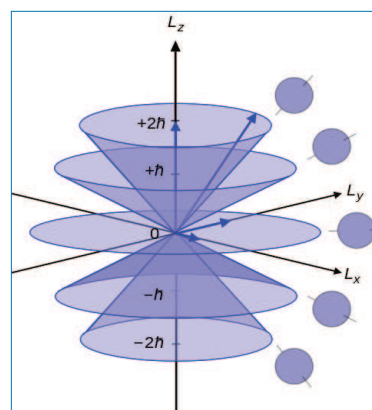


Figura 6. Representación del multiplete de orden 5 correspondiente a  $l = 2$ . Fuente: Wikipedia.



**Figura 7.** Miguel Antonio Catalán Sañudo (izq.); Wolfgang Pauli (der.).  
Fuente: Wikipedia.

por perder sentido físico, a la vez que los investigadores se veían forzados a enunciar reglas de selección arbitrarias que explicaran *ad hoc* el hecho de que no todas las líneas predichas aparecieran en los espectros reales, lo que era visto como un retroceso teórico hacia el punto de partida de la ecuación de Balmer.

### Epílogo: La nueva mecánica cuántica

La combinación de desconcierto y frustración acumulada tras la incertidumbre sobre la dirección de los progresos en la teoría cuántica posiblemente haya tenido un importante papel a la hora de impulsar a los físicos a tomar caminos poco convencionales, a ensayar rupturas con las ideas más arraigadas hasta ese momento.

Estaba abonado el terreno para el nacimiento de la nueva mecánica cuántica: en los años subsiguientes, ideas revolucionarias como la mecánica matricial de Werner Heisenberg, fundada teoría de los observables impulsada por Pauli; y la mecánica ondulatoria de Erwin Schrödinger, basada en la dualidad onda-partícula propuesta por Louis de Broglie cambiaron para siempre nuestra forma de ver la realidad física, así como nuestra relación con el conocimiento científico.

### Conclusiones

El camino de la Física está lejos de ser una marcha lineal desde la ignorancia hacia el saber. El descubrimiento y la posterior explicación de nuevos fenómenos pueden obligarnos a replantear los conocimientos establecidos, dando lugar en algunas ocasiones a profundas crisis, que impulsan la ocurrencia de rupturas con concepciones fuertemente arraigadas.

Este fue el caso durante el nacimiento de la mecánica cuántica, ya que se produjo un avance espectacular en la comprensión de la estructura de la materia, pero al precio de cuestionar inapelablemente los conceptos físicos de raigambre más profunda. Un nuevo paradigma estaba naciendo, y dio lugar a un profundo cambio en la relación entre los fenómenos naturales y sus representaciones, los modelos físicos. La física del nuevo paradigma se vio obligada a renunciar a las aseveraciones sobre la naturaleza de

los fenómenos físicos, y a cambio de esta renuncia, dichos fenómenos adquirieron una diversidad de facetas dependientes del conjunto de las condiciones experimentales.

La nueva física indaga sobre una naturaleza compleja y polifacética, antes que sobre una estructura inerte limitada por nuestras preconcepciones, y comprende que la respuesta está condicionada por las condiciones de formulación de la pregunta.

No pocas veces, los docentes de enseñanza secundaria fallamos al soslayar este aspecto, e intentamos recuperar la perspectiva decimonónica de una naturaleza amoldada a nuestros juicios preconcebidos, como si esta revolución jamás hubiera tenido lugar. Este fallo puede privar a los estudiantes de la posibilidad de observar la cualidad más viva y vital de las ciencias.

La profundización del avance en las direcciones señaladas por este nuevo paradigma le ha permitido a la química y a la física alcanzar su forma actual, como partes integrales de una gran ciencia pluridisciplinar y dotada de conciencia, en la que tienden a desaparecer las separaciones entre las diversas áreas del conocimiento.

### Agradecimientos

A Fernando Maremar, por su atenta lectura y sus atinados consejos de estilo.

### Referencias generales

- T. S. Kuhn, *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912*, Alianza Editorial, Madrid, **1987**.
- J. M. Sánchez Ron, *Historia de la física cuántica I. El periodo fundacional*, Crítica, Barcelona, **2005**.
- D. Greenberger K. Hentschel F. Weinert (Editores); *Compendium of Quantum Physics. Concepts, Experiments, History and Philosophy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**.
- R. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands; *Física. Volumen III: Mecánica cuántica*; Addison Wesley Longman México; Juárez, **2000**.
- L. Pauling; *Química General*; Aguilar S.A. de ediciones, Madrid, **1980**.

### Bibliografía

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys.* 17, **1905**, 549-560.
- [2] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* 44, **1897**, 293-316.
- [3] W. K. Röntgen; *Sitzungsberichte der Physikalische-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg*, **1895**, 132-141.
- [4] J. J. Thomson, *Electricity and Matter*, Yale University Press, New Haven, **1904**.
- [5] E. Rutherford; *Philos. Mag.* 21, **1911**, 669-688.
- [6] A. Einstein, *Ann. Phys.* 17, **1905**, 132-148.
- [7] N. Bohr, *Philos. Mag.* 26, **1913**, 1-25.
- [8] N. Bohr, *Philos. Mag.* 26, **1913**, 476-502.
- [9] N. Bohr, *Philos. Mag.* 26, **1913**, 857-875.
- [10] A. Sommerfeld, *Ann. Phys.* 51, **1916**, 1-94.
- [11] W. Pauli; *Phys. Z.* 31, **1925**, 373-385.
- [12] W. Pauli; *Phys. Z.* 31, **1925**, 765-783.

