



Anales de Química

La revista de la Real Sociedad Española de Química

segunda época

www.rseq.org/anales

volumen 113

número 2

abril-junio 2017

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Tetralenos pesados: Aspectos generales y aplicaciones en catálisis homogénea,
Javier A. Cabeza y Pablo García-Álvarez

Nanopartículas metálicas solubles para catálisis, Roser Pleixats y Alexandr Shafir

Una aproximación a la historia de la enseñanza de la Química universitaria en España,
Manuela Martín Sánchez, Gabriel Pinto Cañón y María Teresa Martín Sánchez

Entidades colaboradoras



Socios Corporativos

- Sigma Aldrich (Merck)
- Bruker
- Cepsa
- Janssen Cilag
- Feique
- Lilly España

Anales de Química

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Editor General

Miguel Ángel Sierra
Universidad Complutense de Madrid

Comité Editorial

Fernando P. Cossío
Universidad del País Vasco Ikerbasque

Juan José Lucena
Universidad Autónoma de Madrid

Sonsoles Martín Santamaría
Centro de Investigaciones Biológicas del CSIC

Inés Pellón González
ETS de Náutica y Máquinas Navales UPV/EHU

Mariona Sodupe i Roure
Universidad Autónoma de Barcelona

Carmen Redondo
Colegio Estudio

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

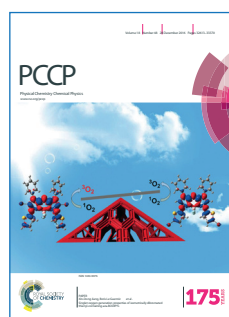
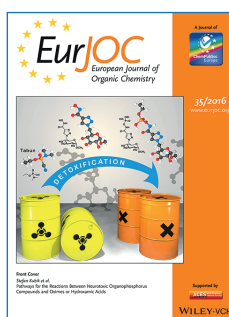
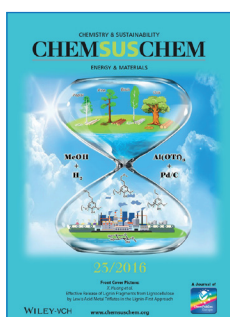
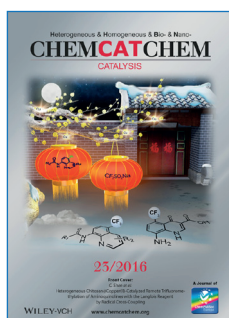
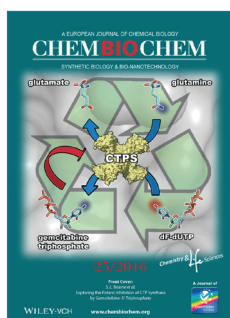
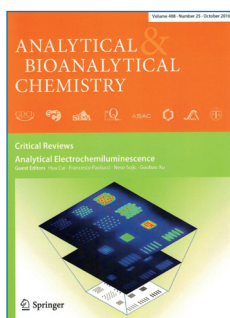
Secretaría Editorial

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química
www.rseq.org

Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense Ciudad Universitaria.
28040 Madrid
Tel (+34) 913 944 356. Fax (+34) 915 433 879



Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química



Sumario



Composición y producción:

Moisés Fernández
Edinova Taller Editorial

Editorial	74
<i>Miguel Ángel Sierra</i>	
Carta del Presidente	75
<i>Jesús Jiménez Barbero</i>	
Cartas al editor	76
<i>Elena Hernández</i> <i>Pascual Román Polo</i>	
Investigación Química	
Tetrileno pesado: Aspectos generales y aplicaciones en catálisis homogénea	77
<i>Javier A. Cabeza y Pablo García-Alvarez</i>	
Nanopartículas metálicas solubles para catálisis	92
<i>Roser Pleixats y Alexandr Shafir</i>	
Historia de la Química	
Una aproximación a la historia de la enseñanza de la Química universitaria en España	100
<i>Manuela Martín Sánchez, Gabriel Pinto Cañón, María Teresa Martín Sánchez</i>	
Enseñanza de la Química	
Preparación de una pintura como hilo conductor de un bloque didáctico temático	113
<i>José Antonio Martínez Pons</i>	
Noticias de la RSEQ	121
Editorial Tebar Flores y la nueva versión de la tabla periódica	137
<i>Pascual Román Polo</i>	
Obituario	
Rafael Pérez Álvarez-Ossorio	139
Robert G. Parr	141

Anales de Química está disponible en versión impresa. Para más información, por favor contactar con pyanezs@ucm.es

Miguel Ángel Sierra

Tenía escrita una editorial maja sobre lo mal que nos tratan los medios de comunicación (una vez más), pero los “sucesos”, como diría mi amigo y editor asociado Fernando Cossío, de estas últimas semanas hacen esto irrelevante. El abandono de los Estados Unidos de América (así, con todas las letras) del acuerdo de París tendrá unas consecuencias impredecibles. Estas serán, probablemente, de mayor trascendencia para la Humanidad que cualquier otra decisión política desde que Franklin D. Roosevelt declaró la guerra a Japón y a Alemania en 1941.

Tengo que decir que no he sido ni soy ecologista. Es más, creo que, en nombre del ecologismo, se han cometido errores que nos han costado muy caros, tales como la demonización de la energía nuclear o la prohibición en los años 60 de los insecticidas clorados. El considerar la energía nuclear como un invento “maligno”, entre otras cosas nos ha alejado de una economía basada en el hidrógeno (que hubiese evitado el calentamiento global) y del desarrollo de tecnologías de fisión menos contaminantes. La publicación del libro de Rachel Carson *La Primavera Silenciosa* en 1962 supuso la prohibición del uso de los insecticidas clorados. La subsecuente reaparición de la malaria ha provocado la muerte de un millón de niños por año durante muchos años. Por si hay dudas, los datos crudos y sin maquillar están en la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, sugiero que los busquéis antes de que la administración Trump la cierre) y en la página web de la Organización Mundial para la Salud (OMS, esta agencia no depende de la administración Trump y no puede cerrarla, al menos de momento).

Si soy o no soy ecologista es algo personal. También es personal el que respete y quiera a un país como Estados Unidos, que me acogió hace muchos años y me permitió aprender, no solo Química, sino también otra forma de pensar y de vivir. Pero quiero dejarlo claro porque nada más personal que mi presente, mi futuro y el futuro de mis hijos y de los hijos de mis hijos.

El calentamiento global del planeta es evidente. Su origen antropogénico parece científicamente razonable. Las causas que están haciendo que las temperaturas suban a nivel planetario son cada vez más incuestionables. Sus consecuencias las vemos en la televisión todos los días. Una certeza del 100% sobre estos temas nunca se podrá alcanzar. Sin embargo, en este caso las evidencias son lo suficientemente claras como para tomar medidas inmediatas. No sé vosotros, pero si voy al médico porque me ha salido un grano y me dice que tiene un 60% de posibilidades de ser un tumor maligno, yo no esperaré a que la certeza fuese del 100%. Me lo quitaría sobre la marcha y tomaría medidas para que no se reprodujera.

Pues Trump y su administración no piensan así. Piensan que los protocolos para controlar el calentamiento global, con el tratado de París al frente, perjudican a la competitividad del mercado americano. Probablemente piensen



también que los científicos somos imbéciles, incluyendo los científicos americanos entre los que se incluyen unos cuantos premios Nobel. Aunque no venga a cuento, lo mismo piensa de algunos de sus médicos cuando le hablan de la necesidad de vacunar a todos los niños.

Estados Unidos se ha denominado asimismo el “defensor de la democracia en el mundo”. Pero ¿qué pasa cuando el “primo de Zumosol” que saca al mundo de sus problemas, se convierte en el “macarra del barrio” que pretende imponer sus ideas al resto? Yo no conozco otra forma de actuar que plantarle cara. No creo que nosotros (por lo menos la Unión Europea) debamos achantarnos ante las bravuconerías de un indocumentado. Da igual que él piense que los indocumentados somos los otros, los que no pensamos como él, o los que tratamos de detener el calentamiento global.

Como químicos nuestro papel en la lucha contra el calentamiento del planeta es clave, aunque la moda de la Química Ambiental ya ha pasado. Como habitantes de este planeta (de momento no tenemos otro) nuestra voz debe hacerse oír. Ahora no se trata de que seamos o no ecologistas, de izquierdas o de derechas, ni de reciclar o no reciclar. Se trata de plantar cara a una amenaza que se nos viene encima y que nos puede costar el futuro. Aquí no hay medias tintas. Aunque la abolición de las medidas ambientales encaminadas a frenar el cambio climático será efectiva dentro de algunos años y para entonces quizá la ciudadanía norteamericana recupere la cordura, la actitud actual de la administración Trump probablemente provocará *de facto* efectos dañinos desde ahora. Una vez abierta la senda más fácil, es tentador seguirla y dejar que cada uno contamine lo que quiera. Ya se las apañarán los que vengan detrás. No dejemos a nuestros gobiernos que lo hagan.

Gracias por leer

MIGUEL Á. SIERRA
Editor General de *Anales de Química*

Jesús Jiménez Barbero

Queridos amigos y colegas,

El verano está llegando y, como suele ser habitual, se van a celebrar numerosos eventos académicos y científicos, incluyendo nuestra reunión Bienal en Sitges. Nos vamos a reunir más de un millar de participantes para hablar de nuestra investigación y para escuchar los últimos avances de nuestros colegas. Será un placer compartir estos días de finales de Junio con vosotros. Va a ser una Bienal muy emotiva para mí, ya que tras cuatro como Secretario General (Lugo, Toledo, Oviedo, Valencia) y otras dos como Presidente (Santander, A Coruña), esta será mi última participación en una reunión científica relacionada con la RSEQ antes de terminar mi período presidencial. Mi gratitud para todos los organizadores de estos eventos y, muy especialmente, para Agustí y Mariona, que se postularon para coordinar esta Bienal en estos tiempos tan complicados, consiguiendo atraer un número espectacular de asistentes.

Los que trabajáis en el ámbito científico ya conocéis las últimas noticias sobre la convocatoria de proyectos del Plan Estatal de Investigación del MINECO. Aunque cuando escribo esta carta todavía no se ha abierto formalmente la convocatoria, el plazo de presentación de solicitudes terminará a finales de la primera semana de julio. El presupuesto de los programas de Retos y Excelencia se mantiene en las mismas cifras de la convocatoria anterior, por lo que ambos programas continuarán siendo muy competitivos. En principio, la convocatoria se resolverá antes de finales de este año.

Unas palabras finales para nuestros jóvenes: el número de jóvenes asociados a nuestra RSEQ ha aumentado de manera espectacular durante los últimos años y las actividades de nuestro grupo de jóvenes investigadores son seguidas con gran entusiasmo. La situación actual y futura de los jóvenes no es fácil, desde luego. La carrera científica es difícil, tiene muchas incertidumbres y está sujeta a numerosas vicisitudes. No obstante, el futuro está en voso-



© 2017 Real Sociedad Española de Química

tros, tanto el de nuestra sociedad como el vuestro. No desmayéis. Seguid aumentando vuestra formación y vuestro conocimiento. Creo que este es uno de los mejores caminos para el desarrollo global e individual. Espero saludar a muchos de vosotros en Sitges. Y también después.

Hasta pronto,
Jesús

JESÚS JIMÉNEZ BARBERO
Presidente de la Real Sociedad Española de Química

Estimado editor:

He tenido ocasión de leer, en el volumen 113, número 1, enero-marzo de 2017 de la revista *Anales de Química*, el artículo «Nombres y símbolos en español de los elementos aceptados por la IUPAC el 28 de noviembre de 2016 acordados por la RAC, la RAE, la RSEQ y la Fundéu», en el que se informa de los acuerdos adoptados en la reunión que mantuvimos, a instancias de Pascual Román (coordinador del grupo de trabajo sobre terminología química de la RSEQ), representantes de todas las instituciones citadas en el título. Quiero felicitar al señor Román, promotor de la reunión y firmante de ese artículo, por la claridad y exactitud con la que en él expone los acuerdos a los que llegamos en relación con las grafías de los nombres españoles de los elementos químicos, aportando, además, las razones que los sustentan.

Como representante de la Real Academia Española en dicha reunión —a la que acudí junto con el académico Salvador Gutiérrez Ordóñez, miembro de la Comisión

de Vocabulario Científico y Técnico de la RAE—, quiero subrayar el hecho de que ese fructífero encuentro constituye un excelente ejemplo de cómo puede trabajarse conjuntamente desde instancias científicas y lingüísticas para establecer y difundir de manera consensuada la terminología científico-técnica en español, servicio impagable a la comunidad hispanohablante, uno de cuyos derechos es, sin duda, poder nombrar todas las realidades, también las de la ciencia y la técnica, en su propia lengua y de acuerdo con las pautas de su ortografía.

Saludos cordiales,

ELENA HERNÁNDEZ

Directora del Departamento de «Español al día»
Centro de Estudios de la Real Academia Española
elenah@rae.es

Estimado editor:

El pasado 5 de junio se reunió la comisión responsable de la organización de las Olimpiadas Científicas 2018 en el País Vasco convocada por la decana de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco, la profesora Esther Domínguez. Las Olimpiadas Científicas locales que se celebran en nuestro centro son las de Biología, Física, Geología, Matemáticas y Química. En la reunión se abordaron y debatieron los asuntos siguientes:

1. Nuevas formas de potenciar la participación de estudiantes y centros de bachillerato.
2. Canalización más eficaz de la información de las Olimpiadas Científicas locales al profesorado y estudiantes interesados.
3. Coordinación de las fechas de las convocatorias para evitar solapamientos.
4. Divulgación conjunta de las convocatorias de las Olimpiadas Científicas locales.
5. Coordinación de las Olimpiadas Científicas nacionales para evitar solapamientos entre ellas.
6. Conocimiento con antelación de las fechas propuestas para cada una de las Olimpiadas Científicas nacionales.

Es conveniente fijar una fecha para la celebración de las Olimpiadas Nacionales de Química con el fin de satisfacer las demandas tanto de estudiantes como del profesorado implicado en su preparación.

En el caso del País Vasco, nos sugieren que se retrase la convocatoria de las Olimpiadas de Química locales tanto como sea posible con el fin de avanzar en el temario. En este sentido, nuestra propuesta es que las Olimpiadas Nacionales de Química se celebren en el penúltimo fin de semana de abril.

En el año 2018, este fin de semana coincide con los días 21 y 22 de abril. Ello permitiría que las Olimpiadas de Química locales se pudieran celebrar entre los días 12 al 23 de marzo. Cada año habría que revisar esta propuesta para tener en cuenta las vacaciones de Semana Santa, pero situando las fechas de la convocatoria a finales del mes de abril del año correspondiente en la medida de lo posible.

PASCUAL ROMÁN POLO

Coordinador de las Olimpiadas de Química del País Vasco
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco
pascual.roman@ehu.es

Las cartas al editor no requieren invitación y deben enviarse directamente a Miguel Á. Sierra: sierraor@ucm.es

Tetralenos pesados: Aspectos generales y aplicaciones en catálisis homogénea

Javier A. Cabeza y Pablo García-Álvarez

Resumen: Complejos metálicos provistos de ligandos tetralenos pesados se conocen desde hace más de 40 años; sin embargo, sus aplicaciones en catálisis homogénea apenas se han estudiado. Esta realidad ha cambiado recientemente, sobre todo desde la aparición de nuevas generaciones de estos ligandos. Este artículo, previa breve descripción de las características generales de los tetralenos pesados y del desarrollo de su química de coordinación, revisa su situación actual en el contexto de la catálisis homogénea.

Palabras clave: Tetralenos pesados, Catálisis homogénea, Metales de transición, Nuevos ligandos, Cooperación metal-ligando.

Abstract: Metallic complexes containing heavier tetralene ligands have been known for more than 40 years; however, their applications in homogeneous catalysis have been little studied. This situation has changed recently, particularly since the appearance of new generations of these ligands. This article starts with a brief description of the general features of heavier tetralenes and the development of their coordination chemistry and ends reviewing the current state of the art in the use of these ligands in homogeneous catalysis.

Keywords: Heavier tetralenes, Homogenous catalysis, Transition metals, New ligands, Metal-ligand cooperation.

INTRODUCCIÓN

Los carbenos son especies neutras provistas de un átomo de carbono con solo seis electrones en su capa de valencia que, dada su insaturación, han sido históricamente considerados como especies transitorias muy reactivas. Esta situación cambió abruptamente cuando los grupos de Bertrand (1988)^[1] y Arduengo (1991)^[2] publicaron la síntesis de los primeros carbenos en estado libre, concretamente el (fosfino)(silil)carbeno acíclico **A** y el bis(amino)carbeno cíclico **B** (Figura 1). Desde la aparición de **B**, que pertenece a la familia de los llamados carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs), se han preparado multitud de subclases de CNHs con sustituyentes y tamaños de anillo diferentes, destacando los de tipo imidazol-2-ilideno.^[3] Los CNHs se han estudiado en profundidad desde los puntos de vista de la química orgánica, inorgánica y teórica y, sin duda, su aparición ha marcado un antes y un

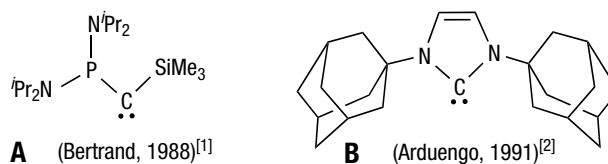


Figura 1. Primeros carbenos acíclico (A) y cíclico (B) aislados

después en la química moderna.^[3,4] En lo que se refiere a su coordinación a metales de transición (M), los CNHs han demostrado que son dadores más fuertes^[5] que los fosfanos,^[6] dando lugar a complejos menos lábiles,^[7] más estables frente a procesos de descomposición térmica y oxidación^[8] y con una mayor capacidad para promover procesos de activación de enlaces (p. ej., adición oxidante),^[9] como consecuencia de la mayor riqueza electrónica del centro metálico. En cuanto a sus propiedades estéricas, a diferencia de los fosfanos, cuyo perfil estérico es cónico, los CNHs tienen un perfil estérico anisotrópico con forma de abanico, donde los sustituyentes de los átomos unidos al átomo carbénico están más orientados hacia el metal.^[5,10] Esto implica que, para sustituyentes similares, los CNHs ejercen una mayor presión estérica sobre el centro metálico que los fosfanos, lo que es crucial para favorecer, por ejemplo, los procesos de eliminación reductora que cierran muchos ciclos catalíticos. Por estas excelentes propiedades, los CNHs han permitido preparar miles de complejos CNH-M^[11] y, lo que es más importante, muchos de ellos se han convertido en catalizadores de referencia (mejores que complejos análogos con fosfanos) para muchos procesos de gran importancia.^[4] Se ha de destacar el papel representado por los CNHs en dos reacciones galardonadas con los premios Nobel de Química de 2005 y 2010, la metátesis de olefinas catalizada por rutenio^[4d,e] y las reacciones de acoplamiento cruzado



J. A. Cabeza

P. García-Álvarez

Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA),
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica,
Universidad de Oviedo-CSIC, 33071 Oviedo
C/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo

C. e.: pga@uniovi.es

Recibido: 08/03/2017. Aceptado: 08/05/2017.

catalizadas por paladio,^[4b,i] respectivamente. En lo que se refiere a carbenos acíclicos de tipo **A**, también se han preparado gran cantidad de los mismos y su química ha sido estudiada en profundidad; sin embargo, a diferencia de los CNHs, estos han encontrado pocas aplicaciones^[12] porque son más inestables térmicamente y frente al aire y la humedad que los CNHs y, además, dan lugar a complejos mucho menos estables,^[13] lo que ha desaconsejado su uso como ligandos en catálisis.^[3c,g]

Por otro lado, los primeros congéneres pesados de los carbenos, es decir, los sililenos, germilenos, estannilenos y plumbilenos, también conocidos como tetrilenos pesados (TPs) o metales del grupo-14,^[14,15] fueron aislados en estado libre mucho antes que sus parientes los carbenos (Figura 2). Este hecho se puede explicar atendiendo a que el estado de oxidación formal +2 en los átomos del grupo-14 incrementa su estabilidad a medida que el número cuántico principal (*n*) aumenta. De hecho, mientras que PbCl₂, SnCl₂ y GeCl₂, este último como su aducto con dioxano (**I**),^[16] son compuestos estables y conocidos desde hace muchos años, el SiCl₂ (únicamente estable en fase gas a altas temperaturas^[17]) solo ha podido ser aislado muy recientemente (2009) como aducto con CHNs muy voluminosos.^[18] El fácil acceso a los dihalogenuros de Ge, Sn y Pb permitió la síntesis temprana de otros germilenos, estannilenos y plumbilenos con distintos sustituyentes. Así, los TPs acíclicos E(η⁵-Cp)₂ (E = Ge, Sn, Pb; Cp = ciclopentadienilo; **II**), preparados por Fischer^[19] y Curtis^[20], y los bis(alquilo)- o bis(amino)-TPs de Lappert^[21] EX₂ (**III**; X = CH(SiMe₃)₂, N(SiMe₃)₂; E = Ge, Sn, Pb), ya fueron preparados en los años 50 y 70. Poco después, aparecieron TPs N-heterocíclicos (ENH), como los derivados con anillos de 4 miembros de Veith E{(N^tBu)₂SiMe₂} (**IV**; E = Ge, Sn, Pb)^[22] o los benzoanulados de 5 miembros E(NSiMe₃)₂C₆H₄ (**V**; E = Ge, Sn),

descritos por Meller y Zuckerman.^[23,24] En lo que se refiere al aislamiento de sililenos estables, la necesidad de utilizar precursores de silicio(IV) y de llevar a cabo un paso de reducción sin duda ralentizó su aparición. Los primeros ejemplares fueron el decametilsilicoceno E(η⁵-Cp*)₂ (Cp* = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo; **II**), descrito en 1986 por Jutzi,^[25] y el ENH tipo 2-silaimidazol-2-ilideno Si(N^tBu)₂C₆H₄ (**V**), cuya síntesis fue publicada por Denk en 1994,^[26] poco después de la del carbeno de Arduengo **B**.^[2]

Teniendo en cuenta lo hasta ahora mencionado, era de esperar que, puesto que se conocía una gran cantidad de TPs estables desde mucho antes que la preparación de los primeros CNHs, su química se desarrollara, al menos, paralelamente. Sin embargo, aunque la química de TPs se ha estudiado en gran profundidad,^[14,15] tanto implicando moléculas libres como complejos de coordinación TP-M, su desarrollo está muy lejos del alcanzado por la química derivada de carbenos metálicos y, en particular, de los CNHs.^[3,4] De hecho, aunque en los últimos 40 años se ha preparado una gran cantidad de complejos TP-M,^[15] la aplicación de los mismos en catálisis homogénea ha sido muy poco explorada.^[27-47] Este artículo recoge, previa breve descripción de las características generales de los TPs y de las razones históricas que han llevado al menor desarrollo de su química de coordinación en comparación con la de los CNHs (incluyendo ejemplos representativos de los TPs más utilizados como ligandos), las aplicaciones de sus complejos en catálisis homogénea, analizando finalmente su potencial como alternativa a otros ligandos.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS TPs

Los TPs más simples responden a la fórmula general EX₂ (E = Si, Ge, Sn, Pb; X = grupo aniónico). A diferencia de los carbenos, cuyo estado fundamental puede ser singlete o triplete dependiendo de los sustituyentes unidos al átomo de carbono,^[3n] los TPs se encuentran, salvo raras excepciones,^[48] en estado singlete (la separación energética entre los orbitales s y p aumenta al bajar en el grupo 14^[49]). Por lo tanto, al igual que los carbenos singletes, los TPs tienen un carácter potencialmente ambifílico o anfótero, ya que el átomo E es a la vez un centro nucleófilo (par de electrones) y electrófilo (orbital p vacante). Sin embargo, la reactividad de los TPs, a diferencia de carbenos singletes, está dominada por su carácter ácido ya que: (i) su orbital p vacante, de mayor tamaño, no puede ser estabilizado tan eficientemente como en los carbenos por interacciones mesoméricas con los pares de electrones de tipo π de los sustituyentes X (grupos halogenuro, alcóxido, amida, etc.)^[50] y (ii) su fortaleza como bases de Lewis no es muy elevada, ya que su par de electrones tiene un gran carácter s y por lo tanto es relativamente inerte.^[51] Además, el mayor tamaño de los elementos E (y el de sus orbitales) y su menor electronegatividad hacen que los enlaces E-X sean normalmente más débiles y más polares que los C-X, lo que se traduce en que los grupos X de los TPs tienen mayor facilidad para ser reemplazados o para participar en reacciones (p. ej.; solvólisis, adiciones,

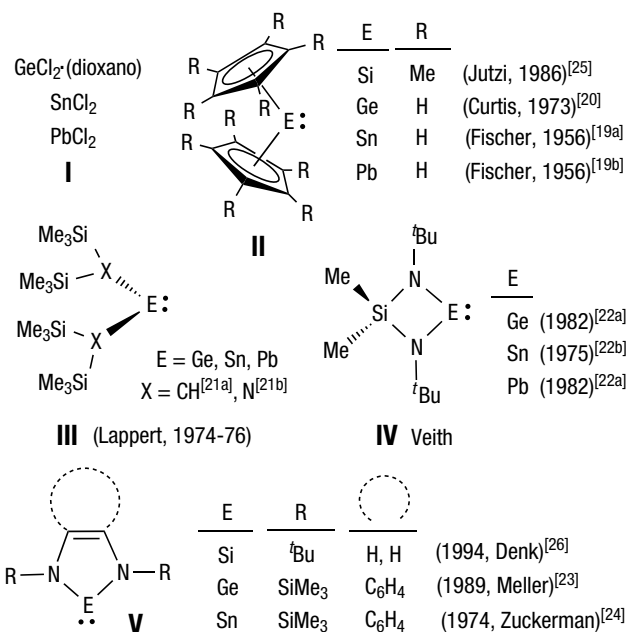


Figura 2. Algunos ejemplos de los primeros TPs acíclicos y cíclicos estables aislados

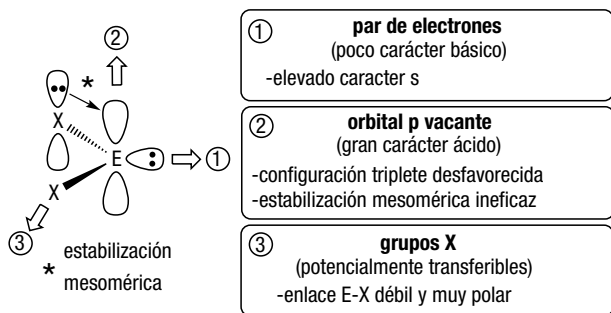


Figura 3. Características generales de los TPs simples

transmetalaciones, etc.).^[14] La Figura 3 muestra las características generales de los TPs, las cuales se acentúan cuanto más se baja en el grupo 14. La elevada reactividad de los TPs como ácidos de Lewis les permite, imitando el comportamiento de los boranos, formar fácilmente aductos estables con bases.^[14c,e,n,h,15] Es importante por tanto diferenciar tres tipos generales de TPs, los simples (**S-TP**), los estabilizados por dadores intermolecularmente (**D-TP_{inter}**), pudiendo ser en ambos casos acíclicos o cíclicos, y los estabilizados por dadores intramolecularmente (**D-TP_{intra}**) (Figura 4). En los estabilizados por dadores (D), la interacción D-E conduce a una disminución del carácter anfótero, a una mayor basicidad y a una mayor estabilidad del **D-TP** (el átomo E es al menos tricoordinado) con respecto a los **S-TPs**. Los **D-TPs** se pueden considerar como iluros, en analogía a los compuestos de Wittig $R_2C=PR_3$, los cuales han demostrado ser ligandos muy versátiles en química de coordinación.^[52]

La reactividad general de los TPs, condicionada por las características anteriormente descritas, por la enorme versatilidad que ofrece la existencia de 4 átomos E distintos (estabilizados por dadores o no) y porque los grupos X pueden ser virtualmente cualquier resto aniónico, es muy amplia y ha sido recogida en varias revisiones bibliográficas.^[14,15] Entre otras características, los TPs han demostrado que (i) son capaces de activar moléculas pequeñas de gran interés, como H_2 ,^[53] CO_2 ,^[14j,54] CO ,^[55] NH_3 o hidrazinas,^[56] P_4 ,^[57] etc.,^[14j,l] (ii) se pueden insertar en enlaces σ

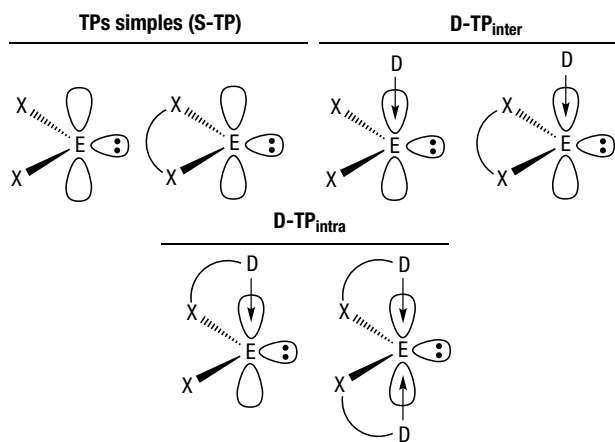


Figura 4. Tipos generales de TPs (otras configuraciones dentro de estos tipos básicos también son posibles)

orgánicos e inorgánicos, activando, por ejemplo, enlaces C-F o C-H muy poco reactivos;^[58] (iii) promueven procesos de cicloadición y/o acoplamiento con sustratos insaturados (cetonas, alquenos, alquinos, aldehídos, etc.), dando lugar a metalaciclos;^[59] (iv) pueden sufrir inserciones de sustratos insaturados en el enlace E-X, lo cual tiene especial interés cuando X = H (adición de hidruros);^[14j,60] (v) sirven, en muchos casos utilizando su mencionada capacidad para formar aductos con bases pero también con ácidos o con ambos de forma simultánea, para la preparación de moléculas de gran interés académico y sintético, como, por ejemplo, cetonas pesadas ($O=EX_2$),^[14g,61] dihidruros del grupo XIV y etilenos inorgánicos,^[14d,62] o especies donde el átomo E está en estado de oxidación cero, como las tetrilonas ($L \rightarrow E \leftarrow L$; L = dador neutro);^[63] (vi) son activos organocatalizadores, por ejemplo, en reacciones de hidrobromación,^[64] polimerización de lactidas u otros ésteres cíclicos,^[65] ciclación o polimerización de isocianatos,^[66] etc.; (vii) pueden usarse como precursores para la preparación de films con propiedades interesantes, como, por ejemplo, SnO o PbTe;^[67] y (viii) por supuesto, pueden actuar como ligandos frente a metales de transición.^[15, 27-47]

DESARROLLO DE QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE LOS TPs

Como se ha comentado anteriormente, el desarrollo de la química de coordinación de los TPs está muy lejos del alcanzado por los CNHs, sobre todo en lo que se refiere a estudios de reactividad (a nivel estequiométrico y catalítico) con sus complejos. Este subdesarrollo se debe fundamentalmente a que los complejos TP-M son, o se les atribuye ser, menos estables que los CNH-M, puesto que se han descrito procesos de hidrólisis,^[68] oxidación^[69] o desplazamiento del ligando TP^[70] con los mismos (los enlaces E-X son más débiles y más polares que los C-X y la fuerza de los enlaces E-M es en general menor que la de los enlaces C-M, tanto más cuanto más abajo esté E en la tabla de períodos^[71]). Además, mientras que la mayoría de los carbenos no necesitan ser aislados para la preparación de sus complejos metálicos (p. ej., los CNHs se pueden preparar *in situ* a partir de sales de azolio^[3a,e] y los carbenos clásicos de Fischer a partir de carbonilos metálicos^[72]), la preparación de complejos TP-M requiere, generalmente, TPs aislados,^[15] con las dificultades que conlleva por su inestabilidad frente al aire y la humedad. Se conocen otros métodos para la preparación de complejos TP-M que no usan TPs en su forma libre (ver más adelante) que se han desarrollado fundamentalmente para la preparación de silileno-complejos.^[15f,g]

A pesar de estos problemas de estabilidad, la química de coordinación de TPs no ha dejado de avanzar debido, fundamentalmente, a que, a diferencia de los CNHs, los TPs pueden participar activamente con el M en sus reacciones,^[73] lo que se ha demostrado incluso en algunas aplicaciones de sus complejos en catálisis.^[27,29,37,40] Esta capacidad cooperativa se asocia a la ya comentada gran acidez de Lewis del átomo E, que puede interactuar con sustratos dadores, y a la elevada polaridad de los enlaces E-X, que pueden sufrir la inserción de sustratos (ver más adelante).

Además, nuevas generaciones de TPs, fundamentalmente del tipo **D-TP_{intra}**, han demostrado ser ligandos más estables y más dadores (tanto o más que los CNHs,^[74]) que otros TPs más clásicos.

En la Figura 5 se recogen ejemplos representativos de TPs utilizados como ligandos en química de coordinación, algunos de ellos ya mencionados en la Figura 2. De la mayor parte de los TPs representados se conocen también sus versiones con plomo, sin embargo, estos han sido comparativamente mucho menos estudiados.^[14c,15h-j] En lo que se refiere a TPs acíclicos (**S-TP** o **D-TP_{inter}**), GeCl_2 ·(dioxano) y SnCl_2 (**I** en la Figura 5) se han utilizado como ligandos en una gran cantidad de complejos metálicos desde los inicios de la química de coordinación de TPs;^[15i] sin embargo, estos se usan principalmente, tanto en su estado libre como ya coordinados, para la síntesis de TPs o TP-Ms más

complejos, respectivamente, mediante procesos de metátesis de los grupos halogenuro.^[14n,15i] El aducto de SiCl_2 con el CNH 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (**I** en la Figura 5), a pesar de su reciente descubrimiento,^[18] ya ha demostrado una excelente capacidad para actuar como ligando frente a metales de transición.^[14h,i] La familia de TPs acíclicos que han dado lugar al mayor número de complejos metálicos^[15h-j] son los TPs de Lappert EX_2 (**III** en la Figura 5; $\text{X} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{E} = \text{Ge}$, Sn), o derivados similares provistos también de grupos X muy voluminosos como arilóxidos o tioarilóxidos. La alta inestabilidad de los TPs acíclicos de silicio no estabilizados por dadores adicionales ha dificultado su uso como ligandos. Por ejemplo, la versión de silicio de los bis(amino)-TPs de Lappert, $\text{Si}(\text{HMDS})_2$ ^[75] caracterizada por West en el año 2003, tiene una vida media de unos pocos minutos a 0 °C. En lo que se refiere a TPs cíclicos (**S-TP** o **D-TP_{inter}**), los TPs de Veith $\text{E}\{(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{SiMe}_2\}$ (**IV** en la Figura 5; $\text{E} = \text{Ge}$, Sn) se han incorporado a muchos complejos metálicos desde los 80.^[76] De nuevo, merece la pena destacar que la versión de silicio de los TPs de Veith solo es estable a temperaturas inferiores a 77 K.^[77] Como se mencionó anteriormente, el primer silileno cíclico estable, $\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{C}_2\text{H}_2$ (**V** en la Figura 5) se sintetizó en 1994 por Denk y colaboradores,^[26] lo que supuso un gran avance en la química de coordinación de los TPs. Desde entonces, la química de coordinación derivada de este silileno y de sistemas similares equipados con diferentes grupos N-R , ciclos saturados, ciclos benzoanulados, etc., ha sido ampliamente desarrollada por diferentes grupos de investigación.^[14k,r,s,15e] En lo relativo a germilenos y estannilenos similares (tipo ENH con anillos de 5 miembros), su química de coordinación se ha desarrollado en menor medida,^[14o,q,78] destacando las aportaciones durante la primera década de los 2000 del grupo de investigación de Hahn, usando, entre otros, ligandos bidentados con ciclos benzoanulados (**V** en la Figura 5).^[14o] En 1999, Kira y colaboradores consiguieron aislar el primer bis(alquil)silileno, el derivado $\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{C}_2\text{H}_4$ (**VI** en la Figura 5).^[79] Su química de coordinación, dada la baja estabilidad de este silileno, se restringe a complejos de los grupos 10 y 11 de la tabla periódica.^[14m,80] Los análogos al silileno de Kira de germanio^[81] y estaño^[82] también existen, pero no se conoce ningún complejo derivado de los mismos.^[83] En 2006, el grupo de Driess descubrió en sus intentos para preparar sililenos estabilizados por fragmentos β -dicetiminato, el primer silileno estable de tipo heterofulveno (**VII** en la Figura 5),^[84] que ha permitido llevar a cabo estudios de reactividad muy interesantes con sus complejos,^[14k,15e] principalmente con derivados de níquel e iridio. El análogo a **VII** de germanio^[85] también se ha descrito; sin embargo, no se conoce ningún complejo del mismo.^[83] Por último, merece la pena destacar una clase emergente de germilenos y estannilenos cíclicos bis(sililo) estabilizados con PET_3 (**VIII** en la Figura 5),^[86] que a pesar de su reciente descubrimiento por el grupo de Marschner (2011), ya han sido empleados como ligandos en varios complejos metálicos.^[14c] Las reacciones de estos TPs como ligandos se caracterizan por la migración de la PET_3 del átomo E al centro metálico. El análogo de silicio de **VIII** no es estable.^[87]

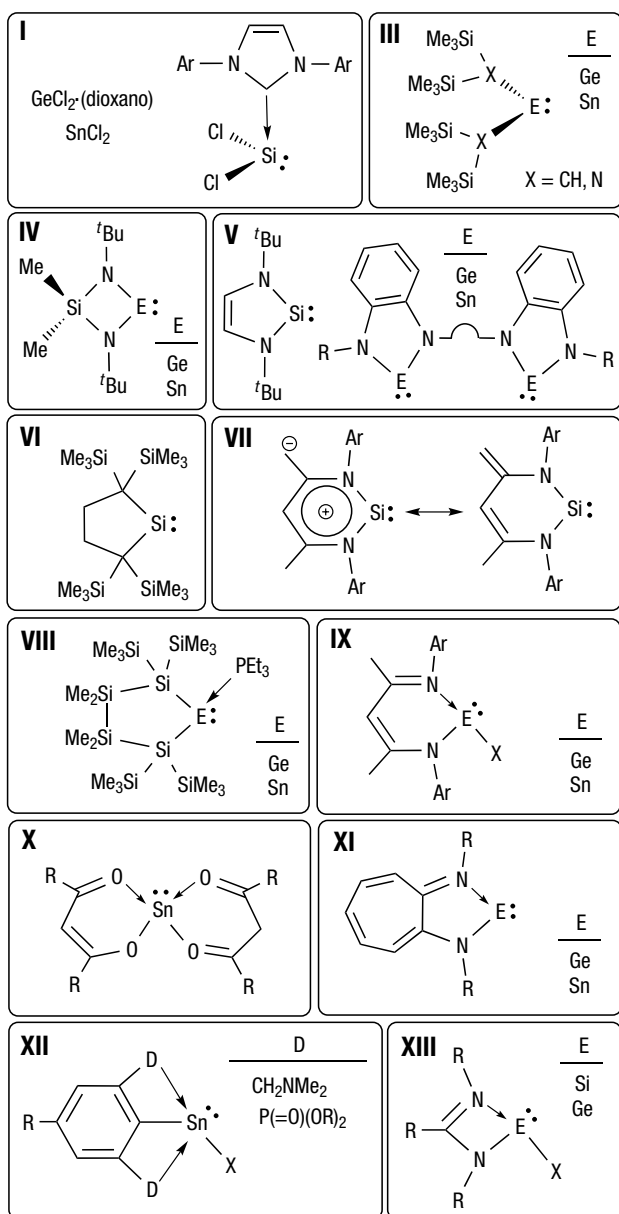


Figura 5. Ejemplos representativos de TPs utilizados como ligandos en química de coordinación

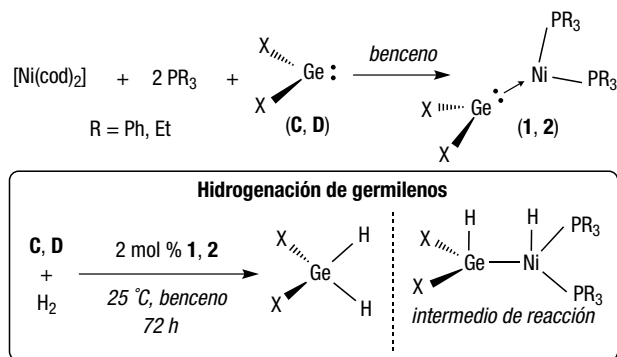
En lo que se refiere a **D-TP**_{intra}, aquellos estabilizados por fragmentos β -dicetiminato (**IX**),^[14ll,n,p,q] β -dicetonato (**X**),^[15il] aminotroponiminato (**XI**),^[14p,q] 2,6-bis(D)fenil [D = CH₂NMe₂ o P(=O)(OⁱPr)₂] (**XII**)^[88] y amidinato (**XIII**),^[15a-c] entre otros, han dado lugar a multitud de complejos metálicos (Figura 5). Entre todos los **D-TP**_{intra}, aquellos estabilizados por fragmentos amidinato (**XIII** en la Figura 5) se erigen como los más relevantes y se puede decir que han revolucionado la química de coordinación de los TPs en general. De hecho, desde la síntesis en 2006 por el grupo de Roesky^[89] del primer amidinatosilileno, la química de coordinación de este tipo de TPs ha crecido exponencialmente, estando hoy representada por más de 100 complejos que incluyen metales de la mayoría de los grupos de la tabla periódica. También monopolizan la mayoría de las aplicaciones catalíticas conocidas para complejos TP-M.^[27-47]

En las siguientes secciones se describen las aplicaciones más relevantes de complejos con ligandos **S-TPs**, **D-TP**_{inter} y **D-TP**_{intra} descritas hasta diciembre de 2016 en el campo de la catálisis homogénea, siguiendo, dentro de lo posible, un orden cronológico.

