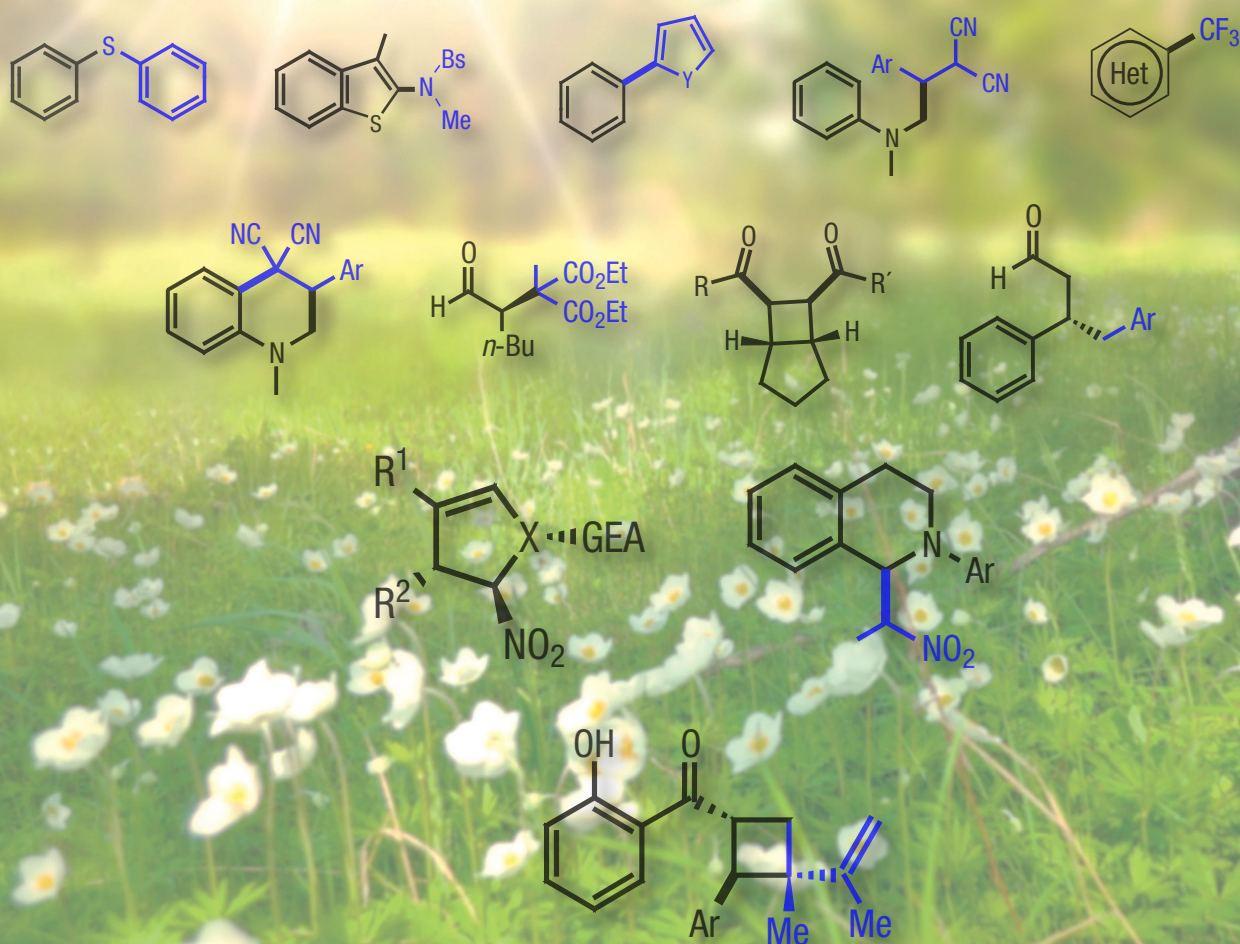




## FOTOCATÁLISIS



Breve introducción a la fotocatalisis homogénea: modos de activación y aplicaciones sintéticas, Leyre Marzo y Rebeca Martínez-Haya

Avances recientes en el diseño de catalizadores de naturaleza zeolítica para nuevas aplicaciones de interés industrial y medioambiental, Manuel Moliner