# XII Premios Investigación Lilly para alumnos de doctorado

3 premios de 1.500€ para los alumnos de doctorado de las  
Áreas de Química Orgánica, Farmacéutica y Analítica



**23 de Junio de 2014**

Finaliza el plazo para la recepción de candidaturas.

**26 de Septiembre de 2014**

Entrega de premios en las instalaciones de Lilly en Alcobendas (Madrid), y conferencia plenaria a cargo del Prof. John F. Hartwig (University of California, Berkeley, USA)

Bases de los premios y otros datos en [www.lilly.es/investigacion-y-desarrollo](http://www.lilly.es/investigacion-y-desarrollo)

Eli Lilly es una compañía farmacéutica global con centros de investigación en EEUU y Europa, líder en el descubrimiento, desarrollo y comercialización de nuevos medicamentos. El centro de I+D en Alcobendas, dedicado a Química Médica, Orgánica y Analítica, a través del Comité Europeo para Relaciones Académicas (EUACC), se complace en convocar en España los XII Premios de Investigación para alumnos de doctorado.

Eli Lilly en Europa:

España: Alcobendas, [www.lilly.es](http://www.lilly.es) Reino Unido: Windlesham, [www.lilly.co.uk](http://www.lilly.co.uk)

Irlanda: Kinsale, [www.lilly.ie](http://www.lilly.ie)



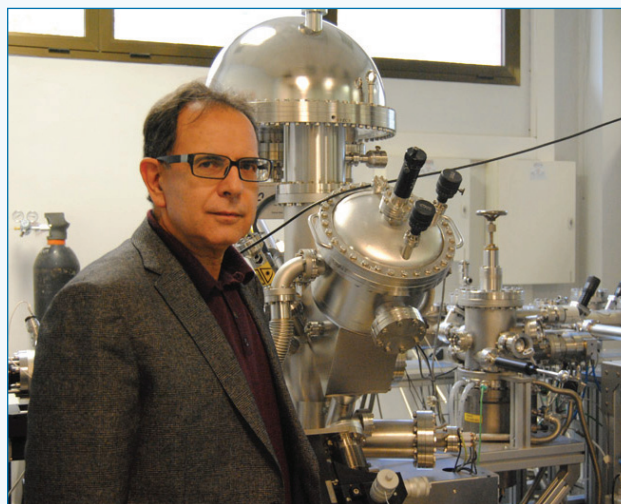
# PREMIO PRÍNCIPE DE ASTURIAS 2014

Avelino Corma Canós

Como miembros de la comunidad química española hemos recibido con extraordinaria alegría y no menor satisfacción la noticia de la concesión del Premio Príncipe de Asturias de Investigación Científica y Técnica de 2014 a los investigadores Avelino Corma Canós (Instituto de Tecnología Química de Valencia; Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Universidad Politécnica de Valencia), Mark E. Davis (Department of Chemical Engineering, California Institute of Technology) y Galen D. Stucky (Department of Chemistry and Biochemistry, University of California at Santa Barbara) por sus *extraordinarias contribuciones al desarrollo de los materiales microporosos y macroporosos y a sus aplicaciones prácticas*.

Los materiales micro y mesoporosos constituyen una familia de materiales de importantes aplicaciones técnicas. Los primeros se caracterizan por poseer una estructura con poros de diámetro inferior a dos nanómetros e incluyen como componentes destacados a las zeolitas, aluminosilicatos bien naturales o artificiales. Los segundos tienen tamaño de poro mayor (diámetro de hasta cincuenta nanómetros), y comprenden óxidos como la sílice o la alúmina, u óxidos de distintos elementos metálicos.

Las contribuciones de los galardonados al diseño, la síntesis y el desarrollo de las aplicaciones técnicas de estos materiales son de importancia excepcional y han llevado a los equipos de investigación que lideran a ocupar posiciones de vanguardia, en un campo de trabajo internacionalmente muy competitivo, de gran relevancia tanto fundamental como aplicada. Las propiedades de estos materiales (por ejemplo de las zeolitas), los convierten en catalizadores muy eficaces de muchos de los procesos que desarrolla a diario la industria petroquímica, y permiten un desarrollo químico sostenible, al reducir muy notablemente la formación de subproductos, suavizar las condiciones de presión y temperatura que requieren estas transformaciones y emplear como reactivos de partida sustancias naturales u otras fácilmente derivables de ellas. En definitiva, mitigan de manera significativa los efectos de la contaminación industrial. Estas propiedades catalíticas sostenibles encuentran asimismo aplicación en la fabricación de plásticos biodegradables o en la síntesis de nuevos medicamentos, mientras que otros materiales de estas familias que poseen excelentes propiedades adsorbentes, permiten mejorar la calidad de los alimentos (por ejemplo, eliminar malos olores en el vino), producir adhesivos antihemorrágicos muy eficaces, fabricar materiales electrónicos para generar, detectar y controlar la luz, etc.



A la complacencia que supone la concesión de tan preciado galardón a nuestros distinguidos colegas, y muy en especial a nuestro compatriota Avelino Corma, quien a su demostrada categoría científica une cualidades humanas difíciles de superar, se añade la satisfacción por el reconocimiento que esta distinción supone de la fundamental contribución de la Química al progreso de la humanidad, contribución que se manifiesta en aspectos tan diversos como la producción de fertilizantes y productos agrobiológicos para el desarrollo de la agricultura intensiva y la mejora de las cosechas; la fabricación de polímeros, es decir plásticos, de naturaleza y propiedades muy diversas; la síntesis de nuevos materiales con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas aplicables a la fabricación de teléfonos móviles, ordenadores portátiles, televisores, y otros dispositivos electrónicos; y en fin la síntesis de nuevos medicamentos con propiedades analgésicas, antidepresivas, antiinflamatorias, para el tratamiento de diversos tipos de cáncer, etc.