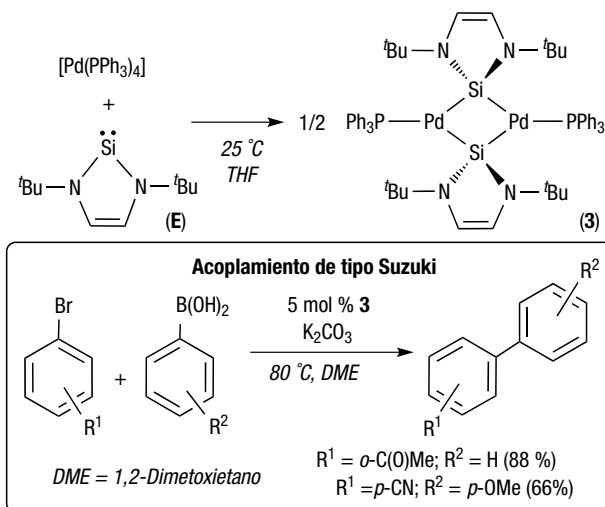
COMPLEJOS CON LIGANDOS S-TPs O D-TP_{INTER} EN CATALISIS HOMOGÉNEA

El grupo de Holl describió en 1997 la síntesis de los complejos de níquel(0) [Ni(GeX₂)(PR₃)₂] [R = Ph, Et; X = CH(SiMe₃)₂ (**1**), N(SiMe₃)₂ (**2**)] por reacción de [Ni(cod)₂] (cod = 1,5-ciclooctadieno) con los correspondientes germilenos de Lappert (**C**, **D**)^[21] en presencia de fosfina (Esquema 1).^[27] **1** y **2** demostraron ser capaces de catalizar la hidrogenación en condiciones suaves de los germilenos **C** y **D** a los correspondientes germanos.^[27] Lo relevante de esta transformación radica en el intermedio de reacción, la especie “[NiH(GeHX₂)(PR₃)₂]”, en la que uno de los dos hidruros se encuentra en el átomo de germanio.

En 2001, Fürstner y colaboradores publicaron la síntesis del dímero de paladio(0) [Pd₂{ μ -Si(N^tBu)₂C₂H₂}(PPh₃)₂] (**3**) por reacción del silileno Si(N^tBu)₂C₂H₂ (**E**)^[26] con [Pd(PPh₃)₄] (Esquema 2).^[28] Es destacable que el CNH C(N^tBu)₂C₂H₂, análogo a **E**, da lugar al complejo monóme-



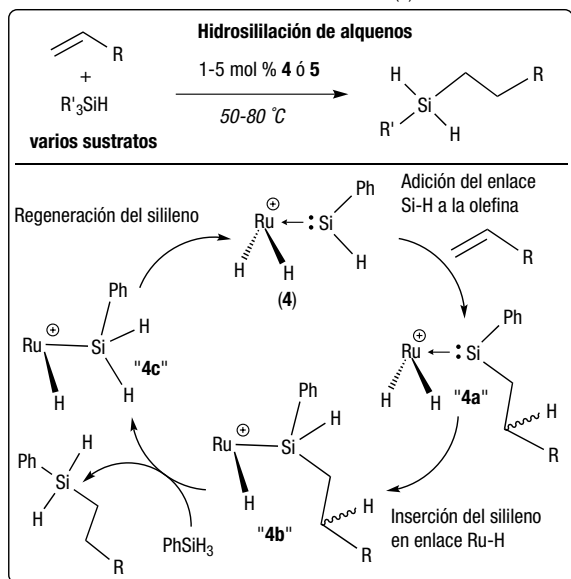
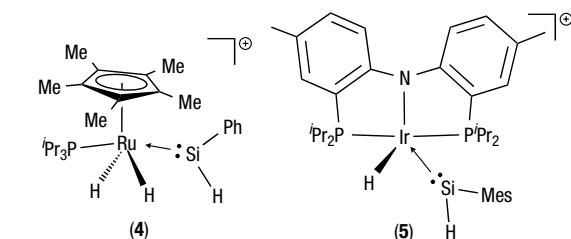
Esquema 1. Hidrogenación de germilenos promovida por **1** y **2**



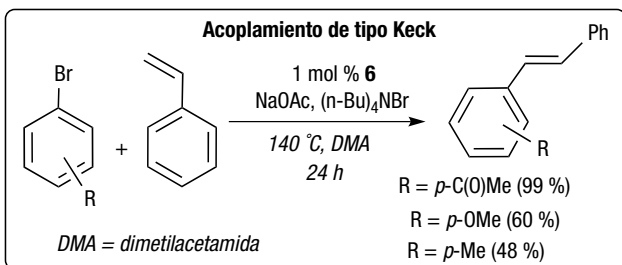
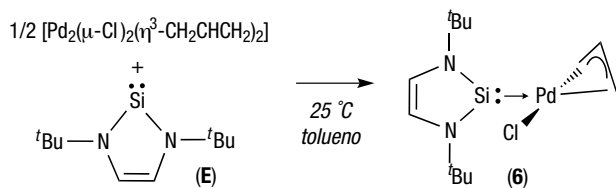
Esquema 2. Acoplamiento de Suzuki catalizado por **3**

ro homoléptico [Pd{C(N^tBu)₂C₂H₂}].^[90] Al igual que este complejo con CNH, **3** también demostró ser catalíticamente activo en reacciones de tipo Suzuki (Esquema 2).^[28]

Los trabajos más importantes con este tipo de TPs son sin duda los del grupo de Tilley,^[15f] que pudo demostrar desde principios del 2000^[29d] que complejos con silileno, muchas veces propuestos como intermedios,^[91] son activos en reacciones catalíticas en las que intervienen organosilanos.^[29] En particular, los complejos catiónicos de rutenio(IV) [RuH₂Cp*(PⁱPr₃)(SiHPh)][B(C₆F₅)₄] (**4**) e iridio(III) de tipo pincer [IrH{ κ^3 P,N,P-(N(2-PⁱPr₂-4-Me-C₆H₃)₂)(SiHMes)}][B(C₆F₅)₄] (**5**) (Esquema 3), u otros con distintos sustituyentes en el silicio y/o aniones, resultaron ser catalizadores efectivos para la hidrosililación de una gran variedad de alquenos.^[29] Estas reacciones conducen a silanos secundarios con una selectividad anti-Markovnikov inusualmente alta y transcurren a través de un novedoso mecanismo en el que (Esquema 3, abajo): (a) el alqueno entrante interacciona como nucleófilo con el orbital p vacante del silileno produciéndose la adición directa del enlace Si-H a la olefina y generándose un nuevo silileno, “**4a**” (este paso está fuertemente influenciado por la naturaleza catiónica de los complejos, ya que derivados similares neutros no reaccionan con alquenos ni a temperaturas elevadas);^[30a] (b) se produce la inserción del silileno en un enlace metal-hidruro para generar un sililo, “**4b**”; (c) la eliminación reductora Si-H, posiblemente promovida por la adición de un segundo equivalente de silano (lo cual se pudo demostrar con complejos silileno pincer PNP similares a **5**^[29b]), genera el producto final y un nuevo silil-complejo, “**4c**”; y (d) se regenera el silileno por migración-1,2 de un átomo de hidrógeno del silicio al metal. La viabilidad de este mecanismo (Esquema 3, abajo) ha sido verificada mediante cálculos teóricos.^[30] Los complejos **4** y **5** se prepararon por reacción de los silil-derivados neutros [RuHClCp*(SiH₂Ph)(PⁱPr₃)] y [IrH{ κ^3 P,N,P-(N(2-PⁱPr₂-4-Me-C₆H₃)₂)(SiH₂Mes)}] con Li[B(C₆F₅)₄] y [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], respectivamente.^[29c,d] Complejos análogos a **4** y **5** también han demostrado ser activos en hidrosililación de cetonas.^[29e,f]

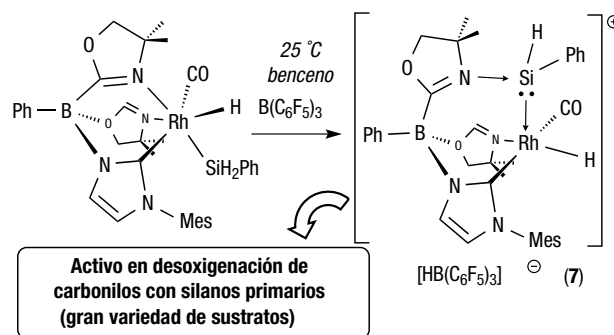


Esquema 3. Hidrosililación de alquenos catalizada por 4 y 5 y mecanismo en el caso de 4 (con 5 el mecanismo es similar)



Esquema 4. Acoplamiento de Heck catalizado por 6

En 2008, los grupos de Roesky y Ding investigaron la actividad del complejo de paladio(II) [PdCl(η³-CH₂CHCH₂)₂]{Si(N^tBu)₂C₂H₂} (6), preparado por reacción del silileno E con [Pd₂(μ-Cl)₂(η³-CH₂CHCH₂)₂], en acoplamientos de tipo Heck (Esquema 4).^[31] 6 demostró ser efectivo, aunque a altas temperaturas, con los bromoarilos mostrados en el Esquema 4. También se llevaron a cabo reacciones adicionando agua, conocido su efecto acelerador con catalizadores Pd-CHN;^[92] sin embargo, esta adición dio lugar a la descomposición de 6, que es muy sensible al aire y a la humedad.

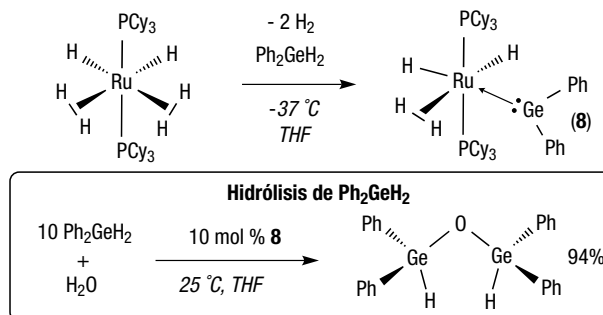


Esquema 5. Síntesis del complejo 7

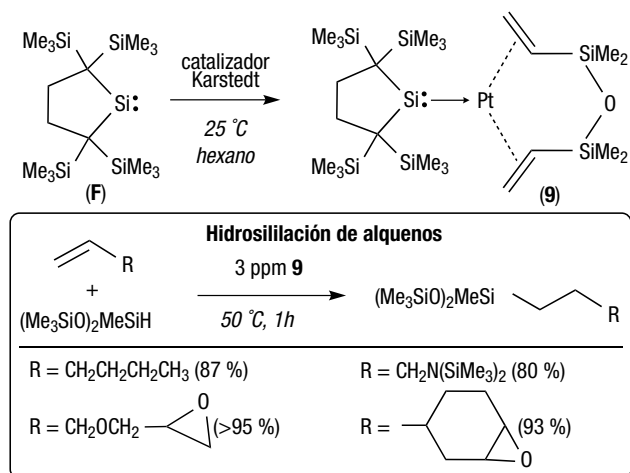
En 2015, el grupo de Sadow sintetizó el compuesto catiónico de rodio(III) [RhH{κ³N,Si,C-PhB(Ox^{Me2})₂(Ox^{Me2}SiHPh)Im^{Mes}}CO][HB(C₆F₅)₃]⁻ (7; Ox^{Me2} = 4,4-dimetil-2-oxazolona; Im^{Mes} = 1-mesitilimidazol-2-ilideno) por reacción del silil-derivado neutro [RhH{κ³N,N,C-PhB(Ox^{Me2})₂Im^{Mes}}CO] con [B(C₆F₅)₃]⁻ (Esquema 5).^[32] Este compuesto contiene un silileno SiHPh coordinado a rodio y estabilizado por el átomo de nitrógeno de una oxazolina, lo que evidencia que el silileno es más electrofílico que el centro metálico. 7 demostró ser un catalizador eficiente en condiciones suaves (25–80 °C; 1 mol % catalizador) en la desoxigenación de ésteres a éteres, amidas a aminas y aldehídos a hidrocarburos, utilizando silanos primarios como reductores.^[32]

El mismo año, Sabo-Etienne, Grellier y colaboradores publicaron que el complejo de rutenio(II) [RuH₂(η²-H₂)₂](PCy₃)₂(GePh₂)₂ (8), preparado por reacción de [RuH₂(η²-H₂)₂](PCy₃)₂ con Ph₂GeH₂ (Esquema 6), cataliza la hidrólisis de Ph₂GeH₂ al digermoxano (HPh₂Ge)₂O.^[33]

Por último, en 2016, el grupo de Iwamoto preparó el complejo de platino(0) [Pt(η⁴-DVTMS){Si(CSiMe₃)₂C₂H₄}]₂ (9; DVTMS = 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano) por reacción del silileno de Kira Si{C(SiMe₃)₂}₂C₂H₄ (F)^[79] con el catalizador de Karstedt, catalizador de platino de referencia para reacciones de hidrosililación, [Pt₂(μ-η⁴-DVTMS)(η⁴-DVTMS)₂]^[93] (Esquema 7).^[34] 9 demostró tener una actividad similar a la del catalizador de Karstedt en la hidrosililación de olefinas terminales con distintos grupos funcionales (Esquema 7), y muy superior a la del CNH-complejo análogo a 9 [Pt(η⁴-DVTMS){C(NMe)₂C₂H₂}].^[34]



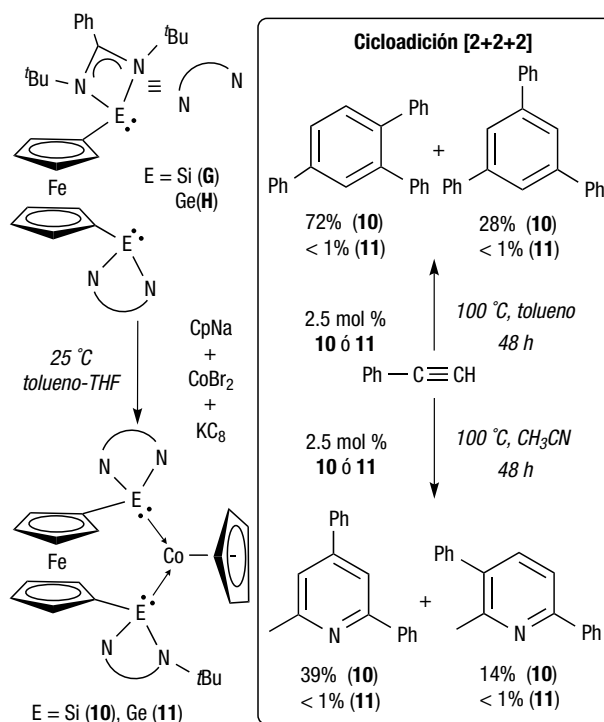
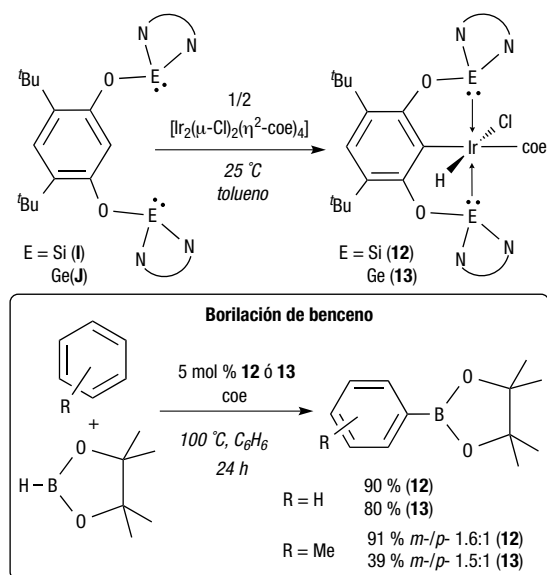
Esquema 6. Hidrólisis de Ph₂GeH₂ catalizada por 8

Esquema 7. Hidrosililación de alquenos catalizada por **9**

COMPLEJOS CON LIGANDOS D-TP_{INTRA} EN CATALISIS HOMOGÉNEA

La primera publicación que describe el potencial de un complejo $[\text{M}(\text{D-TP}_{\text{intra}})]$ en catálisis homogénea es de 2012.^[35] En ella, el grupo de Driess utiliza los complejos de cobalto(I) $[\text{Co}(\text{h}^3\text{-Cp})(\kappa^2 E, E-(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{Fc}]$ [E = Si (**10**), Ge (**11**); tBu₂bzam = 1,3-di(terc-butil)benzamidonato], provistos de ligandos quelato bis(silileno) y bis(germileno), respectivamente, en reacciones de cicloadición [2+2+2] (Esquema 8). **10** permitió obtener conversiones de moderadas a altas en las reacciones ensayadas; sin embargo, el bis(germileno) **11** demostró ser totalmente inactivo. Los autores atribuyen la inactividad de **11** a la mayor fortaleza de los enlaces Co–Ge, lo que impide la generación de las vacantes coordinativas necesarias. Sin embargo, esta explicación contradice la conocida mayor debilidad de los enlaces E–M (considerando TPs que solo difieren en los sustituyentes de E) al bajar en el grupo 14.^[71] **10** y **11** se prepararon por reacción de **G** y **H** (ferrocenos funcionalizados con TPs estabilizados por amidinatos) con un precursor “CpCo” generado *in situ* (Esquema 8).

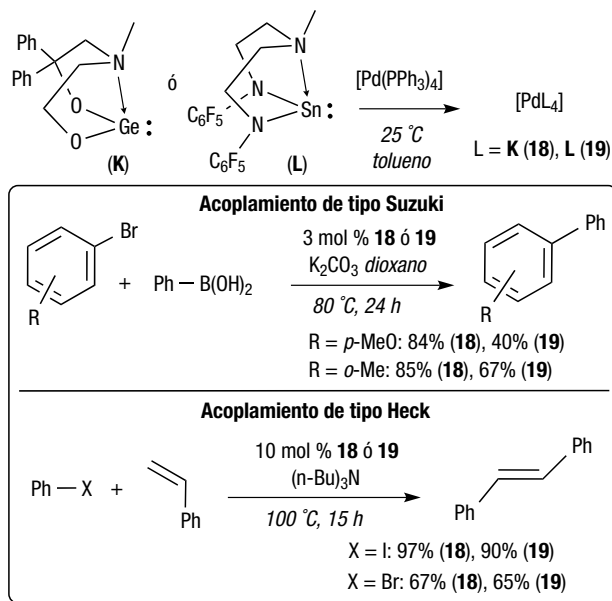
Pocos meses después, el mismo grupo, en colaboración con el de Hartwig, publicó la síntesis de los complejos de iridio (**III**) $[\text{IrHCl}(\text{coe})\{\kappa^3 E, C, E-(\text{tBu}_2\text{bzam})_2\text{Rc}\}]$ [E = Si (**12**), Ge (**13**); coe = cicloocteno; RcH₃ = 4,6-di(terc-butil)resorcinol], por reacción de los ligandos bis(TPs) $\{\text{E}(\text{tBu}_2\text{bzam})_2\text{RcH}$ [E = Si (**I**), Ge (**J**)] con $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^2\text{-coe})_4]$ (Esquema 9).^[36] **12** y **13**, junto con otro compuesto descrito en ese mismo trabajo, resultaron ser los primeros complejos de iridio provistos de ligandos de tipo pincer ECE (E = Si, Ge). En estos complejos se pudo determinar por RMN que el bis(silileno) **I** tiene una capacidad dadora mayor que la de su análogo de germanio **J** y que ambos son mucho más dadores que ligandos pincer análogos de tipo PCP (donde P son fosfanos muy básicos con restos tBu o NⁱPr).^[36] Como prueba de la elevada capacidad dadora de estos ligandos, **12** y **13** demostraron ser catalizadores eficientes en la borilación de benceno y tolueno con HBpin

Esquema 8. Cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por **10** y **11**Esquema 9. Borilación de benceno catalizada por **12** y **13**

(pin = pinacolato) en presencia de coe como abstractor de hidrógeno (Esquema 9).^[36] Sin embargo, se observaron conversiones bajas o nulas con arenos más sustituidos, como xilenos o mesitileno, lo que los autores atribuyeron al gran volumen de los ligandos empleados. La actividad mostrada por **12** y **13**, aunque mayor que la de complejos

de iridio similares provistos de ligandos PCP,^[36] resultó ser claramente inferior a la de otros complejos con ligandos bidentados nitrógeno-dadores menos voluminosos.^[94] De nuevo, Driess, Hartwig y colaboradores hicieron uso de los ligandos **I** y **J** para preparar los primeros complejos de níquel provistos de ligandos de tipo pincer ECE (E = Si, Ge), concretamente, los derivados plano-cuadrados $[\text{NiBr}\{\kappa^3\text{E}, \text{C}, \text{E}-\text{E}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{Rc}\}]$ [E = Si (**14**), Ge (**15**)] (Esquema 10).^[37] **14** y **15** (5 mol % cat. y CuI; 2 eq. de Cs_2CO_3 ; dioxano 100 °C) mostraron, con actividades comparables a las de complejos isoelectrónicos con ligandos pincer PCP, ser activos en reacciones de tipo Sonogashira, en particular, en el acoplamiento de fenilacetileno y (E)-1-iodo-1-octeno a (E)-dec-3-en-1-il-benceno (39% (**14**), 53% (**15**)).^[37] Sin embargo, lo más relevante de este trabajo consistió en el aislamiento de la especie catalíticamente activa, que resultó ser el aducto entre el producto de transmetalación y CuX, $[\text{Ni}(\text{CCPh})\{\kappa^3\text{E}, \text{C}, \text{E}-\text{E}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{Rc}\}] \cdot \text{CuX}$ [E = Si (**16**), Ge (**17**); X = Br, I], el cual se mantiene gracias a la interacción entre los átomos de níquel, cobre, E y el resto alquinilo (Esquema 10).^[37] Aunque la actividad de **14** y **15** en esta reacción es modesta, la capacidad no-espectadora de los TPs permitió el aislamiento de un intermedio de reacción muy poco común (**16** y **17**), lo que proporcionó valiosa información sobre los pasos elementales que operan en este tipo de acoplamiento (Esquema 10).^[37]

A principios de 2013, el grupo de Zaitsev estudió la reactividad del bis(alcoxi)germileno $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{OCPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (**K**)^[95] y del bis(amino)estannileno $\text{Sn}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (**L**),^[96] ambos estabilizados intramolecularmente por una interacción E-NMe, frente a distintos precursores de paladio(0) y paladio(II).^[38] Por reacción de **K** y **L** con $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, sintetizaron los comple-

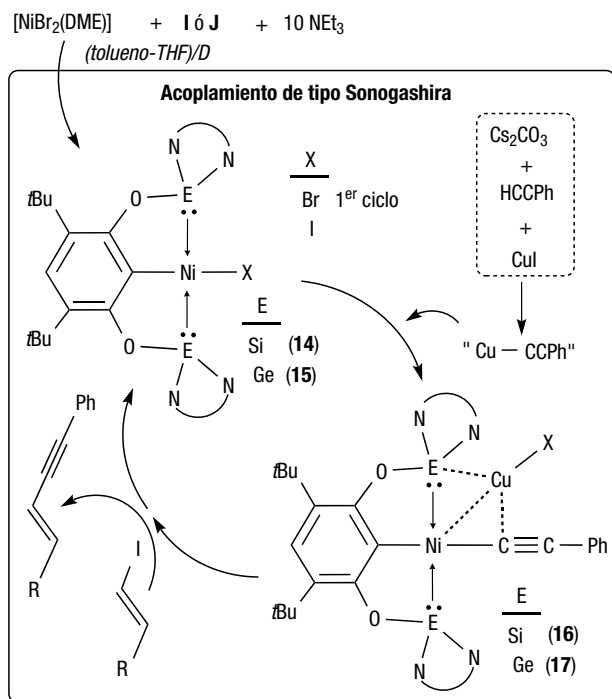


Esquema 11. Acoplamientos de Suzuki y Heck catalizados por **18** y **19**

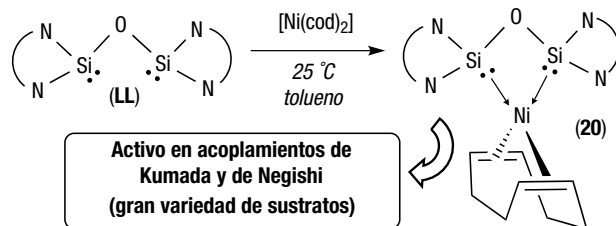
jos tetrasustituidos $[\text{PdL}_4]$ (L = **K** (**18**), **L** (**19**)) y evaluaron la actividad de estos complejos en reacciones de acoplamiento de Suzuki y de Heck (Esquema 11).^[38] Ambos mostraron actividades modestas en las reacciones ensayadas, siendo más activo el germileno-complejo **19**.

En marzo de ese mismo año, los grupos de Enthaler e Inoue utilizaron el complejo de níquel(0) $[\text{Ni}(\eta^4\text{-cod})\{\kappa^2\text{Si}, \text{Si}(\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{O})\}]$ (**20**; Esquema 12), preparado reaccionando $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ con el bis(silileno) $(\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{O})_2$ (**LL**),^[97] en acoplamientos de Kumada y de Negishi.^[39] La eficiencia de **20** en estos procesos fue probada con una gran cantidad de sustratos RX, mostrando, excepto con halogenuros de alquilo, una elevada actividad y selectividad general en condiciones suaves (70 °C; 2 mol % catalizador).^[39]

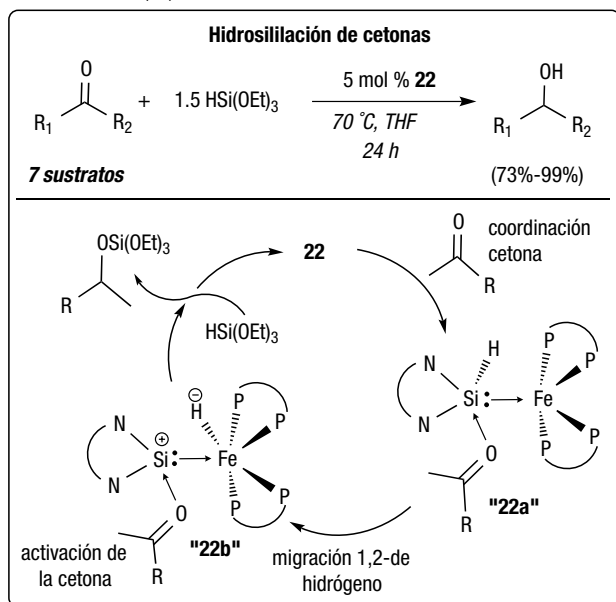
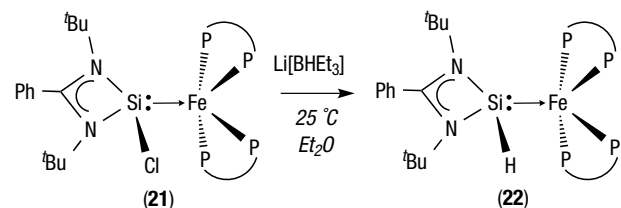
Un mes después, el grupo de Driess publicó la capacidad que tiene un complejo de hierro(0) con un ligando amidinato-hidruro-silileno, concretamente $[\text{Fe}(\kappa^2\text{P}, \text{P-dmpe})\{\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})\text{H}\}]$ (**22**) (dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfanil)etano), para activar varias cetonas y promover su hidrosililación catalítica con $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.^[40] Este complejo se sintetizó por transmetalación de $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ con el cloroderivado $[\text{Fe}(\kappa^2\text{P}, \text{P-dmpe})\{\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}]$ (**21**), que se puede preparar fácilmente por reacción de $\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})\text{Cl}$ (**M**)^[89] con $[\text{Fe}(\kappa^2\text{P}, \text{P-dmpe})(\text{PMe}_3)]$ (Esquema 13).^[40]



Esquema 10. TPs cooperan con átomos de Ni y Cu para formar la especie activa en reacciones de acoplamiento de Sonogashira

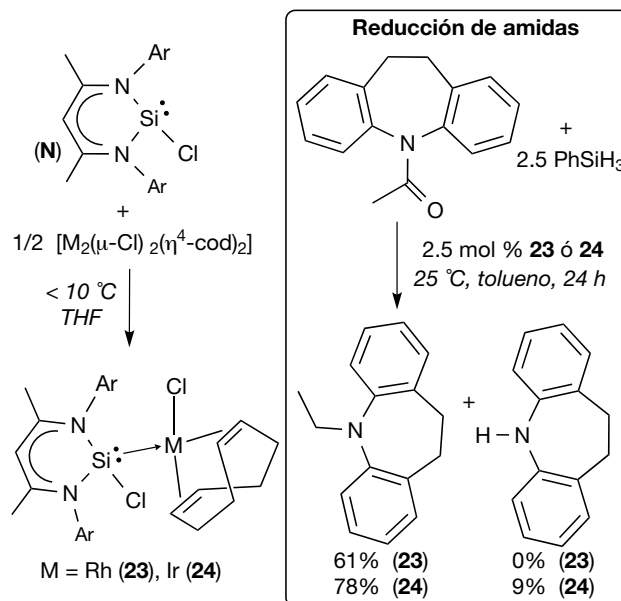


Esquema 12. Síntesis del complejo **20**

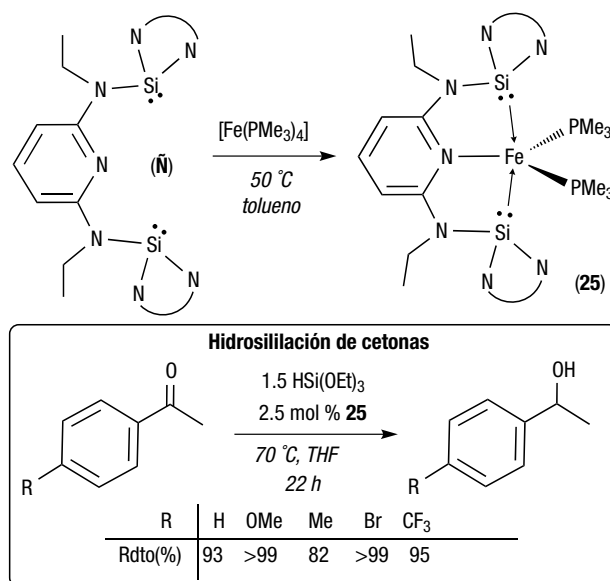
Esquema 13. Hidrosililación de cetonas catalizada por **22**

La actividad mostrada por **22** demostró ser comparable a la de otros catalizadores de hierro que son muy activos en hidrosililación de cetonas,^[98] dando lugar a excelentes conversiones para cetonas de muy distinta naturaleza estérica y electrónica (Esquema 13).^[40] Sin duda, lo más relevante de este trabajo es que se pudo establecer que el paso determinante de la reacción es una migración 1,2 de hidrógeno del silileno al átomo de hierro, "22b", la cual está promovida por la formación previa de un aducto ácido-base de la cetona con el silileno, "22a" (Esquema 13).^[40] Estos resultados ponen de nuevo de manifiesto la capacidad que tienen los ligandos TP para activar los sustratos.

El último ejemplo de 2013 (grupo de Driess) describió la actividad de los complejos de rodio(I) e iridio(I) $[MCl(\eta^4-cod)\{\{Si(HC[(CMe)(NAr)_2]Cl)\}]$ $[M = Rh$ (**23**), Ir (**24**); Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃], provistos de un ligando cloro-silileno estabilizado por un fragmento β-dicetiminato, Si(HC[(CMe)(NAr)₂]Cl (**N**), en la reducción de N-acetilbidoazepina con PhSiH₃.^[41] Las conversiones obtenidas son similares (para **23**) o significativamente mejores (para **24**) que las descritas en las mismas condiciones de reacción utilizando los respectivos complejos precursores $[M_2(\mu-Cl)_2(\eta^4-cod)_2]$ $[M = Rh$ (53 %), Ir (30%)]. Además, mientras que **23** y $[M_2(\mu-Cl)_2(\eta^4-cod)_2]$ solo dan lugar al producto de rotura C-O, el complejo de iridio **24** también produce una pequeña cantidad del producto de rotura C-N (Esquema 14).^[41] **23** y **24** se prepararon por reacción de $[M_2(\mu-Cl)_2(\eta^4-cod)_2]$ (M = Rh, Ir) con **N** (generado *in situ* y a bajas temperaturas, ya que es inestable a 25 °C).^[41]

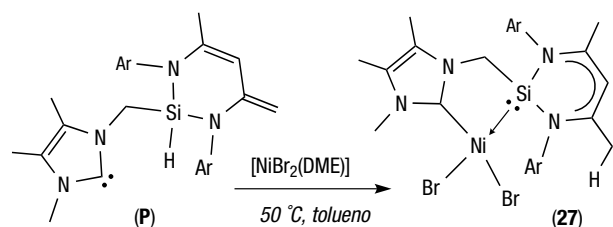
Esquema 14. Reducción de N-acetilbidoazepina catalizada por **23** y **24**

Ya en 2014, se publicó la síntesis de los ligandos de tipo pincer ENE (E(^tBu₂bzam)NEt₂)₂py [E = Si (**N**), Ge (**O**)] y su reactividad frente a precursores metálicos de hierro(0) y hierro(II).^[42] Estos estudios demostraron que **N** tiene una capacidad dadora mayor que la de su análogo de germanio **O** y que esta es mayor que la de ligandos pincer análogos de tipo L₂py (L = fosfanos o CNHs).^[99] De entre los complejos preparados, solo se estudiaron las aplicaciones catalíticas del derivado silileno de hierro(0) $[Fe(PMe_3)_2\{[k^3Si_2N_2Si\{E(\sup t Bu_2 bzam)NEt_2\}_2py]\}]$ (**25**), preparado por reacción de **N** con $[Fe(PMe_3)_4]$ (Esquema 15).^[42] Concretamente, se ensayó la hidrosililación de varias acetofenonas, obteniendo

Esquema 15. Hidrosililación de cetonas promovida por **25**

niéndose excelentes conversiones con cargas de catalizador más bajas que las utilizadas con el silileno-complejo de hierro(0) **22**.^[42] Estudios posteriores, probaron la capacidad de **25** en la hidrosililación de otras cetonas más sustituidas y establecieron que la especie activa de estas reacciones es el complejo de hierro(II) [FeH(Si(OEt)₃)(PMe₃)₂{κ³Si,N,Si-(E(^tBu₂bzam)NEt₂)₂py)}] (**26**), resultado de la adición oxidante del organosilano a **25**.^[43] Además, se determinó experimental y teóricamente que la reacción transcurre a través de un mecanismo periférico en el que la cetona entrante, activada por la formación de un aducto con el átomo de silicio del ligando sililo Si(OEt)₃, sufre la hidrosililación con un segundo equivalente de HSi(OEt)₃ sin que ni el hidruro ni el Si(OEt)₃ de **26** sean transferidos al producto final. Todo este trabajo fue llevado a cabo por los grupos de Driess y Oestreich.^[42,43]

En diciembre de 2014 (grupo de Driess) se describió el primer complejo provisto de un ligando mixto CNH-silileno, concretamente el derivado de níquel(II) [NiBr₂{κ²S₂C-(Si(HC[(CMe)(NAr)]₂)CH₂(CNH))}] (**27**; Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃; CNH = 3,4,5-trimetilimidazol-2-iliden-6-il), preparado por reacción del hidrosilil-CNH (**P**) con [NiBr₂(DME)] (Esquema 16).^[44] El grupo dador silileno de **27** está estabilizado por un fragmento β-dicetiminato que se forma por la tautomerización (migración del hidruro unido a silicio al grupo CH₂ terminal) de **P**. La actividad de **27** se evaluó en reacciones de tipo Kumada-Corriu, demostrando ser muy efectivo en el acoplamiento de bromuros aromáticos, heterocíclicos e incluso alquílicos con TolMgCl (Tol = toлил; Esquema 16).

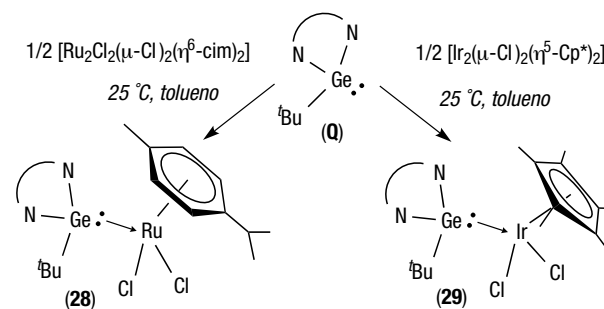


Acoplamiento de tipo Kumada-Corriu				
R ¹ —Br + R ² —MgCl		→ R ¹ —R ²		
R ² = Tol ^a , ^t Bu ^b		THF, 70 °C, 24 h		
	R	Rdto.(%)		Rdto.(%)
	OMe	>99 ^a 31 ^b		>99 ^a
	Me	>99 ^a		
	^t Bu	>99 ^a		
	CF ₃	>99 ^a		
	NMe ₂	>99 ^a		
	CN	<1 ^a		
	Mes	29 ^a		58 ^a
	1-octil	86 ^a 31 ^b		

Esquema 16. Acoplamientos de tipo Kumada-Corriu catalizados por **27**

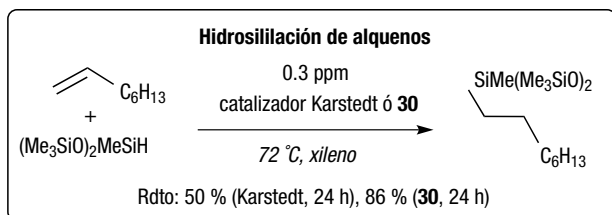
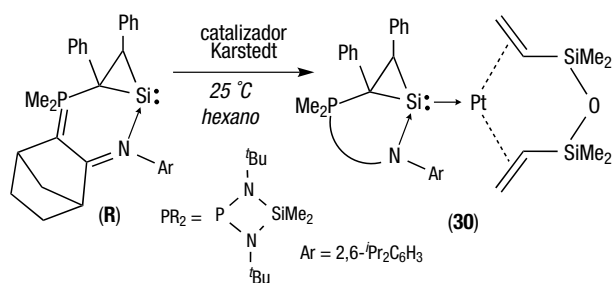
Nuestro grupo de investigación, dentro de su trabajo con amidinato-germilenos,^[15b,c,100] publicó a mediados de 2016^[45] que los complejos de rutenio(II) [RuCl₂(η⁶-cim)Ge(^tBu₂bzam)^tBu] (**28**; cim = *p*-cimeno) e iridio(III) [IrCl₂(η⁵-Cp*)Ge(^tBu₂bzam)^tBu] (**29**), preparados por reacción del germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**Q**)^[74a] con los correspondientes precursores metálicos (Esquema 17), son sorprendentemente estables frente a la hidrólisis. Este hecho permitió evaluar su actividad en tres reacciones catalíticas que involucran el uso de alcoholes como sustratos y/o disolventes (Esquema 17) que nunca antes se habían evaluado con complejos TP-M dada su conocida tendencia a hidrolizarse.^[68] Las actividades encontradas no son mejores que las de otros CNH-complejos similares, con una excepción, la hidrogenación de ciclohexanona con isopropanol por parte del complejo de iridio **29**, que no requiere base ni abstractor de halógeno.^[45]

Poco después, el grupo de Baceiredo preparó el complejo estable al aire de platino(0) [Pt(η⁴-DVTMS)(**R**)] (**30**) por reacción del silaciclopropilideno **R** con el catalizador de Karstedt^[93] (Esquema 18).^[46] **30** demostró ser capaz de hidrosililar 1-octeno con (Me₃SiO)₂MeSiH más rápidamente que el propio catalizador de Karstedt, sin mostrar signos de descomposición (Esquema 18).^[46] La



Hidrogenación de ciclohexanona		
	2 mol % 28 ó 29	
50 °C, ⁱ PrOH		
55 % (28 , 24 h), >99 % (29 ; 1.5 h)		
Alquilación de anilina con alcohol bencílico		
PhCH ₂ OH + PhNH ₂	1 mol % 28 ó 29	PhCH ₂ NHPh + H ₂ O
110 °C, tolueno		
30 % (28 , 4 días)		
95 % (29 ; 7 días)		
Deuteración de acetofenona		
	2 mol % 28	
110 °C, CH ₃ OH		
24 h		
30 % (Me), 32 % (orto)		
85 % (meta), 82 % (para)		

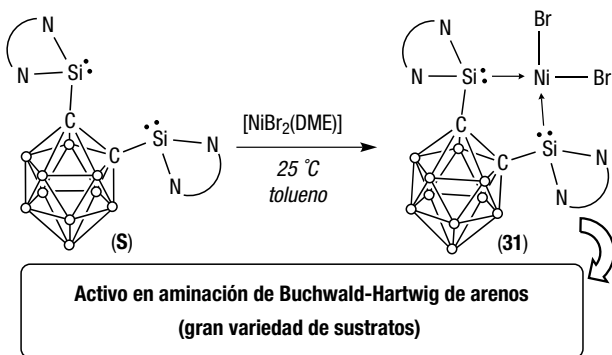
Esquema 17. Reacciones catalizadas por **28** y **29**



Esquema 18. Hidrosililación de 1-octeno catalizada por el catalizador de Karstedt y **30**

elevada actividad y estabilidad de **30**, muy superior, por ejemplo, a la del CNH-complejo análogo [Pt(η^4 -DVTMS)]{C(NCy)₂C₂H₂}, se atribuyó a la gran fortaleza del enlace Pt-Si (Baccaredo demostró que **R** no solo es más σ -dador que muchos CNHs, sino también más π -aceptor).^[46] Además, **R** ejerce una elevada presión estérica sobre el centro metálico, posiblemente mayor que la de los CNHs (aunque el mayor tamaño del átomo de silicio aleja a los sustituyentes del ligando del metal, a diferencia del carbono carbénico, el átomo de Si en **R** es tricoordinado), lo que favorece, por disociación de olefina, la creación de las vacantes coordinativas necesarias.