Las narrativas históricas en los libros de texto de ESO y Bachillerato. Análisis de dos mitos fundacionales de la química, Luis Moreno Martínez y M. Araceli Calvo Pascual

## 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*

Silvia Lacorte Bruguera  
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC*

Óscar Millet  
*CIC bioGUNE*

Gabriel Pinto  
*Universidad Politécnica de Madrid*

M.<sup>a</sup> Carmen Redondo  
*Colegio Estudio*

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

Gregori Ujaque  
*Universitat Autònoma de Barcelona*

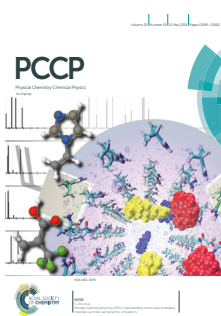
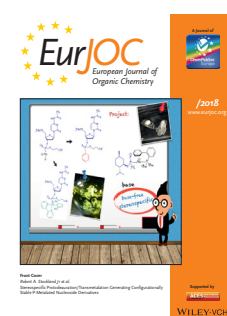
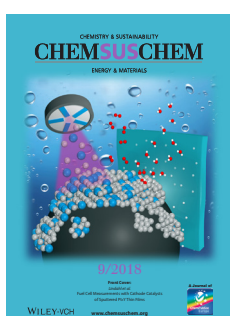
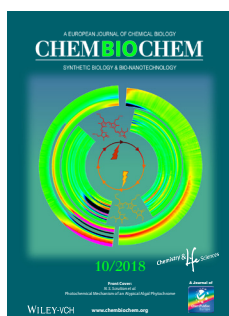
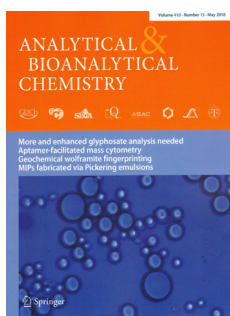
### Secretaría Editorial

Patricia Yáñez-Sedeño  
*Real Sociedad Española de Química*  
[www.rseq.org](http://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  
 Edinnova Taller Editorial

<b>Editorial</b> .....	128
<i>Miguel Ángel Sierra</i>	
<b>Carta del Presidente</b> .....	130
<i>Antonio M. Echavarren</i>	
<b>Cartas al editor</b> .....	131
<i>Claudio Palomo</i>	
<b>Ensayo</b>	
Von Doering, Félix Serratosa y el Bullvaleno 50 años después .....	132
<i>Sofía Ferrer y Antonio M. Echavarren</i>	
Castells, Serratosa y Juan Sebastián Bach ¿Un triángulo imposible? .....	136
<i>Javier de Mendoza</i>	
<b>Investigación Química</b>	
Breve introducción a la fotocatalisis homogénea: modos de activación y aplicaciones sintéticas .....	141
<i>Leyre Marzo y Rebeca Martínez-Haya</i>	
Avances recientes en el diseño de catalizadores de naturaleza zeolítica para nuevas aplicaciones de interés industrial y medioambiental .....	149
<i>Manuel Moliner</i>	
La geometría de la reactividad química .....	159
<i>F. Revuelta, R. M. Benito y F. Borondo</i>	
SACs o nuevos catalizadores formados por átomos metálicos aislados sobre un soporte .....	165
<i>Oriol Rossel y Miquel Seco</i>	
<b>Historia de la Química</b>	
Las narrativas históricas en los libros de texto de ESO y Bachillerato. Análisis de dos mitos fundacionales de la química.....	172
<i>Luis Moreno Martínez y M. Araceli Calvo Pascual</i>	
<b>Noticias de la RSEQ</b> .....	181
<b>Obituario</b>	
Josep Castells (1925-2018) .....	193
<i>Josep Font Cierco</i>	
Pascual Royo (1938-2018) .....	196
<i>Tomás Cuenca</i>	
<b>Estatutos de la RSEQ</b> .....	198

*Anales de Química* está disponible en versión impresa. Para más información, por favor contactar con [pyanezs@ucm.es](mailto:pyanezs@ucm.es)

Miguel Ángel Sierra

**E**rwin Schrödinger en la introducción de su libro *¿Qué es la vida?*, escribió:

El científico debe poseer un conocimiento completo y profundo, de primera mano, de ciertas materias. En consecuencia, por lo general, se espera que no escriba sobre tema alguno en el cual no sea experto, siguiendo una conducta de *noblesse oblige*. Sin embargo, por esta vez, pido poder renunciar a la «nobleza» y quedar dispensado de las consiguientes obligaciones<sup>1</sup>.