La Química española está hoy de enhorabuena. En nombre de nuestros compañeros nos congratulamos de ello y enviamos nuestra más cordial y entusiasta felicitación a nuestros colegas Avelino Corma, Mark E. Davis y Galen D. Stucky por la concesión de este premio en su edición de 2014.

ERNESTO CARMONA GUZMÁN  
Catedrático de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla

JOSÉ ELGUERO BERTOLINI  
Profesor de Investigación Emérito del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

ARTURO ROMERO SALVADOR  
Catedrático de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid

## Medalla 2014 de la RSEQ

Luis M. Liz Marzán

Luis M. Liz Marzán se licenció en Química por la Universidad de Santiago de Compostela, donde también realizó su tesis doctoral (1992) bajo la dirección de Arturo López Quintela. Tras dos años de investigación postdoctoral en el Laboratorio Van't Hoff de la Universidad de Utrecht, se reincorporó a la Universidad de Vigo (tras breve paso por Santiago), donde ha desarrollado la mayor parte de su carrera, alcanzando la categoría de Catedrático en 2006. En 2012 se incorporó como Profesor Ikerbasque a CIC biomaGUNE, en San Sebastian, del que es actualmente Director Científico. El Profesor Liz Marzán ha sido también profesor visitante en Japón (Tohoku University), EE.UU. (University of Michigan), Australia (University of Melbourne) y Alemania (University of Hamburg y Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces, Golm). Es co-autor de más de 300 publicaciones, co-inventor de 6 patentes y director de 16 tesis doctorales y numerosos investigadores postdoctorales. Realiza asimismo numerosas actividades editoriales, entre las que se pueden destacar los puestos de editor de la revista *Langmuir* y miembro del comité editorial de *Science*. Su investigación se centra actualmente en la síntesis y ensamblaje de nanopartículas, la nanoplasmónica, así como la aplicación de estos materiales en el campo de los sensores y el diagnóstico.



## Premios 2014 a la Excelencia Investigadora de la RSEQ

Fernando Albericio Palomera



Fernando Albericio realizó su Tesis Doctoral en la Universidad de Barcelona (UB). Después de estancias post-doctorales en Tufts University (Boston, USA), Université d'Aix-Marseille (Marseille, France) y University of Minnesota (Minneapolis, USA), regresó a la UB como Profesor Titular. En 1991, dirigió el Grupo de Química de Péptidos en Millipore-Waters (Bedford, USA), regresando a la UB

donde es Catedrático de Química Orgánica desde 1995. En 1996, participó en la fundación del Parque Científico de Barcelona (PCB)-UB, del cual fue Director General en el periodo 2005-2012. El PCB está considerado como el primer parque científico de Iberoamérica y que ha acu-

ñado el *Modelo Barcelona* de Parque Científico. Actualmente es Investigador Principal del Instituto de Investigación Biomédica (IRB) y Profesor de Investigación de la University of KwaZulu-Natal (Durban, South Africa). Muy recientemente, ha sido nombrado por el Gobierno de Ecuador como Rector Inaugural de Yachay Tech, la primera Universidad de Investigación del Ecuador.

Fernando Albericio se puede considerar un representante de la *Nueva Universidad*, con un claro enfoque científico e investigador, unido a una fuerte vocación por la transferencia del conocimiento generado a la sociedad.

Como investigador, ha publicado más de 700 artículos científicos, más de 30 artículos de revisión, ha presentado más de 50 patentes, y es co-autor de cuatro libros, todo ellos relacionados con la síntesis de péptidos y la química médica. Recientemente, ha recibido el nombramiento como "Doctor Honoris Causa" por la Universidad de Buenos Aires, el Premio Du Vignaud de la American Peptide Society, y la mención "A-Rating" de la National Science Foundation (South Africa).

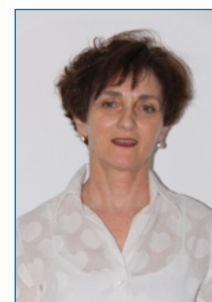
Es Responsable de Relaciones Internacionales de la RedEmprendia, que es la Red Universitaria Iberoamericana de Incubación de Empresas, creada conjuntamente con Banco de Santander y que acoge a las 25 universidades más importantes de España, Portugal y Latinoamérica, con el objetivo de crear una economía basada en el conocimiento y la tecnología generados en la propia universidad.

Paralelamente a su labor científica y de gestión ha cofundado las empresas biotecnológicas: DiverDrugs S.L. (Barcelona), Medalchemy S.L. (Alicante), GenMedica S.L. (Barcelona), Argonpharma S.L. (Barcelona), y Barcelona Innovation Partners (Barcelona).

Es miembro del consejo de administración de Innova 31 (empresa de capital riesgo) y vicepresidente de la Fundación GAEM (Grupo de Afectados de Esclerosis Múltiple).

M.<sup>a</sup> Carmen Carreño García

M.<sup>a</sup> Carmen Carreño cursó la Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad Complutense de Madrid y obtuvo el grado de Doctor en la Universidad Autónoma de Madrid en 1978, bajo la dirección del Prof. Francisco Fariña. Posteriormente se incorporó al grupo del Profesor José Luis García Ruano. En 1984 obtuvo una plaza de Profesor Titular en la UAM y en 2005 logró la promoción a Catedrática de Universidad. En 1989 estableció una colaboración científica con el grupo del Profesor Guy Solladié en la Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), Université de Strasbourg (Francia), que tiene todavía continuidad con la Profesora Françoise Colobert, y ha dado lugar a numerosas publicaciones conjuntas, además de varias tesis doctorales en cotutela. Ese mismo año promovió la firma de un convenio de doble titulación entre la ECPM



y la UAM, que sigue vigente, y ha permitido la formación de más de 50 dobles titulados. Además, desde 1990, participa en la docencia de la Química Orgánica, en el programa europeo de ECPM. Su actividad investigadora se ha centrado en el desarrollo de nuevas metodologías asimétricas y su aplicación a la síntesis total de productos naturales y moléculas policíclicas con quiralidad helicoidal, axial y planar, carentes de centros estereogénicos.