Por último, en septiembre de 2016, Driess y colaboradores utilizaron el complejo de níquel(II) [NiBr₂{ κ^2 Si₂Si(C(^tBu)₂bzam)₂C₂B₁₀H₁₀}] (**31**), preparado por reacción del bis(silileno) puenteado por el *o*-carborano **S** con [NiBr₂(DME)], en reacciones de tipo Buchwald-Hartwig de aminación de arenos (Esquema 19).^[47] Empleando cargas de catalizador del 0.5 mol % a 100 °C y una gran variedad de halogenuros de arilo y aminas, **31** demostró ser mucho más activo que cualquier otro catalizador de



Esquema 19. Síntesis del complejo **31**

níquel molecular conocido.^[101] Su elevada actividad se atribuyó a su gran capacidad σ -dadora (mayor que la de, por ejemplo, 1,6-dimesitilimidazol-2-ilideno^[47,102]), que facilita la adición oxidante del haluro de arilo sobre la especie activa de Ni(0), y a su gran volumen, que acelera la eliminación reductora que conduce al acoplamiento C-N final.

CONCLUSIONES

El desarrollo de la química de coordinación de los TPs está muy lejos del alcanzado por la de los CNHs, a pesar de que se conocían multitud de TPs mucho antes del aislamiento de los primeros carbenos por Bertrand y Arduengo. Los problemas de estabilidad de los complejos TP-M descritos desde los primeros estudios realizados están detrás de este subdesarrollo, lo que, entre otras cosas, desaconsejó su uso como ligandos en catálisis. Sin embargo, la reciente aparición de nuevas generaciones de TPs, fundamentalmente del tipo **D-TP_{intra}**, está reavivando el interés de la comunidad científica en su uso como ligandos en catálisis. De hecho, en tan sólo 5 años los complejos con **D-TP_{intra}** han dado lugar a más aplicaciones que los complejos provistos de **S-TPs** o **D-TP_{inter}** en los últimos 20 años. Las razones detrás de este mayor éxito son que los **D-TP_{intra}**, sobre todo en comparación con los **S-TPs**, han demostrado ser más estables en estado libre (la interacción D-E interna hace que el átomo E sea menos electrófilo y les otorga una mayor protección estérica, lo que facilita su viabilidad sintética y de manejo) y tanto o más dadores que los CNHs en sus complejos (aumentando la fortaleza del enlace con el centro metálico y facilitando que este se involucre en procesos de activación de enlaces). A esto se debe añadir que, a pesar de estar estabilizados por dadores, la acidez de su átomo E no desaparece por completo al unirse a metales, permitiéndoles también participar en la activación del sustrato (Esquema 13) o en la formación de las especies catalíticamente activas (Esquema 10).

Por lo tanto, es de esperar que las aplicaciones en catálisis homogénea de los complejos TP-M se incrementen de manera notable en un futuro cercano, sobre todo utilizando ligandos **D-TP_{intra}** que, gracias a su elevada versatilidad estructural, mayor estabilidad, fuerte capacidad dadora y potencial no espectador, podrán complementar y, quizá superar, algunos de los múltiples avances alcanzados con los CNHs.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO-FEDER (CTQ2016-75218P, CTQ2013-40619P, RYC2012-10491 y CTQ2014-51912-REDC) y por el Principado de Asturias (GRUPIN14-009).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Igau, H. Grützmacher, A. Bacciredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- [3] Para revisiones sobre CNHs, véase: a) D. J. Nelson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2012; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, F. Glorius, *Nature*, **2014**, *510*, 485; c) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5304; d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389; e) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2705; f) L. Merics, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1903; g) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8810; h) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, *30*, 95; i) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3445; j) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3561; k) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 862; l) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *41*, 3122; m) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 610; n) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2247; ñ) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
- [4] Para revisiones centradas en las aplicaciones catalíticas de complejos CNH-M, véase: a) S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 91; b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5151; c) W. Gil, A. M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 473; d) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1746; e) C. Samojlowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3708; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3612; g) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3677; h) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2781; i) E. Assen, B. Kantchev, C. J. O' Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2768; j) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 765; k) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.*, **2007**, *21*, 1; l) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**; m) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290.
- [5] Véase, por ejemplo: a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 874; b) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5451.
- [6] Véase, por ejemplo: a) *Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, (Eds.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- [7] Véase, por ejemplo: a) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2370; b) L. Luo, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4781.
- [8] Véase, por ejemplo: a) E. Peris, R. H. Crabtree, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC.*, **2003**, *6*, 33; b) M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3596; c) M. S. Viciu, R. M. Kissling, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2229.
- [9] Véase, por ejemplo: a) C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3059; b) R. Corberá, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3974; c) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, *23*, 86.
- [10] Véase, por ejemplo: C. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 841.
- [11] Más de 8000 complejos R_2Im-M (R_2Im = imidazol- o imidazolin-2-ilideno genérico) se recogen en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.37; Febrero 2016).
- [12] Para revisiones sobre carbenos acíclicos, véase: a) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3333; b) L. M. Slaughter, *Comments Inorg. Chem.*, **2008**, *29*, 46; c) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3857.
- [13] Véase, por ejemplo: a) G. D. Frey, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5876; b) W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *684*, 235; c) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 219.
- [14] Para revisiones sobre la química general de los TPs, véase: a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, en *Organometallic Compounds of Low Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley-VCH, Chichester, UK, **2010**; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 11291; c) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, *2015*, 3805; d) E. Rivard, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 8577; e) G. Prabusankar, A. Sathyanarayana, P. Suresh, C. N. Babu, K. Srinivas, B. P. R. Metla, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *269*, 96; f) K. Izod, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 924; g) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 4302; h) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 444; i) H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *730*, 57; j) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 298; k) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 354; l) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1748; ll) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6016; m) M. Kira, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2893; n) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479; ñ) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics*, **2008**, *27*, 457; o) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 5165; p) W.-P. Leung, K.-W. Kan, K.-H.; Chong, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2253; q) O. Kühn, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 411; r) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617-618*, 209; s) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 704; t) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 251; u) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 593; v) W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 311; w) M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 1.
- [15] Para revisiones sobre la química de coordinación de los TPs, véase: a) S. Raoufoghaddam, Y.-P. Zhou, Y. Wang, M. Driess, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *829*, 2; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 10; c) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *300*, 1; d) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 134; e) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 40; f) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 712; g) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.*, **2003**, 493; h) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 267; i) W. Petz, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 1019; j) M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 51.

- [16] a) S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1966**, 584; b) J. M. Van den Berg, *Acta Cryst.*, **1961**, *14*, 1002.
- [17] M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, *334*, 50.
- [18] R. S. Ghadwal, H. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5683.
- [19] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Naturforsch B*, **1956**, *11*, 423; b) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Chem.*, **1956**, *286*, 237.
- [20] M. D. Curtis, J. V. Scibelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 924.
- [21] a) P. J. Davidson, D. H. Harries, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268; b) D. H. Harris, M. G. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895.
- [22] a) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch B*, **1982**, *37*, 1375; b) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1975**, *14*, 263.
- [23] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 245.
- [24] C. D. Schuefler, C. D. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7160.
- [25] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 164.
- [26] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2691.
- [27] K. E. Litz, J. E. IV Bender, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 496.
- [28] A. Fürstner, H. Krause, W. C. Lehmann, *Chem. Commun.*, **2001**, 2372.
- [29] a) M. E. Fasulo, M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3882; b) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11161; c) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9226; d) P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13640; e) E. Calimano, T. D. Tilley, *Organometallics*, **2010**, *29*, 1680; f) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4648.
- [30] a) P. G. Hayes, C. Beddie, M. B. Hall, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 428; b) U. Bohme, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4400; c) C. Beddie, M. B. Hall, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13564.
- [31] M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 1755.
- [32] S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 15897.
- [33] K. A. Smart, E. Mothes-Martin, L. Vendier, R. N. Perutz, M. Grellier, S. Sabo-Etienne, *Organometallics*, **2015**, *34*, 4158.
- [34] T. Iimura, N. Akasaka, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2016**, *35*, 4071.
- [35] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6167.
- [36] A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11478.
- [37] D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 15617.
- [38] M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, V. A. Tafeenko, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 7901.
- [39] C. I. Someya, M. Haberberger, W. Wang, S. Enthaler, S. Inoue, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 286.
- [40] B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *M. J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6703.
- [41] M. Stoelzel, C. Präsang, B. Blom, M. Driess, *Aust. J. Chem.*, **2013**, *66*, 1163.
- [42] D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6885.
- [43] T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 7143.
- [44] G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 2214.
- [45] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2516.
- [46] T. Troadec, A. Prades, R. Rodriguez, R. Mirgalet, A. Bacciredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8234.
- [47] Y.-P. Zhou, S. Raoufoghaddam, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12868.
- [48] Véase, por ejemplo: A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4962.
- [49] Véase, por ejemplo: a) T. Sasamori, N. Tokitoh en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry II*, (Ed.: R. B. King), Wiley & Sons, Chichester, UK, **2005**, 1698; b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2130.
- [50] Véase, por ejemplo: a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2023; b) P. von Ragué Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1373.
- [51] Véase, por ejemplo: a) T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 506; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3877.
- [52] Véase por ejemplo: a) R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4111; b) W. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, *48*, 1.
- [53] Véase, por ejemplo: a) A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 568; b) Driess, *M. Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 525.
- [54] Véase por ejemplo: a) F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16665; b) X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5434; c) G. Tan, W. Wang, B. Blom, M. Driess, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 6006; d) N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8955.
- [55] Véase, por ejemplo: X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6912.
- [56] Véase por ejemplo: a) Z. D. Brown, J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3768; b) A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4600; c) A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 798.
- [57] Véase, por ejemplo: a) J. W. Dube, C. M. E. Graham, C. L. B. Macdonald, Z. D. Brown, P. P. Power, P. J. Ragnogna, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 6739; b) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2169.
- [58] Véase, por ejemplo: a) P. P. Samuel, A. P. Singh, S. P. Sarish, J. Matussek, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1544; b) A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10164; c) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4837.

- [59] Véase, por ejemplo: a) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6141; b) F. Lips, J. C. Fettinger, A. Mansikkamäki, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 634; c) H. Aarii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6738; d) R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Bacciredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7158.
- [60] Véase, por ejemplo: a) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 7249; b) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Bacciredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11492; c) Refs.: 54c,d.
- [61] Véase, por ejemplo: a) A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 565; b) P. P. Power, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 343.
- [62] Véase, por ejemplo: E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 989.
- [63] Véase, por ejemplo: a) B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2766; b) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 5004.
- [64] Véase, por ejemplo: a) Y. Wu, C. Shan, Y. Sun, P. Chen, J. Ying, J. Zhu, L. (Leo) Liu, Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13799; b) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 3028.
- [65] Véase, por ejemplo: a) N. Zhu, Z. Zhang, W. Feng, Y. Zeng, Z. Li, Z. Fang, K. Zhang, Z. Liac, K. Guo, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 31554; b) V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 2998.
- [66] Véase, por ejemplo: a) M. K. Barman, A. Baishya, T. Peddarao, S. Nembenna, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *772–773*, 265; b) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4170.
- [67] Véase, por ejemplo: a) T. Wildsmith, M. S. Hill, A. L. Johnson, A. J. Kingsley, K. C. Molloy, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 8773; b) J. S. Ritch, T. Chivers, K. Ahmad, M. Afzaal, P. O'Brien, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 1198.
- [68] Véase, por ejemplo: a) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, R. Gobetto, L. González-Álvarez, C. Nervi, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Organometallics*, **2016**, *35*, 1761; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 8735; c) D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudie, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11716; d) Ref. 31.
- [69] Véase, por ejemplo: a) J. T. York, V. G. Young Jr., W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 4191; b) Z. T. Cygan, J. E. Bender, K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5373; c) K. E. Litz, M. M. B. Holl, J. W. Kampf, G. B. Carpenter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6461.
- [70] Véase, por ejemplo: a) H. Yoo, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6038; b) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, D. F. Moser, R. West, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1160; c) W. A. Herrmann, P. Harter, C. W. K. Gstottmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 141.
- [71] Véase, por ejemplo: a) T.A.N. Nguyen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 12733; b) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5801.
- [72] Véase, por ejemplo: a) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 954; b) L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth.*, **1987**, *65*, 140.
- [73] Véase, por ejemplo: a) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 399; b) N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1609; c) K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7484.
- [74] Véase, por ejemplo: a) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2983; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8654; c) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31503; d) Refs. 35-37, 42, 46, 47, 68a.
- [75] G. H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8114.
- [76] Véase, por ejemplo: a) M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3868; b) M. Veith, A. Mueller, L. Stahl, M. Noetzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3848; c) M. Veith, L. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 106; d) M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 359.
- [77] M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Löppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1375.
- [78] Véase, por ejemplo: a) S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2252; b) F. Ullah, O. Kühn, G. Bajor, T. Veszpremi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 221.
- [79] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9722.
- [80] Véase, por ejemplo: a) Y. Inagawa, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1665; b) C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9414; c) Ref. 34.
- [81] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1999**, *28*, 263.
- [82] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7785.
- [83] No se han encontrado complejos metálicos con estos ligandos en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.37; Febrero 2016).
- [84] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9628.
- [85] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4349.
- [86] a) J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, L. Albers, T. Müller, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3404; b) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5632.
- [87] X.-Q. Xiao, H. Zhao, Z. Xu, G. Lai, X.-L. He, Z. Li, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2706.
- [88] Véase, por ejemplo: a) M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martincová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6695; b) J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4823; c) J. Martincová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzicek, F. A. Almeida Paz, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4778; d) M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, M. Mahieu, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4613.
- [89] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3948.
- [90] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 186.
- [91] Véase, por ejemplo: A. Brook, en *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.

- [92] Véase, por ejemplo: I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3009.
- [93] B. D. Karstedt, (General Electric Company). Patent US3775452(A), 1973.
- [94] Véase, por ejemplo: J. F. Hartwig en *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**, p. 47.
- [95] M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. V. Zabalov, E. K. Lermontova, J. Sundermeyer, T. Linder, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *706–707*, 66.
- [96] M. Huang, M. M. Kireenko, E. K. Lermontova, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, K. V. Zaitsev, D. Sorokin, K. Harms, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, *639*, 502.
- [97] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15890.
- [98] Véase, por ejemplo: K. Junge, K. Schröder, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4849.
- [99] Véase, por ejemplo: Ref. 42 y referencias allí citadas.
- [100] Véase, por ejemplo: a) Refs. 68a,b y 74a-c; b) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2015**, *34*, 5479; c) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 4850; d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 1329.
- [101] Véase, por ejemplo: Ref. 47 y referencias allí citadas.
- [102] N. M. Scott, H. Clavier, P. Mahjoor, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3181.



Publish with

ChemPubSoc Europe

Its journals:

CHEMISTRY A European Journal, CHEMPUSCHEM, ChemistryOPEN, ChemViews ChemPubSoc Europe Magazine, EurJOC, EurJIC, CHEMBOCHEM, CHEMMEDCHEM, CHEMOCHEM, CHEMCATCHEM, CHEMPHOCHEM, CHEMTECHCHEM

Its member societies:

KNCV, GDCh, kvcv, Gesellschaft Deutscher Chemiker, SEF, RSEQ, MCE

www.chempubsoc.eu

Nanopartículas metálicas solubles para catálisis

Roser Pleixats y Alexandr Shafir

Resumen: En este artículo se presentan de forma resumida nuestros avances en la preparación de nanopartículas metálicas (Pd, Rh, Au) solubles en agua (sustratos polioxi-etilenados como estabilizadores) o en disolventes orgánicos (sales de tris-imidazolium con cadenas de hexadecilo como estabilizadores) y su uso como nanocatalizadores en reacciones de Suzuki, Heck, Sonogashira y Hiyama (Pd), hidrosililación de alquinos internos (Pd, Rh) y reducción de nitroarenos (Au).

Palabras clave: <nanopartículas metálicas, catálisis, acoplamiento C-C, hidrosililación de alquinos, reducción de nitroarenos.

Abstract: This paper summarizes our advances in the preparation of metallic nanoparticles (Pd, Rh, Au) soluble in water (polyoxyethylene substrates as stabilizers) or in organic solvents (tris-imidazolium salts with hexadecyl chains as stabilizers) and their use as nanocatalysts in Suzuki, Heck, Sonogashira and Hiyama reactions (Pd), in the hydrosilylation of internal alkynes (Pd, Rh) and the reduction of nitroarenes (Au).

Keywords: <metal nanoparticles, catalysis, C-C cross-coupling, alkyne hydrosilylation, nitroarene reduction.

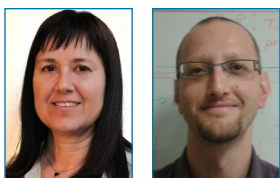
INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas metálicas^[1] (clústeres de átomos metálicos de tamaño entre 0.9 y 100 nm) han suscitado un interés creciente en las dos últimas décadas debido a sus propiedades únicas derivadas del efecto de tamaño cuántico y su elevada relación superficie/volumen. Han encontrado aplicación en diversas áreas como óptica, magnetismo, sensores químicos, medicina y catálisis.^[2] Son termodinámicamente inestables y para evitar su aglomeración se emplea un agente protector o estabilizador,^[3] que puede ser también un soporte. La estabilización de nanopartículas en solución puede lograrse mediante una estabilización electrostática o estérica, o la combinación de ambas (estabilización electroestérica). Se han desarrollado diversos tipos de estabilizantes, tales como polímeros, dendrímeros, b-ciclodextrinas, tensioactivos iónicos y no-iónicos, algunos compuestos iónicos y ligandos or-

gánicos que presentan átomos coordinantes (N, P, S). La naturaleza de la capa protectora determina la solubilidad de las nanopartículas no soportadas. Además, en el caso de aplicaciones catalíticas, la actividad y selectividad del nanocatalizador dependerá, no sólo de la abundancia relativa de los diferentes tipos de sitios activos, sino también de la concentración y tipo de estabilizador empleado.

Se han descrito diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, siendo el más comúnmente utilizado la reducción de sales metálicas mediante un reductor adecuado (hidrógeno, hidracina, borohidruro sódico, alcoholes, ...) en presencia del estabilizador. Cabe mencionar, además, el método de la aproximación organometálica, desarrollado por Chaudret y colaboradores, que consiste en la reducción y/o desplazamiento de un ligando de un complejo organometálico que presenta el metal en grado de oxidación cero.^[4] Las nanopartículas metálicas se forman por un proceso que consta de las siguientes etapas: generación de los átomos del metal, nucleación para formar pequeños clústeres de átomos, crecimiento del clúster hasta alcanzar un determinado volumen, recubrimiento con una capa protectora que detiene el crecimiento, evitando la aglomeración y posterior precipitación del metal.

El inicio de nuestras investigaciones en este tema se remonta al año 2000, cuando descubrimos que empleando un análogo fluorado de la dibencilidenoacetona no se formaba el correspondiente complejo metálico, sino un sólido negro, soluble en disolventes fluorados, que fue activo y reciclable en reacciones de Heck y Suzuki y que se caracterizó como nanopartículas de paladio.^[5] Se ensayaron después otras moléculas orgánicas sencillas conteniendo cadenas polifluoradas como estabilizadores de nanopartículas de Pd,^[6] Au,^[7] Ru^[8] y Pt.^[9] Polímeros fluorados y otras moléculas fluoradas con grupos coordinantes (tioles,



R. Pleixats¹

A. Shafir²

¹ Departamento de Química y Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO CINQA), Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Cerdanyola del Vallès (Barcelona)

² Institut Català d'Investigació Química, Barcelona Institute of Science and Technology
C. e.: Roser.Pleixats@uab.cat

Recibido: 24/04/2017. Aceptado: 11/05/2017.

aminas, carboxilatos) ya eran conocidos en este momento como estabilizadores de nanopartículas de metales, óxidos metálicos y calcogenuros.^[10]

Por otro lado, se había descubierto en 1999 que azamacrociclos triolefínicos de 15 miembros formaban complejos estables de Pd(0) que eran activos en reacciones de formación de enlaces C-C.^[11] Sin embargo, observamos en 2005 que la introducción de cadenas polifluoradas y también polioxietilenadas en los anillos aromáticos de dichos macrociclos triolefínicos conducía a la formación de nanopartículas de Pd(0) en lugar de los complejos discretos.^[12] Los compuestos que contienen cadenas polioxietilenadas largas (y, por tanto, también las nanopartículas estabilizadas por estos compuestos) presentan solubilidad en agua e insolubilidad en éter dietílico, lo cual permite efectuar reacciones en medio acuoso y llevar a cabo fácilmente el reciclaje del nanocatalizador. Nos interesamos a partir de este momento en el desarrollo de diversos compuestos con cadenas polioxietilenadas (cadenas PEG de polietilenglicol) para la estabilización de nanopartículas metálicas solubles en medio acuoso.

Asimismo, habíamos descrito en 2008 la preparación de sales de tris-imidazolio (con aniones yoduro y tetrafluoroborato) conteniendo el grupo mesitileno y cadenas de hexadecilo.^[13] Sus características estructurales nos parecían adecuadas para la estabilización de nanopartículas metálicas solubles. Se conocían dispersiones de nanopartículas de metales de transición en líquidos iónicos derivados de sales de imidazolio.^[14] Sin embargo, muy a menudo se añade otro agente estabilizante (polímero, ligando o soporte) a fin de aumentar la longevidad de estas dispersiones. Alternativamente, se usan sales de imidazolio con un grupo coordinante (ciano, amino, hidroxilo, mercapto, carboxilo) para mejorar su capacidad como estabilizadores. Además, se trabaja con exceso de líquido iónico que es caro, las nanopartículas no se aíslan y, por tanto, el medio de la reacción catalítica es siempre el líquido iónico. En el caso de nuestras sales de tris-imidazolio, éstas son sólidas, las nanopartículas metálicas derivadas se podrían aislar y ser utilizadas en otro medio, sin requerir el uso de un exceso de dichas sales.

Se resume en este artículo nuestra investigación en la síntesis de nanopartículas metálicas solubles estabilizadas por compuestos polioxietilenados (Pd, Rh, Au) y por sales de tris-imidazolio con cadenas de hexadecilo (Pd), así como sus aplicaciones como nanocatalizadores en diversas transformaciones orgánicas (reacciones de Suzuki, Heck, Sonogashira, Hiyama, hidrosililación de alquinos internos, reducción de nitroareños).

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS POR SUSTRATOS POLIOXIETILENADOS Y SALES DE TRIS-IMIDAZOLIO

Después de nuestra primera observación^[12] de la formación de nanopartículas de paladio cuando pretendíamos obtener complejos de Pd(0) de azamacrociclos triolefínicos

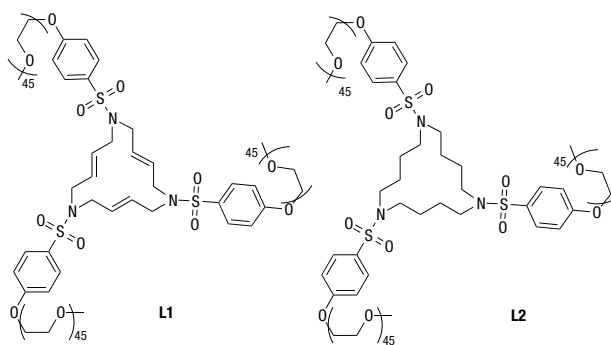


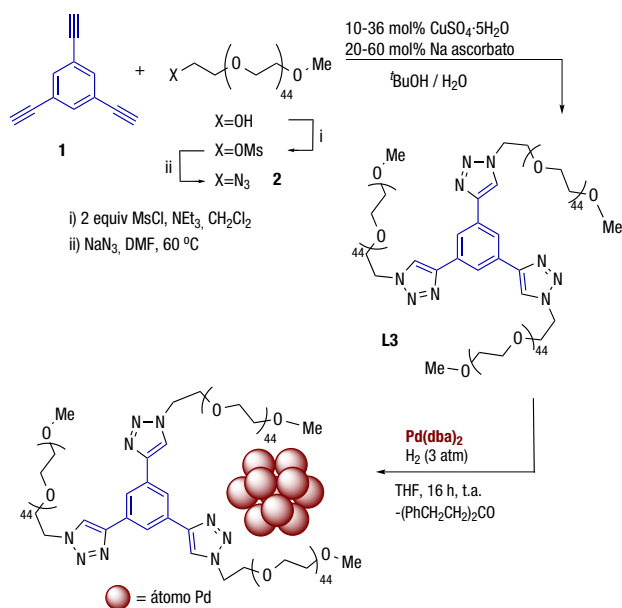
Figura 1. Estructuras de los macrociclos polioxietilenados **L1** y **L2**

cos con cadenas polioxietilenadas, decidimos ensayar la preparación de nanopartículas de diversos metales usando el macrociclo triolefínico **L1** y su análogo hidrogenado **L2** como estabilizadores (Figura 1).

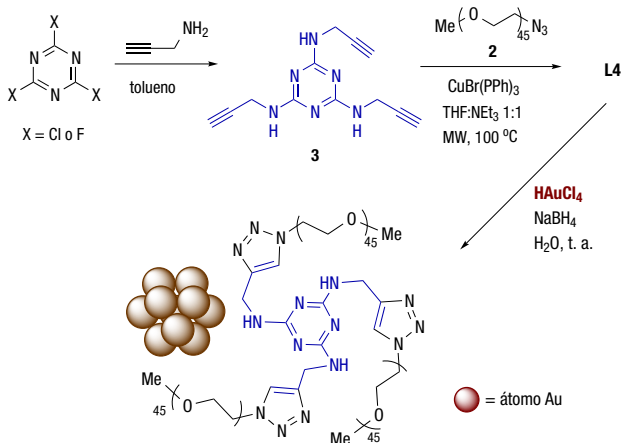
La síntesis de nanopartículas de paladio, platino y rutenio se llevó a cabo por descomposición de los correspondientes precursores organometálicos (Pd(dba)₂, Pt₂(dba)₃, Ru(COD)(COT)) bajo atmósfera de hidrógeno en THF a temperatura ambiente (aproximación organometálica).^[15] **L1** se hidrogenó también en estas condiciones. Las nanopartículas de oro se obtuvieron por reducción de ácido tetracloroaurico con metanol en medio alcalino y las de rodio por reducción de tricloruro de rodio con borohidruro sódico en agua.^[15]

Alentados por estos primeros resultados, decidimos diseñar sustratos polioxietilenados que fueran más sencillos de preparar y presentaran mejores propiedades como estabilizadores, ya que los rendimientos de obtención de nanopartículas (respecto al precursor metálico empleado) habían sido bajos. Así, sintetizamos en primer lugar el sustrato **L3** en forma de estrella, con tres anillos triazólicos conteniendo nitrógenos coordinantes, mediante una triple reacción de cicloadición [3+2] catalizada por cobre entre el trialquino **1** y la azida polioxietilenada **2** (Esquema 1).^[16] Este sustrato resultó ser un buen estabilizador para nanopartículas de Pd preparadas a partir de Pd(dba)₂ siguiendo la aproximación organometálica comentada anteriormente (Esquema 1). Sin embargo, un sustrato análogo conteniendo cadenas PEG más cortas (PM promedio 1200) no fue efectivo como agente estabilizante, poniendo de manifiesto la importancia de la presencia de cadenas PEG suficientemente largas.^[16]

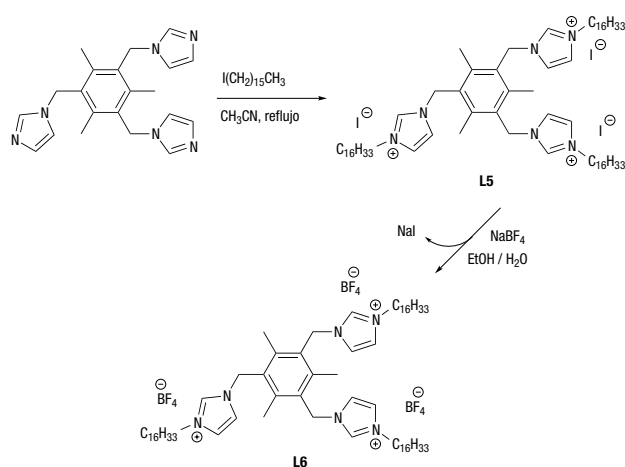
Sin embargo, al abordar la formación de nanopartículas de oro en presencia de **L3** usando distintos reductores, no encontramos un método suficientemente bueno y reproducible. Por esta razón decidimos diseñar otro compuesto más rico en átomos de nitrógeno coordinantes. Así, sintetizamos el sustrato polioxietilenado **L4** que contiene un corazón de triazina, tres funciones amina secundaria y tres anillos triazólicos. El paso clave fue también una triple reacción de cicloadición [3+2] catalizada por cobre, en este caso entre el trialquino **3** y la azida **2** (Esquema 2).^[17] Con **L4** se prepararon nanopartículas de rodio^[17] y de oro^[18] (Esquema 2) por re-



Esquema 1. Síntesis de **L3** y de $\text{Pd}[\text{L3}]_{\text{np}}$

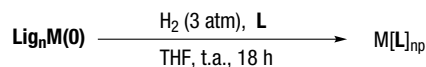


Esquema 2. Síntesis de **L4** y $\text{Au}[\text{L4}]_{\text{np}}$



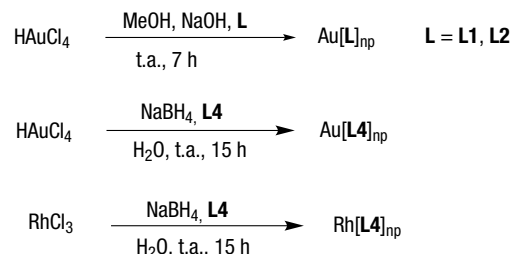
Esquema 3. Síntesis de las sales de tris-imidazolium **L5** y **L6**

Por aproximación "organometálica"



L	$\text{Lig}_n\text{M}(\text{O})$
L1, L2	$\text{Pd}(\text{dba})_2$
	Pt_2dba_3
	$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$
L3, L5, L6	$\text{Pd}(\text{dba})_2$

Por reducción de sales



Esquema 4. Preparación de nanopartículas de Pd, Pt, Ru, Au y Rh

ducción de tricloruro de rodio y ácido tetracloroaurico, respectivamente, usando borohidruro sódico en agua a temperatura ambiente.

Por otro lado las sales de tris-imidazolium **L5** (anión = I) y **L6** (anión = BF_4) (Esquema 3) dieron lugar a la formación de nanopartículas de Pd cuando se hidrogenó $\text{Pd}(\text{dba})_2$ en presencia de dichos ligandos en las mismas condiciones citadas para **L1-L3**.^[19]

En el Esquema 4 se resumen los métodos de preparación de nanopartículas metálicas empleados con los distintos estabilizadores.

En todos los casos se ensayaron distintas relaciones molares entre el metal y el estabilizador, lo cual afecta al tamaño de nanopartícula, grado de agregación y porcentaje de metal. En las $\text{Rh}[\text{L4}]_{\text{np}}$ se encontró que una relación 1:0.02 entre Rh y **L4** era adecuada y se forma-

ban agregados en forma de coliflor (*nanoflowers*) de unos 32 nm de diámetro. Curiosamente, al aumentar el porcentaje de **L4** disminuía el tamaño de los agregados, pero las nanopartículas de Rh de pequeño tamaño no presentaron actividad catalítica. La preparación se llevó a cabo en atmosfera inerte y en agua previamente desoxigenada. Todas las nanopartículas se caracterizaron por las técnicas usuales, tales como IR, RMN, microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones o bien difracción de rayos X en polvo (*p*-XRD), análisis elemental, análisis por plasma acoblado inductivamente (ICP). Los espectros de ^1H -RMN en solución y de ^{13}C -RMN en estado sólido de $\text{Pd}[\text{L5}]_{\text{np}}$ y $\text{Pd}[\text{L6}]_{\text{np}}$ revelaron la diferente interacción entre el anillo imidazólico y la superficie metálica dependiendo del contraanión. Ello afecta, como se verá más adelante, a su actividad catalítica. Con respecto a la solu-

bilidad, todas las nanopartículas metálicas con los estabilizadores polioxitilenados **L1-L4** eran solubles en agua y en diclorometano, pero insolubles en éter dietílico. Por el contrario las nanopartículas de Pd con las sales de trisimidazolio **L5** y **L6** no eran solubles en agua y tampoco en hexano, éter dietílico, acetato de etilo o metanol, pero si lo eran en otros disolventes orgánicos como tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano y cloroformo.

En la Tabla 1 se muestran los datos de algunos de los diversos lotes de nanopartículas metálicas preparadas y que se usaron posteriormente en catálisis.

Tabla 1. Preparación de nanopartículas metálicas estabilizadas por **L2-L6** usadas en catálisis

M[L] _{np}	Precursor	L:metal[a]	Ø/nm[b]	% metal[c]
Pd[L2] _{np}	Pd(dba) ₂	0.6:1	2.9±0.6	0.98
Pd[L3] _{np}	Pd(dba) ₂	1:1	2.3±0.4	1.57
Pd[L5] _{np}	Pd(dba) ₂	1:1	4.2±0.5	14.4
Pd[L6] _{np}	Pd(dba) ₂	1:1	2.9±0.5	8.1
Rh[L4] _{np}	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0.02:1	32.3±7.5	34.6
Au[L4] _{np}	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	0.3:1	2.1±0.3	8.21

[a] relación molar inicial [b] diámetro medio determinado por microscopía electrónica de transmisión [c] determinado por ICP

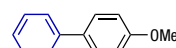
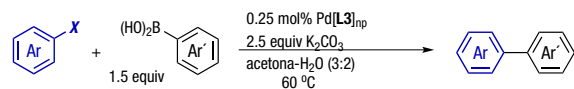
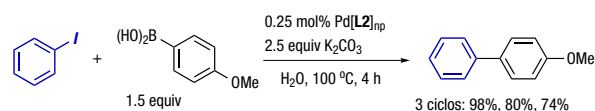
REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C CATALIZADAS POR Pd[L]_{np}

Reacciones de Suzuki

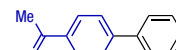
El nanomaterial Pd[L2]_{np} se usó como catalizador reciclable (3 ciclos) en el acoplamiento de Suzuki entre yodo-benceno y ácido 4-metoxifenilborónico en agua a 100 °C, en presencia de carbonato potásico como base. El correspondiente bifenilo se obtuvo por extracción con éter dietílico y la fase acuosa que contenía el nanocatalizador se reutilizó en el siguiente ciclo.^[15]

Con Pd[L3]_{np} se llevaron a cabo ensayos de optimización de condiciones con distintas bases, disolventes y temperaturas para la misma reacción y también para la reacción entre *p*-bromoacetofenona y ácido fenilborónico. En presencia de carbonato sódico, en una mezcla acetona-agua 3:2 a 60° y 100 °C, respectivamente, se consiguieron rendimientos excelentes de los correspondientes bifenilos y se pudo reciclar el catalizador hasta cinco ciclos consecutivos. Este protocolo se extendió a otros yoduros y bromuros de arilo y a otros ácidos aril- y heteroarilborónicos. La reacción entre *p*-cloroacetofenona y ácido fenilborónico dió un rendimiento bajo (17 %) en condiciones más drásticas (KOH, H₂O, 130 °C).^[16]

Más activo con este cloruro de arilo activado se mostró Pd[L5]_{np}, con el que se alcanzó un rendimiento del 70% usando carbonato potásico en tolueno-agua 4:1 a 130 °C. Cabe mencionar que Pd[L6]_{np} era un buen catalizador para acoplamientos de Suzuki con bromuros de arilo, pero no fue activo en las reacciones con cloruros de arilo, mostrando la importancia del contraión de la sal

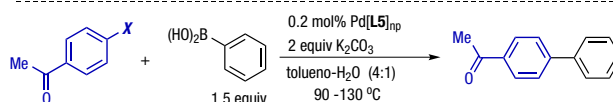


a partir de **PhI**
3 ciclos: 95%, 91%, 91%
(0.5 - 5.5 h)



a partir de **ArBr**
5 ciclos: 99%, 98%, 99%,
98%, 95% (3 - 20 h)

Extendido a otros yoduros/bromuros de arilo y otros ácidos aril/heteroarilborónicos (20 ejemplos)



X = Br, 90 °C, 0.5 h; 85% X = Cl, 130 °C, 40 h; 81%
(con Pd[L6]_{np} < 1%)

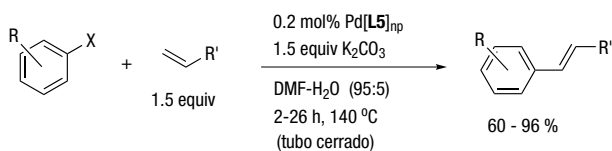
Extendido a otros bromuros/cloruros de arilo y otros ácidos aril/heteroarilborónicos (14 ejemplos)

Esquema 5. Reacciones de Suzuki catalizadas por Pd[L]_{np}

de tris-imidazolio en la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas. El protocolo optimizado con Pd[L5]_{np} (K₂CO₃, tolueno-agua 4:1, 90-110 °C) se extendió a diversos bromuros y cloruros de arilo y distintos ácidos aril- y heteroarilborónicos, alcanzando rendimientos de moderados a excelentes. Además se llevó a cabo con éxito la preparación *one-pot* de 4-metoxi-1,1':4',1"-terfenilo (60%) a partir de 4-bromoyodobenceno por dos acoplamientos sucesivos con ácido fenilborónico y ácido 4-metoxifenilborónico.^[19] En el Esquema 5 se resumen las reacciones de Suzuki catalizadas por Pd[L]_{np}.