Da que pensar y solo es el comienzo del libro. Pero define claramente un principio que todos los científicos deberíamos llevar grabado a fuego, como los médicos llevan el juramento hipocrático: No hables o escribas de lo que no sabes, especialmente cuando lo haces en público y tus palabras pueden tener unas repercusiones sociales muy serias. Desde hace unos años con la llegada de los “todólogos” –capaces de opinar de cualquier tema sin que se les mueva una pestaña– a los medios de comunicación, se transmiten ideas que además de ser erróneas, pueden hacer mucho daño. La secuencia es siempre la misma, el “todólogo” necesita una opinión sobre un tema científico actual, consulta a un supuesto experto científico y habla con aplomo total en algún medio de comunicación, sin entender nada de lo que dice. Normalmente soporta su opinión haciendo referencia a “datos publicados o hechos bien establecidos”, por supuesto sin especificar en dónde o por quién. Peor todavía es el supuesto experto científico que habla en público de temas muy alejados de su área de conocimiento y sienta cátedra. El resultado es, por lo general, alarma social, falsas esperanzas y, a nivel político, se puede llegar incluso a legislar a partir de datos cuestionables científicamente. Es el efecto “bola de nieve” del siglo XXI (añadid las redes sociales y la bola de nieve se transforma en alud).

Quiero entender que los supuestos expertos son simplemente bobos bienintencionados, incapaces de cerrar la boca o reconocer que no saben de lo que hablan. Pero un bobo bienintencionado puede hacer un daño irreparable. Sin escarbar en el pasado, valgan como ejemplo dos problemas tan actuales como el uso de las bolsas de plástico o el Diesel.



Nadie pone en duda que los plásticos son nocivos para el medio ambiente y que los mares se están ahogando en plástico. Por consiguiente, los bobos bienintencionados proponen una solución perfecta: prohibir el uso de bolsas de plástico (léase bolsas de polietileno, PE). Fantástico, esto automáticamente provoca dos efectos en la sociedad: el primero, asumir que el plástico es poco más o menos como el gas sarín; el segundo, que los comercios y empresas cobren el plástico a sus clientes.

Cualquiera que se haya molestado en informarse (no hace falta ser un químico medioambiental para ello), sabe que la síntesis química del PE es perfecta en términos de eficiencia energética y de economía atómica. Además, con el tratamiento adecuado se consiguen tiempos de degradación ambiental comparables a los del papel, y es un combustible excelente, por lo que se puede “reciclar”. Estas frases no son mías, sino del Prof. Bob Waymouth de la Universidad de Stanford que, entre otras cosas, es uno de los padres de la polimerización organocatalítica. Pero esto no es lo que importa. Lo que importa es que el plástico de los mares no llega allí por arte de magia. Lo hace porque muchos países siguen practicando el *sea dumping* (eliminar basura arrojándola al mar).

¿Entonces, cuál es el problema? Según los bobos bienintencionados (que han conseguido que se prohíba su uso) es el plástico. Pero, si pensamos un poco, el problema es el *dumping*. ¿Qué es lo que hay que prohibir, el plástico

<sup>1</sup> Erwin Schrödinger, *¿Qué es la vida?*, Tusquets Editores, 1983.

o el *dumping*? El *dumping* está prohibido por la *London Convention*, de... ¡1972! Me parece que no se ha hecho mucho caso a este tratado. Por tanto, hay que prohibir el plástico, incluso en países como el nuestro, que es de los que cumplen estrictamente el tratado de Londres.