#### M.<sup>a</sup> Luz López Rodríguez

María Luz López Rodríguez es Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid y desde el año 2004 Catedrática de Química Orgánica en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.



Desde su incorporación en el Departamento de Química Orgánica a su regreso de una estancia postdoctoral en Estados Unidos dentro del programa Fulbright en el Memorial Sloan-Kettering Cancer Center y la Universidad de Florida, ha centrado su trabajo en el diseño y desarrollo de nuevos agentes con acciones terapéuticas, siendo desde 1994 la directora del Laboratorio de Química Médica de la UCM e investigadora responsable de 30 proyectos de investigación financiados tanto por entidades públicas como por empresas farmacéuticas. Ha dirigido 20 Tesis Doctorales y los resultados obtenidos se han reflejado en 128 publicaciones en revistas de reconocido prestigio internacional y 11 patentes en explotación. Asimismo, en la actualidad forma parte de los comités editoriales de diversas revistas de prestigio en el área de la química médica.

#### Enrique Ortí Guillén



Enrique Ortí cursó Ciencias Químicas en la Universidad de Valencia obteniendo el Premio Extraordinario de Licenciatura y el otorgado por la Fundación Cañada-Blanch. En 1985 se doctoró bajo la dirección de los Profs. Tomás Vert y Sánchez Marín obteniendo el Premio Extraordinario de Doctorado. Tras realizar una estancia postdoctoral en la Universidad de Namur (Bélgica)

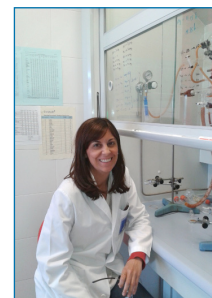
bajo la supervisión del Prof. Brédas, se incorporó en 1987 a la Universidad de Valencia como Profesor Titular. Actualmente es Catedrático de Química Física en la Facultad de Química de la Universidad de Valencia y miembro investigador del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de dicha Universidad. Su investigación se centra en la aplicación de los métodos de la química cuántica al estudio de materiales moleculares utilizados como componentes electroactivos/fotoactivos en

electrónica molecular. Sus primeras aportaciones en este campo estuvieron relacionadas con el estudio de sistemas macrocíclicos tipo ftalocianina, polímeros y oligómeros conjugados, en particular, oligotiofenos, y sistemas policonjugados dadores/aceptores de electrones. En los últimos años su actividad investigadora ha destacado por sus estudios teóricos sobre agregados supramoleculares electroactivos y díadas dador-aceptor derivadas de fullerenos y, especialmente, por sus trabajos sobre complejos iónicos de metales de transición utilizados como componentes electroluminiscentes en dispositivos emisores de luz. Dirige el grupo de investigación de Química Teórica de Materiales Moleculares del ICMol y es coautor de unos 225 artículos de investigación. A lo largo de su trayectoria científica, ha liderado numerosos proyectos de investigación y ha establecido colaboraciones estables con grupos de investigación experimentales de prestigio nacional e internacional.

## Premio Jóvenes Investigadores 2014 de la RSEQ

Ana Caballero Bevia

Ana Caballero Bevia se licenció en la Universidad de Sevilla en 1999 e inició su doctorado en la Universidad de Huelva ese mismo año con los profesores Tomás R. Belderrain y Pedro J. Pérez. Se doctoró en el año 2004, con Premio Extraordinario de Doctorado de la Universidad de Huelva. Posteriormente, de 2005 a 2007, se trasladó al Laboratoire de Chimie de Coordination



(LCC) del CNRS de Toulouse (Francia) para realizar una estancia postdoctoral en el grupo de la profesora Sylviane Sabo-Etienne gracias a una beca del Ministerio de Educación. En 2007 obtuvo un contrato Ramón y Cajal, reincorporándose a la Universidad de Huelva. Actualmente ocupa un puesto de profesora contratada doctora en esta Universidad. Sus líneas principales de investigación se basan en la funcionalización catalítica de enlaces C-H poco activados de distintos hidrocarburos, principalmente de metano.

#### Andrés de la Escosura Navazo

Andrés de la Escosura se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid en el año 2000. Realizó su tesis en el grupo del Prof. Tomás Torres, trabajando en la síntesis y el estudio de sistemas moleculares, supramoleculares y poliméricos basados en ftalocianinas. Se doctoró en el año 2005, siendo Profe-





sor Ayudante desde Octubre de 2003. Realizó también una estancia de 3 meses en el California Institute of Technology (Caltech) bajo la supervisión del Prof. Robert Grubbs. Posteriormente, lle-

vó a cabo estudios postdoctorales (2006-2008) en la Radboud University Nijmegen (Holanda), en el grupo del Prof. Roeland Nolte, donde disfrutó de la prestigiosa beca Marie Curie Intraeuropea y trabajó en el uso de cápsides virales como nanoreactores. Tras su reincorporación a la UAM en 2009, primero como Profesor Ayudante Doctor y desde febrero de 2012 como Investigador Ramón y Cajal, ha estado a cargo de distintos proyectos, siempre en la interfase entre la química y la biología. Su investigación se centra en la construcción de nanomateriales híbridos para aplicaciones biomédicas, aunque también está empezando a explorar diversos aspectos dentro del campo de la química de sistemas y el origen de la vida.