Reacciones de Heck, Sonogashira y Hiyama

Se ensayó la actividad de Pd[L5]_{np} en la reacción de Heck modelo entre *p*-bromoacetofenona y acrilato de *n*-butilo en diversas condiciones. El protocolo optimizado (K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 140 °C) se extendió a otros sustratos. Yoduros de arilo activados y desactivados reaccionaron bien con acrilato de *n*-butilo o estireno con formación de las olefinas *trans*-1,2-disustituídas. La *p*-bromoacetofenona fue también un buen sustrato en el acoplamiento con acrilato de *t*-butilo, estireno, *p*-metoxiestireno y dos alcoholes alílicos, 3-buten-2-ol y 1-fenil-2-propen-1-ol. Como era de esperar, en estos dos últimos casos se obtuvieron las cetonas resultantes de la migración del doble enlace. El acoplamiento de estireno con un bromuro de arilo desactivado y con 2-bromoquinolina también procedió de manera eficiente con una completa β-regioselectividad y elevada *E*-estereoselectividad (Esquema 6). En estas condiciones también se llevó a cabo una reacción de do-



X = I; R = COMe, H, OMe; R' = CO₂Bu

1-yodonaftaleno, R' = Ph

X = Br; R = COMe; R' = CO₂Bu, Ph, 4-MeOC₆H₄, CH(OH)CH₃, CH(OH)Ph

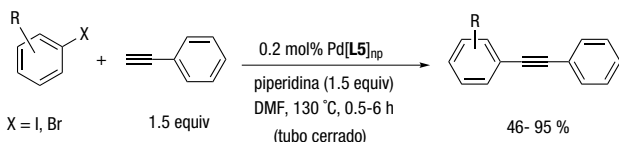
X = Br; R = OMe; R' = Ph

2-bromoquinolina, R' = Ph

Esquema 6. Reacciones de Heck catalizadas por Pd[L5]_{np}

ble Heck *one-pot* de *p*-bromoyodobenceno con acrilato de *n*-butilo y estireno.^[20]

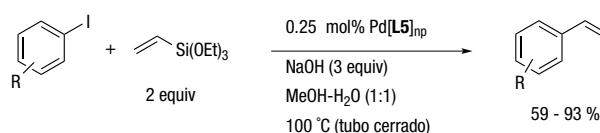
El nanocatalizador Pd[L5]_{np} se mostró asimismo activo en reacciones de Sonogashira en ausencia de cobre y de ligandos fosfina. Las condiciones optimizadas para la reacción entre *p*-bromoacetofenona y fenilacetileno (piperidina, DMF, 130 °C) se aplicaron a otros yoduros de arilo activados y desactivados y bromoarenos activados para dar los correspondientes alquinos internos con buenos rendimientos (Esquema 7).^[20]



Con diversos yoduros y bromuros de arilo y heteroarilo (10 ejemplos)

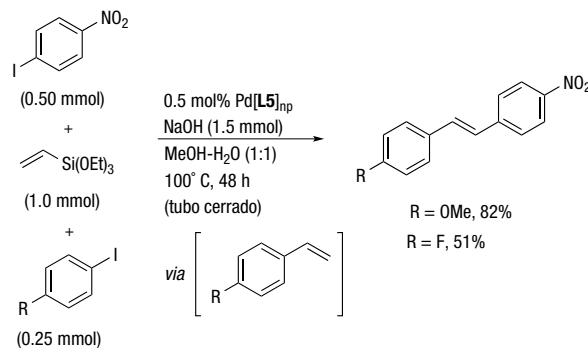
Esquema 7. Reacciones de Sonogashira catalizadas por Pd[L5]_{np}

Finalmente, también Pd[L5]_{np} resultó ser un buen catalizador en el acoplamiento de Hiyama entre yoduros de arilo y trietoxi(vinil)silano. Aunque tradicionalmente este tipo de acoplamientos se llevan a cabo en presencia de una fuente de fluoruro, algunos autores han sugerido el uso de bases nucleofílicas. La reacción modelo para el cribado de condiciones fue el acoplamiento entre *p*-metoxyiodobenceno y trietoxi(vinil)silano. El protocolo optimizado (NaOH, MeOH-H₂O 1:1, 100 °C) se aplicó a la reacción entre el mismo vinilsilano y diversos yoduros de arilo con sustituyentes dadores y atrayentes de electrones en distintas posiciones del anillo. Fuimos también capaces de efectuar una síntesis tri-componente de estilbenos no simétricos por un proceso *one-pot* Hiyama-Heck a partir de trietoxi(vinil)silano y dos yodoarenos distintos (Esquema 8).^[20]



R = H; 4-Me; 3-Me; 2-Me; 4-MeO; 3-MeO; 2-MeO; 3,4-(MeO)₂; 4-PhO;

4-CF₃; 3-CF₃; 2-CF₃; 4-F; 2-F; 4-Cl; 2-Br; 4-CO₂H; 3,4-(MeO)₂-5-CHO

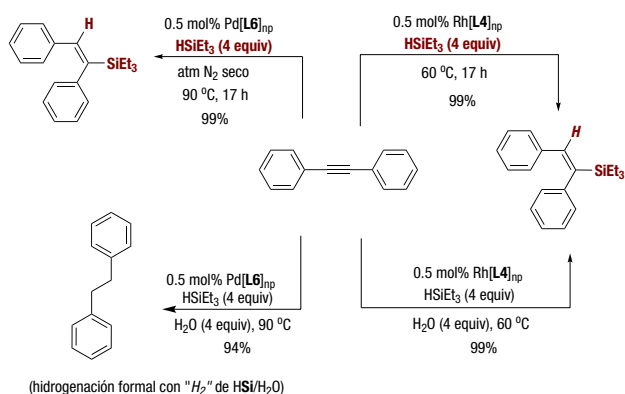


Esquema 8. Reacciones de Hiyama y *one-pot* Hiyama-Heck catalizadas por Pd[L5]_{np}

REACCIONES DE HIDROSILILACIÓN DE ALQUINOS CATALIZADAS POR Pd[L6]_{NP} Y Rh[L4]_{NP}

La hidrosililación de alquinos catalizada por metales de transición es un buen método para la preparación de vinilsilanos, dado que transcurre con un 100% de eficiencia atómica. Los vinilsilanos son compuestos versátiles que pueden ser sometidos a distintos procesos (protodesililación, acoplamiento de Hiyama, oxidaciones) para su transformación en otros derivados orgánicos. Los acetilenos internos son mucho menos reactivos que los terminales frente a la adición de silanos, existían escasos precedentes de esta reacción bajo catálisis con nanopartículas metálicas,^[21] y ninguno de ellos hacía referencia a nanopartículas de Pd y Rh para alquinos internos en el momento en que iniciamos nuestros estudios.

Tanto Pd[L6]_{np}^[22] como Rh[L4]_{np}^[17] se comportaron como catalizadores eficientes y estereoselectivos en la hidrosililación de difenilacetileno con exceso de trietilsilano en las condiciones descritas en el Esquema 9, dando rendimientos prácticamente cuantitativos del correspondiente (*E*)-vinilsilano (adición sin). Sin embargo, en el caso de las nanopartículas de Pd, era crucial efectuar la reacción en atmósfera de nitrógeno seco, evitando trazas de humedad, ya que en presencia de agua se producía una reacción competitiva de hidrogenación de la olefina, hecho que no ocurría en el caso de las de rodio. Se observó, asimismo, que Pd[L6]_{np} funcionaba mejor como nanocatalizador en

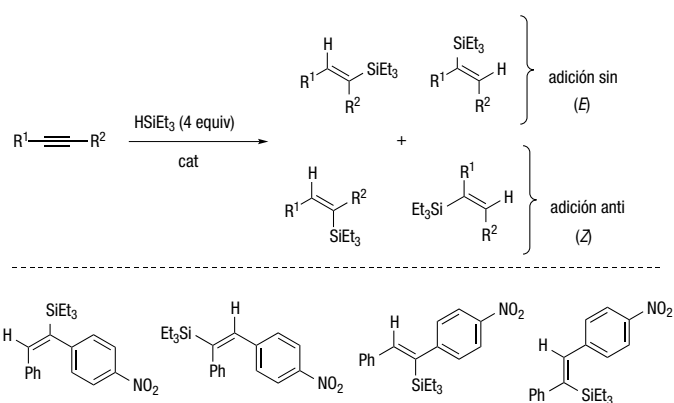


Esquema 9. Reacción de difenilacetileno con trietilsilano en presencia de Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}

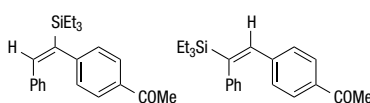
la reacción de hidrosililación que Pd[L5]_{np}, con lo cual se pone de manifiesto una vez más que el anión de la sal de tris-imidazolio que actúa como estabilizador afecta a la actividad catalítica del nanomaterial.^[22] Cabe remarcar que Rh[L4]_{np} pudo reciclarse (7 ciclos) fácilmente. Para ello, una vez completada la reacción, se añadía éter dietílico a la mezcla, el nanocatalizador insoluble en éste disolvente se separaba por centrifugación y se decantaba el sobrenadante que contenía el producto.^[17]

Usando estos protocolos optimizados se probaron a continuación otros silanos y alquinos internos simétricos (Esquema 10) y no simétricos (Esquema 11) con ambos catalizadores, así como un alquino terminal y eninos.^[17, 22]

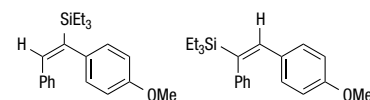
Curiosamente, las nanopartículas de Pd no catalizaron la adición al alquino terminal. La estereoselectividad fue elevada en todos los casos, dando de forma exclusiva o mayoritaria el producto de adición sin. La aparición del estereoisómero Z puede deberse a una posterior isomerización (se observó en algunos casos el aumento



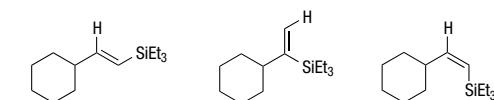
Con Pd[L6]_{np}: -
Con Rh[L4]_{np}: 64% 6% 20% 10%



Con Pd[L6]_{np}: 76% 24%
Con Rh[L4]_{np}: 62% 38%

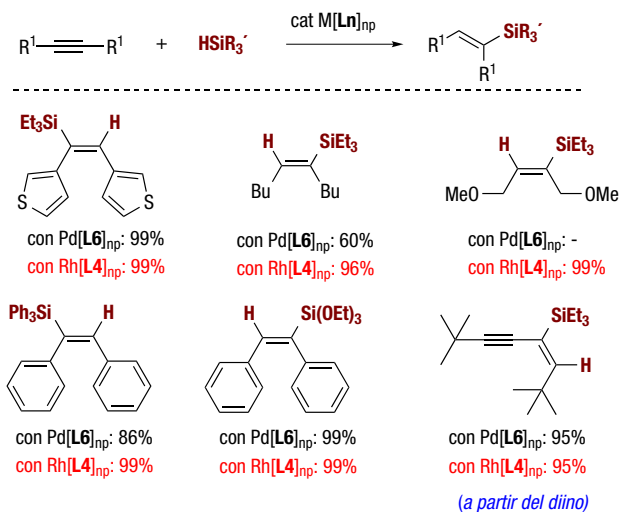


Con Pd[L6]_{np}: 33% 67%
Con Rh[L4]_{np}: 43% 57%



Con Pd[L6]_{np}: -
Con Rh[L4]_{np}: 42% 40% 18%

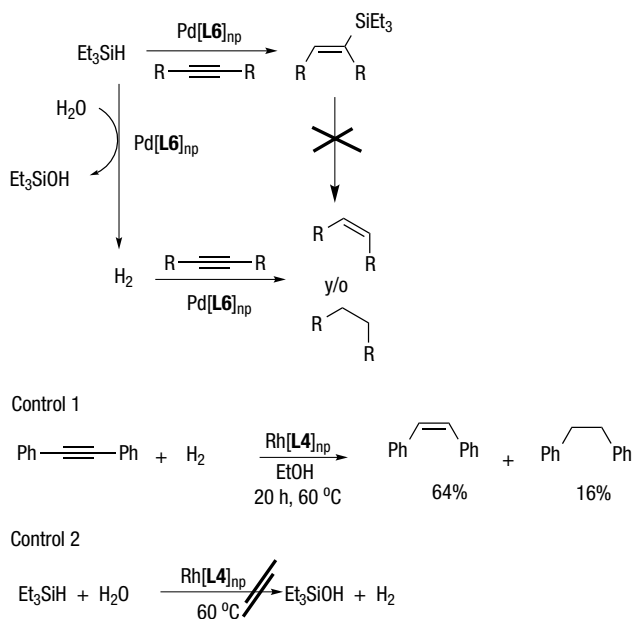
Esquema 11. Ejemplos de hidrosililación de alquinos asimétricos con Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}



Esquema 10. Ejemplos representativos de hidrosililación de alquinos internos simétricos en presencia de Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}

de la proporción de isómero Z con el tiempo). En los alquinos asimétricamente sustituidos se obtuvo un cierto grado de regioselectividad en favor del regioisómero que presenta el grupo trietilsililo más cercano al grupo más atrayente de electrones (Esquema 11).^[17, 22] Para silanos sólidos o más caros es deseable reducir la cantidad de este reactivo. Así, se demostró que la reacción entre difenilacetileno y 1.2 equivalentes de trifenilsilano bajo catálisis por Rh[L4]_{np} transcurre eficientemente cuando se calienta la mezcla en etanol a 60 °C durante 36 h.^[17]

Como ya hemos comentado, la presencia de trazas de humedad en el caso de la hidrosililación de alquinos con Pd[L6]_{np} daba lugar a productos de reducción (alquenos o alcanos o mezcla de ambos, dependiendo de la cantidad de agua y de la naturaleza del alquino). La hipótesis de que los productos de semi-hidrogenación provenían de la proto-desililación de los vinilsilanos se descartó experimentalmente. Este hecho indicaba que los procesos de hidrosililación e hidrogenación por transferencia

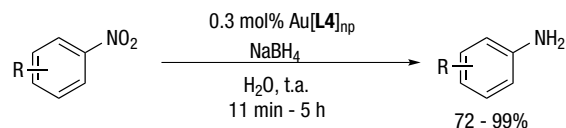


Esquema 12. Diferente sensibilidad al agua de Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}

tenían lugar de forma competitiva (Esquema 12). El reductor del alquino sería dihidrógeno formado en la hidrólisis oxidativa del silano en presencia de Pd[L6]_{np}. Experimentos con agua deuterada (D₂O) determinaron que uno de los átomos de H de la molécula de dihidrógeno formada proviene de agua.^[22] El distinto comportamiento de Rh[L4]_{np}, que no da lugar a productos de reducción del alquino en presencia de trazas de agua, podría ser debido a su incapacidad de actuar como catalizador en esta hidrogenación o bien a su inhabilidad para producir hidrógeno mediante hidrólisis oxidativa del silano. Dos experimentos de control (Esquema 12) mostraron que las nanopartículas de rodio catalizaban la hidrogenación de difenilacetileno (control 1), pero no eran capaces de hidrolizar el silano (control 2), dado que no se detectó la presencia de Et₃SiOH o (Et₃Si)₂O.^[17]

REDUCCIÓN DE NITROARENOS EN AGUA CATALIZADA POR Au[L4]_{NP}

Las nanopartículas de oro solubles en agua Au[L4]_{np} se probaron en la reducción de nitrobenzeno en agua a temperatura ambiente usando borohidruro sódico como reductor. Después de experimentos iniciales, la cantidad de catalizador se estableció en 0.3 mol% y la de reductor en 35 mmoles/mmol de sustrato, alcanzando un rendimiento cuantitativo de anilina al cabo de 1.5 h (Esquema 13). Un sencillo tratamiento permitió el reciclaje del nanocatalizador (4 ciclos). La anilina se obtuvo por extracción con éter dietílico y la fase acuosa conteniendo Au[L4]_{np} se usó directamente en el siguiente ciclo.^[18]



R = H, 3-NH₂, 4-SO₂NH₂, 4-MeO, 4-Br, 4-CN, 4-CO₂Me, 4-OH

Esquema 13. Reducción de nitroarenos catalizada por Au[L4]_{np}

Se amplió el alcance de la reacción a otros nitroarenos conteniendo sustituyentes tanto dadores (NH₂, OMe, OH) como atrayentes de electrones (SO₂NH₂, Br, CN, CO₂Me). El método resultó selectivo para la reducción del grupo nitro, no se vieron afectados los grupos ciano y metoxicarbonilo y sólo se observaron trazas del compuesto deshalogenado.^[18]

CONCLUSIONES

En este artículo hemos resumido nuestros trabajos en la preparación de nanopartículas metálicas solubles y su uso en catálisis. Hemos utilizado diversos sustratos polioxi-etilenados como estabilizadores de nanopartículas de paladio, rodio y oro. Estos compuestos confieren a las nanopartículas solubilidad en agua e insolubilidad en éter dietílico, lo que facilita el reciclaje del nanocatalizador. También hemos usado sales de tris-imidazolío con cadenas de hexadecilo para estabilizar nanopartículas de paladio, solubles en disolventes orgánicos. Las nanopartículas de paladio se han ensayado con éxito en reacciones de acoplamiento carbono-carbono (Suzuki, Heck, Sonogashira y Hiyama) y las de oro en la reducción selectiva de nitroarenos. Nuestros resultados en la hidrosililación estereoselectiva de alquinos internos para dar (*E*)-vinilsilanos con nanopartículas de paladio y de rodio son especialmente relevantes. Estos sustratos son más difíciles frente a la adición de silanos que los alquinos terminales y habían recibido poca atención, con escasos precedentes en el uso de nanocatalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la tarea realizada por los doctorandos y otros colaboradores que han contribuido a desarrollar esta investigación, los nombres de los cuales aparecen citados en las referencias. También agradecemos el soporte recibido, en forma de becas o proyectos, por parte de la Universitat Autònoma de Barcelona, la Generalitat de Catalunya (2014SGR1105), el China Scholarship Council (CSC) y el Gobierno de España (Consolider Ingenio 2010: CSD2007-00006; contrato Ramón y Cajal a Alexandr Shafir: RYC-2006-001425; últimos proyectos de MINECO: CTQ2014-53662-P, CTQ-2014-51912-REDC, CTQ2016-81797-REDC, CTQ2013-46705-R).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Para una monografía general, véase: *Nanoparticles. From Theory to Application*, (Ed.: G. Schmid), 2nd edn., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] Para aplicaciones catalíticas, véase: a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778; b) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638-643; c) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872; d) A. Roucoux, K. Philippot, in *Handbook of Homogeneous Hydrogenations*, (Eds.: J. G. De Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, 2007, vol. 9, pp. 217-255; e) A. Corma, H. García, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096-2126; f) *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, 2008; g) S. Roy, M. A. Pericás, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2669-2677; h) J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18-45; i) A. Gual, C. Godard, S. Castillón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499-11512; j) A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973-4985; k) P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubbiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577-5587; l) R. Pleixats, A. Vallribera, R. M. Sebastián, en *Pd Nanoparticles (First Updating)*, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 2nd ed., (Eds. L. A. Paquette, D. Crich, P. L. Fuchs, G. Molander), Wiley-VCH, New York, **2009**.
- [3] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075-1100.
- [4] K. Philippot, B. Chaudret, *Organometallic Derived Metals, Colloids and Nanoparticles*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Eds.: R. H. Crabtree, M. P. Mingos), Elsevier 2007, vol. 12, ch. 12-03, pp 71-99.
- [5] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, S. Villarroya, *Organometallics* **2001**, *20*, 4524-4528.
- [6] a) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, S. Villarroya, *Chem. Commun.* **2002**, 60-61; b) M. Tristany, J. Courmarcel, P. Dieudonné, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, A. Rimola, M. Sodupe, S. Villarroya, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 716-722; c) S. Niembro, A. Vallribera, M. Moreno-Mañas, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 94-98.
- [7] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, M. Tristany, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1435-1438.
- [8] M. Tristany, B. Chaudret, P. Dieudonné, Y. Guari, P. Lecante, V. Matura, M. Moreno-Mañas, K. Philippot, R. Pleixats, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2008-2015.
- [9] a) M. Tristany, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, B. Chaudret, K. Philippot, P. Dieudonné, P. Lecante, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 660-666; b) M. Tristany, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, B. Chaudret, K. Philippot, Y. Guari, V. Matura, P. Lecante, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1529-1534.
- [10] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats; *Fluorous Nanoparticles*, in *Handbook of Fluorine Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath), Wiley-VCH, 2004, Chapter 12.2, pp. 491-507.
- [11] Para una revisión, véase: M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, R. M. Sebastián, A. Vallribera, A. Roglans, *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 3669-3684.
- [12] A. Serra-Muns, R. Soler, E. Badetti, P. de Mendoza, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, R. M. Sebastián, A. Vallribera, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1584-1594.
- [13] M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari, M. Wong Chi Man, *Langmuir* **2008**, *24*, 259-265.
- [14] Para una revisión, véase: J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804.
- [15] N. Mejías, A. Serra-Muns, R. Pleixats, A. Shafir, M. Tristany, *Dalton Trans* **2009**, 7748-7755.
- [16] N. Mejías, R. Pleixats, A. Shafir, M. Medio-Simón, G. Asensio, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5090-5099.
- [17] W. Guo, R. Pleixats, A. Shafir, T. Parella, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 89-99.
- [18] W. Guo, R. Pleixats, A. Shafir, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2437-2443.
- [19] M. Planellas, R. Pleixats, A. Shafir, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 651-662.
- [20] M. Planellas, Y. Moglie, F. Alonso, M. Yus, R. Pleixats, A. Shafir, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3001-3008.
- [21] Para la hidrosililación de alquinos internos con nanopartículas de Pt soportadas, véase: a) F. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 368-372; b) F. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *Organometallics* **2012**, *31*, 2336-2342; c) R. Cano, M. Yus, D. J. Ramón, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1070-1078. Para la hidrosililación de alquinos terminales con nanopartículas de Rh soportadas, véase: d) W. A. Solomonsz, G. A. Rance, M. Suyetin, A. La Torre, E. Bichoutskaia, A. N. Klobystov, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13180-13187.
- [22] M. Planellas, W. Guo, F. Alonso, M. Yus, A. Shafir, R. Pleixats, T. Parella, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 179-188.

Una aproximación a la historia de la enseñanza de la Química universitaria en España

Manuela Martín Sánchez, Gabriel Pinto Cañón, María Teresa Martín Sánchez

Resumen: Se resume la historia de la enseñanza de la química en la universidad española, desde mediados del siglo XIX hasta el presente, partiendo de la Ley Moyano de 1857, que permitió la creación de facultades de ciencias con una sección de química, y del nacimiento de la *Institución Libre de Enseñanza*, que influirá de forma importante hasta 1936. Se describen otros hitos, como la creación de la *Junta para la Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas*, la fundación del *Instituto Nacional de Física y Química* (conocido en la época como *Instituto Rockefeller*), o el reciente *Proceso de Bolonia*, así como una semblanza de algunos de los profesores más destacados de estas épocas.

Palabras clave: Enseñanza de la Química, Institución Libre de Enseñanza, Junta de Ampliación de Estudios, Autonomía universitaria, Universidad en el franquismo, Universidad Contemporánea, Proceso de Bolonia.

Abstract: The history of the teaching of chemistry at the Spanish university is summarized from the mid-nineteenth century to the present, based on the *Moyano Law* of 1857, which allowed the creation of Faculties of Sciences with a section of chemistry, and birth of the *Institución Libre de Enseñanza*, which will influence in an important way until 1936. Other milestones are described, such as the creation of the *Junta para la Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas*, the foundation of the *National Institute of Physics and Chemistry* (known as *Rockefeller Institute*), or the recent *Bologna process*, as well as a sketch of some of the outstanding teachers of the different periods.

Keywords: Chemical Education, Institución Libre de Enseñanza, Junta de Ampliación de Estudios, University autonomy, the University in the Franco regime, contemporary University, Bologna process.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo anterior, se realizó una aproximación a la historia de la enseñanza de la química en España, en niveles no universitarios, desde mediados del siglo XIX al presente.^[1] En este otro, se analiza también la evolución de la enseñanza de esta ciencia durante el mismo período, pero en el ámbito universitario.

La *Ley Moyano*, vigente entre 1857 y 1970, ya citada en el trabajo indicado, favoreció la creación de la nueva *Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* (constituida con el mismo rango que otras cinco: Filosofía y Letras, Farmacia, Medicina, Derecho y Teología). El artículo 35 de dicha ley, dice: “La facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

se dividirá en tres secciones, a saber: de Ciencias físico-matemáticas, de Ciencias químicas y de Ciencias naturales”. Hasta entonces no existía una facultad de Ciencias Químicas como tal. Las enseñanzas químicas estaban incluidas en otras carreras como Farmacia, Medicina e Ingeniería de Minas y se estudiaban dentro de la Facultad de Filosofía, que desde 1845 en el Plan Pidal tuvo una Sección de Ciencias, que fue la que dio origen a la Facultad de Ciencias de la Ley Moyano.^[2-6] Para abordar el trabajo, lo hemos dividido en cuatro períodos: siglo XIX, primer tercio del XX, etapa franquista, y época contemporánea (desde la transición a la democracia).

ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA UNIVERSITARIA EN EL SIGLO XIX

A principios del siglo XIX, las enseñanzas de química en España se impartían principalmente en centros no universitarios, como en el *Real Instituto Asturiano de Náutica y Mineralogía* de Gijón, cuya creación se debió al impulso de Melchor Gaspar de Jovellanos (1744-1811) en 1792, y en el que estuvieron de profesores Chavaneau y Proust. También fueron importantes otros centros, como la *Real Academia de Ciencias y Artes* de Barcelona, constituida en 1764, o el *Real Seminario Patriótico de Nobles de Vergara*, obra de la *Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País* en 1776, el centro Estudios de San Isidro, Museo de Ciencias Naturales, Colegio de Farmacia y el Colegio de Medicina (de San Carlos) de Madrid. Otras instituciones, como los ateneos literarios, contribuyeron de alguna forma, con conferencias y varias iniciativas, al desarrollo de las ciencias.

Las condiciones económicas y sociales hicieron que el cambio de gobierno durante el siglo XIX fuera constante, y esta situación se dejó sentir también en la universidad. La llegada de Isabel II, supuso un respiro en la etapa de



M. Martín¹

G. Pinto^{1,2}

M. T. Martín¹

¹ Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Química y de Física, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.

² E.T.S. de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, 28006 Madrid.

C-e: mmartins@edu.ucm.es

Recibido: 16/01/2017. Aceptado: 20/02/2017.



Figura 1. Personajes destacados en la enseñanza universitaria de la química del siglo XIX. De izda. a der.: Orfila, Casares Rodríguez y Rodríguez Carracido

moderación (1844-1854). El primer plan educativo de este período es el de Pedro José Pidal (1799-1865) de 1845, que aunque se ha criticado como bastante restrictivo porque limitaba el uso de libros a una lista aprobada, sin embargo, supuso un gran avance para que se utilizaran los textos adecuados. Limitaba también la creación de algunas titulaciones como Farmacia, por ser muy costosas. Durante el bienio progresista (1854-1856) se ve clara la necesidad de una ley que regule la instrucción nacional, aunque sigue siendo motivo de confrontación entre progresistas y moderados. Cuando se dicta la *Ley Moyano* ya estarán de nuevo en el poder los moderados y solo se recogerán algunas de las ideas de Manuel Alonso Martínez (1827-1891), ministro de Fomento durante el citado bienio.

Esta ley consolidó un sistema educativo cuyas bases estaban ya en el *Plan del Duque de Rivas* y en el *Plan Pidal*. Mantenía los tres niveles de enseñanza: primaria, secundaria y universitaria. En esta última, distinguía facultades, enseñanzas técnicas, y enseñanza profesional. Todo quedaba bajo control del gobierno, a través del *Real Consejo de Instrucción Pública*. En los artículos 127 y 128 se indica que habría diez universidades, la central en Madrid, y las de distrito (Barcelona, Granada, Oviedo, Salamanca, Santiago, Sevilla, Valencia, Valladolid y Zaragoza). El artículo 131 dice: “Los reglamentos determinarán los estudios de la facultad de ciencias exactas, físicas y naturales que ha de haber en cada universidad de distrito”. Y el 136 señala: “Para el estudio y enseñanza de las ciencias exactas, físicas y naturales, en su mayor extensión, habrá en Madrid una Escuela superior de ciencias exactas, física y química, un Museo de historia natural y un Observatorio astronómico. Estas tres Escuelas reunidas constituyen la Facultad de Ciencias. Cada uno de estos establecimientos tendrá un local independiente y un reglamento particular en que se dispondrán los estudios de modo que los alumnos hagan frecuentes ejercicios prácticos de las asignaturas que cursaren”.

Por el artículo 138 se establecen tanto las enseñanzas técnicas como su ubicación: “de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, y de Minas, se darán en las Escuelas de estos ramos establecidas en Madrid; la de ingenieros de Montes, en la Escuela de Villaviciosa; la de ingenieros agrónomos, en las de Madrid y Aranjuez; la de ingenieros industriales, en el Real Instituto Industrial de Madrid y en las Escuelas superiores de Barcelona, Gijón, Sevilla, Valencia y Vergara”.

Mientras que la ley no especifica las materias que se enseñarán en la *Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales*, sí que lo hace en el resto de facultades y escuelas de

ingenieros, en las que aparece la asignatura de Química en Medicina, Caminos y Minas, así como Química y Análisis Químico en Agrónomos y Farmacia. En la *Escuela de Ingenieros Industriales* habrá Química General, Industria Química y Análisis Químico.

Se establece que “el Gobierno cuidará de que la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [creada por decreto de 25 de febrero de 1847], tenga a su disposición los medios de llenar, tan cumplidamente como sea posible, el objeto de su instituto”.^[3]

A nivel oficial, se deduce que la química sigue estando en simbiosis con la física, porque no aparece ni en el nombre de la *Real Academia* ni en el de la facultad aunque en ésta sí se especifica que habrá una sección de químicas.^[2, 5, 6]

La restauración de la monarquía con Alfonso XII, que reinó entre 1874 y 1885, endureció las libertades en su primera etapa con el gobierno conservador. Un grupo de catedráticos que fueron apartados de las universidades por defender la libertad de cátedra y no ajustarse a los dogmas oficiales crearon en 1876 la *Institución Libre de Enseñanza* (ILE). En este grupo estaban profesores krausistas, como Francisco Giner de los Ríos (1839-1915), Gumersindo de Azcárate y Menéndez (1840-1917) y Nicolás Salmerón Alonso (1838-1908), que siguieron con su tarea educadora al margen de la enseñanza oficial.^[1]

Por Real Decreto de 13 de agosto de 1880 se aprobó el plan de estudios firmado por Fermín de Lasala y Collado (1832-1918) que reclamaba la importancia de las enseñanzas experimentales y mantenía dos secciones en las facultades de Ciencias, una de *Ciencias Fisicomatemáticas* y otra de *Fisicoquímicas y Naturales*. En esta segunda sección se establecían como materias, entre otras: Química Inorgánica, Prácticas de Química Inorgánica, Química Orgánica, Prácticas de Química Orgánica, y Dibujo Aplicado a las Ciencias Físico-químicas. Estas facultades ya no aparecen en todas las universidades, alegando que los estudios no han tenido demasiado éxito.

Con la llegada al poder de los liberales, en 1881, se reintegra a los *institucionistas* por una circular de José Luis Albareda y Seize (1828-1897). Aunque intentó llevar a cabo una reforma de todas las enseñanzas universitarias, ni él ni sus sucesores lo lograron, y los cambios se redujeron prácticamente a Medicina.^[3]

Un impulso de mejora la encontramos en la creación de la ILE, pero se notará más en el siglo XX, sobre todo a partir de la creación, en 1907, de la *Junta de Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas* (JAE). El *Museo Pedagógico Nacional*, nacido como *Museo de Instrucción Pública* en 1882, impulsado por la ILE, influyó más en las enseñanzas de niveles no universitarios.^[1]

El número de los libros de química de autor español de esta época es muy numeroso según recoge la tesis doctoral de Pellón^[5] y que sería imposible citar porque superan los trescientos, entre ellos encontramos el *Tratado de química general* (Madrid, 1848), de Antonio Casares Rodríguez (1812-1888), catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de Santiago de Compostela, *La nueva Química* (1887) y *La evolución de la Química* (1894), ambos de José Rodríguez Carracido (1856-1928), catedrático de

Química Orgánica de la Facultad de Farmacia de Madrid. Eran muy conocidos y usados entonces los libros de Mateo Buenaventura Orfila (1787-1853), que desarrolló su carrera en París. En 1824 su obra *Elementos de química médica* se utilizaba como libro de texto en Francia. Según Portela y Soler, la mayoría de los tratados españoles de química del siglo XIX se refieren a enseñanza secundaria o a aplicaciones industriales, farmacéuticas o médicas.^[2] Como ejemplo, podríamos considerar el texto de Gabriel de la Puerta Ródenas y Magaña (1839-1908) titulado *Tratado de química orgánica general y aplicada a la farmacia, industria y agricultura con un tratado de química biológica vegetal y animal*, editado en 1879 e ilustrado con aparatos para la experimentación química.^[2, 4, 8]

En la Figura 1 se recogen los retratos de algunos de los docentes universitarios de química citados en los párrafos anteriores.

LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA UNIVERSITARIA ESPAÑOLA EN EL PRIMER TERCIO DEL SIGLO XX

Al hablar de enseñanza, no se pueden olvidar todas las implicaciones de tipo político y social que se sucedieron en los inicios del pasado siglo. Entre otros, caben recordar hechos como: Semana Trágica de Barcelona (1909); diferentes etapas de la guerra en Marruecos (1909-1913, y campañas posteriores); Primera Guerra Mundial (1914-1918); dictadura de Primo de Rivera (1923-1930); breves gobiernos al final de la monarquía (1930-1931) y proclamación y desarrollo de la Segunda República (1931-1936), con sus fases de reformas y contrarreformas.

La crisis de 1898 obligó a acometer cambios en profundidad. En 1900 se creó el *Ministerio de Instrucción Pública y Bellas Artes*, con Antonio García Alix (1852-1911) al frente, que puso en marcha una reforma de los planes de estudio universitarios, intentando aproximarse a las universidades europeas. Según Lora Tamayo, entre 1900 y 1905, en la rama de Ciencias Físico-químicas en la Universidad de Madrid terminaban sus estudios solo un promedio de tres estudiantes por curso.^[8]

José Casares Gil (1866-1961, hijo del citado Antonio Casares), en el discurso inaugural del curso 1900/01 en Barcelona, llamó la atención a la administración sobre la necesidad de modernizar la enseñanza de la química en España, tomando como ejemplo lo que había vivido en su estancia en Alemania.

El 23 de enero de 1903, un grupo de profesores convocados por el ingeniero industrial Francisco de Paula Rojas (1832-1909), catedrático de Física de la Universidad de Madrid, entre los que se encontraban el bioquímico José Rodríguez Carracido, el físico experimental Ignacio González Martí (1860-1931), el profesor de Química Mecánica José Muñoz del Castillo (1850-1926) y el químico José Rodríguez Mourelo (1857-1932), decidieron fundar la Sociedad Española de Física y Química, con José Echegaray Eizaguirre (1832-1916) como presidente. El objetivo era fomentar el estudio y publicar trabajos relacionados con estas ciencias. Pasó a ser "real" por concesión de Alfonso XIII, en 1928, con motivo del 25 aniversario de su fun-

dación. Desde su inicio, se comenzó la publicación de la revista *Anales* cuyas primeras aportaciones se alejaban del nivel de revistas científicas de otros países, pero el interés y tenacidad de los creadores consiguieron que la situación fuera mejorando.^[11, 12]

En 1908 se creó la *Asociación Española para el Progreso de las Ciencias*. En 1907 se fundó, la JAE, ya citada, impulsada por el ministro y catedrático de Medicina Amalio Gimeno y Cabañas (1852-1936), que seguía los principios de la ILE. Las funciones que le asignaba su decreto fundacional (11 de enero de 1907) incluían el "servicio de ampliación de estudios dentro y fuera de España, las delegaciones en congresos científicos, el servicio de información extranjera y relaciones internacionales en materia de enseñanza, el fomento de los trabajos de investigación científica y la protección de las instituciones educativas en la enseñanza secundaria y superior." El decreto sigue diciendo que a los que estén formados después de regresar del extranjero se les expedirá un certificado de suficiencia que les permitirá acceder a las cátedras de bachillerato o de universidad.^[9, 10]

Sin embargo, una vez más los cambios políticos dieron al traste con el proyecto porque el 25 de enero de 1907 cambió el gobierno y el nuevo ministro, Faustino Rodríguez-San Pedro y Díez-Argüelles (1833-1925), que debería aprobar el reglamento de funcionamiento de la JAE rebajó sus competencias. Fue necesario esperar hasta que llegaron de nuevo los liberales al gobierno y un Decreto del 22 de enero de 1910 (Gaceta de Madrid 28/1/1910) del nuevo ministro, Álvaro Figueroa y Torres Mendieta (Conde de Romanones, 1863-1950), consolidara las funciones que se le habían asignado en el decreto de creación.

Sucesivos decretos de 1910 crean una serie de centros que dependerán de la JAE: Centro de Estudios Históricos, una Residencia y un Patronato de Estudiantes, y el Instituto Nacional de Ciencias Físico Naturales. El Instituto incluía el *Laboratorio de Investigaciones Biológicas de Cajal* y el de *Investigaciones Físicas*.

Una vez creada la JAE, fueron los miembros de la ILE los encargados de su funcionamiento. Con ello, tanto la investigación retribuida como la creación de centros y laboratorios de investigación, quedaba localizado en Madrid, así como en las diferentes cátedras creadas en la Universidad Central de Barcelona, siguiendo siempre la idea inicial de crear puestos solamente cuando se dispusiera de una persona con formación idónea para ocuparlo, como expone Santiago Ramón y Cajal (1852-1934) en un escrito dirigido al ministro de Instrucción Pública.^[23]

El *Instituto Nacional de Ciencias Físico Naturales*, con Ramón y Cajal de presidente y el físico Blas Cabrera Felipe (1878-1945) de secretario jugó un papel importante en la formación de profesores e investigadores, porque se encargaba de preparar a los que salían de España con ayudas de la JAE. Además, se relacionaba con ellos a su regreso, para que su aprendizaje fuera aprovechado en España.

En octubre de 1910 se abrió su primer edificio de la *Residencia de Estudiantes* en el número 14 de la calle Fortuny de Madrid, con una capacidad inicial de 17 plazas, que se fue ampliando con laboratorios, de distintas especialidades, a disposición de los estudiantes. Uno era de *Química General*,

dirigido por Josep Sureda Blanes (1890-1984). En este laboratorio, desde 1912, José Ranedo Sánchez Bravo (1889-1974) enseñaba prácticas de química, que incluían trabajo con vidrio, montaje de aparatos, obtención de compuestos inorgánicos, análisis orgánico, etc. La idea de estos laboratorios fue de Alberto Jiménez Fraud (1883-1964), secretario de la JAE, pedagogo y primer director de la *Residencia de Estudiantes*. No estaban concebidos como laboratorios de investigación, sino que tenían como finalidad mejorar la enseñanza de tipo práctico que recibían los estudiantes en las facultades de Ciencias, Farmacia y Medicina. Eran dos cursos completos salvo para los alumnos de Medicina que era solo un año porque solo tenían un curso de química. A veces también recibieron alumnos de secundaria.

Además de estos laboratorios, para realizar trabajos de investigación, la JAE había utilizado el *Laboratorio de Química Biológica* de Rodríguez Carracido y el de *Análisis Químico* de Casares Gil, situados ambos en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Madrid.

En 1915 se hicieron tres nuevos edificios en lo que Juan Ramón Jiménez (1881-1958) denominó la *Colina de los Chopos*, en la zona de Madrid conocida como los Altos del Hipódromo. Allí se trasladaron la *Residencia de Estudiantes* y todos los laboratorios.

En 1916, se creó el *Laboratorio de Química Biológica* (luego de Bioquímica) bajo la dirección de Antonio Madinaveitia Tabuyo (1890-1974) que, a petición de Ramón y Cajal, renunció a la cátedra de la universidad de Granada que acababa de conseguir para encargarse de dicho laboratorio, donde seguía un programa de Química Clínica y Bioquímica General.

En 1919 todos los laboratorios de la *Residencia de Estudiantes* pasaron a formar parte del *Instituto Nacional de Ciencias* con el nombre de *Laboratorios de Enseñanza*. En 1920, el de Madinaveitia volvió a cambiar de nombre y se llamó *Laboratorio de Química Inorgánica y Orgánica*. Aspectos relacionados con los laboratorios de la JAE y la *Residencia de Estudiantes* se trataron en profundidad por Barona.^[25]

En la inauguración del *IX Congreso para el Progreso de la Ciencia* (Salamanca, 1923), Ángel del Campo y Cerdán (1881-1944), en un discurso sobre *Enseñanza de la Química en España*,^[15] en presencia de Alfonso XIII, describe una situación bastante deplorable que, según él, seguía siendo como la que describía su profesor de Análisis Químico Magín Bonet y Bonfill (1818-1894) en 1855, que indicaba que la química estaba tan mal por la situación de la enseñanza en general, y por la falta de laboratorios en particular. Opina que, aunque la situación mejoró por una mayor asignación presupuestaria siendo ministro García Alix, la formación era mucho mejor en las escuelas especiales, que dependían de otros ministerios, como el de Fomento, Trabajo o de la Guerra, que la de las facultades, que dependían el *Ministerio de Instrucción Pública*. Como ejemplos, señala que los ingenieros químicos tienen un curso de Química Inorgánica, Química Orgánica, y otro Química Física, y dos de Análisis Químico, antes de pasar a la especialidad (en la que tienen dos cursos de Química Industrial, de Metalurgia, y de Análisis industriales, y uno de Electroquímica).