Una consecuencia adicional de la prohibición del plástico es el incremento en el uso de bolsas de papel, que los comercios supuestamente no cobran. Eso sí que es reciclable, ¡seguro que sí! Tan seguro como que el uso masivo de pesticidas y fertilizantes, necesarios para producir las plantas con las que se hace la pulpa de papel, no tiene efecto alguno en el ambiente. Por eso la mayor parte de los ríos y lagos (por no hablar del mar) se están eutrofizando a marchas forzadas. Y digo yo, ¿no es mejor enseñar a la sociedad que el plástico se recicla y se debe reciclar, educar para que no se use plástico innecesariamente, limpiar hasta donde se pueda el mar y seguir con la búsqueda de plásticos biodegradables económicamente competitivos? Eso lleva tiempo y cuesta dinero, pero es misión de los químicos evitar que los bobos bienintencionados ganen la partida. Por desgracia, ésta me temo que ya la han ganado.

Quiero creer que no hay intereses económicos detrás de la prohibición del uso de los plásticos (me refiero al uso de los plásticos sin pagar) y que el bobo informado actúa de buena fe. En el problema del aceite Diesel ya no lo tengo tan claro. Lo que sí tengo claro es que un motor Diesel de última generación no produce más hidrocarburos poliaromáticos y otras partículas que su equivalente en gasolina. No tengo necesidad de citar “publicaciones o hechos bien conocidos”. Mirad las emisiones que se especifican en dos tipos de vehículos de la misma potencia equivalente, gasolina y Diesel y concluid vosotros mismos. Pero claro, grita ¡que viene el lobo! y todo el mundo sale corriendo contigo. El Diesel es malo, lo repites hasta la saciedad y hasta el presidente del Gobierno aparece en la televisión diciendo esto porque su gobierno es “ecológico”. Hay que fastidiarse. ¿No está claro que en España una parte importante de la electricidad (lo digo por la tabarra de que el coche eléctrico es la panacea universal) viene de quemar gas natural o carbón (10,4 y 13,2%, respectivamente en 2016 según el MINECOTUR), o de generadores que usan aceite Diesel (1,3%)? Tampoco quiero mentar a la bicha (la energía nuclear) pero la energía eléctrica

térmica total generada en España fue del 49,53% en 2016<sup>2</sup>. Estos datos son públicos y sobradamente conocidos, pero informar claramente al ciudadano no es políticamente correcto, ni ayuda a ganar votos.

Los dos casos anteriores son, en mi opinión, sendos despropósitos. Son dos ejemplos de la actuación de los bobos supuestamente informados, seguidos por un montón de gente que escucha a los “todólogos”, y de gobiernos que no quieren perder ni un solo voto. Creo sinceramente que en nuestras Facultades y Centros de Investigación no se hacen los esfuerzos necesarios por minimizar este tipo de acciones con escasa base científica. Como profesionales tenemos la obligación de contrarrestar, tanto con educación como con información, los esfuerzos por confundir que hacen aquellos que estarían mejor callados. Desgraciadamente no ha sido así hasta ahora. La inacción por nuestra parte ante ataques pseudocientíficos ha supuesto serios cambios sociales. Sus consecuencias las estamos padeciendo ya. Por no extenderme, el movimiento antinuclear de los años 70 del siglo xx ha resultado, muy probablemente, en un calentamiento global y en serios retrasos en el acceso a tecnologías limpias basadas en el hidrógeno. Otros bobos bienintencionados, enarbolando vagas razones ecológicas, han producido pandemias de malaria –eso sí, en países del tercer mundo–, han parado el desarrollo de la energía geotérmica, han retrasado el desarrollo de las baterías de carga rápida y así sucesivamente (recomiendo un libro que se ha calificado como libelo por parte de amplios sectores de bobos bienintencionados: *El ecologista escéptico* de Bjorn Lomborg).

Creo que no he caído en el error sobre el que avisaba Schrödinger. Mi intención con estas líneas es llamar vuestra atención para que no nos calleemos. Los químicos tenemos la responsabilidad social de enseñar y clarificar temas como los que he tratado arriba y otros muchos que tienen que ver con la Química. Es nuestra profesión y, por lo general, no se nos consulta a nosotros sino a “todólogos”, dejando la solución de problemas clave para nuestro futuro en manos de bobos bienintencionados.

Gracias por leer.