#### Mariola Tortosa Manzanares



Mariola Tortosa se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid, recibiendo el premio extraordinario de licenciatura. Ese mismo año inició su tesis doctoral en el Instituto de Química Orgánica del CSIC bajo la dirección del Dr. Roberto Fernández de la Pradilla. En 2004 recibió el premio Lilly para estudiantes de doctorado y en 2005 se trasladó a The Scripps Research Institute

(Florida, EEUU) para trabajar en el grupo del profesor William Roush. Durante este periodo trabajó en la síntesis total de Superstolide A. En 2008 volvió al Instituto de Química Orgánica General (CSIC, Madrid,) con un contrato Juan de la Cierva. Desde 2011 forma parte del departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid como contratado Ramón y Cajal. En 2013, recibió una Starting-Grant del European Research Council para desarrollar el proyecto "Design and applications of Unconventional Borylation Reactions". Su línea actual de investigación se centra en el desarrollo de nuevas reacciones de borilación y su aplicación a la síntesis de productos biológicamente activos. Mariola es co-autora de 27 trabajos y dos capítulos de libro, publicados en revistas científicas de alto impacto. En 2014, ha recibido el premio Eli Lilly para Jóvenes Investigadores.

#### Rubén Vicente Arroyo

Rubén Vicente (Guadalajara, 1977) se licenció en Química en 2000 en la Universidad Complutense de Madrid (UCM), donde trabajó durante un año con el Prof. Miguel A. Sierra

(UCM) en síntesis de  $\beta$ -lactamas. Después de un año alejado de la química, en 2002 se trasladó a la Universidad de Oviedo. Obtuvo su doctorado (*cum laude*) bajo la dirección del Prof. José Barluenga en 2006 trabajando en aplicaciones sintéticas de complejos carbeno de Fischer. Durante este periodo realizó dos estancias en la Universidad de Bonn (Prof. Kilian Muñiz) y el Boston College (Prof. Marc L. Snapper). Realizó una estancia posdoctoral de tres años (2007-2009, Becario posdoctoral MEC y Alexander von Humboldt Foundation) en el grupo del Prof. Lutz Ackermann (Georg-August-University Goettingen), donde su investigación se centró en el estudio de reacciones de funcionalización de enlaces C-H. En 2010 volvió a la Universidad de Oviedo como investigador contratado "Juan de la Cierva" y desde 2012 es investigador "Ramón y Cajal". Entre sus intereses en química se incluyen el descubrimiento de nuevos modos de reactividad y el desarrollo de procesos catalíticos sostenibles.



## Premio Divulgación 2014 de la RSEQ

Luis Ignacio García

Luis Ignacio García González es licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Oviedo y profesor de Enseñanza Secundaria (Física y Química) en el IES LA Magdalena de Avilés, Asturias.

Mantiene y gestiona *Fis-QuiWeb*, un espacio dedicado a la enseñanza de la Física

y la Química donde se ponen a disposición de la comunidad educativa (y del público en general) un amplio espectro de recursos especialmente diseñados para la enseñanza secundaria. Detrás está un intento de renovación didáctica de la asignatura siguiendo un camino propio, original, que plantea la enseñanza como un continuo descubrimiento que se materializa a través de la experimentación (las clases se imparten siempre en el laboratorio) y *la introducción del ordenador como recurso didáctico*.

Ha publicado artículos en Anales de Química y participado como ponente en numerosos eventos dedicados a la didáctica y al uso de las TIC en la enseñanza. También ha impartido cursos a profesores de Física y Química.

Su trabajo ha merecido diferentes premios: Primer Premio Materiales Educativos CNICE (2004), Primer Premio Profesores Innovadores Educared (2006), Primer Premio Materiales Educativos del certamen Ciencia en Acción (2006), 1<sup>er</sup> Premio Internacional Educared (2011) entre otros.



## Premio Hispano-Alemán 2014 de la RSEQ

Helmut Möhwald



Helmut Möhwald estudió física en la Universidad de Göttingen, y realizó su tesis doctoral en el Instituto Max-Planck de la misma ciudad en 1974. Tras una estancia postdoctoral IBM (San Jose) hizo su habilitación en la Universidad de Ulm y se incorporó a la industria durante tres años. Desde allí se reincorporó a la vida académica como Profesor Asociado en Munich y luego como Catedrático en la Universidad de

Mainz. En 1993 se trasladó a Golm como Director del nuevo Instituto Max-Planck de Coloides e Interfases, donde desarrolló el resto de su carrera. El Prof. Möhwald ha sido Profesor Invitado en numerosas instituciones de todo el mundo, ha recibido numerosos premios y es miembro de la Academia Austriaca de Ciencias y de la Academia Europea. Su producción científica supera con creces las 1000 publicaciones, que han recibido más de 40.000 citas (ISI highly cited scientist). Es de destacar que de sus laboratorios han salido no menos de 160 tesis doctorales y al menos 250 postdocs, de entre los cuales se pueden contar unos 130 científicos ya establecidos. Recientemente ha sido nombrado de editor asociado de la revista ACS Nano. De entre sus aportaciones principales se puede destacar el desarrollo de la deposición capa-por-capo de polímeros y polielectrolitos, nuevos métodos de caracterización de interfaces y la fabricación de “superficies inteligentes”.