Opina que universidades como Zaragoza, Barcelona y Santiago tienen buenos laboratorios pero que no es esa la

situación de Salamanca y Madrid. Se dirige a Alfonso XIII con estas palabras: “Señor, desde la famosa Universidad de Salamanca, que un sabio antecesor vuestro hubiera de fundar, yo me dirijo a V. M. en 1923 para formular el mismo ruego que, en 1878, hiciera a vuestro augusto padre otro sabio antecesor mío: que os dignéis recordar a vuestros ministros de Instrucción Pública la imperiosa necesidad de poner remedio a un mal por el que la enseñanza de la química en varias facultades de ciencias de España, y muy particularmente en la capital de la nación, corre el riesgo de ser, si no lo es ya, la peor atendida por un gobierno de todo el orbe civilizado”. Por último, dirigiéndose a todos, sobre todo a los representantes en las Cortes, cita unas palabras de Rodríguez Mourelo: “¡Desgraciados los pueblos que no cultivaron la química y no sacaron partido, mediante procedimientos científicos, de las riquezas de su suelo y su subsuelo! Tributarios del extranjero que los tendrá a su merced, serán pobres y serán débiles. Una nación, o es potente por la ciencia, o deberá resignarse a la tutela de las que poseen organización científica”.

Por fin, ese mismo año (1923), se remozaron los planes de estudio de Ciencias Químicas, gracias al ministro conservador Tomás Montejo y Rica (1856-1933), que hizo la planificación y que su sucesor Joaquín Salvatella Gisbert (1881-1932) aunque era liberal, la respetó, con una estructura más acorde con los conocimientos que permitieran tener científicos mejor formados. El nuevo plan era de cuatro cursos, con dos materias de Matemáticas, Ciencias Naturales, Química Inorgánica, Química Orgánica, Análisis Químico, y una de Química Física, Química Técnica y Electroquímica.^[9, 10]

Relacionado con la enseñanza de la química tiene especial interés el discurso de la inauguración del curso académico de 1927/28 en la Universidad de Madrid, de Madinaveitia^[14]. En lugar de elegir un tema puramente científico, prefirió hablar de las “dificultades con las que se tropiezan en la enseñanza”. Si repasamos el discurso, muchos problemas son análogos a los actuales:

- Los padres solo se preocupan de que sus hijos aprueben pero no les importa si salen mal o bien formados, algo que es vital para ellos y para España.
- Los estudiantes llegan mal preparados en química a la universidad, debido principalmente a programas oficiales extensos y sin sentido, desde la educación primaria hasta la universidad, con conceptos difíciles de entender y de abarcar.
- Los profesores dejan mucho que desear. Primero, en su formación, que tendría que ver con una mejor selección, pero también con un mejor sueldo que les permitiera vivir solo de la enseñanza, con una dedicación exclusiva a docencia e investigación, estando al corriente de los últimos descubrimientos. Sugiere que no deberían estar peor pagados que los profesionales que van a la industria, porque entonces en la universidad se quedarían los peores. Opina que, además de impartir las clases teóricas, trabajen en el laboratorio con sus estudiantes, “lo que les permitirá conocerlos y saber qué entienden.”

Pone de ejemplo a su profesor, el francés, Eugène Grandmougin (1871-1955), en el sentido de que “hay que volver al sistema de enseñanza que practicaron los maestros de la química, Davy, Gay Lussac, Berzelius, Wurtz, etc., rodeados de sus alumnos y trabajando con ellos”. Destaca que “este es el método que Liebig aprendió en Francia y transportó a Alemania, donde ha adquirido el desarrollo que todos conocemos.” Además, señala que se necesita que haya muchas más horas de prácticas y que los estudiantes trabajen individualmente para que se aficionen al trabajo. También opina que las prácticas deben servir para poder entender las teorías de la química, que las tienen que saber, pero también para iniciarse en la investigación. Resalta que “para poder enseñar el espíritu y el método de la investigación es necesario que el profesor sea un investigador” y, además, propone que se fomente entre los mejores alumnos el deseo de dedicar dos años a la investigación después de haber terminados sus estudios, elevando el nivel de las tesis de doctorado como se hacía en los países anglosajones.

Madinaveitia se refiere también en su discurso a la situación en Francia donde, convencidos de que su derrota en la guerra franco-prusiana (1870-1871) se debía a carencias formativas, porque los alemanes habían utilizado mejor hasta los descubrimientos de científicos franceses, como Ampère, decidieron mejorar la enseñanza de las ciencias experimentales desarrollando por ejemplo, buenos laboratorios. Opina que los profesores auxiliares sobaban porque su función era sustituir al profesor cuando faltaba o impartir las prácticas. Pero esas funciones las debía desarrollar, a su juicio, el propio profesor porque quien está explicando un curso “está desarrollando desde el primer día hasta el último una serie de ideas eslabonadas todas unas con otras y no puede ser sustituido un día por un químico que tiene ideas distintas. A nadie se le ocurriría reemplazar una hoja perdida de un libro por otra arrancada de otro libro distinto”.

Los laboratorios dependientes de la JAE pasaron con frecuencia penurias económicas, de una forma especial durante la dictadura de Primo de Rivera.

El 6 de febrero 1932, se inauguró el *Instituto Nacional de Física y Química*, con fondos de la *Fundación Rockefeller* y con Blas Cabrera de director. Asistieron al acto, varios científicos europeos: Pierre Weiss (1865-1940), Paul Scherrer (1890-1969), Arnold Sommerfeld (1868-1951), Otto Högnischmidt (1878-1945) y Richard Willstätter (1872-1942), que firmaron como testigos junto con José María Torroja (1884-1954), Leonardo Torres Quevedo (1852-1936), Joaquín María Castellarnau y Lleopart (1848-1943), José Casares Gil e Ignacio Bolívar Urrutia (1850-1944), como miembros del Patronato.^[10, 11, 18, 34]

El nuevo Instituto (ver Figura 2) tenía seis secciones: Electricidad y Magnetismo, con Blas Cabrera; Rayos Roentgen, con Julio Palacios Martínez (1891-1970); Espectroscopía, con Miguel Ángel Catalán Sañudo (1894-1957); Química Física, con Enrique Moles Ormella (1883-1953); Química Orgánica, con Antonio Madinaveitia; y Electroquímica, con Julio Guzmán Carrancio (1883-1956).

Las relaciones con otros países europeos fueron frecuentes. En el campo de la química citaríamos a del Campo, Moles y Catalán. Ellos mismos indican que les admitieron en centros europeos por el buen hacer de Rodríguez Mourelo y Juan Fagés y Virgili (1862-1911).

Gracias a ellos, entre otros, se desarrollaron en España las enseñanzas de disciplinas de base experimental que permitieron introducir planes de estudio en las facultades de Ciencias con materias y contenidos que solo existían entonces en países más avanzados. Tardaron tiempo en tener entidad las cátedras de la Facultad de Ciencias; sin embargo, eran muy importantes las de Farmacia, que tenían más tradición, porque según explica Madinaveitia en su ya citado discurso (pág. 38)^[14] el gremio de farmacéuticos de Madrid en 1827, imitando lo que veinte años antes había hecho los franceses, compró un edificio en Madrid, donde se instaló la escuela de Farmacia. En las cátedras de Farmacia, podríamos citar algunas materias relativas a la licenciatura, como Química Orgánica (José Rodríguez Carracido), Química Inorgánica (Gabriel de la Puerta) y Análisis Químico (José Casares), y otras de estudios de doctorado, como Química Biológica (Rodríguez Carracido) y



Figura 2. El Edificio Rockefeller en la actualidad (sede del Instituto de Química Física “Rocasolano” del CSIC)



Figura 3. Estudiantes en el Laboratorio Foster

Análisis de Medicamentos Orgánicos (Obdulio Fernández Rodríguez, 1883-1982). En la Facultad de Ciencias había cuatro cátedras en licenciatura: Química General (Eugenio Piñerúa Álvarez, 1854-1937), Química Orgánica (Victoriano García de la Cruz, 1850-1906 y Vicente Felipe Lavilla Llorens), Análisis Químico General (Juan Fagés, y Ángel del Campo) y Química Inorgánica (José Muñoz del Castillo, y Enrique Moles). En Doctorado en Ciencias Químicas había tres cátedras: Mecánica Química (José Muñoz del Castillo), Análisis Químico Especial (acumulada a Eugenio Piñerúa) y Química Biológica (Rodríguez Carracido, cursada en Farmacia).^[10] Dada su importancia, en el siguiente epígrafe se hace una reseña de algunos de estos docentes destacados, junto con otros de la época. El desastre de la guerra de Cuba entre España y Estados Unidos en 1898 hizo que algunas organizaciones de este país quisieran compensar a España y, con este motivo, un comité de Boston recaudó fondos para crear en Madrid una institución dedicada a la educación de las mujeres en España (*International Institute for Girls in Spain*). En su inicio tuvo un carácter misionero protestante, pero pronto dejó de tener este perfil y pasó a ser un centro para formación de hijas de familias liberales acomodadas. Establecieron relaciones con la ILE y con la JAE, compartiendo edificio y proyectos. Así se creó en 1920, por la profesora americana Mary Louise Foster (1865-1960), un laboratorio que llevaría su nombre y que estaba supervisado por Madinaveitia. Fue uno de los primeros laboratorios docentes de química bien equipados (ver Figura 3) y supuso una experiencia muy interesante, truncada con la guerra de 1936.^[21]

También tuvo importancia la creación por los jesuitas, en 1905, del *Laboratorio Químico del Ebro*, regentado por el conocido como padre Vitoria (Eduardo Vitoria Miralles, 1864-1958), en Roquetas (Tarragona). En 1916 se trasladó a Sarriá (Barcelona) con el nombre de *Instituto Químico* y fue fundamental en la formación de muchos químicos. Dentro de Cataluña, se destaca también el *Institut d'Estudis Catalans*, creado por Enric Prat de la Riba (1870-1917) en 1907, que tenía secciones de Historia, Arte y Literatura, y añadió una sección de Ciencias en 1911.

En 1934 se celebró en Madrid el Congreso de la IUPAC, que fue el primer gran encuentro de química tras la Primera Guerra Mundial.^[27] Lo inauguró el presidente de la República, Niceto Alcalá-Zamora (1877-1949), y una conferencia general fue impartida por Gilbert N. Lewis (1875-1946).

La relación de científicos españoles con centros importantes del extranjero, sobre todo después de la Primera Guerra Mundial y el nivel de las investigaciones que se llevaron a cabo, hacen que esta época se considere como la *Edad de Plata* de la ciencia española.^[19] En la Figura 4 se recogen los retratos de algunos de los personajes destacados en este epígrafe.

RESEÑA DE PROFESORES DE QUÍMICA EMBLEMÁTICOS DE LA PRIMERA MITAD DEL SIGLO XX

Incluimos una breve reseña de profesores, la mayoría relacionados con la JAE, que contribuyeron a la *Edad de Plata* desde el ámbito de la química.

José Rodríguez Carracido fue uno de los que más influyó en la enseñanza de la química porque estaba en el *Consejo de Instrucción Pública* y le correspondía presidir la mayoría de los tribunales de cátedras de universidad, de instituto y de escuelas de ingenieros. También pertenecía a la JAE y ocupó muchos otros cargos, como vocal y presidente de la *Asociación para el Progreso de las Ciencias* y del Ateneo de Madrid, decano de Farmacia y rector de la Universidad Central.^[8,9] Precisamente como rector, recibió a Albert Einstein (1879-1955) en la visita que realizó a España en 1923. En la Figura 5 se ve a ambos, junto con otros docentes reseñados en este trabajo.^[10]

Juan Fagés era natural de Tarragona. Se fue a Madrid a hacer el doctorado y se quedó allí, donde, gracias a Carracido consiguió la plaza de profesor de Análisis Químico de la Facultad de Ciencias. Sus investigaciones estuvieron relacionadas con los trabajos de Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932).^[15]

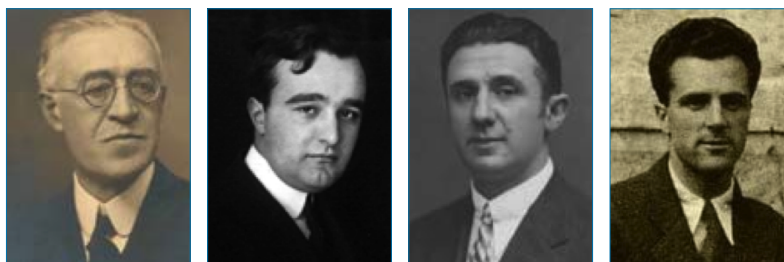


Figura 4. Personajes destacados en la enseñanza universitaria de la química de la primera mitad del siglo xx. De izda. a der.: Casares Gil, Madinaveitia, Moles y Catalán

Ángel del Campo fue cofundador y vicesecretario de la *Sociedad Española de Física y Química*. Después de haber sido profesor en enseñanza media, en 1906 presentó su tesis doctoral sobre “Observaciones acerca de los espectros de absorción de algunas reacciones coloreadas de las exosas”. En 1909 viaja a París con una ayuda de la JAE. En 1915 obtuvo la cátedra de Análisis Químico de la Universidad Central, después de competir por segunda vez con el ya catedrático de la Universidad de Salamanca José Giral. A partir de 1923 se fue desligando del *Instituto de Ciencias*, dejando de jefe del centro de espectroscopía a su alumno Miguel Catalán. Formó parte de la *Comisión Internacional de Nomenclatura Química*, así como de la *Comisión Nacional de Pesos Atómicos*. Depurado tras la Guerra Civil, fue luego rehabilitado.^[10, 22]

Antonio Madinaveitia tenía una formación extraordinaria, con tres licenciaturas (Ingeniería Química en la Escuela Politécnica Federal de Zúrich, Farmacia en la Universidad de Barcelona y en Ciencias Químicas en la Universidad Central) y otros tres doctorados. En Zúrich investigó con el alemán Richard Martin Willstätter (Premio Nobel de Química en 1915) ya citado. En 1916 fue nombrado director del *Laboratorio de Química Biológica*, como se señaló. En este período le concedieron ayudas para viajar al *Instituto Pasteur* de París. En su laboratorio se preparaban fundamentalmente a los alumnos de Medicina y años después sería la sección de Química Orgánica del CSIC. Le costó mucho conseguir la cátedra de la Universidad Central que obtuvo a la muerte de Carracido. Al finalizar la Guerra Civil no pudo regresar ya a España y desarrolló todo su trabajo posterior en México.^[10, 23]

Obdulio Fernández, catedrático primero de Granada y después de Madrid, fue cofundador y presidente en dos ocasiones de la *Sociedad Española de Física y Química*. Entre otros aspectos destacados, se encargó de dar a conocer las normas de la IUPAC en España, y participó en la junta de construcción de la Ciudad Universitaria.^[10-12]

Antonio de Gregorio Rocasolano (1873-1941) fue catedrático de Química General de Barcelona aunque se trasladó a la Universidad de Zaragoza y fue el fundador de

la *Escuela de Química de Zaragoza*. Criticó a la ILE y la JAE porque no ayudaban a la Universidad de Zaragoza. Tras la Guerra Civil, fue presidente de la *Comisión para la Depuración del Personal Universitario*, encargada de la separación del servicio, sanción o inhabilitación de gran número de profesores. En 1939, cuando se creó el *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC), fue nombrado vicepresidente.^[10, 26]

Enrique Moles estudió en Barcelona y, en 1905, se trasladó a Madrid, donde presentó la tesis doctoral en Farmacia. En 1909 consiguió una beca de la JAE para ir a Múnich y en 1910 a Leipzig, donde se doctoró con Wilhelm Ostwald (1853-1932). Después de varias complicaciones, consiguió una plaza de profesor auxiliar en la Universidad Central. En 1912 obtuvo otra ayuda de la JAE para ir de nuevo a Zúrich, donde trabajó con el francés Pierre Ernest Weiss al mismo tiempo que lo hacía Blas Cabrera. Consiguió también un doctorado en Física en Ginebra, con Charles-Eugène Guye (1866-1942). En 1927 ganó la cátedra de Química Inorgánica de la Universidad Central. Carlos Nogareda, que asistió a la oposición y después fue alumno suyo, destaca la categoría intelectual y humana, como investigador y como profesor de Moles,^[16] considerado por muchos como el “padre de la química moderna” en España. Por ejemplo, introdujo por vez primera, en 1910, una materia que tardaría todavía lustros en aparecer en los planes de estudios, la Química Física, con un curso que titulaba “Trabajos Prácticos de Química Física”. Fue profesor, entre otros, de Augusto Pérez Vitoria (1908-1991, catedrático de Química Inorgánica en Murcia) y de Emilio Gimeno Gil (1886-1976, catedrático de Química Inorgánica en Madrid). Exiliado en París entre 1939 y 1941, prestó sus servicios en el *Collège de France* y como investigador del CNRS. Tras la ocupación alemana regresó, y pasó los dos años siguientes internado en cárceles españolas. Nunca fue rehabilitado, pese a los esfuerzos de Julio Palacios y científicos extranjeros; pesó en su contra el trabajo que desempeñó en la fábrica de gases de combate de La Marañosa. Cuando fue liberado, trabajó en los laboratorios del *Instituto de Biología y Sueroterapia IBYS*.^[10, 16]

Miguel Ángel Catalán, procedente de Zaragoza, se fue a Madrid a trabajar con Ángel del Campo. Presentó la tesis sobre espectroscopía en 1917 y continuó como investigador iniciando su carrera como catedrático de Física y Química de bachillerato. En 1920, con una beca de la JAE, empezó a trabajar en el *Imperial College* de Londres y demostró que el estudio de los multipletes permite conocer mejor los estados energéticos de los electrones, descubrimientos que recoge la revista *Nature* en 1922 y que Bohr comentaba en sus conferencias. En 1930 se le nombró jefe de la sección de espectroscopía del *Instituto Nacional de Física*. Desde 1934 fue catedrático de la Universidad de Madrid. De ambos puestos se le apartó con motivo de la Guerra Civil, a pesar de que no se implicó en la contienda. Cuando se le separó de la enseñanza oficial, trabajó en el *Colegio Estudio*, que fundó su mujer, Jimena Menéndez (hija de Menéndez Pidal). En 1950 se le nombró director del Departamento de Espectros del *Instituto de Óptica del CSIC* y siguió impartiendo docencia en la Universidad.^[10, 17, 22]



Figura 5. Reunión de científicos durante la visita de Einstein a Madrid en 1923. Sentados (de izda. a der.): M. Vegas, J. Rodríguez Carracido, A. Einstein, L. O. de Toledo y B. Cabrera. De pie (de izda. a der.): E. Lozano Rey, J. M. Plans, J. Madrid, E. Lozano Ponce de León, I. González Martí, J. Palacios, A. del Campo y H. Castro

LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA UNIVERSITARIA ESPAÑOLA DURANTE EL FRANQUISMO

La *Edad de Plata* de la ciencia española termina con el inicio de la Guerra Civil en 1936. Aunque la JAE provisionalmente se trasladó a Valencia, la mayoría de los investigadores se tuvieron que exiliar, muchos no regresaron y otros sufrieron procesos de “depuración” por motivos políticos. Muchos profesores de este éxodo obligado se fueron a universidades hispanoamericanas, principalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Según Otero Carvajal, de 487 catedráticos en 1935, había 159 que, diez años después, se encontraban excluidos de la Universidad.^[30]

En el franquismo se distinguen claramente dos etapas; la primera, entre 1939 y 1953, muy cerrada al exterior y rígida en cuanto a la ideología política, y la segunda, a partir de 1953, supone una cierta apertura al exterior, en la que se establecen acuerdos con Estados Unidos. En esta segunda etapa fue ministro de educación, entre 1951 y 1956, Joaquín Ruiz-Giménez Cortés (1913-2009), quien dimitió del cargo al no poder acometer las reformas educativas que deseaba.

El primer ministro de *Instrucción Pública* (que pasará pronto a denominarse de *Educación Nacional*) desde enero de 1938 hasta agosto de 1939, fue Pedro Sainz Rodríguez (1897-1986), catedrático de Historia de la Literatura de la Universidad de Oviedo, monárquico, que pronto discreparía de la política de Franco. Creó el *Instituto de España* que incluía todas las academias y centros de investigación y heredaba las instalaciones e instituciones relacionadas con la JAE. Aunque esbozó un plan para crear el CSIC, no se llevó a cabo porque fue desbancado por José Ibáñez Martín (1896-1969, ministro entre 1939-1951) y José María Albareda Herrera (1902-1966, que ocuparía la secretaría del CSIC hasta su muerte).

Las primeras leyes se publican en las fechas: 24/11/1939, 18/3/1940 y 16/12/1942. El artículo tercero de la ley de 1939 dice: “El Consejo de Investigaciones Científicas estará integrado por representaciones de las Universidades, de las Reales Academias, del Cuerpo Facultativo de Archivos, Bibliotecas y Museos, de las Escuelas de Ingenieros de Minas, Caminos, Agrónomos, de Montes, Industriales, Navales, de Arquitectura, Bellas Artes y Veterinaria. Formarán, también, parte de dicho Consejo, representantes de la investigación técnica del Ejército, de la Marina, de la Aeronáutica, de las Ciencias Sagradas, del Instituto de Estudios Políticos y de la Investigación privada.” Y su artículo 10 señala: “Se atribuyen al Consejo Superior de Investigaciones Científicas los créditos consignados en el Presupuesto de Educación Nacional para los Museos de Ciencias Naturales y Antropológico, Institutos Cajal, Nacional de Física y Química Pura y Aplicada y de Lenguas Clásicas, Jardín Botánico, Centros de Estudios Hispanoamericanos de Sevilla y de Estudios Árabes de Madrid y Granada, cuantos dependían de la extinguida Junta para Ampliación de Estudios y Fundación Nacional de Investigación Científica y Ensayos de Reformas y los que se destinen por el Ministerio de Educación Nacional”.^[9]



Figura 6. Personajes destacados en la enseñanza universitaria de la química de mediados del siglo xx. De izda. a der.: Julio Palacios, Lora Tamayo y de Gregorio Rocasolano

Julio Palacios (cuyo retrato se recoge en la Figura 6 junto con la de otros coetáneos destacados) fue incluido en la mesa del *Instituto de España* en 1939, encargado de los centros de Ciencias Físico-matemáticas y Naturales dependientes del Ministerio y responsable de gestionar la herencia de la JAE. Contribuyó a crear el *Seminario de Bioquímica* en Zaragoza, bajo la dirección de Rocasolano, y preparó la reanudación de actividades del *Laboratorio de Química Orgánica* de la Universidad de Salamanca. Fue cesado cuando llegó al ministerio Ibáñez Martín y, a partir de ese momento, ya no se cumplieron los planes de Sainz Rodríguez que eran que el CSIC siguiera con la misma estructura que la JAE. Tampoco se llevó a efecto el proyecto del *Instituto de España* como lo había ideado Sainz Rodríguez con Eugenio D’Ors (1881-1954) como secretario.^[20, 30]

El *Instituto de Química “Alonso Barba”* comenzó en el CSIC en 1939. Su director fue durante muchos años Casares Gil, y tuvo al principio secciones de Química Analítica (el propio Casares), Química Agrícola (José María Albareda Herrera, 1902-1966), Química Física y Química Inorgánica (Antonio Rius Miró, 1890-1973) y Química Orgánica (Manuel Lora Tamayo, 1904-2002). La Química Agrícola desapareció en 1942, al crearse el *Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal*; la Química Física se desgajó en 1946 para constituir el *Instituto de Química Física “Antonio de Gregorio Rocasolano”*; y la Química Orgánica lo hizo en 1955 para constituir el Instituto de Química del *Patronato Juan de la Cierva*.

La situación económica, primero como fruto de la contienda y después por el aislamiento en que quedó España, era deplorable. Mejora ligeramente a partir de 1953, con la firma de acuerdos con Estados Unidos ya citados y, sobre todo, en 1959, con el *Plan de Estabilización*. En el plano internacional, España fue miembro de la OCDE (*Organización de Cooperación y Desarrollo Económico*) desde su creación en 1961.

El CSIC, la *Junta de Energía Nuclear* (JEN) y el *Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial* (INTA) fueron responsables de la investigación científica española entre 1940 y la década de 1960. En 1963 se creó la *Comisión Delegada del Gobierno de Política Científica*, que sería el único organismo encargado de los fondos de investigación científica.

La JAE había sido más partidaria de una investigación localizada en Madrid y en un único centro. Sin embargo, Albareda propuso que en cualquier universidad podría haber un grupo de investigación siempre que demostrara tener medios para ello. En este sentido, cuando el CSIC adoptaba un grupo en una Facultad, se convertía en una sección de alguno de sus institutos y el personal era el mismo, recibien-

do un sobresueldo. La enseñanza en la universidad estuvo muy relacionada con el CSIC porque muchos profesores de cierto prestigio también formaban parte de él.

Al CSIC se incorporó también el *Museo Pedagógico de Cossío*, que pasó a llamarse *Instituto San José de Calasanz*, y el *Instituto de Enseñanza Media Ramiro de Maeztu* (su primer director fue Albareda), creado en los locales del *Instituto Escuela*. La filosofía fue que los proyectos de enseñanza saldrían del *Instituto San José de Calasanz* con las normas pedagógicas adecuadas y se experimentarían en el *Instituto Ramiro de Maeztu*.

La investigación relacionada con la industria estaba dirigida por el *Patronato Juan de la Cierva* que, aunque teóricamente pertenecía al CSIC, en la realidad dependía del *Instituto Nacional de Industria* (INI), creado en 1941 bajo la dirección del marqués de Suances (Juan Antonio Suances Fernández, 1891-1977).^[35]

Científicos alemanes fueron invitados a visitar España en varias ocasiones, en concreto a diversos actos del CSIC. A finales de 1949 una comisión formada por Otto Hahn (1879-1968, premio nobel de química en 1944, descubridor de la fusión nuclear), Erich Regener (1881-1955, descubridor de la radiación cósmica), Karl Ziegler (1898-1973, premio Nobel de Química en 1963) y Gunter Lehmann (1897-1974, fundador de la fisiología aplicada) fueron invitados para participar en los actos de celebración de su décimo aniversario, y se quedaron impresionados del pomposo recibimiento, así como de la fastuosidad de los actos y de la cantidad de símbolos de tipo político en todos los centros.^[18, 29]

A partir de 1950 Lora Tamayo, en su calidad de secretario del CSIC estableció relaciones formales con el *Instituto Max Planck*. Desde ese momento, científicos del CSIC y de algunas universidades viajaron a Alemania, e incluso hubo intercambios entre ambos centros de científicos visitantes. Entre otros podríamos mencionar a Calderón que se formó en el instituto de Química Orgánica (CSIC) y ETH-Zürich, aprendiendo microanálisis con Prelog (1906-1998, premio Nobel de Química 1975), Antonio González (1917-2002) en la Universidad de Cambridge con Alexander Todd (1907-1997), Pérez Álvarez-Ossorio en University College de Londres con Christopher Ingold (1893-1970), Edilberto Fernandez Alvarez en Universidad de Estocolmo con Arne Wilhelm Kaurin Tiselius (1902-1973, premio Nobel de Química 1948), Soto en la Universidad de Múnich con Adolf Friedrich Johann Butenandt (1903-1995, Premio Nobel de Química año 1939), y Francisco Fariña Pérez en Universidad de Colonia con Kurt Alder (1902-1958, Premio Nobel de Química 1950). Los equipos de investigación a partir de 1945 fueron muy numerosos como se puede comprobar consultando.^[8, 31, 32, 36] Becarios españoles se desplazaron a centros alemanes a través de la *Fundación Alexander-von-Humboldt*. La relación con Estados Unidos hizo que también hubiera becarios *Fullbright*.

El Instituto *Torres Quevedo* estuvo bajo el control del marqués de Suances, del cuerpo de *Ingenieros Navales de la Armada*, para integrar la tecnología y la industria hasta 1951 cuando se hizo cargo Lora Tamayo, como científico. Otro militar, José María Otero Navascués (1907-

1983) fue nombrado en 1946 encargado del *Instituto de Óptica*.

Al final de los años cincuenta la relación de los científicos españoles con el extranjero empieza a mejorar y a ser una realidad y explica el nivel de algunas investigaciones que ya se realizan en algunos campos.

La revista más importante para publicar trabajos de química fue *Anales de la Real Sociedad de Física y Química*. El tomo 37, que se imprime en Toledo en 1941, indica que es la revista oficial de los Institutos *Alonso Barba*, *Alonso de Santa Cruz* y de la *Real Sociedad Española de Física y Química*, y lleva el *nihil obstat* de un censor y el *imprimase* del Vicario General. A partir de 1948, *Anales* se divide en dos secciones, A y B, dedicadas a Física y a Química, respectivamente, y los resúmenes vuelven a aparecer en inglés.

La ley del 29 de julio de 1943 (BOE del 31 de julio) sobre la Universidad española, en su artículo primero, dice: “La Universidad española es una corporación de maestros y escolares a la que el Estado encomienda la misión de dar la enseñanza en el grado superior y de educar y formar a la juventud para la vida humana, el cultivo de la ciencia y el ejercicio de la profesión al servicio de los fines espirituales y del engrandecimiento de España”. Los artículos tercero y cuarto señalan: “La Universidad, inspirándose en el sentido católico, consubstancial a la tradición universitaria española, acomodará sus enseñanzas a las del dogma y de la moral católica y a las normas del Derecho canónico vigente.” [...] “La Universidad española, en armonía con los ideales del Estado nacionalsindicalista, ajustará sus enseñanzas y sus tareas educativas a los puntos programáticos del Movimiento.”

Por la citada ley, se crean doce distritos universitarios que se corresponden con las Universidades de Madrid, Barcelona, Granada, Oviedo, Salamanca, Santiago de Compostela, Sevilla, Valencia, Valladolid, Zaragoza, La Laguna y Murcia. Cada universidad debía tener al menos tres facultades. Se establecen siete facultades posibles de las cuales una era la Facultad de Ciencias. Todas las universidades podrán conceder el grado de doctor, que será exigido para las funciones docentes universitarias y además supondrá un mérito añadido para optar a otros puestos.

En el capítulo V, se establece la necesidad de aprobar materias relacionadas con la formación religiosa y política. También establece el *Sindicato Español Universitario*, la *Milicia Universitaria* y el servicio de protección escolar. Como podemos comprobar, dicha ley acaba con la libertad de cátedra y la enseñanza deja de ser laica.

El acceso a las cátedras será alternativamente por oposición centralizada en Madrid o por traslado. El tribunal lo nombrará el Ministerio entre catedráticos numerarios, de los cuales al menos tres deben ser del área a la que se concursa y el presidente del tribunal debe pertenecer a CSIC, al Consejo Nacional de Educación o a Reales Academias.

José Ignacio Fernández Alonso (1917-1999) de la Universidad de Valencia y Salvador Senent Pérez (1919-2006) de la Universidad de Valladolid fueron los introductores de la química teórica en España. El primero se había formado en el *Instituto de Tecnología de California* (CALTECH) donde colaboró con Pauling y después en el *Centro de Química Teó-*

rica de Francia. Fue el introductor de la Química Cuántica; en 1945 obtuvo la cátedra de Valencia y en 1971 se trasladó a la Universidad Autónoma de Madrid. Senent se formó en el *King's College* de Londres y en la Universidad de Oxford, donde trabajó con Coulson (con quien publicó dos artículos sobre orbitales en 1955).^[32, 35, 37]

Keith P. Anderson describe la enseñanza de la química en España a principios de los años sesenta, según su experiencia en las Universidades de Valencia y Barcelona.^[33] Aparte de resaltar alguna curiosidad, como el hecho de que los alumnos se ponían en pie cuando entraba el profesor en clase, resalta en general un alto nivel formativo, que no esperaba. Destaca que en las clases solo interviene el profesor, sin que los alumnos suelen hacer preguntas. En todas las universidades el plan de estudios de Ciencias Químicas era el mismo, desarrollado en cinco años lectivos, y constaba de dos cursos de Química Inorgánica, Química Orgánica, Química Física, Química Analítica y Química Técnica. El primer curso era selectivo, con cinco materias: Química General, Física General, Matemáticas, Biología y Geología. En segundo curso, además de las materias de química, se impartía otro curso de Matemáticas y uno de Termodinámica. En tercero se impartía un curso de Electricidad. Se exigía también un examen en inglés, otro en alemán y otro de dibujo para conseguir la Licenciatura. Todas las clases teóricas iban acompañadas de horas adicionales de laboratorio y de problemas en cada una de las materias. El horario era de 8 a 14 y de 16 a 19. Los programas de las materias los establecía el ministerio, pero había bastante laxitud por parte de los profesores para llevarlos a cabo. El trabajo en el laboratorio era en pequeños grupos, con prácticas bien seleccionadas aunque con carencias de equipamiento moderno. El trabajo y los grupos de investigación prácticamente no existían en las universidades y había un único profesor a tiempo completo con un número limitado de adjuntos. De los exámenes, destaca que contienen preguntas difíciles, que exigen una clara comprensión o memorización, que hacen que, en general, el sistema promueva más un aprendizaje de tipo memorístico que la habilidad de pensar, aunque también señala que muchos profesores intentaban lo contrario.

En todo caso, siendo interesante la descripción de Anderson, no deja de ser una visión puntual. Por ejemplo, la experiencia personal de las dos autoras de este trabajo, que estudiaron la Licenciatura en Química por aquella época, en la Universidad de Salamanca, les lleva a afirmar que en casi todas las materias también se ponían problemas en los exámenes y, en algunos casos, había hasta exámenes del trabajo de laboratorio que eran previos para pasar a los teóricos.

Como resumen Anderson opina que era un programa de estudio difícil, en el que se hacía énfasis en ciencias, matemáticas y lenguas (especificando que solo a nivel de lectura). Destaca que los profesores estaban bien formados, y trataban de ampliar la posibilidad de investigación que estaba muy limitada por la situación en que trabajaban. Además, alaba el hecho de que la duración de los estudios, cinco años, fuera mayor que en Estados Unidos, pues consideraba que eso redundaba en una mayor madurez en los alumnos.

A partir de los años sesenta, las universidades tienen más autonomía investigadora porque pueden solicitar fondos a través de CAICYT (*Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica*, 1958-1987). Además, aumentó de forma significativa el PIB y se produjo una transformación en las élites sociales influyentes que adoptaron actitudes más tecnócratas y laicas. En 1962 es nombrado ministro de Educación Manuel Lora Tamayo que a partir de 1966 introdujo la palabra “Ciencia” dentro el Ministerio de Educación, el “MEC”. En 1964 se creó el *Fondo Nacional para el Desarrollo de la Investigación Científica y Técnica* (FONDICYT), dotado inicialmente con fondos del *Plan de Desarrollo*. Por otra parte, en 1966 falleció Alvareda y la política científica tomó nuevos rumbos con dos decretos sobre el funcionamiento del CSIC: el 3055/1966 modifica su reglamento (BOE 16/12/1966) y el 2179/1967 (BOE 18/9/1967) reglamenta la coordinación entre centros de enseñanza superior y de investigación, y la equivalencia entre los miembros del CSIC y los profesores universitarios. Los fondos del FONDICYT sirvieron para financiar becas que permitieran a los jóvenes salir a formarse en centros del extranjero.

La siguiente reforma es la ley 4 de agosto de 1970 (BOE del 6/8/1970), que pone fin a la *Ley Moyano* y cuya sección cuarta se refiere a las universidades. El artículo 64.1 dice: “Las Universidades gozarán de autonomía y determinarán por sí mismas los procedimientos de control y verificación de conocimientos, el cuadro y el sistema de sus enseñanzas y su régimen de docencia e investigación”. Esta ley tuvo gran importancia porque permitió la creación de los Departamentos Universitarios y los *Institutos de Ciencias de la Educación* (ICE).

En 1975, los institutos del CSIC estaban dotados, en general, de material adecuado para poder investigar, y la Universidad iniciaba cierta autonomía.^[9, 30, 33]

LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA UNIVERSITARIA EN ESPAÑA DESDE LA TRANSICIÓN A LA DEMOCRACIA

En 1976, con Carlos Robles Piquer (1925) como primer ministro de Educación después de Franco, se creó la *Dirección General de Política Científica* (RD 671/1976, de 2 de abril). No había demasiado presupuesto, pero fue muy importante que se reestructuró el CSIC y se dejó una única secretaria general. Los cambios continuaron con Aurelio Menéndez Menéndez (1927) de ministro que, en 1977 suprimió varios organismos y patronatos, quedando el CSIC como un único organismo autónomo. Organizó un grupo de científicos de reconocido prestigio, formados en centros punteros del extranjero, para elaborar un nuevo reglamento del CSIC que simplificara las estructuras y creara la posibilidad de participación en los órganos de gobierno.

Después de aprobada la Constitución, en 1979, se crea el *Ministerio de Universidades e Investigación* con Luis González Seara (1936-2016) al frente, pero su duración fue demasiado corta, dos años, para que el ambicioso plan sobre mejora de las universidades y el CSIC se pudieran llevar adelante. Se reformó la estructura de la CAICYT, hacién-

dola más ágil, y mejoraron los presupuestos y la colaboración con la industria.

En 1983 (BOE 1/9/1983) se aprueba la *Ley de Reforma Universitaria*, LRU, siendo ministro José María Maravall Herrero (1942), en cuyo preámbulo se indica: “La Constitución española hace imperativa la reforma y ésta es también imprescindible para que la Universidad pueda rendir a la sociedad lo que tiene derecho a exigir de aquélla a saber: la 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”.^[9]

Junto a la LRU, en la *Ley de Fomento y Coordinación General de la Investigación Científica y Técnica (Ley de la Ciencia)* de 1986 se menciona por primera vez la investigación como una de las funciones de la Universidad y permitió a los profesores doctores tener su propio equipo de investigación. Esta ley puso en marcha el Plan Nacional I+D y la *Comisión Interministerial de la Ciencia y la Tecnología* (CICYT), aumentando de forma considerable los presupuestos de investigación, de forma ininterrumpida, hasta 1990. En 1987 se creó la *Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva* (ANEP) con lo que se estableció la evaluación por pares de los proyectos de investigación, que permitía asignar financiación de una forma más correcta a los proyectos de investigación mejor valorados. En 1989 se crea la *Comisión Nacional Evaluadora de la Actividad Investigadora* (CNEAI) que permitió la asignación de complementos retributivos por los méritos de investigación a los profesores, conocidos como “sexenios”.

Entre el 1985 y 1987 hubo varios programas importantes que supusieron la puesta en marcha centros relacionados con la ciencia de los materiales en Madrid, Barcelona, Zaragoza y Sevilla. En 1990 se creó el *Instituto de Tecnología Química en Valencia*, centro mixto entre el CSIC y la *Universidad Politécnica de Valencia* a cuyo frente estaría Avelino Corma.

En 1996, aprovechando edificios de la Exposición Universal de Sevilla, se inauguró un importante centro de colaboración entre el CSIC y la *Universidad de Sevilla*, el *Instituto de Investigaciones Químicas*.

Con relación a la enseñanza, a partir de la LRU (inspirada en las ideas de Giner de los Ríos y en un afán de modernizar la universidad española), entre otros aspectos, se permitió que cada universidad elaborara sus propios planes de estudio, dentro de su autonomía. Este aspecto, positivo intrínsecamente, tuvo su contrapartida en un hecho ampliamente criticado: el diseño de materias y créditos en función de los intereses de profesores y departamentos. Como decía Julio Carabaña, profesor de Sociología de la Facultad de Educación de la UCM, “lo que empezó siendo una empresa de planificación al servicio de los intereses generales acaba siempre en un juego de intrigas, conspiraciones y opresiones para mantener o imponer los intereses de círculos o capillas bien localizadas”.

Los planes de estudios se reformaban constantemente, fruto de una sucesión constante de legislaciones. Entre 1987 y 1998 se aprobaron los siguientes reales decretos: 1497/1987 de 27/11/1987/(BOE 14/12/1987), 1267/1994

de 10/6/1994 (BOE 11/6/1994), 2347/1996 de 8/11/1996 (BOE 23/11/1996), 614/1997 de 25/4/1997 (BOE 16/5/1997), y 779/1998 de 30/4/1998 (BOE 1/5/1998).