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

<sup>2</sup> <http://www.mincotur.gob.es/energia/balances/Balances/LibrosEnergia/energia-espana-2016.pdf>

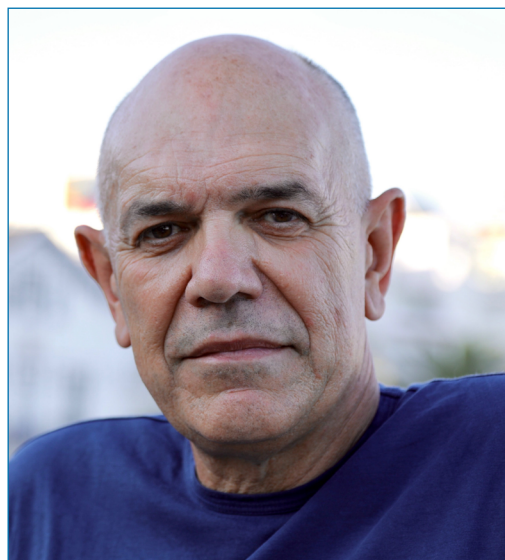
Antonio M. Echavarren

**E**stimados socios:

Los nuevos Estatutos de la Real Sociedad Española de Química se aprobaron en la Junta General Extraordinaria que celebramos el 20 de junio en Santiago de Compostela, coincidiendo con la Reunión Bienal del Grupo de Química Orgánica. Como destacaba en la carta anterior, esta ha sido la primera vez que se ha celebrado una Junta General Extraordinaria de la RSEQ en una ciudad diferente a Madrid. En el futuro también organizaremos Juntas de Gobierno en otras ciudades españolas, y a su vez, las haremos coincidir con actos o reuniones científicas. Quiero dar las gracias en nombre del Equipo de Gobierno a todos los miembros de la Junta que participaron en las discusiones y que contribuyeron a mejorar sustancialmente el borrador inicial de los Estatutos. Por supuesto, también quiero dar las gracias a todos los que participaron en la votación que llevó a su aprobación por gran mayoría.

Entre las últimas actividades del Equipo de Gobierno, quiero destacar que recientemente hemos firmado un convenio de colaboración con la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA), por el que la RSEQ participará en la acreditación de los títulos oficiales de Grado y Máster de acuerdo a los estándares de la European Chemistry Thematic Network Association (ECTN), para conceder el sello Chemistry Quality Eurolabel.

Junto con los presidentes de las Reales Sociedades de Física y Matemáticas, hemos iniciado negociaciones formales con las autoridades del Ministerio de Educación y Formación Profesional para garantizar que la organización de las Olimpiadas Nacionales e Internacionales cuenten con la financiación y el reconocimiento público que merecen. Quiero destacar también que el trabajo de la Secretaria General y del Editor en la renovación de



la imagen de la RSEQ, tanto en su página web como en la revista *Anales de Química*. La elaboración de los nuevos formatos está muy avanzada y las nuevas versiones estarán disponibles antes de fin de año.

Finalmente, junto con la reactivación de algunas Secciones Territoriales, en las próximas semanas lanzaremos una campaña de captación de nuevos miembros para nuestra sociedad. Para tener éxito en esta empresa necesitamos contar con el trabajo de todas las Secciones Territoriales y Grupos Especializados. El objetivo es, una vez más, consolidar el papel que la RSEQ tiene como sociedad científica líder en España.

ANTONIO M. ECHAVARREN  
Presidente de la Real Sociedad Española de Química

## Carta de Agradecimiento del Presidente del GEQOR

Estimados Socios:

En junio del presente año, durante la reunión de grupo celebrada en Santiago de Compostela con ocasión de la XXII Reunión Bial de Química Orgánica, ha sido renovada la Junta de Gobierno del Grupo Especializado de Química Orgánica, GEQOR, de la que he sido nombrado presidente. Desde aquí, mi más sincero agradecimiento a todos los que han querido participar en el nuevo equipo de gobierno y por supuesto a todos los socios que nos han dado su confianza para seguir impulsando el GEQOR. Sin olvidarme de los anteriores presidentes, quisiera expresar mi agradecimiento a mi predecesor Joan Bosch, así como a los miembros salientes de su equipo, tanto por el trabajo realizado durante el período 2010 hasta la fecha como por la dinámica implantada en el funcionamiento del Grupo. Quisiera resaltar aquí la aportación del GEQOR a la financiación de eventos colectivos de carácter científico nacionales e internacionales con especial énfasis en las ayudas destinadas a promover la participación de doctorandos y jóvenes investigadores. De ese período, también quiero destacar la implantación en el año 2011 de las Medallas Félix Serratos e Ignacio Ribas, la primera dirigida a socios con una carrera científica de prestigio y la segunda a aquéllos con una trayectoria ascendente. Otra actuación innovadora del equipo anterior ha sido, a mi entender,