## Medalla de oro 2014 del GEQO

Juan Forniés García



El Prof. Juan Forniés García viene desarrollando su labor investigadora desde hace 45 años, principalmente en la Universidad de Zaragoza, con excepción del periodo postdoctoral que realizó en la Universidad de Bristol con el Prof. F. Gordon Stone (1975-1976) y nueve meses en los que desempeñó el cargo de Profesor Agregado en la Universidad de La Laguna. Es catedrático del departamento de Química Inorgánica desde 1983, (actualmente Profesor emérito) donde ha compaginado su labor docente con la investigadora en química inorgánica y organometálica.

Las líneas principales de su investigación son:

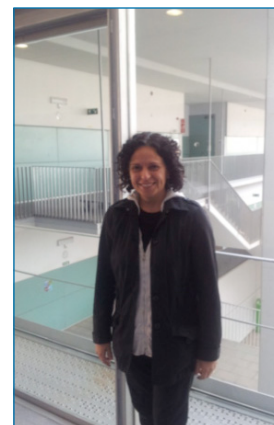
- Estudio de nuevos modos de coordinación y de especies en estados de oxidación inusuales en metales del Grupo 10 (Ni, Pd, Pt).
- Estudio de interacciones débiles de tipo  $M \leftarrow XR$ , con halocarbonos.
- Estudio de procesos de activación de enlaces C-F, C-C y C-H.
- Complejos polinucleares, con y sin enlaces metal-metal, desarrollo y estudio de compuestos luminiscentes y sus aplicaciones en compuestos fosforescentes o dopantes en OLEDs.

Es autor de más de 330 publicaciones de la especialidad.

## Premio a la Excelencia Investigadora 2014 del GEQO

Elena Fernández

Elena Fernández recibe la noticia del premio a la excelencia investigadora dentro del ámbito de la química organometálica con 45 años, dedicando más de 22 años a la investigación. Su pasión por la química organometálica nace de las clases de la profesora Virtudes Moreno (actualmente jubilada cum laude por la Universidad de Barcelona). Pero fueron las oportunidades que le ofreció la profesora Carmen Claver (URV) las que dieron pie a la incorporación de Elena en



la investigación organometálica, culminando en una tesis doctoral basada en los estudios de complejos de Rh(I) y su actividad en hidroformilación de azúcares (1995). Todo el aprendizaje de la vertiente más orgánica se debe a la impecable dirección del profesor Sergio Castellón (URV), y combinación de ambas disciplinas le permitieron afrontar un nuevo reto en la investigación de la primera hidroboración-aminación catalítica asimétrica con Rh(I) que lleva a cabo en la Universidad de Oxford bajo la dirección del profesor John Brown (1995-1997). Allí nace la vinculación de Elena con el entendimiento de las reacciones que adicionan agentes de boración a sustratos insaturados, de forma selectiva. Ese potencial investigador se extrapola a su regreso a España como Titular de Universidad interina en 1997 y permanente en 2000. Inicia una andadura en solitario sobre la generación de nuevo conocimiento en torno a procesos de hidroboración, diboración y  $\beta$ -boración catalizados por diversos metales de transición. Su interés máximo es priorizar procesos de gran selectividad (particularmente enantioselectividad) en la generación de los enlaces C-B, para ser posteriormente funcionalizados con

retención de la selectividad, o directamente tratados como productos de aplicación biomédica. Elena suele decir que los logros se deben a los granitos de arena que todo el equipo ha aportado, no sólo los doctorandos sino también los técnicos de soporte analítico (Ramón Guerrero en RMN) y los colaboradores nacionales e internacionales. Su mayor motivación diaria es llegar al trabajo y sacar el mayor provecho de cada jornada, valorando todos los resultados que forman a un futuro doctor y dejándose impresionar por lo insólito. “Aprender del día a día de la química y de las personas que la manipulan, permiten que el trabajo sea apasionante, y si se consigue generar nuevos conceptos..., éstos deben ser transferidos a través de comunicaciones escritas y foros para llevar el mensaje a la comunidad científica y contribuir al avance de la disciplina.”

## Premio Jóvenes Investigadores 2014 del GEQO

Julio Lloret Fillol



Julio Lloret Fillol nació en Carcaixent (Valencia) en 1977. Obtuvo el grado de doctor en 2006 por la Universidad de Valencia bajo la supervisión del Prof. Pascual Lahuerta y la Prof. Julia Perez-Prieto, trabajando en la síntesis de compuestos quirales organometálicos de dinucleares rodio (II), sus

aplicaciones catalíticas y estudios teóricos. En Diciembre de 2006 se trasladó al grupo del Prof. Lutz H. Gade en la Universidad de Heidelberg (Alemania) como becario postdoctoral del Ministerio de educación y ciencia (2006-2008) y con una Marie Curie IEF (2008-2010). Su trabajo se centró principalmente en catálisis enantioselectiva y en el estudio de los mecanismos de reacción con complejos organometálicos de titanio, zirconio y hafnio. En abril de 2010, se unió a la Universidad de Girona como Ramón y Cajal y recientemente al Institut de Química Computacional i Catàlisi como líder de grupo de investigación joven ([www.stark.udg.edu/juliolloret](http://www.stark.udg.edu/juliolloret)). Actualmente, sus líneas de investigación se focalizan en el desarrollo de la catálisis sostenible y la activación de pequeñas moléculas.