A la LRU le suceden La *Ley Orgánica de Universidades* (LOU) 6/2001, de 21 de diciembre, y La *Ley Orgánica* 4/2007 de 12 de abril, por la que se modifica la anterior. Como consecuencia de esta última está el Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, que establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales concretando la estructura de acuerdo con las líneas generales emanadas del conocido como *Espacio Europeo de Educación Superior* (EEES). Según esta estructura, la enseñanza universitaria queda organizada en titulaciones de grado, máster y doctorado, desapareciendo las diplomaturas, licenciaturas e ingenierías anteriores.^[9, 36, 37]

Este último cambio, en el que en la actualidad estamos todavía inmersos, ha sido promovido, entre otros motivos, por la necesidad de armonizar la enseñanza universitaria en el ámbito europeo. Se conoce como *Proceso de Bolonia* porque se basa en la declaración que firmaron varios ministros europeos en 1999, en la Universidad de Bolonia.^[40]

Este proceso ha implicado cambios profundos en el ámbito universitario español, no solo en cuanto a la estructura de títulos, sino en otros muchos. Por ejemplo, se han establecido estructuras y procedimientos para la garantía de la calidad en diversos aspectos (diseño de titulaciones, docencia, evaluación del profesorado, gestión...), regulados por agencias autonómicas y la ANECA (*Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación*), creada en 2002. Se ha promovido también una renovación pedagógica, con idea de formar al alumno en la adquisición de competencias que le sirvan para su formación continua, mediante una enseñanza que suponga una mayor implicación por su parte. En este sentido, se ha aprobado (y tiene ya cerca de 30 años de existencia desde que se empleó por primera vez en programas de intercambio europeos), y es común ya a decenas de países, el “crédito” conocido por las siglas ECTS (*European Credit Transfer and Accumulation System*) que, al equivaler a entre 25 y 30 horas de trabajo del alumno, centra la importancia educativa en el trabajo de este y no meramente en los contenidos de las materias. Probablemente nunca como en los primeros años de este siglo se ha destinado tantos recursos a la innovación educativa en la Universidad.

Por otra parte, afortunadamente, el intercambio de docentes y alumnos entre centros españoles y otros países, esencialmente europeos y Estados Unidos, ya no es una excepción. Son muchos los alumnos universitarios que cursan, ya durante el Grado, enseñanzas en otras universidades europeas, mediante el programa *Erasmus*.

A veces se exigen programaciones al profesorado universitario, que recuerda la que se inició en los años setenta del pasado siglo en niveles educativos previos. Como aquellas, llevan implícita una controversia entre el tiempo que requieren y las mejoras que suponen.

En muchos casos, la “enseñanza por competencias” se ha desvirtuado, copiando a veces ideas más propias de empresas multinacionales que del ámbito académico. En todo caso, como señala el Prof. Hernández, para que

nuestra universidad sea posible son imprescindibles profesores que enseñen y eduquen, y estudiantes dispuestos a formarse.^[39] Por eso es importante resaltar que no todo depende de la legislación vigente. En cuanto a ideas, retos y características de cuestiones relacionadas con la innovación educativa en la Química universitaria, y por no ser más exhaustivos, invitamos al lector interesado a leer algunos de nuestros trabajos publicados en esta revista en los últimos años.

Todos estos cambios, promovidos en el *Proceso de Bolonia*, se unieron a otros anteriores, por los que la enseñanza universitaria en España se transfirió a las Comunidades Autónomas.

Además, se une a una crisis económica a nivel internacional, en los últimos años que, en nuestro caso concreto como país, dejó sin posibilidad de financiación muchos programas de renovación ambiciosos. Además, han subido las tasas universitarias y se han reducido de forma drástica los fondos para becas, proyectos de investigación, etc.

Es muy difícil afrontar cambios tan complejos, tan continuos y en tan poco tiempo. Eso ha llevado a que a veces, cambia el nombre de una asignatura y el número de créditos asignados a ella, que casi siempre se reducen, con lo que los alumnos se quejan de que se abordan los mismos contenidos en menos tiempo.

Es frecuente la queja entre profesores, de que la docencia ha quedado relegada, en las últimas décadas, a un segundo lugar, primándose más el ámbito de la investigación. En todo caso, muchas veces ese tipo de criterios no se aplican siguiendo ninguna ley específica, sino comisiones de evaluación (concursos a plazas, convocatorias...) concretas y cada Universidad en virtud de su propia autonomía.

Quizá uno de los mayores problemas en estudios de ciencias e ingenierías ha sido la desaparición de una materia anual de *Química General*, acompañada en el primer curso de otra de *Física General*, que serían el fundamento para poder entender cualquier texto de estas áreas y tener una idea global de las mismas. Además, deberían ser impartidas por los mejores profesores de cada universidad, como se suele hacer en otros países.

La proliferación de las universidades, sin ser un problema *per se*, se ha llevado a cabo con cierta improvisación, sin tener en cuenta, por ejemplo, que un profesor de universidad necesita una amplia formación. Se ha pasado en las últimas décadas de menos de 20, a más de 80 universidades, muchas de ellas privadas (antes prácticamente inexistentes). Pero es cierto que hubo que acoger a un gran número de alumnos, dado el aumento del nivel de vida, la demografía y los anhelos de las familias para mejorar la formación de las nuevas generaciones mientras que en los últimos años se ha producido un descenso en la tasa de natalidad sin precedentes.

Un hecho bastante frecuente es que la enseñanza experimental esté desligada de la teórica, impartándose por

profesores diferentes que a veces no se ponen de acuerdo. Pero también es cierto que los estudios de Química, frente a otras áreas del saber en España, han tenido una amplia historia de reconocimiento y desarrollo, como ha quedado patente en las páginas anteriores.

En todo caso, frente a estudios universitarios más anclados en procedimientos rutinarios, propios de épocas pasadas, las enseñanzas de Química han destacado casi siempre en nuestros *campus* por su espíritu más práctico e innovador.

Como aspecto positivo, se puede destacar que la formación internacional de nuestros titulados, tanto durante su formación como en el posgrado, es ahora casi generalizada, mientras que anteriormente era solo de forma puntual.

Es imposible dejar de citar en las transformaciones educativas de las últimas décadas, la incorporación rápida y de forma masiva de las nuevas tecnologías de la información y la comunicación.

CONCLUSIONES

Para entender los retos y desafíos de la enseñanza universitaria de la química española en el presente, es importante conocer el pasado más reciente, nuestro trabajo ha pretendido dar una idea muy somera de la evolución en los dos últimos siglos.

Al tratar el tema, hemos nombrado a varias decenas de docentes e investigadores, que son un botón de muestra de un quehacer importante y relevante. Ha habido personajes que han trabajado de forma cercana a premios Nobel, se ha tenido una importante presencia en universidades de prestigio de los países del entorno, ya desde el siglo XIX, y se han creado instituciones para la mejora de la educación a lo largo de los años. Además, los profesionales formados en todo este tiempo han colaborado en el desarrollo de sectores industriales (químico, agroalimentario, plásticos, cemento, farmacéutico...) con una presencia relevante en la economía española, así como en otros países.

Los datos de resultados de investigación, como artículos publicados en revistas de prestigio, en áreas de Química, nos sitúan en puestos destacados a nivel mundial. Nuestros titulados se incorporan en grupos nacionales e internacionales, de carácter interdisciplinar de primer nivel, en áreas como ciencias biomédicas, nuevos materiales, nuevas fuentes de energía, y medio ambiente. Quizá este sea, por otra parte, uno de los retos más importantes del presente en España: ser capaces de generar una economía donde los jóvenes titulados no tengan que participar necesariamente de un éxodo con difícil retorno, por falta de puestos de trabajo. Ojalá estemos también, como papel relevante de la solución, todos los implicados en las enseñanzas universitarias de química.

REFERENCIAS

- [1] M. Martín, G. Pinto, M. T. Martín, *An. Quím.*, **2016**, *112* (4), 231-241.
- [2] E. Portela, A Soler, *Ayer*, **1992**, *7*, 83-105.
- [3] Alma Mater Hispalense, Legislación Histórica *Historia de la Universidad de Sevilla*: <http://bit.ly/2j3KwNz>, visitada el 03/01/2017.
- [4] J. R. Bertomeu, La enseñanza de la química en España entre 1800 y 1936: <http://bit.ly/2hKl76r>, visitada el 03/01/2017.
- [5] I. Pellón, *La recepción de la teoría atómica en la España del siglo XIX*, **1998**, Universidad del País Vasco, Tesis doctoral.
- [6] I. Pellón, *An. Quím.* **1999**, *97* (4), 47-59.
- [7] Real Decreto de 18 de abril de 1900: <http://bit.ly/2hL0yqv>, visitada el 03/01/2017.
- [8] M. Lora Tamayo, *La investigación química española*, Ed. Alhambra, Madrid, **1981**.
- [9] Ministerio de Educación y Ciencia, Colección Legislativa de España, Tomo LXV, vol 2. Reproducido en *Historia de la Educación en España*, tomo II, **1982**.
- [10] R. E. Fernández Terán, *El profesorado del "Instituto Nacional de Física y Química" ante la Guerra Civil, el proceso de depuración y el drama del exilio*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, **2014**.
- [11] A. Moreno, *An. Quím.* **2004**, *100* (4), 34-40.
- [12] A. Moreno, *An. Quím.* **2003**, *99* (2), 244-265.
- [13] A. del Campo, *La enseñanza de la Química*, en *Actas del IX Congreso de la Asociación Española para el Progreso de la Ciencia celebrado en Salamanca del 24 al 29 de junio de 1923*, Tomo I. Discursos Inaugurales, 89-107.
- [14] A. Madinaveitia y Tabuyo, *Discurso leído en la solemne inauguración del curso académico de 1927 a 1928*, Madrid: Imprenta Colonial, **1927**.
- [15] E. P. Piñero, *Biografía de Juan Fagés y Virgili*: <http://bit.ly/2hMNZQg>, visitada el 03/01/2017.
- [16] C. Nogareda, *En el centenario del Profesor Moles*, Ediciones Universidad de Salamanca, **1983**.
- [17] JAE Educa, Diccionario de profesores de instituto vinculados a la JAE (1907-1936), *Miguel Catalán Sañudo*: <http://bit.ly/2iypfZ3>, visitada el 03/01/2017.
- [18] Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC; 50 años de investigación en Física y Química en el Edificio Rockefeller de Madrid, 1932-1982, Madrid, **1980**.
- [19] A. Vian Ortuño, *La Física y la Química*, en *La Edad de Plata de la Cultura Española (1898-1936)*, P. Laín Entralgo (coord.), Vol. 2, Espasa Calpe, **1993**, 427-472.
- [20] J. M. Oliva, *An. Quím.* **2013**, *109* (2), 106-109.
- [21] C. Magallón Portolés, *Asclepio, Revista de Historia de la Medicina y de la Ciencia*, **2007**, *59* (2), 37-62.
- [22] Á. del Campo Francés, F. González de Posada, F. A. González Redondo, J. R. González Redondo, D. Trujillo Jacinto del Castillo, Ángel del Campo Cerdán y Miguel A. Catalán: *Un encuentro afortunado*, en *Actas del II Simposio Ciencia y Técnica en España de 1898 a 1945*, F. González, D. Trujillo, F. A. González (Coord.), Ed. Amigos de la Cultura Científica, Lanzarote, **2002**.
- [23] F. A. González Redondo, R. E. Fernández Terán, *Santiago Ramón y Cajal y la nueva senda de la Química Orgánica en España. En torno a Antonio Madinaveitia*, en *Actas del III Simposio de Ciencia y Técnica en España de 1898 a 1945* F. González, D. Trujillo, F. A. González (coord.), Ed. Amigos de la Cultura Científica, Lanzarote, **2004**.
- [24] F. González de Posada, D. Trujillo Jacinto del Castillo, *Nuevos documentos para la construcción de la historia de la física en España: Arnold Sommerfeld, Blas Cabrera, Ángel del Campo y Miguel Antonio Catalán*, en *Actas del III Simposio de Ciencia y Técnica en España de 1898 a 1945*, F. González, D. Trujillo, F. A. González (coord.), Ed. Amigos de la Cultura Científica, Lanzarote, **2004**.
- [25] J.L. Barona, *Asclepio, Revista de Historia de la Medicina y de la Ciencia*, **2007**, *59* (2), 87-114.
- [26] J. L. Cebollada, *Llull*, **1988**, *11*, 189-214.
- [27] G. Pinto, P. Escudero, M. Martín, *Química e Industria*, **2010**, *592*, 34-39.
- [28] M. L. Foster, *Journal of Chemical Education*, **1934**, *11*, 426-427.
- [29] A. Malet, *Las primeras décadas del CSIC: Investigación y ciencia para el franquismo*, en A. Romero, M. J. Santesmases (eds.), *Un siglo de política científica en España*, Fundación BBVA, Madrid, **2008**, 211-254.
- [30] L. E. Otero Carvajal, *Historia y Comunicación Social*, **2001**, *6*, 149-186.
- [31] A. Presas i Puig, *La inmediata posguerra y la relación científica y técnica con Alemania*, en A. Romero, M. J. Santesmases (eds.), *Un siglo de política científica en España*, Fundación BBVA, Madrid, **2008**, 174-209.
- [32] G. Palo, *Llull*, **1998**, *21*, 725-760.
- [33] K. P. Anderson, *Journal of Chemical Education*, **1962**, *39*, 316-318.
- [34] A. Romero de Pablos, *Políticas e instrumentos: de la Junta de Ampliación para Estudios al Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, en A. Romero, M. J. Santesmases (eds.), *Un siglo de política científica en España*, Fundación BBVA, Madrid, **2008**, 108-138.
- [35] J. Bertran, *An. Quím.*, **2011**, *107*, 102-109.
- [36] J. M. Serratos, *Políticas científicas de la democracia en España*, en A. Romero, M. J. Santesmases (eds.), *Un siglo de política científica en España*, Fundación BBVA, Madrid, **2008**, 329-356.
- [37] M. Martín Lomas, *An. Quím.*, **2015**, *111*, 77-82.
- [38] J. Infante Díaz, *Revista de Educación*, **2010**, *351*, 259-282.
- [39] J. M. Hernández, *La paideia universitaria en la fiesta de la ciencia: Lección inaugural de la Universidad de Salamanca del curso académico 2016-2017*.
- [40] G. Pinto, *Journal of Chemical Education*, **2010**, *87*, 1176-1182.

Preparación de una pintura como hilo conductor de un bloque didáctico temático

José Antonio Martínez Pons

Resumen: Con objeto de acercar la química partiendo de ideas corrientes de la vida diaria, se propone un conjunto de actividades en torno a la preparación y ensayo de unas pinturas, desde la preparación del pigmento hasta la pintura final. Se explican algunas técnicas operativas, básicas en química, y se pretende aclarar algunos conceptos mediante la experimentación directa no solo con el experimento inicial sino con algunos experimentos transversales utilizando como reactivo fundamental, el sulfato de cobre (II). Se añade una breve pincelada histórica.

Palabras clave: Pinturas y pigmentos, reacciones de precipitación, operaciones básicas, Reactivos limitantes. Historia de la Química.

Abstract: In order to bring the chemistry on the basis of current ideas of everyday life, is proposed a set of activities around the preparation and trial of paintings, from preparation to the final paint pigment. Explains some basic operational techniques in chemistry, and is intended to clarify some concepts, by direct experimentation not only with the initial experiment but with some experiments cross using as a reagent, copper sulfate (II). Added a brief historical brushstroke.

Keywords: Paints and pigments, reactions of precipitation, basic operations, limiting reagents. History of Chemistry.

INTRODUCCIÓN

En la idea básica de hacer ver que la química no es ciencia tópica relacionada con explosiones, contaminación ambiental etc se propone un trabajo práctico consistente en el estudio y preparación de una pintura siguiendo las ideas de Gaquere-Parker *et al.*^[1] que se amplían y mejoran.

Aunque un mismo experimento podría utilizarse tanto en primaria, trabajando los conceptos más elementales y visuales, como en la universidad, profundizando en todos y cada uno de los pasos que tienen lugar, por ejemplo, en la polimerización en emulsión^[2] o afinando la cuantitatividad de los experimentos. Esta propuesta, se considera adecuada para 4º de ESO o 1º de bachillerato. El autor ha mostrado partes de ella tanto en charlas divulgativas, como en ponencias ante profesores o aspirantes a ello.



J. A. Martínez
Pons

Universidad de Alcalá
IES Las Lagunas (Rivas)
C. e.: jamartinez46@gmail.com

Recibido: 20/01/2017 . Aceptado: 19/06/2017.

Los materiales que se precisan son baratos, fáciles de conseguir y con escaso peligro si se toman algunas precauciones como usar guantes de látex. Las manipulaciones, muy comunes en química tampoco requieren especiales conocimientos y precauciones puesto que no se desprenden gases nocivos en cantidad significativa ni hay riesgo de salpicaduras con sustancias corrosivas y aquellas en que se usa calor directo se proponen como experiencias de cátedra que realizará el profesor.

CONCEPTOS EN TORNO A LOS QUE SE ARTICULA EL TRABAJO.

Aunque se tocan muchos aspectos –algunos simplemente se mencionarán– se ha procurado organizar la propuesta de modo que puedan realizarse en bloques de un tiempo aproximado de 30 minutos. En algún caso será oportuno dividir la experimentación en varias sesiones como ya se indicará en su momento. No es preciso, ni siquiera recomendable, hacer todos los experimentos que se proponen en un mismo curso.

Los conceptos y técnicas que se trabajan son:

- Composición y modo de operación de pinturas: pigmentos, secantes y disolventes. Diferencia con tintes.
- Purificación de una sustancia cristalina por recristalización.
- Preparación de una disolución de una molaridad determinada.
- Reacciones de precipitación.
- Separación del precipitado: Filtrado y secado.

- Concepto de reactivos limitantes y en exceso.
- Química del secado de una pintura.
- Diluciones sucesivas: disoluciones de muy baja concentración. Número de Avogadro.
- Precaución frente a ciertas pseudociencias.

No se propondrá, aunque es muy interesante, la reología de las pinturas por considerar que la física que encierra está por encima del nivel que se pretende en este trabajo, aunque sí es recomendable analizar con una breve explicación del papel del pincel en el esparcimiento de la pintura sobre el soporte.

PINTURAS, TINTES Y PIGMENTOS

Desde hace miles de años el ser humano ha tratado plasmar en forma de imágenes objetos, ideas, seres vivos o imaginarios. También le ha gustado cambiar el aspecto cromático de los objetos de su uso cotidiano como sus habitaciones, sus muebles, sus trajes o su propio cuerpo, para ello ha empleado colorantes como son las pinturas y los tintes. Las primeras, generalizando, actúan recubriendo la superficie de los objetos, pero sin penetrar en ellos; los tintes, sin embargo, penetran por los poros del soporte y lo impregnan, y en ciertos casos pueden reaccionar químicamente con éste. Tanto unas como los otros deben fijarse de modo que sean indelebles; además deben conservar sus tonalidades y poderse aplicar con facilidad, no deben alterarse (o hacerlo lo menos posible) con el paso del tiempo y últimamente se exige que no sean tóxicas. Posiblemente hoy Velázquez o Goya no podrían utilizar algunos de sus brillantes pigmentos, pero también es posible que el maestro de Fuendetodos no hubiera padecido algunos de los problemas físicos y mentales de sus últimos años de vida, consecuencia de posibles intoxicaciones con sus pinturas. Muy semejantes a las pinturas son los esmaltes (al óleo o plásticos) y las lacas y los barnices; estos últimos no contienen pigmento. No nos vamos a referir a ellos ni a esmaltes cerámicos que requieren cocción en el horno del ceramista. Tampoco se hablará de pinturas al fresco o al temple en sus diferentes variedades ni de las modernas pinturas en polvo. En este trabajo, nos limitaremos a la pintura “tradicional”. Los conceptos expuestos a continuación son evidentemente muy esquemáticos, pero creemos que son suficientes para sentar unas bases mínimas para el desarrollo de la propuesta.

En principio una pintura consta de tres componentes: pigmento; secante y disolvente, medio o dispersante. Además, puede contener otras sustancias, como aglutinantes, cargas que modifican su textura, aceleradores o retardantes del secado. Una descripción detallada de los pigmentos no es objeto de este artículo, el lector interesado puede consultar los trabajos de las referencias.^[3,4] El pigmento es una sustancia coloreada, que entre otros requerimientos conserva el color al ser aplicada y en el caso de las pinturas es insoluble tanto en el secante como en el dispersante. Estos pigmentos pueden ser de origen mineral o biológico, ya sea animal ya vegetal. Pueden ser

naturales por lo que salvo algunas operaciones como limpieza o triturado no sufren más manipulaciones; o artificiales, que son productos de síntesis en el laboratorio. También los hay mixtos es decir pigmentos que partiendo de productos “naturales” se modifican, hoy en el laboratorio o la industria, antes en el taller del pintor. No hay que olvidar que antiguamente los pintores estaban equiparados a los boticarios.^[4] Precisamente la búsqueda de colorantes sintéticos fue uno de los motores del desarrollo de la química sobre todo en siglo XIX. No obstante los colores artificiales o mixtos se fabricaban ya en la antigüedad, como el “azul egipcio”, un bello colorante, cuya “receta” nos ha llegado a través de Vitruvio, pero su composición y forma de preparación real todavía se discute, aunque Criado y otros han conseguido una excelente y rigurosa aproximación.^[4] El secante debe ser una sustancia que, al reaccionar, con el oxígeno del aire produce una estructura química capaz de adherirse al soporte y retener el pigmento (a veces se utiliza una base intermedia a modo de imprimación, que cierra los poros y facilita la adherencia y distribución de la pintura, como el “*gesso*” que es una pasta en general blanca de composición variable, normalmente tiza, yeso, un aglutinante y eventualmente un pigmento aunque su composición ha variado bastante con el tiempo. Se aplica ya sea con pincel ya con espátula sobre el soporte. Antes cada taller preparaba su *gesso* más o menos artesanalmente, hoy en el mercado se encuentran preparados industriales con este nombre, aunque con bastante variabilidad en su composición. El papel del disolvente es importante porque facilita la aplicación y conservación de la pintura, pero debe evaporarse después de la aplicación. Generalizando, las pinturas según el disolvente se clasifican en dos grandes grupos: al agua y al óleo. Las pinturas al agua utilizan como disolvente el agua, aunque a veces ésta puede sustituirse o complementarse con otras sustancias como el etanol, el metanol o el isopropanol. En las pinturas al óleo el dispersante es un disolvente apolar, como la trementina (“*aguarrás*”).

Según el agente secante pueden ser:

1. Al huevo en las que el secante es la yema de huevo debido a su contenido proteico, además contiene lecitina que es tensoactivo. Tienen el inconveniente



Figura 1. Ejemplos de algunas pinturas preparadas en la industria

de que deben prepararse casi en el acto ya que no pueden almacenarse mucho tiempo, a lo sumo unas 24 horas. Aunque es una técnica anticuada todavía hay artistas que la utilizan, pero suelen añadir barnices a sus preparados.

2. Con base en goma arábiga. Son las pinturas al guache o ténpera. Permiten colores intensos y opacos que secan rápido pero su principal inconveniente es que si se pinta sobre ellas pueden volver a disolverse y mezclarse con las nuevas pinturas. En la acuarela que es una pintura transparente la base es también goma arábiga pero los pigmentos suelen ser solubles en agua y con mucho menos cuerpo.
3. Pinturas acrílicas o plásticas. Estas pinturas secan mediante un mecanismo de polimerización en emulsión.^[2] La base es una emulsión, el látex, constituida por polímero, iniciador, monómero y un tensoactivo, en la cual se encuentra suspendido el pigmento, la reacción transcurre en varias etapas que no se detallan por brevedad. En las pinturas se usa directamente el látex sin separarlo del medio de reacción. Las pinturas se extienden sobre la superficie a pintar con el mecanismo que sea y el agua simplemente se evapora y se forma una película de polímero que retiene los pigmentos y las eventuales cargas y restantes aditivos. Una vez seca la pintura plástica puede pintarse sobre ella sin que las capas anteriores se disuelvan, sin embargo, muchas veces el soporte puede influir en el resultado final. Nosotros la simularemos utilizando como secante cola vinílica.
4. La pintura al óleo, es la técnica pictórica reina desde el siglo XVI, en ella el secante es un aceite polinsaturado, por ejemplo, de nueces. Hoy habitualmente aceite de semilla de lino, *linaza*, que puede usarse crudo o cocido, refinado o sin refinar. Se ca por oxidación formándose puentes de oxígeno entre las instauraciones de las distintas cadenas. Este aceite frecuentemente se combina con aceite de cártamo. El medio más habitual es la esencia de trementina, conocida vulgarmente por “aguarrás”, que se extrae por destilación de la resina del pino y que a veces se sustituye por productos derivados del petróleo, comercializados como “trementina-símil” o “white spirit”, también se usan otros muchos disolventes. A la pintura se suelen añadir aditivos físicos y químicos, como secativos, cargas, etc. Su secado es bastante más lento que en las pinturas al agua, propiedad que puede utilizarse en la consecución de efectos como los difuminados o degradaciones (“*sfumature*”). Tienen un buen poder cubriente que depende de los pigmentos, y una vez secas se puede pintar sobre ellas cubriendo sin problemas, como se revela mediante diferentes técnicas de exploración que descubren “arrepentimientos” (“*pentimenti*”) de los artistas o simplemente, el reciclado de una obra anterior. Se fijan sobre la mayoría de soportes, aunque lo

habitual es usar lienzos preparados o tableros. Antiguamente se pintó al óleo sobre láminas de cobre. También se puede utilizar la pintura bastante diluida sobre otra pintura ya seca, consiguiéndose efectos de veladura. Existen pinturas al óleo que admiten el agua como dispersante, se debe a que en su composición incluye emulsionantes que permiten que se forme una emulsión acuosa. Con pigmentos y un aglutinante se preparan las pinturas al pastel. No contienen secante y deben fijarse con un fijador que se pulveriza sobre la obra ya concluida o cuando se desea fijar una etapa del trabajo; el soporte más habitual de esta técnica es el papel. Los fijadores solían ser barnices o lacas que se pulverizaban por soplado con un pulverizador de efecto Venturi.

MATERIAL UTILIZADO (FIGURA 2)

- Sulfato de cobre (II).
- Hidrogeno carbonato de sodio.
- Esencia de trementina (aguarrás).
- Cola blanca (Poliacetato de vinilo) Aceite de linaza Goma arábiga.
- Paleta de plástico, agitadores, pinceles, embudos y papel de filtro.

El sulfato de cobre se conocía antiguamente con el nombre de caparrosa o vitriolo azul (la caparrosa verde es el sulfato de hierro(II)). Se encuentra en la naturaleza, por ejemplo, en Copaquire (Chile). Cristaliza en forma de prismas azules pertenecientes al sistema triclinico. Su densidad es 2,28 g cm⁻³ Muchas veces, aun el sintetizado en la industria, contiene algo de sulfato de hierro que, con siete moléculas de agua, forma cristales isomorfos a los del sulfato de cobre pentahidrato esto dificulta su separación por cristalización. Se utiliza, entre otras actividades, en la preparación de pigmentos y tintes y en agricultura para combatir el mildiu de la vid.^[8]



Figura 2. Material utilizado: Como puede comprobarse una buena parte del material es reciclado o adquirido en comercios no especializados en productos químicos



Figura 3. A la izquierda se muestran el clavo de hierro y disolución de sulfato de cobre (II), a la derecha lo que queda del clavo 24 horas más tarde y se compara con una disolución idéntica a la inicial. Se observa el cobre depositado y el cambio del color de la disolución



Figura 4. Se muestra el resultado del experimento descrito, a la izquierda se muestra el sulfato deshidratado y a la derecha como al disolverse de nuevo el sulfato recupera el color azul. En el tubo donde se realizó la prueba se ve la leve tonalidad amarilla, debida al azufre resultante de la descomposición del sulfato. La cantidad es irrelevante

UNA CURIOSIDAD HISTÓRICA

Álvaro Alonso Barba, (Lepe, Huelva 15 de noviembre de 1569, Potosí, Bolivia 1662) clérigo y metalúrgico que en su libro “El arte de los metales”^[5] describe con gran minuciosidad la minería, metalurgia y las técnicas de beneficio y refinado que se empleaban entonces, pero creyente en la posibilidad de la transmutación de los metales propone un experimento para demostrar que es posible esa transmutación. El experimento propuesto consistía en introducir láminas de hierro en una disolución de caparrosa azul que, al decir del sacerdote, “se transforma en cobre fino”.

Esta experiencia se puede reproducir introduciendo un clavo de hierro en una disolución de sulfato de cobre. Al poco tiempo, como pueden comprobar los estudiantes, la parte del clavo sumergida se recubre de cobre y si se deja tiempo suficiente y la disolución de sulfato de cobre es bastante concentrada, parte del clavo puede llegar a desaparecer, quedando sobre el clavo y en el fondo cobre metálico. (Fig. 4) Puede mostrarse el experimento a los estudiantes y pedirles que expliquen lo que ha ocurrido. Se les puede sugerir a modo de pista que observen cómo ha cambiado el color de la disolución, de azul a verdoso. (Fig.4) El vaso de la derecha muestra el experimento a las 24 horas, aunque son suficientes unos pocos minutos para apreciar lo que ocurre. En 48 horas el clavo de 0,70 g se redujo a un “alfiler” de 0,06 g. En el fondo del vaso se aprecia el cobre y en el vidrio está lo que queda del clavo. En niveles más avanzados es una buena introducción al potencial de reducción y se puede sugerir experimentar con diferentes metales. Si el experimento se lleva a cabo en un recipiente capaz de taparse herméticamente puede servir también para comprobar la ley de Lavoisier. Se puede cristalizar el sulfato de hierro, pero este compuesto es bastante inestable y es posible que parte de él se oxide a sal de Fe(III). Esta oxidación se puede evitar ya sea siguiendo al P. Victoria^[8] y precipitando el sulfato de una disolución saturada con etanol, ya simplemente acidificando con ácido sulfúrico diluido la disolución.

PREPARACIÓN DEL PIGMENTO: PASOS PREVIOS

Si el sulfato es comercial se purificará por recristalización disolviendo los cristales en agua y filtrando las posibles impurezas. Por razones de tiempo si se utiliza sulfato cristalizado conviene que la disolución se prepare de antemano. Es muy probable que en el filtro aparezcan restos de cobre o hierro, si así ocurre se hará que los alumnos se fijen en ello. En este trabajo se ha partido de sulfato de cobre comercial que se puede comprar en un almacén de productos para la agricultura, pero si se utiliza sulfato de laboratorio, más caro pero imprescindible si se busca cuantitatividad, este paso no es necesario. El filtrado puede recristalizarse, aunque este paso se obviará si solo se va a preparar la pintura. Una muestra del material original o mejor del producto ya recristalizado, se calentará observándose que el cristal se desmorona y cambia de color de azul a blanco o gris claro y si se vuelve a disolver el producto blanco recupera el color azul, que se debe al agua de cristalización. El problema puede hacerse cuantitativo, pesando la muestra antes y después del calentamiento. Puede hacerse utilizando un pequeño crisol o un tubo de ensayo. Se tomará una muestra de sulfato, que si es preciso se machacará lo más posible, se introducirá en el crisol o el tubo y se pesará el conjunto. Se calentará con un mechero de Bunsen, el autor no ha ensayado una calefacción eléctrica o con mechero de alcohol, más segura, aunque en cualquier caso que los estudiantes utilicen calefacción con llama puede ser peligroso y el experimento puede hacerse como experiencia de cátedra, apoyada si es posible, con un tomavistas y proyector, removiendo de vez en cuando con una varilla de vidrio. Si observará sobre todo si se hace en tubo de ensayo como se desprenden “vapores” más blancos que en la boca del tubo o mejor en la base externa de un recipiente con agua fría, condensan en forma de gotitas de agua. Se calienta hasta que ya no se observan cristales azules y se deja enfriar al conjunto, pesándolo de nuevo. La diferencia entre ambas pesadas da el agua perdida. Es posible que durante el ca-

lentamiento se “huela a azufre”, realmente a dióxido de azufre, debido a la descomposición de algo del sulfato o tal vez a la presencia de azufre libre en el reactivo de partida, incluso es posible que se observe algo de color amarillo en el tubo. Los resultados de los alumnos de quien esto suscribe en general no han sido muy buenos ya que han sido bastante dispersos debido entre otras razones a la mala preparación de los reactivos, a la disparidad de tiempos de calentamiento y enfriamiento y a errores en las pesadas. En la tabla 1 se muestra el resultado de las pesadas y del porcentaje de agua (valor teórico 36,04%) y moléculas de agua de hidratación tomado al azar de los realizados por el autor como experiencia de cátedra, En aras del rigor convendría un análisis de incertidumbre que parece innecesario para lo que aquí se propone (Fig. 4).

Vacío(g)	Antes(g)	Después (g)	Agua (g)	Agua %	Agua hidra.
14,20	19,61	17,65	1,95	36,23	5,03

Otra muestra se puede calentar más intensamente con un poco de carbón vegetal dentro de un pequeño crisol y puede aparecer algo de cobre. Si su nivel lo permite, los alumnos justificarán el hecho y escribirán las reacciones que tienen lugar.

EXPERIMENTO TRANSVERSAL

La técnica de las diluciones sucesivas puede ser muy útil para preparar disoluciones de baja concentración. Se puede representar si se parte de una disolución 1M la concentración después de cada paso de dilución (si el alumnado tiene suficientes conocimientos matemáticos, es aconsejable un diagrama semilogarítmico) y comentar la respuesta.

Partiendo una disolución 1 M de sulfato de cobre, conviene que se prepare con antelación, puede experimentarse con las diluciones sucesivas, por ejemplo, en una paleta de plástico (Fig.2). En el primer alveolo se echan 10 gotas de la disolución 1 M, se toma una gota de este alveolo se echa en el siguiente y se completa con 9 gotas de agua y así sucesivamente hasta el último. Se pide a los estudiantes en cuál de los alveolos todavía se puede apreciar la presencia de sulfato. Luego se pregunta si en los restantes todavía hay algo de esa sustancia y si el nivel lo permite que calculen la concentración en mol/L y en ppm. Conviene recordar que en disolución el sulfato está en forma de iones SO_4^{2-} y Cu^{2+} y solo por un abuso del lenguaje tiene sentido hablar de la concentración de la sal. También es interesante recordar que en la llamada medicina homeopática se venden y no precisamente baratos, medicamentos en los que el principio activo se ha diluido hasta 15 (o más) centesimales, es decir que si se parte de una disolución 1 M el producto resultante tendrá una concentración del orden de 10^{-30} M (pueden ser los propios alumnos quienes lo deduzcan) y comparando con la constante de Avogadro, estimen la pro-

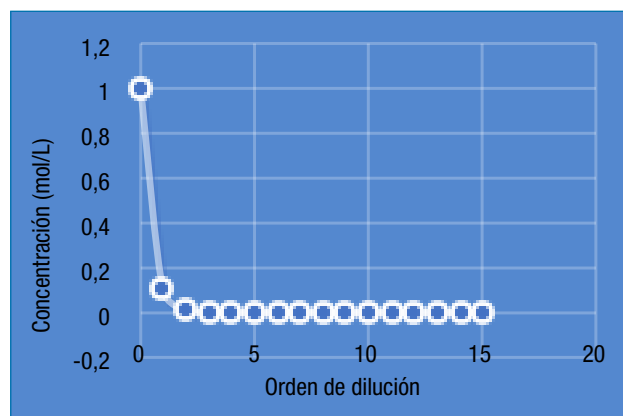


Figura 5. Concentración de una disolución en el proceso de 15 diluciones decimales sucesivas. Obsérvese como a partir diluciones terceras o cuarta la concentración es gráficamente inapreciable, ni siquiera a escalas mayores

babilidad de que en 1 L de producto final haya 1 sola molécula del principio activo.^[5,6] La hoja de cálculo puede ser de gran utilidad tanto en los cálculos como en los gráficos (Figs. 5 y 6).

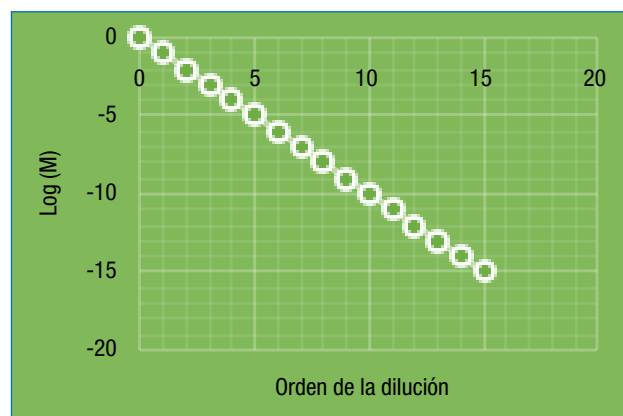


Figura 6. En el mismo experimento que en la gráfica anterior se representa el logaritmo decimal frente al orden de dilución

Nota: En los cálculos y gráficas se ha supuesto implícitamente que la concentración es una función continua, esto sabemos que no es así puesto que el soluto que es lo que nos interesa y el disolvente están constituidos por partículas discretas. La aproximación de continuidad es válida mientras la concentración no sea comparable con la inversa de la constante de Avogadro, entonces entra en juego su carácter discreto, cuantizado y su interpretación debe darse en términos de probabilidad, es decir cuál sería la probabilidad de encontrar una molécula en 1 L de disolución, porque obviamente y por vía de ejemplo, es imposible que en 1 L haya media molécula de soluto. Con menos rigor, pero más intuitivamente, equivale a decir cuántos litros de esa disolución habrá que tomar para tener seguridad de que hay al menos una molécula de soluto.

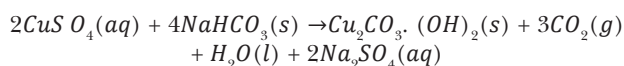
En la referencia [6] se muestra una gráfica (Fig. 7 de la referencia) equivalente a estas que no es correcta o no se ve con claridad y puede llevar a confusión haciendo suponer que el número de moléculas varía de modo lineal.

VOLVEMOS AL EXPERIMENTO BÁSICO DE ESTE TRABAJO

La malaquita es un mineral de color verde azulado que cristaliza en el sistema monoclinico y en general se presenta en formas arracimadas o fibrosas, compactas o terrosas. Su dureza está comprendida entre 3,9 y 4 en la escala de Mohs y su densidad entre 3,5 y 4 g cm⁻³. Químicamente se trata de carbonato básico de cobre (II) (Cu₂CO₃·(OH)₂). Pura contiene un 57,4 % de cobre (puede proponerse a los estudiantes que lo comprueben) y es fácil su reducción por lo que es una buena mena de este metal, pero sobre todo se usa como piedra ornamental por su fácil pulido, no así en joyería por su relativamente baja dureza (recuérdese el “quiosco de malaquita”, uno de los bienes preciados del rey del poema de Rubén Darío). El pigmento que se utilizará es verde malaquita, el cual se produce por reacción del sulfato de cobre(II) con hidrogenocarbonato de sodio. Este pigmento tiene la misma composición que la malaquita natural y no debe confundirse con el color verde malaquita, o verde victoria que es un pigmento artificial de fórmula C₂₃H₂₃N₂Cl₂ perteneciente a la amplia familia de materias colorantes derivadas del trifenilmetano.^[9]

PREPARACIÓN DE LA MALAQUITA

Se partirá del sulfato de cobre (II). La reacción que tiene lugar es:



esta reacción no es tan rápida como parece indicar ^[1], no obstante, si no se requiere excesivo rigor cuantitativo, dejar que transcurran unos minutos después de que cesa el burbujeo antes de filtrar, es suficiente para las cantidades sugeridas.