## Medalla de Oro Roscoe y Medalla Westminster “SET for Britain 2014”

María José Marín Altaba

La Dra. María José Marín Altaba, investigadora postdoctoral en la Universidad de East of Anglia (Reino Unido), fue galardonada con la Medalla de Oro Roscoe y con la Medalla Westminster en el certamen “SET for Britain 2014” que se celebra anualmente en la sede del Parlamento de Londres. El trabajo de investigación por el que la Dra. Marín recibió ambas Medallas, sobre la detección y discriminación de los virus de la gripe aviar y humana, es fruto de una



colaboración con los Catedráticos David A. Russell (Universidad de East of Anglia) y Robert A. Field (John Innes Centre). En la concesión del premio no solo se valora la calidad del trabajo de investigación sino que también se valora la capacidad de comunicar su ciencia a un público no especializado. El trabajo de investigación completo se ha publicado en *Org. Biomol. Chem.*, 2013, 11, 7101-7107.

La Dra. Marín se licenció en Ciencias Químicas en el año 2007, por la Universidad de Jaume I de Castellón de la Plana. Realizó su Tesis Doctoral sobre nanopartículas con aplicaciones biológicas en la Universidad de East-Anglia, obteniendo el grado de doctor en 2012. Actualmente es Investigadora en dicha universidad.

## 9th EYCN Delegates Assembly

El Grupo Especializado de Jóvenes Químicos de la RSEQ (JIQ) es parte de la European Young Chemists' Network (EYCN, <http://www.eycn.eu>). EYCN se considera la división joven de EuCheMS, y lleva a cabo numerosas actividades entre las que destacan premios para pósters y comunicaciones en congresos, programas de intercambio y jornadas de salidas profesionales.

Cada año, además, celebra la reunión de delegados de EYCN. Acuden a ella uno o dos representantes de cada una de las 26 sociedades jóvenes que pertenecen a EYCN. El pasado mes de abril tuvo lugar la 9ª reunión en Bucarest, Rumanía, donde, entre otras cosas, se planificó el Evento Satélite de EYCN que se llevará a cabo durante el 5º congreso de EuCheMS (del 31 de agosto al 4 de septiembre, Estambul, Turquía, más información en <http://euchems2014.org>). También se ultimaron los detalles para anunciar el premio EYCA 2014



(<http://www.eyca2014.org>), organizado junto con la Sociedad Química Italiana, que premia a los mejores investigadores jóvenes europeos. Además, EYCN tiene ambiciones más allá de las fronteras europeas, y lleva varios años organizando, junto con la división joven de la American Chemical Society, el programa Young Chemists Crossing Borders, que envía a 6 estudiantes europeos a uno de los congresos de la ACS, y trae a seis estudiantes americanos al congreso biennial de EuCheMS.

Si te interesan las actividades de EYCN, puedes descargar este PDF que hemos elaborado en el JIQ con información sobre la red europea (<http://bit.ly/1jOSmUd>) o puedes estar al día de todas nuestras novedades en las redes sociales (<http://facebook.com/eycn.eu> y <http://twitter.com/youngchemists>).

FERNANDO GOMOLLÓN BEL

*Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH, CSIC-UZ) Vocal del JIQ-RSEQ, Delegado de EYCN.*

### Conferencia de Pierre Joliot-Curie y Anne Joliot sobre Marie Sklodowska-Curie

El pasado 29 de mayo Pierre Joliot-Curie y su esposa, Anne Joliot, impartieron en la Biblioteca Nacional sendas conferencias, como una actividad paralela a la exposición “Marie Sklodowska-Curie: una polaca en París”, que se presenta en el Museo Nacional de Ciencias Naturales hasta el 7 de septiembre de este año. El motivo de la exposición es conmemorar el centenario de la creación de los primeros Institutos dedicados a las aplicaciones de la radiactividad: el Instituto de la Radiactividad de Madrid (1910), el Instituto del Radio de París (1914) y el Instituto del Radio de Varsovia (1932).

Esta pareja de biólogos, perteneciente a la saga más ilustre de la ciencia, ha visitado con cierta frecuencia España en los últimos años, aunque era la primera vez que Anne hablaba en público. Los dos han trabajado en el CNRS, principalmente en fotosíntesis. Anne escogió para su conferencia “Eve Curie, una mujer de excepción”, la figura de la hija pequeña de Pierre y Marie Curie, que es mucho menos conocida que la de su hermana, Irene Joliot-Curie. Eva Curie

es bien conocida como biógrafa de su madre, pero mucho menos como pianista, periodista, escritora y por su labor humanitaria, sobre todo en UNICEF. Durante la Segunda Guerra Mundial se unió a la Francia libre del General de Gaulle, editó varios periódicos y, tras su matrimonio con un diplomático estadounidense, viajó a numerosos países trabajando en pro de la infancia. Presidió el traslado de los restos de su madre al Panteón de Hombres ilustres de París en 1995 y murió recientemente, en 2007, a la venerable edad de 102 años. Parece que solía bromear en que era la única de la familia que no había alcanzado el Premio Nobel.

Por su parte, Pierre Joliot-Curie eligió una conferencia “La investigación tal y como la han vivido tres generaciones de científicos”, en la que reivindicó la pasión y el riesgo en la investigación, así como el papel fundamental de la investigación básica, que da lugar a nuevos conceptos ó aplicaciones. La investigación es una aventura de la imaginación y, al tener un resultado incierto, existe el derecho a equivocarse y a no temer al error. Por propia experiencia, alertó sobre la excesiva burocracia o cargas administrativas, que empobrecen la actividad creativa del científico y también sobre los “excesivos índices” para evaluar la actividad científica sin profundizar en los trabajos reales. También llamó la atención sobre los “temas de moda” en cuanto que, poco después, ya están obsoletos puesto que aparecen otros más modernos.

La Biblioteca Nacional grabó las Conferencias que están accesibles para todos en You Tube:

<http://www.youtube.com/watch?v=MOdy55D6IMQ>



Anne Joliot

## EN RECUERDO DEL PROFESOR M. F. LAPPERT (1928-2014)



El Prof. Michael Franz Lappert nació en Brno capital de la región de Moravia en la actual República Checa, el último día de 1928. Llegó a Londres como refugiado *kindertransport* y falleció el 28 de marzo pasado en Brighton, Sussex, el lugar donde desarrolló la parte más larga y fructífera de su dilatada carrera investigadora.

El Prof. Lappert (Mike) inició su actividad investigadora en 1949 en el Northern Polytechnic, un colegio interno de la Universidad de Londres, cuando empezó a trabajar en su tesis doctoral que culminó en 1951 bajo la dirección del Dr. W. Gerrard. En 1952 fue nombrado Assistant Lecturer en la misma institución en la que fue promocionado a Lecturer en 1954 y Senior Lecturer en Química Orgánica en 1956 donde alcanzó el reconocimiento de Profesor de la Universidad de Londres. En 1959 se trasladó (con cuatro estudiantes de investigación) al Manchester College de Ciencia y Tecnología hasta que en 1964 fue invitado por el Prof. C. Eaborn para formar parte, de la que fue la primera de las nuevas universidades inglesas de los años 60, la University of Sussex. Por razones de edad el Prof. Lappert renunció al cargo en 1995 pero continuó como Research Professor supervisando alumnos de doctorado y colaboradores postdoctorales hasta 2010, sin dejar de hacer investigación hasta los últimos instantes de su vida.

Mike fue Fellow de la Royal Society en 1979, presidente de la Dalton Division de la RSC. Había sido galar-

donado con muchos premios internacionales (Kipping Award ACS 1976, Alfred Stock Meml. Prize German Chemical Soc 2008; Hon. Doctorate München 1989), el más reciente en 2013 año en el que fue investido Doctor Honoris Causa por la Universidad de Murcia.

El objetivo de la mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo por el Prof. Lappert y sus colaboradores ha sido descubrir lo inesperado dentro del área general de la Química Organometálica e Inorgánica, en sistemas extremadamente sensibles al aire y a la humedad. Con el fin de garantizar la solubilidad en hidrocarburos diseñó ligandos muy voluminosos que frecuentemente contenían el fragmento SiMe<sub>3</sub> y sin átomos de hidrógeno en posición β. Tales investigaciones pueden ser descritas como centradas en el ligando y le permitió preparar compuestos de todos los elementos naturales, no radiactivos, de la tabla periódica excluyendo el berilio y los gases nobles. También hizo una relevante aportación en el área de amido complejos y carbenos derivados de olefinas ricas en electrones.

Sus doctorandos, discípulos, colaboradores postdoctorales, todos amigos suyos, muchos de ellos españoles nos encontramos en Brighton con un ser excepcional con una mente extraordinaria y una humildad muy bien llevada, allí aprendimos mucho con Mike a través de sus enseñanzas y consejos, pero más profundamente para muchos de nosotros fue ejemplo su forma de ser dentro y fuera del laboratorio.

El laboratorio 3 (lab three) fue un sitio precioso química y físicamente hablando. Los viernes por la tarde cantábamos “we are ace, we are cool, we are labthree and we rule” con un estupendo espíritu de grupo.

Deja un profundo recuerdo en todos los que tuvimos oportunidad de conocerlo, personalmente o a través de sus trabajos científicos, por su carácter entrañable, su forma sencilla de abordar problemas complejos y su encantadora forma de ser.

Después de 30 años de mi estancia postdoctoral (PT) retomamos un trabajo con muchas posibilidades que nos permitió volver a discutir de química, de música ... Volver a Sussex en 2007 fue precioso. Una tarde reciente, leyendo la novela “Herejes” de Leonardo Padura y por el contenido, pensé en Mike y en comunicarme con él. Murió esa noche.

Nunca podremos olvidarlo porque siempre estará en nuestro corazón pues forma parte de nuestra vida y nos unimos al dolor de su viuda Lorna.

A. ANTIÑOLO, P. TERREROS

Add **Aldrich**<sup>™</sup>



### 25mL Sure/Seal™ from Aldrich

#### Maximize your convenience and minimize waste

Aldrich Chemistry now offers many of our premium synthetic reagents in 25 mL Sure/Seal packaging to better accommodate synthesis performed on a research scale. These valuable reagents are provided in a single shot vial designed to prevent degradation that would occur from repeated usage of the material in larger containers.

For a complete listing of available single-shot reagents, visit

[Aldrich.com/25mlsureseal](http://Aldrich.com/25mlsureseal)

To suggest other products we should offer in 25mL Sure/Seal packaging contact: [TMSMKE@sial.com](mailto:TMSMKE@sial.com)

## Your complete solution for your Organometallic synthesis

Aldrich Chemistry is offering all you need for your synthesis, ranging from the latest technologies and innovations in convenient packaging, to classical reagents and accessories.

For a limited period only we are offering attractive pricing on a large selection of classical organometallics reagents and related glass-ware.

#### Product categories included in this offer :

- 10–40% off Boronic Acids, Grignard reagents, Organotin, Organolithium, Organoaluminium and Organosilicon compounds
- 65% off Anhydrous solvents
- 20% off Airsensitive Glassware, Glove bags and Glove boxes

To learn more, visit

[sigma-aldrich.com/organometallics](http://sigma-aldrich.com/organometallics)

The promotion is valid in Europe until June 30, 2014. Remember to quote **HXF** when ordering any of the promoted products.

©2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA-ALDRICH and ALDRICH are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. Add Aldrich is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC. Aldrich brand products are sold by affiliated Sigma-Aldrich distributors. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) and/or on the reverse side of the invoice or packing slip.