Se verterá en un vaso de plástico de 200 mL unos 20 mL de disolución de sulfato. Es recomendable un recipiente bastante alto y siempre trabajar con el recipiente dentro de una bandeja con bordes. Se añadirá una cucharada de café de bicarbonato de sodio comercial. Se observará como inmediatamente se produce una intensa efervescencia. Luego la disolución se enturbia y cambia de color. La reacción dura bastante tiempo por lo que puede dejarse apartada y rotulada y continuar con otra preparada con antelación. Un buen ejercicio puede ser que los alumnos escriban la reacción o por lo menos, nombren productos y reactivos y verifiquen que la reacción presentada está igualada. Se observará el color de las aguas madres y se comparará con el de la disolución de sulfato. Se les pre-



Figura 7. Pigmento seco

guntará ¿Ha cambiado? ¿Cómo y por qué? ¿Queda algo de sulfato presente en las aguas madres? ¿Cómo puede comprobarse? En este momento se puede introducir el concepto de *reactivo limitante* y tratar de averiguar cuál ha sido el de esta reacción. También puede sugerirse añadir un poco de bicarbonato a las aguas madre y ver si hay o no burbujeo. La presencia de burbujeo indicará que todavía queda sulfato de cobre sin reaccionar y que por tanto el reactivo limitante es el bicarbonato. El precipitado recogido es el pigmento verde malaquita que convendrá lavar con agua sin sacarlo del filtro ni del embudo. El paso siguiente es el secado. Como es evidente el secado requiere un tiempo del que no se dispone en una clase. Puede recogerse cada filtro debidamente numerado y dejarlo que seque durante unos días hasta una próxima sesión, o utilizar el producto preparado previamente por otro grupo o por el profesor y dejar el preparado propio para otros grupos. Es efectivo secarlo en un horno a menos de 50°C si lo hay en el laboratorio. Una vez seco es conveniente reducir el producto a polvo lo más fino posible, lo ideal es un mortero y macilla de vidrio, pero vale un vasito y una varilla gruesa de vidrio o plástico duro (Fig. 7). Es posible hacer este paso cuantitativo, midiendo las cantidades de bicarbonato, verificando cual es el reactivo limitante y comparar los resultados obtenidos con los esperados para estimar el rendimiento de la reacción, paso que parece oportuno sólo como trabajo voluntario con estudiantes motivados o en segundo de bachillerato.

PREPARACIÓN Y PRUEBA DE LA PINTURA

En tres o cuatro alveolos de una paleta de plástico se depositará una porción de pigmento y se añadirá a cada uno de los pocillos respectivamente unas gotas de goma arábiga, cola blanca, si se desea huevo batido y aceite de linaza, removiendo enérgicamente y añadiendo unas gotas de agua o esencia de trementina según convenga. Si se usa el huevo es conveniente agregar a la mezcla un poco de barniz incoloro al agua, aunque en principio desvirtúa la idea básica. Para las pinturas de agua no es necesario que el pigmento esté bien seco, pero es conveniente. Se puede operar por

grupos con cantidades mayores, pero haciendo que cada grupo trabaje con un solo tipo de pintura, para luego poner en común los resultados. Una vez conseguidas las mezclas uniformes, se tomará un pincel para cada vaso, se pintará una línea en un papel grueso. Se observará y comentará la calidad de lo pintado (brillo, poder cubriente, limpieza del color etc.) y se compararán las distintas pinturas. Conviene dejar secar y en una sesión posterior volver a observar los resultados y si se han conservado las pinturas preparadas pintar encima y ver qué ocurre. Observar los tiempos de secado de las pinturas preparadas es interesante, profundizar en la físico-química del secado dependerá del nivel que se desee alcanzar, pero al menos se deberá formular el ácido linoléico y hacer notar sus insaturaciones.

Para conservar las pinturas se pueden reciclar pequeños tarros de vidrio con tapa en que se envasan raciones individuales de mermelada o de paté vegetal. (Fig. 8).

Notas: Puede ser de utilidad que los estudiantes conozcan algo de la química de las sustancias que se usan; por tanto, a modo de notas recordatorio:

Aceite de linaza. Es un aceite, por tanto, una mezcla de ésteres de ácidos grasos, que se extrae de la semilla del lino (*Linum usitatissimum*). Presenta un alto contenido, del orden de 73% de derivados de ácidos poliinsaturados de la serie del ácido linoléico, (Omega 3 y Omega 6), y además de su utilidad industrial se utiliza

en la industria alimentaria y en medicina, pero debe usarse con las debidas precauciones y nunca utilizar aceites industriales en alimentación. El aceite de cártamo deriva de las semillas del cártamo o alazor (*Carthamus tinctoricus*) contiene ácido linoleico, y presenta utilidades semejantes.

Aceite o esencia de trementina: Se obtiene de la destilación de la resina del pino. Además de sus aplicaciones industriales también tiene aplicaciones médicas, por ejemplo, en medicina popular se empleaba para tratar tópicamente golpes y era un ingrediente principal de un célebre linimento, pero ingerido por vía oral puede ser tóxico. Su composición química depende del tipo de conífera (*Pinus*) del que se ha extraído y de los procesos de destilación a que se ha sometido, por ejemplo, el *P. taeda* y el *P. sabiniana* dan heptano casi puro.

Aguarrás símil o White Spirit: Es un sucedáneo más barato. Se trata de una mezcla de hidrocarburos que se obtiene del petróleo. Su fórmula media es $C_{10}H_{16}$. Ni una ni otra deben verterse en los desagües domésticos porque son contaminantes.

Goma arábiga, también goma de acacia y en industria alimentaria aditivo E-414 es un polisacárido que se obtiene de la secreción de diferentes acacias como la *A. Senegal* (goma del Sudán o de Cordofán). Su composición es variable, aunque contiene D-galactosa, L-arabinosa, L-ramnosa y algunos ácidos derivados como el ácido D-glucorónico o el 4-O-metil-D-ácido glucorónico.^[9]

De las sustancias utilizadas aquellas que tienen utilidad en la alimentación nunca deben consumirse ni probarse si se trata de productos industriales (“de droguería”) como es este caso, y sólo se pueden ingerir si se trata de preparaciones destinadas expreso al consumo humano.



Figura 8. Pigmento, aglutinantes, disolventes y pinturas al óleo, plástica y gouache. En este ejemplo los pigmentos deberían haberse molido más finamente, como se aprecia en las pruebas

INCIDENCIAS Y PRECAUCIONES

Es muy conveniente que se utilicen pinceles diferentes para cada pintura y se debe recordar a los estudiantes que al acabar la sesión deben limpiarlos convenientemente, especialmente el que se ha utilizado para la pintura plástica. Si por error se intenta preparar pintura al óleo con el pigmento húmedo, se puede observar la incompatibilidad agua-grasa y explicarla. Como ya se ha dicho, en ninguna de las experiencias propuestas hay desprendimiento de gases nocivos, y no es imprescindible que los estudiantes calienten nada. En aquellas experiencias descritas más arriba en la que es necesario el calentamiento, gracias a las nuevas tecnologías disponibles (tomavistas digitales, “tablet” etc.) puede ser el profesor quien lo haga con las debidas precauciones, aunque obviamente se empobrece el aspecto de experimentación directa. Tampoco requieren un aparatage especializado, bastan unos vasitos de plástico y unas cucharillas que pueden adquirirse en un bazar. Intencionadamente, para los experimentos que se muestran en el trabajo se ha utilizado mayoritariamente material reciclado o reciclable, lo que reafirma la idea de que la “química está en todas partes”. Tampoco es necesario el laboratorio, pueden ha-

cerse en la propia aula de clase con la única precaución de usar bandejas de plástico también reutilizadas y cubrir las mesas con un papel de periódico. Finalmente pueden mostrarse en actividades en las que los alumnos explican a sus compañeros de otros cursos o a visitantes externos experimentos de química. Una parte de este trabajo fue seleccionado en la pasada edición de Ciencia en Acción. (2016) en el apartado de demostraciones de química Debido a un problema de salud no pudo presentarse.

AGRADECIMIENTO

A la profesora Manuela Martín Sánchez por la paciente lectura crítica de los manuscritos de este trabajo y sus acertadas sugerencias.

REFERENCIAS

- [1] A. C. Gaquere-Parker, N Allie Doles, Cass D. Parker, *J. Chem. Educ.* **2016**, 93(1),152-153.
- [2] A. Horta Zubiaga "Macromoléculas". UNED. Madrid. **1982**, vol. 1, 63-68.
- [3] M. San Andrés, N Sancho, J. M. de la Roja.". *An. Quim.* **2010**, 106 (1), 58-65.
- [4] A. J. Criado Portal, L. García Sánchez et alia. *An. Quim.* **2011**, 107 (2), 163-166.
- [5] A. Alonso Barba, *Arte de los metales en que se enseña el verdadero beneficio de los de oro, y plata por azogue. El modo de fundirlos todos y como se han de refinar, y apartar unos de otros*, Madrid, **1640** pág. 80. Reeditado como facsímil en **1992** por El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Es el que se ha usado).
- [6] F. I. de Prada. *An. Quim.* **2006**, 102 (3), 50-54.
- [7] G. Abellán; L. Rosaleny, J. Carnicer, J. L. Baldoví y A. Gaitariño, *An. Quim.* **2014**, 110 (3) 211-217.
- [8] E. Vitoria, *Prácticas Químicas para Cátedras y Laboratorio*, Miguel Casals editor. Barcelona. **1923**. Entre otras Prácticas 948, 1070. Se trata de un libro antiguo, escrito por un profesor del Instituto químico de Sarriá. Hace un amplio recorrido de la química experimental a lo largo de 1184 prácticas factibles y descritas con minuciosidad, claridad y precisión, acompañadas de preciosas y claras ilustraciones. Algunas de estas experiencias hoy están obsoletas, pero otras no y tienen una indudable utilidad didáctica pese al tiempo transcurrido.
- [9] E. Thorpe, *Enciclopedia de la química industrial*, Editorial Labor. Barcelona **1922**. Entradas correspondientes. Es una enorme enciclopedia en seis gruesos tomos Contiene información exhaustiva pero su lectura debe ser siempre crítica debido al tiempo transcurrido desde su publicación.



XIV SIMPOSIO DE INVESTIGADORES JÓVENES
DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA
REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA - SIGMA ALDRICH (MERCK)
BADAJOZ, NOVIEMBRE 2017

Claudio Palomo Medalla de Oro RSEQ, 2017

Claudio Palomo nació en Barcelona (España) en 1951. Estudió química en el Instituto Químico de Sarriá (IQS), en Barcelona, donde obtuvo el título de Ingeniero Químico en 1975. Después de dos años trabajando en una industria farmacéutica, obtuvo la licenciatura en Química en 1979 en la Universidad de Barcelona. En el mismo año se trasladó al Departamento de Química Orgánica de la Universidad del País Vasco donde realizó su Tesis Doctoral bajo la dirección del profesor R. Mestres. En 1983, obtuvo el título de Doctor y después de dos años de trabajo postdoctoral en la misma universidad, alcanzó la categoría de profesor asociado y después la de profesor titular. En 1989 obtuvo la Cátedra de Química Orgánica y dos años después se incorporó como profesor visitante al grupo de investigación del profesor H. Rapoport en la Universidad de California en Berkeley. Desde su reincorporación a la UPV/EHU en 1992 continuó con su línea de investigación centrada en la química de beta-lactamas e inició sus estudios en el área de la síntesis asimétrica que le han permitido establecer el grupo de investigación “Catálisis Asimétrica y Síntesis Química” <http://www.ehu.es/es/web/guest/guic>/hasiera catalogado por el Gobierno Vasco como *grupo consolidado y de alto rendimiento*. Es el coordinador de la Unidad de Formación e Investigación, de Química Orgánica, Síntesis y Catálisis (QOSYC) de la UPV/EHU (www.ehu.es/qosyc) y es también coordinador de la *Red Nacional de Excelencia de Catálisis Asimétrica* (CASI). Ha impartido numerosas conferencias y seminarios en España y en el extranjero, entre ellas Hoffmann la Roche (1992, Basilea, Suiza), IUPAC (2000, Varsovia, Polonia), Lilly (2005, Madrid), Antonio Gonzalez Lecturer (2006, Tenerife), Serratos Lecturer (2006, Barcelona), EURJOC Lecturer (2012, Lisboa), Barluenga Lecturer (2015, Oviedo) and Janssen (2017, Toledo). Ha liderado distintas acciones europeas y numerosos proyectos de investigación. Actualmente ocupa el cargo de Vicepresidente del Grupo de Química Orgánica de la RSEQ. Ha recibido el Premio IQS, Padre Salvador Gil, 1976; Premio a la Tesis Doctoral, (UPV/EHU, 1983);



Claudio Palomo

Premio Janssen Cilag de Química Orgánica, (RSEQ, 2002) y el Premio Euskadi de Investigación, (Gobierno Vasco, 2008). Ha publicado más de 240 artículos de investigación incluyendo varias patentes y dirigido 46 tesis doctorales, trabajos que han recibido un total de 9.380 citas (Google Scholar). Ha sido objeto de un *Author Profile* en *Angewandte Chemie* (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201208009/pdf>). Su trabajo de investigación se centra en el desarrollo e innovación de estrategias y tácticas para el control de la regio-, diastereo- y enantioselectividad en reacciones de formación de enlaces carbono-carbono, particularmente, mediante el uso de la catálisis asimétrica con complejos ligando quiral-metal y la organocatálisis.

Todas las noticias deberán enviarse a la Secretaría de Publicaciones pyanezs@ucm.es
Su publicación es discrecional al Comité Editorial de *Anales*.

Premios a la Excelencia Investigadora de la RSEQ, 2017

JOSÉ M. ASUA

José M. Asua es catedrático de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea y director del Basque Center for Macromolecular Design and Engineering, POLYMAT Fundazioa.

Licenciado en Química por la Universidad de Bilbao y doctor por la de Zaragoza, realizó su postdoctorado en la Universidad de Lieja y estancias sabáticas en las universidades de Lehigh y Waterloo como investigador Fulbright y Waterloo como profesor visitante. También ha sido profesor visitante de las universidades de Católica de Lovaina y Dortmund.

Realiza investigación fundamental de procesos de polimerización industrialmente relevantes, principalmente los utilizados en la producción de polímeros dispersos en agua. En este campo ha desarrollado estrategias para el control de la nanoestructura del material que pueden implementarse en reactores industriales. Estas estrategias se han utilizado para obtener materiales utilizados para aplicaciones tan diversas como adhesivos conductores y termo-sensibles, recubrimientos superhidrofóbicos y fotocatalíticos, y floculantes.

Ha publicado un libro, editado otros dos y publicado 350 artículos. Es coautor de 12 patentes y ha dirigido 55 tesis doctorales. Es miembro del comité editorial de chemical engineering journal, macromolecular materials and engineering and macromolecular reaction engineering.

Es premio Rhone-Poulenc de Tecnologías Limpias (1993), Euskadi de Investigación (2005) y “Profesor Martínez Moreno” de Invención e Investigación en Química Aplicada (2015).



J. M. Asua

Decidido impulsor de las relaciones Universidad-Empresa, el profesor Asua ha supervisado más de 30 proyectos industriales, es consultor de empresas en Europa, EE. UU. y Asia y responsable del consorcio “Polymerization in Dispersed Media”, del que son miembros los principales productores de estos polímeros. Es cofundador del Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT) entidad que tiene una oferta integral de investigación para las industrias de polímeros. Es fundador y actual director del Basque Center for Macromolecular Design and Engineering, POLYMAT Fundazioa, centro complementario del Instituto, cuyo objetivo es la investigación fundamental orientada a la aplicación en síntesis, ensamblado y procesamiento de polímeros.

ELENA FERNÁNDEZ



E. Fernández

La carrera investigadora de la doctora Elena Fernández se inicia en 1991 realizando su doctorado en la Univ. Rovira i Virgili bajo la supervisión del doctor Castellón y la doctora Ruiz, sobre procesos catalíticos de hidroformilación e hidrogenación. En 1995 se traslada durante dos años a la Universidad de Oxford para realizar un estudio innovador sobre la hidrobioración-aminación asimétrica de alquenos, bajo la supervisión del doctor Brown. En 1997, inicia su carrera investigadora independiente, dentro de la Universidad Rovira i Virgili, ocupando el cargo de profesora titular interina, que transforma en profesora titular permanente en 2000 y acreditada por ANECA en 2011. Desde 1997 hasta la actualidad presenta una línea propia de investigación que permite generar conocimiento entorno a las reacciones catalíticas de borilación, simultáneamente a la transferencia de conocimiento a la empresa en reacciones aplicadas con contratos específi-

cos: Maystar S. A., Pavimentos Tudela S. L., Clariant S. A. y Syngenta-UK. Durante estas dos décadas de investigación independiente ha publicado 97 artículos (con más de 3000 citas globales), 9 capítulos de libro, 4 patentes (1 en explotación) y la edición de un libro (h-index: 34). Ha formado 13 doctores, principalmente con menciones europeas y ha llevado a cabo un programa de difusión de los resultados de su investigación como conferenciante en 23 Simposios Internacionales y Nacionales, así como seminarios en 27 universidades-industrias de ámbito mayoritariamente internacional. Mantiene colaboraciones habituales con grupos nacionales e internacionales para abordar retos científicos desde ámbitos interdisciplinares. Forma parte del comité científico permanente

del EuroBoron, es Advisory Board en la revista Chemical Society Reviews - RSC, ha sido Chair del Congreso GEQOXXXII-2014 y miembro del comité organizador OMCOS-2015. Recibió el reconocimiento de la Generalitat de Catalunya en el programa "Intensificación a la investigación del personal docente e investigador de la URV (PGIR2008)" y recibió el Premio a la excelencia investigadora del grupo especializado en Química Organometálica en 2014. Es directora del Centro Innovación en Catálisis TECAT (<http://www.quimica.urv.cat/tecat/>) desde 2007. 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.

FERNANDO LANGA DE LA PUENTE

Nació en Madrid en 1954 y realizó los estudios de Licenciado en Ciencias Químicas y el Doctorado en Ciencias en la Universidad Complutense de Madrid, obteniendo el título de Doctor en 1981 bajo la dirección de los profesores Rafael Pérez Álvarez-Ossorio y Carmen Fernández Monreal. Realizó varias estancias postdoctorales en la Universidad de Dundee (UK) entre los años 1985 y 1989 trabajando en temas de Fotoquímica Orgánica en el grupo del profesor W. Horspool. En 1991 se incorporó a la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) en su campus de Toledo como profesor titular donde es catedrático de Química Orgánica desde 2002. Ha realizado estancias de investigación en las Universidades de Paris-Sud 11, Orsay (1993) y California-Los Ángeles (1997) y ha sido profesor visitante en la Universidad de San Carlos de Guatemala (2014).

Desde 2007 es director del Instituto de Nanociencia, Nanotecnología y Materiales Moleculares (INAMOL), de la UCLM. Es autor de 175 artículos de investigación y capítulos de libro y editor de dos libros de la RSC, teniendo un índice h de 36. Su actividad investigadora se centra en los Materiales Moleculares con especial interés en nanoestructuras de carbono (grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos) así como en células solares. Es IP de una red de excelencia sobre química de grafeno. Ha sido presidente del Grupo Especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares de la RSEQ (2010-2013). Es miembro del Comité de dirección de la Escuela Internacional



Fernando Langa

de Doctorado de la UCLM, coordinador de la UCLM del doctorado interuniversitario en Nanociencia y Nanotecnología. En el año 2015 fue nombrado *Fellow* de la Royal Society of Chemistry.

ANTONI RIERA ESCALÉ

Nació en Balsareny, provincia de Barcelona, en el año 1957. Estudió la licenciatura de química en la Universidad de Barcelona durante los años 1974-1979. Su actividad investigadora empezó en esta universidad donde realizó la tesis de licenciatura y el doctorado bajo la dirección de los profesores Fèlix Serratosa y Miquel A. Pericàs. Su tesis doctoral versó sobre la síntesis de alquinos singulares: diéteres acetilénicos y cicloalquinos.

A continuación realizó una estancia posdoctoral en la University of Pennsylvania (Philadelphia) bajo la dirección del profesor Amos B. Smith III (1987-1988), donde trabajó en cristales líquidos y en la síntesis del inmunosupresor FK-506.

En el año 1988 se incorporó al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Barcelona como profesor titular. En estos años empezó a trabajar en la reacción de Pauson-Khand y en la síntesis enantioselectiva de aminoácidos y aminoalcoholes mediante epoxidaciones de Sharpless. En junio de 2003 fue nombrado catedrático de Química Orgánica.

En enero del 2002 se trasladó al Parque Científico de Barcelona en calidad de investigador principal del Instituto de Investigación Biomédica (IRB Barcelona). Desde entonces ha desarrollado su actividad investigadora en el IRB aunque ha mantenido su actividad docente en la Universidad de Barcelona.

Su área prioritaria de investigación es la síntesis orgánica, en especial de compuestos biológicamente activos. Entre los tipos de moléculas en las que ha trabajado cabe señalar las síntesis de aminoácidos, prostaglandinas, fitoprostanoles, amino-azúcares y análogos de somatostatina. Asimismo, ha



Antoni Riera Escalé

colaborado en diversos proyectos de biomedicina con varios grupos de biología, especialmente del IRB Barcelona.

Además, su grupo de investigación ha desarrollado abundante metodología sintética, principalmente en síntesis asimétrica. En su grupo se han diseñado y sintetizado numerosos auxiliares y ligandos quirales que se han utilizado en diversas reacciones de catálisis asimétrica. Las reacciones más estudiadas han sido las cicloadiciones de Pauson-Khand, y la hidrogenación.

Es cofundador de la empresa Enantia, S. L. que se dedica al desarrollo de procesos sintéticos, fundamentalmente en el ámbito de los productos farmacéuticos. Esta empresa, fundada en 2003 y *spin-off* de la Universidad de Barcelona emplea a unas 45 personas, un tercio de las cuales son doctores en química.

ELISEO RUIZ

Nació en Neuilly-Sur-Seine (Francia, 1965) y obtuvo la licenciatura en Química (1988) y en Física (1991) en la Universidad de Barcelona. Presentó su doctorado en Química en el Departamento de Química Inorgánica de la misma universidad en 1993 bajo la supervisión del profesor Santiago Álvarez con una tesis titulada "Interacciones débiles en estado sólido". En el año 1993 se trasladó a la Université de Montréal para realizar una estancia postdoctoral en el grupo del Profesor Dennis R. Salahub en la aplicación e implementación de métodos de cálculo basados en la teoría del funcional de la densidad (generalmente conocidos como DFT). A partir del año 1995, de nuevo en la Universidad de Barcelona como Profesor Ayudante, inició los estudios en la aplicación de los métodos DFT al estudio de las propiedades magnéticas de sistemas moleculares. Asimismo, en 1996 realizó una estancia en la Universidad de Cambridge en el Cavendish Lab con el profesor Mike Payne para el estudio mediante métodos DFT de sistemas de intercalación inorgánicos. Durante los años 1997 y 1998 realizó diversas estancias en el grupo del Profesor Michel Verdaguer en la Université Pierre et Marie Curie (París) trabajando en el estudio de las propiedades magnéticas en sistemas molecu-



Eliseo Ruiz

lares. En 1998 obtuvo una plaza como Contratado Postdoctoral de Investigación de la Universidad de Barcelona. Durante los años 2000-2001 realizó una estancia de un año en el laboratorio del profesor Jean-Marie LeY en la Université Louis Pasteur trabajando en la síntesis y caracterización experimental de sistemas supramoleculares. En el año 2001

obtuvo la plaza de profesor titular en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona y posteriormente en el año 2011 la de Catedrático en el mismo departamento. La actividad investigadora se centró durante esos años en proseguir el estudio teórico de las propiedades magnéticas de sistemas moleculares inorgánicos, pero ampliando el trabajo no sólo al análisis teórico también a

la síntesis y caracterización de nuevos sistemas. Desde 2012 también ha ampliado el estudio en el campo de electrónica molecular a propiedades de transporte y dispositivos unimoleculares conteniendo generalmente moléculas magnéticas. En la actualidad, tiene un premio ICREA Academia (2013-2018). Ha dirigido seis tesis doctorales, ha publicado 216 publicaciones y tiene un índice h de 54.

Premios de Reconocimiento a una Carrera Distinguida RSEQ, 2017

GREGORIO ASENSIO

Licenciado en Ciencias por la Universidad de Zaragoza en 1970 y doctor en 1973 (V. Gómez Aranda y J. Barluenga) completó su formación con George A. Olah en la CWRU (Cleveland, Oh). En diciembre de 1977 incorporó a la Universidad de Oviedo como profesor Adjunto de Química Orgánica puesto que desempeñó hasta 1984 al trasladarse a la Universidad de Valencia primero como profesor Agregado y seguidamente catedrático de Química Orgánica, puesto que ocupa en la actualidad.

Su producción científica mantiene como nexo común el estudio de reacciones electrofílicas y está recogida en más de 170 publicaciones. De estas aportaciones cabe destacar sus estudios sobre: Química Carboiónica que incluyen la caracterización del ion bencenio estático; Iones Halonio con la introducción del reactivo IPyBF₄; Reacciones de Oxidación en particular con TFDO (trifluorometildioxirano); Reacciones Electrofílicas en Química Organometálica que abarcan reacciones estequiométricas promovidas por sales de Hg(II) y catálisis mediante complejos de Au(I); Reacciones de Funcionalización de Hidrocarburos mediante activación C-H por inserción de carbenoides metálicos de Ag(I) y Cu(I) altamente electrofílicos en medio CO₂ supercrítico incluyendo la funcionalización del metano. Aparte del valor sintético que pudieran tener algunos de los procesos mencionados debe destacarse el énfasis en todos los casos en profundizar sobre los aspectos mecanísticos de todos ellos.

Simultáneamente ha desarrollado una amplia actividad docente que incluye la implantación y dirección del Programa Interuniversitario de Doctorado con Mención



Gregorio Asensio

de Calidad *Química Orgánica en la Industria Químico-Farmacéutica* y del Máster Interuniversitario *Química Orgánica Experimental e Industrial* coordinados ambos por la Universidad de Valencia y la dirección de unas 35 Tesis Doctorales. Ha desempeñado los cargos estatutarios universitarios de Secretario de la Facultad de Ciencias en la Universidad de Oviedo y Director del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química y Decano de la Facultad de Farmacia en la Universidad de Valencia. Ha sido adjunto a la Coordinación y después Coordinador del Área de Química de la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva (ANEP). Como miembro de la RSEQ ha sido Presidente de la Sección Territorial de Valencia y Medalla Serratos del Grupo Especializado de Química Orgánica en 2014.

JOAN BOSCH

La carrera académica de Joan Bosch se inició en 1975 cuando obtuvo la plaza de profesor agregado de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona. En 1981 accedió a catedrático y se trasladó a la Universidad de Valencia. Al cabo de un curso académico regresó a la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona, en la que ha permanecido hasta la actualidad. En esta facultad ha sido vicedecano (1983-1986) y decano (1986-1992), director del Departamento de Farmacología y Química Terapéutica (1992-1998) y coordinador de la Sección Departamental de Química Orgánica del mismo (1998-2013).

La actividad investigadora del profesor Joan Bosch se ha centrado en la síntesis orgánica, en particular en el desarrollo de métodos y estrategias generales de síntesis y en su aplicación a la síntesis de alcaloides y otros compuestos nitrogenados bioactivos. Como resultado de estos estudios ha completado la síntesis total o formal, en ocasiones por vez primera, de numerosos alcaloides pertenecientes a una gran variedad de tipos estructurales, tanto en la serie racémica como en forma enantiopura. Estos trabajos han permitido la reasignación de la estructura inicialmente propuesta para algunos de los productos naturales sintetizados.

Adicionalmente, ha participado en numerosos proyectos en colaboración con empresas del ámbito químico-farmacéutico encaminados al desarrollo de nuevas vías de síntesis para fármacos y a la síntesis de nuevos compuestos de potencial interés terapéutico.



Joan Bosch

En reconocimiento a sus contribuciones, el profesor Bosch ha sido galardonado con la “Distinción para la Promoción de la Investigación Universitaria” de la Generalitat de Catalunya (2002), el Premio a la “Investigación en Química de Productos Naturales” otorgado por el Grupo Especializado “Química de Productos Naturales” de la RSEQ (2011), y la Distinción SIBEAQO-III otorgada en el Tercer Simposio Iberoamericano de Química Orgánica (2016). En el año 2010 ingresó como académico numerario en la Real Academia de Farmacia de Catalunya. Es socio de la RSEQ desde el año 1974. Durante el período 2004-2006 fue vocal del Grupo Especializado de Química Orgánica (GEQOR) de la RSEQ, y desde 2010 es presidente de este grupo.

Premios Jóvenes Investigadores de la RSEQ, 2017

JESÚS CAMPOS MANZANO

Se licenció en Química por la Universidad de Sevilla en 2007 recibiendo el Primer Premio Nacional de Licenciatura. Obtuvo un master en Química Orgánica en la Universidad de Manchester (2008) trabajando con el profesor Joÿ Sutherland y, de vuelta a Sevilla, realizó sus estudios de doctorado en el grupo del profesor Ernesto Carmona trabajando en química de iridio, rodio y platino, incluyendo una estancia en los laboratorios del profesor M. Brookhart (North Carolina, EE. UU.) y la realización de un segundo Master en Cristalografía por la Universidad Internacional Menéndez Pelayo (2010). Retornó a EE. UU. como investigador posdoctoral en el grupo del profesor R. H. Crabtree, en la Universidad de Yale, trabajando en catálisis verde. En 2014 consiguió un contrato Talentia Postdoc para realizar un segundo período postdoctoral en los laboratorios del profesor S. Aldridge en la Universidad de Oxford (UK), desarrollando química fundamental de los grupos principales. Se reincorporó a la Universidad de Sevilla en 2016 y actualmente disfruta de un contrato Marie Curie en esta



Jesús Campos Manzano

universidad. Sus intereses incluyen todos los aspectos de la química inorgánica y organometálica, con particular énfasis en química cooperativa y procesos catalíticos para síntesis orgánica.

ANNA COMPANY CASADEVALL

Anna Company se licenció en Química en la Universitat de Girona (2004), dónde realizó sus estudios de doctorado bajo la supervisión del doctor Miquel Costas. Sus investigaciones se centraron en el desarrollo de compuestos bioinspirados de cobre y hierro para la activación de oxígeno. Después de obtener el doctorado en diciembre de 2008, hizo una estancia postdoctoral en el grupo del profesor Matthias Driess en la Technische Universität Berlin (Alemania) financiada con una beca Marie Curie. Su trabajo se centró en la activación de oxígeno por parte de complejos de níquel y la reactividad de las especies resultantes.

En abril de 2011 se reincorporó a la Universitat de Girona, dónde fue contratada como investigadora Ramón y Cajal. Gracias a una Career Integration Grant en 2013 pudo empezar su carrera investigadora independiente. Sus líneas principales de investigación se centran en la detección y caracterización de especies reactivas basadas en metales de la primera serie de transición que están involucradas en reacciones de activación de enlaces C-H para formar enlaces C-O, C-N y C-C.

Anna Company ha ganado diversos premios a la largo de su carrera investigadora incluyendo 2010 Dalton Young Researchers Award, 2015 Clara Immerwahr Award



Anna Company

y el Premio RSEQ Lilly Joven Investigador 2016. En total, ha publicado 50 artículos y ha participado en más de 30 conferencias internacionales, en las cuales ha presentado su trabajo mediante comunicaciones orales (5 contribuciones) o conferencias invitadas (7 contribuciones). Además ha sido invitada a dar seminarios en universidades y centros de investigación (9 participaciones).



Marek Grzelczak

MAREK GRZELCZAK

Marek Grzelczak nació en Gostyn (Polonia) en 1980 y estudio Ciencias Químicas en la Universidad Adam Mickiewicz en Poznan (2004). Realizó la tesis doctoral (Premio Extraordinario) en la Universidad de Vigo (2008) bajo la supervisión del profesor Luis M. Liz-Marzán. De 2008 hasta 2012 realizó dos estancias postdoctorales, la primera de ellas con el profesor Maurizio Prato (Universidad de Trieste), en la cual centró su investigación en el uso de nanotubos de carbono para aplicaciones en fotocatalisis. Después se trasladó al Instituto Max-Planck para realizar su segunda estancia postdoctoral con el profesor Markus Antonietti, investigando la oxidación de agua en el contexto de la fotosíntesis artificial. En 2012 vuelve a la Universidad de Vigo con una beca Juan de la Cierva y posteriormente, se trasladó al Centro de Investigación Cooperativa en Biomateriales en San Sebastian como investigador Ikerbasque donde en la actualidad centra su actividad científica en el uso de nanopartículas metálicas en el campo de la fotoquímica y el diseño de biosensores. Su carrera investigadora ha dado lugar a la publicación de 60 artículos en revistas internacionales de alto impacto.

MANUEL MOLINER

Realizó su Tesis Doctoral (2003-2008) en el Instituto de Tecnología Química-ITQ (UPV-CSIC) bajo la supervisión del profesor Avelino Corma y la doctora M. José Díaz. Posteriormente, realizó sus estudios posdoctorales (2008-2010) en el grupo del profesor Mark E. Davis en la Universidad “California Institute of Technology” (Caltech). En 2011, obtiene un contrato de Investigador “Ramón y Cajal”, y en 2014, es nombrado Científico Titular del CSIC. Su labor investigadora la lleva a cabo en el ITQ, centrándose en la preparación racional a escala molecular de materiales selectivos que permitan un mayor aprovechamiento de los recursos naturales con el mínimo coste de energía y menor formación de subproductos.

Manuel es coautor de 63 publicaciones en revistas internacionales y 22 patentes, de las que once han sido transferidas y otras cuatro han sido presentadas conjuntamente con la industria. Ha participado en numerosos congresos y seminarios de carácter nacional e internacional, siendo invitado en 16 ocasiones a impartir diversas conferencias y/o seminarios (destacando 2 plenarias y 6 keynotes). Además, ha sido investigador principal de seis proyectos de investigación, destacando dos proyectos del Plan Nacional, y un proyecto de la Fundación Ramón Areces. Ha recibido distintos premios nacionales e inter-



Manuel Moliner

nacionales: “Joven Investigador RSEQ 2017”, “FISOCAT 2014” de la Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis, “Técnicas Reunidas-Ciencias Químicas 2013” de la Real Academia de Ciencias, “TR35-Spain 2011” concedido por el MIT, “EFCATS-2009-Tesis” (European Federation of Catalysis Societies), y “SUSCHEM Jóvenes Investigadores Químicos-2009” en el área de “TESIS”.

Premio a Tareas Educativas y Divulgativas a Profesores de Enseñanzas Preuniversitarias

Ángel Coballes Rius (Flix, Tarragona 1946), estudió Química en la Universidad de Barcelona, después de titularse ejerció como docente en centros privados, entre ellos, la escuela Súnion (en donde se aplicaba una nueva pedagogía para adolescentes), hasta que aprobó las oposiciones de profesor agregado de Bachillerato de Física y Química y empezó a trabajar en centros de titularidad pública en varias Comunidades Autónomas. Por concurso de méritos adquirió la condición de catedrático.

Desde su jubilación forma parte del grupo de trabajo de la ANQUE-Madrid y RSEQ-STM, que organiza la Olimpiada de Química de Madrid, y actividades de formación de profesores y estudiantes de ESO y Bachillerato.

Como actividad extraescolar puso en marcha laboratorios fotográficos para los alumnos en los distintos centros. Dentro de la convocatoria de “Ayudas a las Experiencias de Innovación” el CEP de Villaverde aprobó y subvencionó durante los cursos 1986-1987 y 1987-1988, el “Proyecto de Laboratorio Fotográfico”, que diseñó y puso en marcha en el IES Ciudad de los Ángeles de Madrid. Estas actividades las llevó a cabo por considerar que las prácticas de laboratorio son necesarias para la enseñanza de la Física y Química y que constituyen una fuente de motivación de los alumnos para el estudio de ambas asignaturas.



Ángel Coballes

Jesús Jiménez Barbero premio Gamboa-Winkler, 2017

La Sociedad Química de Hungría ha galardonado a Jesús Jiménez Barbero, presidente de la RSEQ con el premio Gamboa Winkler. Este galardón es concedido de forma alterna por la Sociedad Química de Hungría y por la Real Sociedad Española de Química y reconoce la trayectoria de los científicos más prestigiosos del país diferente al que concede el galardón.

Con motivo del acto de entrega del premio, Jesús Jiménez Barbero impartirá una serie de conferencias en distintas instituciones de Hungría a finales de agosto.

Jesús Jiménez Barbero es profesor de Investigación Ikerbasque y director científico de CIC bioGUNE desde noviembre de 2014. Actualmente es presidente de la Real Sociedad Española de Química, obtuvo su doctorado en la Universidad Autónoma de Madrid en 1987. Realizó estancias posdoctorales en la Universidad de Zúrich (Suiza), el National Institute for Medical Research de Mill Hill (Reino Unido) y en la Universidad Carnegie Mellon de Pittsburgh (EE. UU.) entre 1988 y 1992. En 1996 fue nombrado investigador científico senior en el Instituto de Química Orgánica del CSIC y en 2002 se trasladó al Centro de Investigaciones Biológicas (CIB-CSIC) como profesor de investigación del CSIC, donde dirigió el Departamento de Biología Química-Física hasta su llegada a CIC bioGUNE.

La carrera investigadora de Jiménez Barbero está centrada en la aplicación de una aproximación multidisciplinar, integrando métodos de síntesis orgánica, biofísica, bioquímica y biología molecular y muy especialmente técnicas de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear para estudiar los fenómenos de reconocimiento molecular en



Jesús Jiménez Barbero

los que intervienen los hidratos de carbono, fundamentalmente ligados a procesos de interés en biomedicina y especialmente a aquellos relacionados con infección, inflamación y cáncer.

Medallas del Grupo Especializado de Química Orgánica de la RSEQ (Convocatoria, 2017)

El Grupo Especializado de Química Orgánica (GEQOR) de la RSEQ ha concedido las medallas Fèlix Serratos, Ignacio Ribas y José Barluenga en su convocatoria de 2017.

La medalla Fèlix Serratos, en reconocimiento a toda una trayectoria profesional especialmente destacada a la Química Orgánica nacional e internacional, ha sido concedida al profesor Antonio Mouriño del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Santiago de Compostela.

La medalla Ignacio Ribas, en reconocimiento a una trayectoria profesional ascendente en la Química Orgánica nacional e internacional, ha sido concedida al profesor

José María Lassaletta del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla.

La medalla José Barluenga premia aquellos socios que han dado un salto cualitativo de calidad y excelencia tras sus primeras etapas como investigador independiente. Ha sido concedida al Dr. Juan Luis Asensio, del Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Madrid.

El acto de entrega de estos galardones tendrá lugar durante la XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, que se celebrará en Sitges (Barcelona), el próximo mes de junio.

Antonio Mouríño nació en Ordenes (A Coruña). Se licenció en la Universidad de Santiago de Compostela en 1972 y se graduó en la misma universidad dirigido por el profesor Ignacio Ribas, quien le inspiró su interés por la Química Orgánica. Dirigido por los profesores Luis Castedo y Rafael Suau, se doctoró en la Universidad del País Vasco en 1975. En ese año se trasladó al grupo de investigación del profesor William Okamura, en la Universidad de California (Riverside) donde realizó estudios posdoctorales durante tres años. En 1980 fue nombrado profesor titular de Química Orgánica en la Universidad de Santiago de Compostela y en 1988 Catedrático en la misma Universidad. A lo largo de su carrera investigadora realizó varias estancias en el extranjero: Universidad de California (Berkeley, profesor H. Rapoport, 1983), ETH (Zürich, profesor D. Seebach, 1987), Universidad Josep Fourier (Grenoble, profesor J. L. Luche, 1990), Boston College (profesor R. Kelly, 1991), IGBMC (Illkirch, profesor D. Moras, 2001) y Universidad de California (Irvine, profesor L. Overman, 2008). Ha publicado unos 170 artículos de investigación y 13 patentes y ha supervisado cerca de 40 tesis doctorales. Su interés se centra en el diseño, síntesis y evaluación biológica de ligandos de receptores nucleares.



Antonio Mouríño



José M. Lassaletta

José M. Lassaletta obtuvo en Doctorado en Química por la Universidad de Sevilla en 1990. Realizó estancias posdoctorales en el Instituto de la Grasa (CSIC) y la Universidad de Constanza (Alemania). En 1995 se trasladó al Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla (CSIC-US), donde fue promovido a Científico Titular en 1996, Investigador Científico en 2005 y profesor de investigación en 2009. En la actualidad la Catálisis Asimétrica es la temática central, aunque no exclusiva, de su grupo de investigación. Dentro de este campo su actividad se organiza en cuatro líneas de investigación: 1. Reactividad de hidrazonas empleando la organocatálisis como estrategia de activación; 2. Diseño y aplicaciones de ligandos nitrogenados de tipo mono- o bis-hidrazona; 3. Diseño de carbenos N-heterocíclicos quirales y su aplicación en Catálisis Asimétrica; 4. Desarrollo de metodologías originales para la síntesis atroposelectiva de (hetero)biarilos. Ha dirigido diversos proyectos de investigación en el ámbito autonómico, nacional y europeo y contratos con empresas como BayerCropScience GmbH o Esteve. Ha sido conferenciante Félix Serratosa (2011) y profesor invitado en la Universidad Pierre et Marie Curie de París (2016).

Juan Luis Asensio completó sus estudios de Química en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) en el año 1990. A continuación, realizó su tesis doctoral en el Instituto de Química Orgánica General del CSIC (IQOG-CSIC) bajo la dirección del profesor Jiménez-Barbero (presentada en la UAM el en año 1995 y galardonada con el premio extraordinario de tesis). Cuenta con estancias posdoctorales en el

National Institute for Medical Research de Londres (grupo del doctor Andrew N. Lane) y en la Facultad de Medicina de Luebeck, Hamburgo (grupo del profesor Thomas Peters). En el año 1998 se reincorporó en el IQOG-CSIC, obteniendo la plaza de Científico Titular del CSIC en agosto de 2000. Le han sido concedidos los premios de la Real Sociedad Española de Química (2002) y del grupo de

RMN de la RSEQ (2002) para investigadores jóvenes. Finalmente, promocionó a Investigador Científico en el año 2008. Su labor investigadora se ha centrado en el estudio de fenómenos de reconocimiento molecular de relevancia química y/o biológica, en ámbitos diversos. Desde una perspectiva metodológica, su trabajo presenta un marcado carácter multidisciplinar, integrando métodos de química orgánica, biología molecular y RMN. Dicha actividad científica, se ha concretado, hasta la fecha, en cerca de un centenar de artículos científicos en revistas internacionales.

La convocatoria del 2017 ha sido la séptima edición de las distinciones del GEQOR. En ediciones anteriores, la medalla Fèlix Serratosa se otorgó a los profesores José Luis García Ruano (2011), Miguel Yus (2012), Ricardo Riguera (2013), Gregorio Asensio (2014), Mercedes Amat (2015) y Víctor S. Martín (2016). A su vez, la medalla Ignacio Ribas fue concedida a los profesores Fernando P. Cossío (2011), Carlos Saá (2012), Miguel Ángel Sierra (2013), Juan R. Granja (2014), Juan Manuel Cueva (2015) y José Luis Vicario (2016). La medalla José Barluenga se ha concedido en su primera edición.



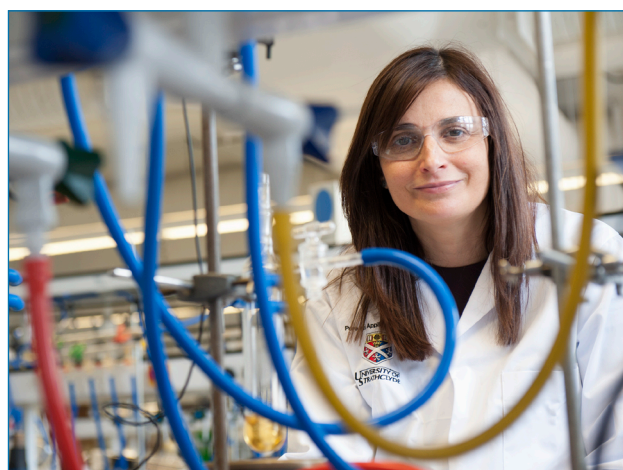
JOAN BOSCH
Presidente del GEQOR

Premio Corday-Morgan de la Royal Society of Chemistry

Eva Hevia, Catedrática de Química Inorgánica en la Universidad de Strathclyde (Glasgow) ha sido galardonada con el premio Corday-Morgan de la Royal Society of Chemistry (RSC) del Reino Unido. Este premio reconoce las contribuciones que su grupo ha hecho en el campo de la química Organometálica, en particular en el desarrollo de nuevos métodos sintéticos sostenibles que permiten el uso de compuestos organometálicos en presencia de aire, empleando disolventes verdes como una alternativa a disolventes orgánicos convencionales.

Eva realizó su tesis doctoral en la Universidad de Oviedo bajo la dirección de Víctor Riera y Julio Pérez (2002), seguida de una estancia postdoctoral en la Universidad de Strathclyde en el grupo de Robert Mulvey (2003-2005). En 2006 recibió una University Research Fellowship de la Royal Society que le permitió establecer su propio grupo de investigación en la Universidad de Strathclyde. Su trabajo de investigación se centra en las aplicaciones de compuestos organometálicos de los elementos representativos en síntesis orgánica, con un especial interés en catálisis y en activaciones de enlaces C-H.

Hasta la fecha, Eva ha publicado más de 110 artículos y su trabajo ha sido reconocido con numerosos pre-



mios que incluyen la Medalla Harrison-Meldola de la RSC (2009), el premio de Jóvenes Investigadores de la RSEQ (2010) y el premio Talento Emergente de la Sociedad de Científicos Españoles en el Reino Unido (2016).

Fernando Martín García, Premio Rey Jaime I en Investigación Básica, 2017

En la edición de esta año 2017 de los Premios Rey Jaime I el profesor Fernando Martín García, catedrático del Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Madrid e investigador del IMDEA-Nanociencia, fue galardonado con el Premio Rey Jaime I en Investigación Básica. El jurado, presidido por el profesor Roger Kornberg, Premio Nobel de Química, 2006, reconoció el papel del candidato en el establecimiento de los fundamentos teóricos de una nueva disciplina científica, la *attoquímica*, que consiste en observar y manipular el movimiento electrónico en átomos y moléculas en su escala natural de tiempo, el *attosegundo* (10^{-18} segundos), para así controlar las propiedades químicas de las sustancias y modificar su comportamiento natural. Aunque los primeros pasos en este nuevo campo científico datan de hace tan solo una década, se prevé que se convierta en una herramienta multidisciplinar con numerosas aplicaciones en química, física o biología, que permitan, por ejemplo, controlar la evolución de una reacción química, obtener imágenes de los procesos de transferencia de carga en moléculas individuales o influir en la respuesta biológica ante la radiación, ya sea deseada o no deseada.

Aunque, en el momento presente, las potenciales aplicaciones de esta nueva disciplina solo se vislumbran, dada la breve trayectoria de la misma, la demostración de que sus objetivos son alcanzables llegó en 2014, cuando se publicó en *Science* (*Science* 346, 336) un experimento en el que, con la ayuda de sofisticadas modelizaciones computacionales, se demostraba cómo al irradiar una molécula compleja con pulsos láser (el aminoácido fenilalanina, en aquel caso) se conseguía modificar el movimiento de sus electrones, y por tanto, las propiedades y el comportamiento químico de la molécula.

Los próximos pasos en este campo, en palabras del Profesor Martín, se centrarán casi con certeza en la utilización de las técnicas de la *attoquímica* para impedir reacciones que se producen de manera natural pero que conducen a efectos no deseados en la materia viva o, recíprocamente, para inducir reacciones químicas que actualmente son imposibles, lo que podría dar lugar a la producción de nuevas sustancias o materiales. Según se ha publicado en un reciente artículo (*Chemical Reviews*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00453), la medida y control del movimiento electrónico en estructuras moleculares complejas supone un reto formidable, ya que deberán afrontarse bajo una



Fernando Martín

perspectiva multidisciplinar y requerirán la realización de modelizaciones computacionales en superordenadores.

Fernando Martín nació en Madrid, en 1961. Se licenció en Química en 1984, y en Física en 1986, en la Universidad Autónoma de Madrid. Obtuvo el título de Doctor en la misma Universidad en 1986, por el que obtuvo el premio extraordinario de Doctorado en 1987. Completó su formación postdoctoral en la Universidad de Burdeos (1988), Universidad de París VI (1989-1990) y en la Universidad de Chicago (1995-1996). Es Catedrático de Química-Física en la Universidad Autónoma de Madrid desde 2005. Obtuvo el Premio de Investigación Rey Juan Carlos I para investigadores de menos de 40 años en el año 2000 y el premio de la Real Sociedad Española de Química en Química Física en 2010. Actualmente es, también, director de la Cátedra UAM-Fujitsu en Computación Científica y Big Data.

Además de un gran investigador, el Profesor Martín es un excelente docente y un gran comunicador científico. Participa activamente en sendos proyectos Europeos de Postgrado coordinados por la Universidad Autónoma de Madrid, el Master Erasmus+ en Theoretical Chemistry and Computational Modelling y la ITN-European Joint Doctorate de la misma denominación que engloban a siete y a doce universidades europeas de siete países, respectivamente.

Su investigación se centra en el modelado teórico de procesos de foto-excitación y fotoionización inducidos por radiación sincrotrón o pulsos láseres ultracortos en sistemas atómicos y moleculares, así como de sistemas complejos, aislados o depositados en superficies. Ha publicado en torno a 400 artículos y desde 2011 dirige un proyecto ERC Advanced Grant financiado por el Consejo Europeo de Investigación, que pretende desarrollar métodos que permitan entender el papel de la dinámica coherente de los electrones en la escala de los attosegundos en procesos de interés químico.

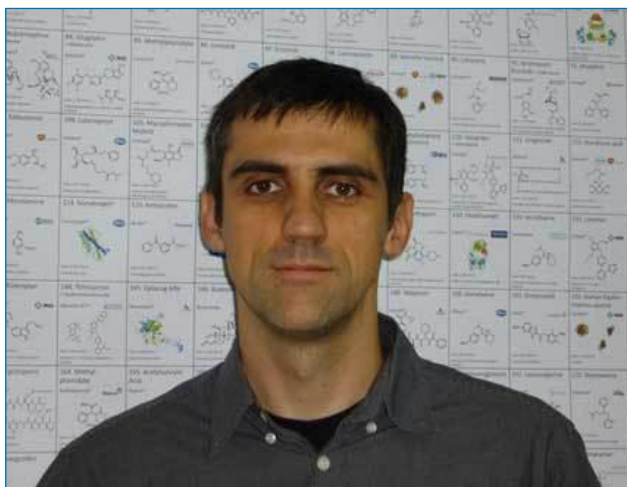
En los últimos años, su grupo de investigación ha contado con financiación procedente de la Unión Europea (<https://campusys.qui.uam.es/>) (proyectos ERC-AdG-290853 XCHEM, COST Action CM0702, MCA-ITN- 264951

CORINF y MSCA-EJD-642294 TCCM, MCA-RIG-268284 ATTOTREND) y de programas estatales financiados por el MICINN, MINECO y la AEI (proyectos FIS-2016-77889-R, FIS-2013-42002-R, FIS-2010-15127 y proyecto PI-M2010EEC-00751, financiado a través del programa ERA-Chemistry), lo que le ha permitido establecer el que quizá sea el grupo de investigación de referencia en Europa en el área de la "Attoquímica Teórica". También ha colaborado activamente durante más de cinco años con la RSEQ a través de su Sección Territorial de Madrid.

MANUEL YÁÑEZ

Departamento de Química
Universidad Autónoma de Madrid

Premio Lilly "Jóvenes Investigadores" al doctor Rubén Vicente Arroyo



Rubén Vicente Arroyo

La Real Sociedad Española de Química (RSEQ) ha concedido el Premio Lilly "Jóvenes Investigadores" al doctor Rubén Vicente Arroyo, profesor contratado del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. El galardón que anualmente distingue la excelencia en la calidad científica y en la trayectoria profesional de investigadores españoles menores de 40 años ha reconocido este año un trabajo enmarcado en el desarrollo de mé-

todos de síntesis basados en la utilización de catalizadores de zinc, un metal barato y de baja toxicidad que permite reemplazar a otros más caros o nocivos que se emplean habitualmente.

Rubén Vicente estudió Química en la Universidad Complutense de Madrid y se doctoró en Química Orgánica y Organometálica (cum laude) en la Universidad de Oviedo bajo la dirección del profesor José Barluenga en 2006. Durante este periodo realizó dos estancias en la Universidad de Bonn (Prof. Kilian Muñiz) y el Boston College (profesor Marc L. Snapper). Realizó una estancia posdoctoral de tres años (2007-2009, becario posdoctoral MEC y Alexander von Humboldt Foundation) en el grupo del profesor Lutz Ackermann, 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 del año 2012 a 2016 como investigador "Ramón y Cajal". Desde 2017 ejerce como profesor contratado del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo

Entre sus intereses en química se incluyen el descubrimiento de nuevos modos de reactividad y el desarrollo de procesos catalíticos sostenibles.

El premio será entregado durante la XXXVI Reunión Bienal de la RSEQ que tendrá lugar en Sitges entre los días 25 y 29 de junio donde Rubén Vicente impartirá la Conferencia "Carbenos de zinc: desde las reacciones estequiométricas a la catálisis".

La Ciencia tiene nombre de Mujer

“La Ciencia tiene nombre de Mujer”, título de la jornada que el pasado 10 de marzo tuvo lugar en la Universidad Miguel Hernández de Elche (UMH), para celebrar el Día Internacional de la Mujer y la Niña en la Ciencia (<http://mujeryciencia.edu.umh.es>).

Esta primera edición, centrada en las ciencias básicas (principalmente Física, Química y Biología) ha tenido como objetivos el visibilizar las aportaciones de mujeres científicas relevantes de estas áreas, alentado así que las chicas y chicos se acerquen a estas disciplinas sin estereotipos y además, el promover un diálogo constructivo sobre la situación de las mujeres en las universidades en estos campos. Para ello, el programa incluyó charlas divulgativas, talleres de experimentos, teatro científico, relato personal de la trayectoria profesional de varias científicas en estas disciplinas, y finalmente, una mesa redonda para reflexionar sobre la situación de la mujer en la Ciencia.

Las actividades de la mañana iban dirigidas a estudiantes de 3.º ESO a 2.º de Bachillerato. Asistieron más de 500 personas entre las que destacaban alrededor de 400 chicos y chicas de IES de Elche y alrededores. M.ª Josefa Yzuel, Catedrática emérita de Óptica de la Universitat Autònoma de Barcelona y premio RSEF-FBBVA en 2014, impartió la conferencia inaugural sobre cómo las tecnologías de la luz mejoran nuestra calidad de vida.

Sin duda, un referente a seguir, aparece en la foto siendo entrevistada en Radio-UMH. Este año 2017 se cumplen 150 años del nacimiento de Marie Slodowska-Curie, la figura científica más conocida por nuestros jóvenes. Ángela Sastre Santos, Catedrática de Química Orgánica de la UMH habló de cómo la gran fortaleza humana de Marie Curie y sus relevantes contribuciones a la Física y a la Química le valieron dos premios Nobel en estas disciplinas. La sesión finalizó con una pieza de teatro interpretada por la compañía del MUDIC (Museo Universitario Didáctico e Interactivo de Ciencias de Orihuela) y con talleres de física, química, biología, comunicaciones, informática, electrónica...

Las actividades de la tarde, con más de un centenar de asistentes, iban dirigidas a estudiantes de máster y de 3.º ciclo y al público en general. La jornada fue inaugurada por Marina Villegas, Directora de la Agencia Nacional de Investigación Científica, quien informó de las estrategias que se están abordando en la mejora del equilibrio de género en las administraciones. De las contribuciones de las mujeres al desarrollo de la química y de la genética, y cómo muchas de ellas fueron invisibles, nos hablaron, respectivamente, Carmen Nájera, Catedrática de Química Orgánica de la Universidad de Alicante y M.ª Rosa Ponce, Catedrática de Genética de la UMH. A continuación, de su trayectoria profesional como

© 2017 Real Sociedad Española de Química



En orden de aparición de izquierda a derecha: Ángela Sastre Presidenta del grupo especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares de la RSEF y de la RSEQ, María Díaz, Alicia Morugán, M.ª del Mar Sánchez, Presidenta de la Sección Territorial de Alicante de la RSEF, M.ª Rosa Ponce, Ángela Nieto, Juana Aznar, Purificación Heras, M.ª José Alarcón y Juana Gallar

científicas y de los retos que han debido afrontar nos hablaron María Díaz (Catedrática de Física de la Materia Condensada en la Universidad de Alicante), Juana Gallar (Catedrática de Fisiología de la UMH) y Ángela Nieto (Profesora de Investigación del CSIC-UMH-IN). Por último, de la situación de la mujer en la universidad española, en particular en las disciplinas de ciencias, reflexionamos de la mano de las investigadoras del Centro de Investigación y Estudios de Género (CIEG) de la UMH, Purificación Heras y Juana Aznar.

La organización ha corrido a cargo de varias profesoras e investigadoras de la UMH, M.^a José Alarcón, Alicia Morugán, Purificación Heras, M.^a del Mar Sánchez y Ángela Sastre, siendo las dos últimas Presidenta de la Sección Territorial de Alicante de la RSEF y Presidenta del grupo especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares de la RSEF y de la RSEQ, respectivamente. En la foto aparecen todas ellas con las conferenciantes de la jornada.

Agradecemos la financiación de la Unidad de Igualdad, el Vicerrectorado de Investigación e Innovación de la UMH, al Instituto de Bioingeniería, así como a las RSEF y a la RSEQ a través de sus secciones locales y a los departamentos de la UMH que han colaborado con la organización de talleres. Es nuestra intención que esta 1.^a edición, centrada en las ciencias básicas, sea continuada por otras ediciones que traten otras ramas de las STEM con el ánimo de continuar promoviendo la Ciencia y la Ingeniería entre las jóvenes y dar visibilidad a la excelente ciencia que desarrollan las mujeres. Las conferencias del evento pueden seguirse en: https://www.youtube.com/playlist?list=PLCIKgnzRFYe5Co69N-TdCq5wofWZ0E_

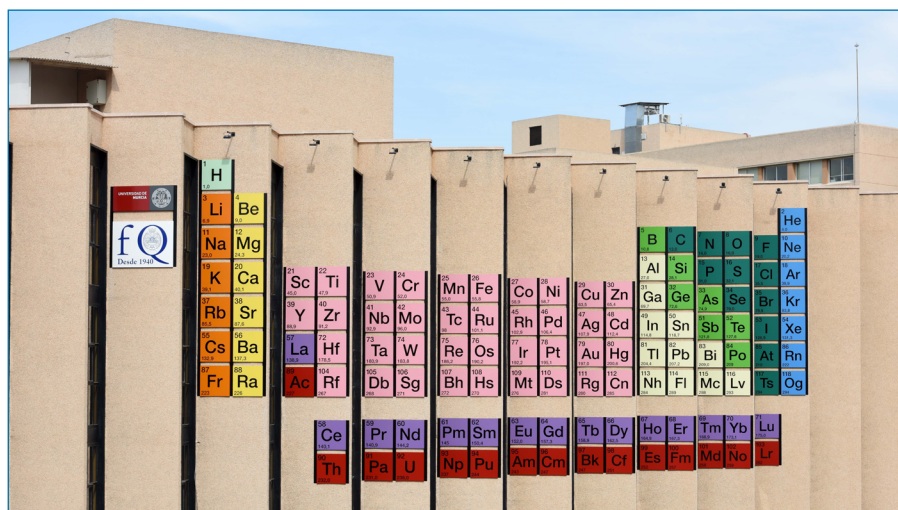
MARÍA DEL MAR SÁNCHEZ LÓPEZ
 ÁNGELA SASTRE SANTOS
 Universidad Miguel Hernández

Una Tabla Periódica gigante en la fachada de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia

La Facultad de Química de la Universidad de Murcia ha construido en su fachada principal una Tabla Periódica gigante. Cada uno de los 118 elementos químicos está representado por su símbolo, número atómico y masa atómica, y está recogido sobre un panel de 0,75 × 0,75 m con colores significativos. La superficie de la obra, dirigida por el arquitecto de la Universidad de Murcia Eduardo Batán, es de 150 m², lo que probablemente la convierte en la Tabla Periódica mural más grande del mundo. El particular diseño biselado de dicha fachada, que presenta una distribución en columna de muros y cristalerías, así como el tamaño de cada elemento atómico, permite su perfecta visualización

al recorrer el campus por su vía perimetral, lo que convierte a la Facultad de Química de la Universidad de Murcia en un nuevo edificio icónico de la ciudad.

La construcción de esta Tabla Periódica en la Facultad de Química de la Universidad de Murcia ha sido patrocinada por un consorcio de doce empresas murcianas, formado por AMC Juices SL, Centro Tecnológico del Mármol, Piedra y Materiales, CROWN Food España S.A., Grupo Fuertes, S.A., HERO España S.A.; Estrella de Levante S.A.U.; HIDROGEA; Industria Jabonera LINA, S.A., J.J. Albarracín, S.A., Marín Giménez Hermanos S.A. REPSOL S.A. y TAHE Productos Cosméticos S.L, por el importante



servicio que ha prestado y presta la Facultad de Química al desarrollo de las industrias de la Región de Murcia, tal como destacó José María Albarracín, Presidente de la Confederación Regional de Organizaciones Empresariales de la Región de Murcia (CROEM), durante el acto de presentación del proyecto el pasado 15 de mayo en el Rectorado de la Universidad de Murcia. La Facultad de Química de la

Universidad de Murcia también fue galardonada en 2015 con la Medalla de Oro de la Región de Murcia, otorgada por el gobierno regional como reconocimiento a la trascendencia social y económica de su labor formativa, lo que pone de manifiesto la importancia de la Química, y de los químicos formados en dicha Facultad para el desarrollo de la Región de Murcia.

Manuel Yáñez Montero, doctor Honoris Causa por la Universidad del País Vasco

El Consejo de Gobierno de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea aprobó en su última reunión el nombramiento como doctor Honoris Causa de Manuel Yáñez Montero.

Manuel Yáñez Montero es catedrático de Química Física de la Universidad Autónoma de Madrid. Su actividad académica abarca todo el espectro de la Química Física y la Química General. Se formó en la Universidad de Santiago de Compostela donde se licenció con Premio Extraordinario en 1970. Posteriormente le sería concedido el Premio Nacional Fin de Carrera. Se doctoró tres años más tarde en la Universidad Autónoma de Madrid, y obtuvo el Premio Extraordinario de Doctorado. Desde 1974 hasta 1976 fue Postdoctoral Research Associate en la Carnegie-Mellon University (Pittsburgh, USA) con Joÿ A. Pople, que en 1998 recibiría el Premio Nobel de Química por sus contribuciones en Química Teórica.

La labor investigadora desarrollada por Manuel Yáñez a su vuelta de EE. UU. le hizo acreedor a varios Premios de Investigación, como el de la FUAM en 1993, el de la RSEQ en Química Física en 2001, y el Premio Francés Betancourt-Perronet en 2003. Desde el año 2015 es Académico correspondiente de la RAC. Fue Editor de la revista *Anales de Química* de la RSEQ en el período 2009-2012. En la actualidad es Editor de la revista *Computational and Theoretical Chemistry*, una de las revistas más prestigiosas del área. Particularmente significativo fue su papel en la creación, en 1999, del doctorado interuniversitario en Química Teórica y Computacional. Ese doctorado recibió la Mención de Calidad y llegó a agrupar a 20 universidades españolas, lo cual puso en evidencia su extraordinaria capacidad dinamizadora del colectivo de químicos teóricos. Esta iniciativa cristalizaría, más tarde, en un Master Europeo que involucra a Universidades de seis países distintos y que recibió el reconocimiento de Master Erasmus Mundus en 2009 y en la actualidad la de Master Erasmus+.



Manuel Yáñez Montero

Igualmente ha promovido y coordina un European Joint Doctorate on Theoretical Chemistry and Computational Modelling (TCCM), aprobado como un proyecto ITN de la EU, que involucra a 13 Universidades europeas de nueve países y un número equivalente de compañías del sector no-académico. En cuanto a su actividad investigadora, es el único químico computacional español invitado a contribuir a la *Encyclopedia of Computational Chemistry* y a la *Encyclopedia of Mass Spectrometry*. Cuenta con más de 470 publicaciones científicas y varios capítulos de libros y es el representante español en el Comité del WATOC (World Association of Theoretical and Computational Chemists) y en la European Division of Computational Chemistry, de la que fue Vicepresidente. Ha organizado varios Congresos y Workshops y ha sido profesor Visitante en Universidades europeas, americanas y australianas.

Editorial Tébar Flores y la nueva versión de la tabla periódica de los elementos de 2017

Pascual Román Polo

INTRODUCCIÓN

Desde 2004, Editorial Tébar Flores (antes Editorial Tébar) viene colaborando con la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) en la tarea de divulgar la tabla periódica de los elementos químicos entre profesores y estudiantes. Aquel año se conmemoró el centenario de la fundación de la revista *Anales de Química* (1903-2003) de la RSEQ con la edición y distribución gratuita de 3000 ejemplares de una tabla periódica de los elementos en versión cuatrilingüe (castellano, catalán, euskera y gallego) y fue muy valorada por profesores y estudiantes.^[1,2]

Algunos socios de la RSEQ, profesores y estudiantes sugirieron a Editorial Tébar que editara una nueva versión de la tabla periódica en castellano con la mayor información útil posible. En 2005, apareció una nueva publicación en la que se recogían en el anverso para cada elemento químico los datos siguientes: número atómico, símbolo, nombre, año del descubrimiento, estados de oxidación, radios atómico y covalente, electronegatividad de Pauling, puntos de fusión y ebullición y configuración electrónica. En el reverso, se presentaba el nombre de las letras del alfabeto griego, sus signos de representación en mayúsculas y minúsculas y su pronunciación, junto con las unidades del sistema internacional (SI), sus prefijos, algunos valores de

unidades usados en la actualidad, aunque están fuera del SI, y las constantes fundamentales más usadas tanto en física como en química.^[3] Tras esta primera versión, la tabla periódica de los elementos se ha ido actualizando periódicamente hasta el año 2016.

LA NUEVA VERSIÓN DE LA TABLA PERIÓDICA DEL AÑO 2017

La nueva versión de la tabla periódica de 2017 mantiene el mismo esquema y formato que su antecesora del año 2016. Se han seguido los criterios de tabla periódica publicada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC en sus siglas inglesas) y se ha actualizado con la incorporación de los cuatro nuevos elementos químicos de números atómicos 113, 115, 117 y 118, aprobados por la IUPAC el 28 de noviembre de 2016, hasta completar el período 7.^[4]

En esta nueva versión se han introducido varias mejoras. 1) Los nombres de los elementos se han escrito con letras minúsculas, ya que se trata de nombres comunes, con el fin de evitar errores al escribirlos con letras mayúsculas. 2) Se han tenido en cuenta los acuerdos alcanzados entre la Real Academia Española (RAE), la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (RAC), la RSEQ y la Fundéu.^[5] 3) Se ha dado preferencia a los nombres de los elementos con grafía *zinc*, *kriptón*, *circonio*, *telurio*, *yodo*, *tántalo*, *wolframio*, *lawrencio*, *rutherfordio*, *hasio* y *darmstatio*. 4) Se han incorporado los nombres y símbolos de los elementos de números atómicos 113, 115, 117 y 118, aprobados definitivamente por la IUPAC, *nihonio* (Nh), *moscovio* (Mc), *teneso* (Ts) y *oganesón* (Og), respectivamente.

En la nueva versión de la tabla periódica, se han introducido la mayoría de los estados de oxidación y se resaltan en negrita los más estables. Además, se muestran los elementos de números atómicos 119 y 120, que inauguran el período 8, en la confianza de que se sintetizarán en los próximos años. Sus nombres se muestran en inglés con letra cursiva, *ununennium* y *unbinilium*, respectivamente. Así se indica que todavía no han sido descubiertos. Sus símbolos se representan siguiendo las normas de la IU-



P. Román Polo

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco, apartado 664, E-48080 Bilbao
C. e.: pascual.roman@ehu.es

Recibido: 17/05/2017. Aceptado: 20/05/2017.

PAC. En la Figura 1, se presenta el anverso de la nueva tabla periódica de 2017 editada por Editorial Tébar Flores.

En el reverso, se muestran el alfabeto griego, las unidades del SI y algunos valores de unidades fuera del SI y los valores de las constantes fundamentales más usadas en física y en química. Estos valores y los demás datos han sido revisados y contrastados con fuentes autorizadas como la IUPAC^[6] y el National Institute of Standards and Technology (NIST), entre otras.^[7] En la Figura 2, se muestra el reverso de la nueva tabla periódica de 2017 editada por Editorial Tébar Flores.

La edición y supervisión de la tabla periódica ha sido realizada por el profesor Pascual Román de la Universidad del País Vasco.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Román, *An. Quím.* **2010**, *106* (3), 229-230.
- [2] P. Román, *An. Quím.* **2004**, *100* (3), 73-75.
- [3] P. Román, *An. Quím.* **2005**, *101* (3), 76-78.
- [4] IUPAC Periodic Table of the Elements, versión del 28 de noviembre de 2016, bit.ly/2bjmHcz, visitada el 16/05/2017.
- [5] M. Á. Ciriano, J. Elguero, J. García-Martínez, P. Goya, P. Román Polo, *An. Quím.* **2017**, *113* (1), 65-67.
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, bit.ly/2BSMzJ, bit.ly/akM2Wv, bit.ly/2kVZGUL, visitadas el 16/05/2017.
- [7] National Institute of Standards and Technology, NIST, 1.usa.gov/1fAXkjs, 1.usa.gov/1HKQa7, visitadas el 16/05/2017.

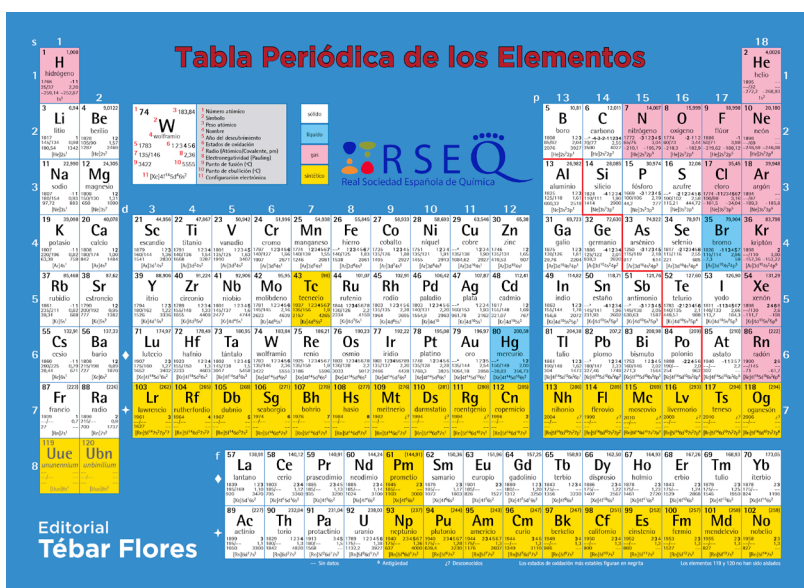


Figura 1. Anverso de la tabla periódica de los elementos de 2017 (cortesía de Editorial Tébar Flores)



Figura 2. Unidades, valores y constantes fundamentales más usadas en física y química de 2017 (cortesía de Editorial Tébar Flores)

© 2017 Real Sociedad Española de Química

In memoriam Rafael Pérez Álvarez-Ossorio

El pasado 24 de mayo falleció el profesor Rafael Pérez Álvarez-Ossorio. Había nacido en Sevilla hace 95 años y, aunque se trasladó a Madrid con poco más de veinte años, siempre llevó su ciudad natal en el corazón. Siguiendo sus deseos, hace pocos días depositamos sus cenizas en el columbario de su querida Hermandad de “El Cachorro”, en el barrio de Triana. Fue una persona muy conocida en el ámbito universitario de la Química, pero quizá por haber tenido una vida tan larga, muchas generaciones jóvenes no llegaron a saber de él. Ossorio, como era conocido, fue profesor de muchos de los lectores de *Anales*. Su faceta docente era muy reconocida. Casi la totalidad de los que estos días se han acercado a nosotros para expresarnos sus condolencias, así lo han destacado. Era famoso por sus clases meticulosamente organizadas y sus pizarras con una distribución milimétrica, que ayudaban a estructurar la cabeza a los estudiantes. Quizá por eso despertó numerosas vocaciones por la Química Orgánica. Su propia vocación nació muy pronto, se originó en su infancia en el colegio de la calle Pajaritos de Sevilla, donde fueron a parar los alumnos de los colegios de jesuitas después de la expulsión de la Compañía en el año 1931. Los padres de los chicos se encargaron de contratar a los mejores maestros de la ciudad, y él siempre recordó la excelente calidad de sus profesores de colegio, que despertaron en él su interés por la universidad y las ciencias. Apasionado por su profesión, también en casa hablaba siempre con entusiasmo de su trabajo. Dos de sus hijos seguimos sus pasos y también estudiamos Química.

Realizó la licenciatura en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, justo cuando se reabrió, tras permanecer cerrada como consecuencia de la guerra civil. Allí conoció al que fuera su maestro, Manuel Lora Tamaño, que le sugirió trasladarse a Madrid para realizar la tesis doctoral en el Instituto de Química Alonso Barba. Fueron años difíciles, sin medios ni financiación, pero en los que tuvo la fortuna de conocer al profesor Ingold, cuando visi-



El profesor Rafael Pérez Álvarez-Ossorio

tó España en 1947. Fruto de ese encuentro surgió la oportunidad de viajar a Londres tras la defensa de su tesis, en 1948. Consiguió una de las primeras becas postdoctorales concedidas en España, concretamente de la Ramsay Memorial Trust, para trabajar en el University College de Londres con los profesores Ingold y Hughes durante los años 48 al 50. A su regreso de Londres, introdujo en España el estudio de los mecanismos de las reacciones orgánicas, comenzando a dar cursos sobre este tema en los doctorados de las facultades de Química y más tarde, en la licenciatura. Fruto de sus cursos publicó el libro de mecanismos que muchos químicos españoles han manejado.

En 1957 obtuvo la plaza de catedrático de Química Orgánica en la Universidad de Cádiz. Pidió la excedencia

para poder seguir trabajando en su investigación y poco después consiguió la cátedra de la Universidad Complutense de Madrid. Allí fue catedrático hasta su jubilación en 1987 pasando posteriormente a ser profesor emérito. En los años 1973-1976 fue vicerrector de la Universidad Complutense.

Su investigación tuvo mucho que ver con los mecanismos de las reacciones orgánicas. Así, trabajó en la prototropía de metilnazometinas y propenos, la mutarrotación e isomerización de iminas, la estereoquímica de la adición al grupo carbonilo y la sustitución electrófila en sustratos aromáticos desactivados. Su colaboración con los departamentos de analítica y espectroscopia de distintos centros, en especial del Instituto Rocasolano, favoreció la introducción de técnicas espectroscópicas en el trabajo sintético. Es interesante observar la evolución de sus trabajos publicados, más de 200. Las primeras publicaciones tuvieron lugar en revistas españolas, fundamentalmente en *Anales de Química*. A partir de los años 80, destacan diversas publicaciones en revistas extranjeras de primer nivel.

Capítulo importante es el que hace referencia a sus discípulos. Dirigió más de 40 tesis doctorales y buena parte de sus doctorandos acabaron haciendo brillantes carreras universitarias. Otros han sido investigadores en el CSIC o han trabajado en la industria. A todos transmitió su amor por la investigación meticulosa y el cariño por la carrera académica. Fue secretario y editor de la Real Sociedad Española de Física y Química y en el año 1963 le fue concedida la me-

dalla de Química de esta sociedad. También tenía la encomienda con placa de la Orden Civil de Alfonso X el Sabio.

A finales de los años 80 fue nombrado director del Colegio Universitario San Pablo CEU. Le correspondió abordar la apasionante labor de transformar aquel centro adscrito, en la primera Universidad privada de España, aprobada al amparo del RD557/1991. Sus años en el CEU en los que tuvo la fortuna de trabajar con un grupo entusiasta de colaboradores, y de contar con el firme apoyo de la institución, fueron de muy grato recuerdo para él y pusieron fin a su vida académica.

En sus largos años de retiro mantuvo una mente lúcida y una memoria privilegiada prácticamente hasta el final. Lo achacaba a su afición por el bridge y la lectura: Resultaba difícil mantener un suministro de libros suficiente para atender su voracidad lectora durante estos años. Siempre procuró mantenerse al día de los avatares de su querido departamento de Química Orgánica de la Complutense y de la Universidad San Pablo CEU. Le gustaba saber de sus discípulos y compañeros y preguntaba constantemente por ellos. Hombre caballeroso, elegante y conciliador, dejó buen recuerdo por donde pasó, a juzgar por los testimonios de apoyo y consuelo que nos han llegado. Desde estas líneas expresamos nuestro profundo agradecimiento por las abrumadoras muestras de cariño recibidas estos días.

JAVIER PÉREZ CASTELLS
Catedrático de Química Orgánica
Universidad San Pablo-CEU

Robert G. Parr

El pasado lunes 27 de marzo, a los 95 años, nos ha dejado Robert G. Parr, uno de los artífices del pasmoso desarrollo experimentado por la Química Teórica y Computacional, en la segunda mitad del siglo xx y primeros años del XXI.

Robert Parr fue, sin ningún género de dudas, una de las mentes privilegiadas, que junto con otros gigantes de la ciencia del siglo xx, como John A. Pople, contribuyeron a convertir la Química Cuántica en una herramienta imprescindible para entender y racionalizar las propiedades de nuestro universo a nivel molecular. De hecho, una de las más tempranas y señeras contribuciones a este desarrollo, el método semiempírico Pariser-Parr-Pople, generalmente conocido como método PPP, lleva el nombre de estas dos grandes figuras junto con el de Rudolph Pariser, químico de la Dupont Co., que colaboraría con Robert Parr en su desarrollo, ya que curiosamente el método fue desarrollado independientemente por ellos dos y por John Pople.

Robert Parr está también detrás de muchos conceptos habitualmente usados por todos los químicos que, como la igualación de electronegatividades o de la dureza, no sólo han contribuido a entender mejor la fuerzas que rigen las reacciones químicas, sino que han permitido el desarrollo de nuevas metodologías usando nuevos principios de igualación de estas magnitudes.

El nombre de Parr está también detrás de la aplicabilidad y versatilidad de la Teoría del Funcional de la Densidad, más conocida a través de las siglas inglesas de "DFT", para el tratamiento de sistemas más y más complejos, más y más grandes con una precisión simplemente inimaginable hace dos décadas. De hecho el funcional más usado en el mundo se conoce con las siglas "B3LYP", cuyas tres últimas letras se refieren a los que desarrollaron la parte del funcional que trata la correlación. Han adivinado bien, la "P" de "LYP" corresponde a Parr. Tiene pues Robert Parr el reconocimiento implícito de miles y miles de investigadores de todo el mundo por



El profesor Robert G. Parr

haberles dotado de una herramienta de extraordinaria versatilidad y aplicabilidad.

La comunidad científica ha reconocido su valía y sus contribuciones en diversas ocasiones, habiendo recibido, entre otras distinciones, el Irving Langmuir Award en Química Física, o el Premio en Química de la United States National Academy of Sciences y tan solo ocho años anteriormente el Award en Química Teórica de la American Chemical Society.

Nacido en 1921 en Chicago, Robert Parr se graduó en la Brown University en 1942 y se doctoró en la Universidad de Minnesota en 1947. Desde 1974 era Full Professor en la Universidad de North Carolina at Chapel Hill.

Llegado a este punto sólo me resta añadir: ¡Gracias Robert, por tu magnífico legado!

MANUEL YAÑEZ
Departamento de Química
Universidad Autónoma de Madrid

SEARCH FOR ANSWERS, NOT JUST STRUCTURES

Introducing Building Block Explorer



Sigma-Aldrich is building the industry's most comprehensive source of truly available synthetic building blocks for use in chemical synthesis - all conveniently located within sigma-aldrich.com.

Designed by Chemists for Chemists

For synthetic and medicinal chemists who need to quickly create novel molecular architectures, the Building Block Explorer provides direct access to hundreds of thousands of reliably available synthetic building block products from selected global suppliers chosen for their consistent delivery and premium quality.

More than just a repository of vendor data, the Building Block Explorer displays only products that are truly available. We take the guesswork out of sourcing unique starting materials so you can focus on building the molecules that will advance your project.

Simple Web Search

The new Building Block Explorer is a special application area within the existing Sigma-Aldrich website. Customers may use this application to easily find, select, and purchase synthetic building blocks available through Sigma-Aldrich and our Aldrich Partner Suppliers.

The Building Block Explorer allows you to search by:

- Chemical Names
- Supplier Part Numbers
- Industry ID Numbers
- Chemical Structure

Fast Direct Shipment

Building Block products are shipped from Sigma-Aldrich or our Aldrich Partner Supplier directly to your laboratory.

Time is critical in the research process. You can't afford to waste it waiting on synthetic starting materials that may never arrive.

The new Building Block Explorer is the one resource you can use to get the building blocks you need when you need them.

Try the Building Block Explorer at:
sigma-aldrich.com/explore

Purchasing Process

1) SEARCH



2) SELECT



3) PURCHASE



SIGMA-ALDRICH

ALDRICH PARTNER

DISCOVER

SIGMA | ALDRICH | Fluka | SUPELCO

SIGMA-ALDRICH®