el reconocimiento a los socios que hayan dado un salto cualitativo de calidad y excelencia tras sus primeras etapas como investigadores independientes, creándose para tal fin la Medalla José Barluenga hace tan solo un año. Soy consciente de que el listón está muy alto y en este momento desconozco si el nuevo equipo que presido podrá superarlo o si habrá nuevas innovaciones durante los próximos años. Lo cierto es que lo intentaremos, de momento continuando con las actuaciones ya en marcha e impulsando todas aquellas iniciativas de los socios que estén orientadas al desarrollo del Grupo y, en consecuencia, de la RSEQ a la que pertenecemos. En este sentido, quisiera señalar que presidir el Grupo Especializado más numeroso de la RSEQ, que además acoge a su presidente, Antonio Echavarren, y secretaria, Sonsoles Martín, es una gran satisfacción. Estoy convencido de que con la ayuda de la RSEQ, la sociedad líder de la química española como muy bien señala su presidente, seguiremos avanzando.

Para finalizar, quisiera recordar a todos los socios y socias que a finales del mes de mayo de 2019 se celebrará la XXXVII Reunión Bial de Química en Donostia-San Sebastián, uno de los eventos científicos de referencia en España, en el que os animo a participar.

Un saludo a todos.

CLAUDIO PALOMO NICOLAU  
Presidente GEQOR



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

## Von Doering, Félix Serratosa y el Bullvaleno 50 años después

Sofia Ferrer y Antonio M. Echavarren

*Dedicat a la memòria del professor  
Félix Serratosa (1925-1995),  
un dels pioners de la síntesi orgànica espanyola*

Seguramente el bullvaleno (**1**) sea la única molécula cuyo nombre proceda del mote dado por un doctorando a su supervisor. Maitland Jones tuvo la ocurrencia de llamar a von Doering, su director de Tesis, como el “Bull” y de ahí el nombre de una de las moléculas más estudiadas en la química orgánica física y la principal responsable del fenómeno denominado tradicionalmente como tautomería de valencia. El bullvaleno es una molécula de fórmula  $C_{10}H_{10}$  que parece no presentar enlaces carbono-carbono permanentes sino en continuo movimiento debido a múltiples y rápidas transposiciones de Cope degeneradas (Esquema 1). Como consecuencia de estas transposiciones, todos los átomos de carbono e hidrógeno resultan equivalentes en resonancia magnética nuclear, consistiendo el espectro de protón en una única señal a altas temperaturas. El número de posibles isómeros degenerados para esta molécula fluxional, con diez posiciones distinguibles y tres ejes de simetría, asciende a la imponente cifra de  $10!/3 = 1.209.600$ .



Esquema 1. Fluxionalidad en el bullvaleno

La existencia de tal estructura molecular fue predicha en 1963 por William (Bill) Doering junto con su postdoctor Wolfgang Richard Roth. William von E. Doering, entonces profesor en la Universidad de Yale, era más conocido por sus estudiantes como “Bull” Doering debido a los temidos seminarios semanales del grupo de investigación. El nombre de la molécula hace honor al sobrenombre de Doering, “Bull” y fue elegido para rimar con fulvaleno, una molécula de gran interés para el grupo de investigación en esa época. La particular estructura del bullvaleno, que fuerza a sus subunidades de cicloheptadieno a adoptar una conformación de tipo bote es ideal para que las múltiples transposiciones de Cope tengan lugar tan fácilmente.<sup>[1]</sup>

El mismo año, poco después de la predicción de la estructura y propiedades del bullvaleno, esta molécula se materializó gracias al trabajo de Gerhard Schröder, en aquel momento investigador asociado en Union Carbide (actualmente Dow Chemical) en Bruselas y, posteriormente, profesor en la Universidad de Karlsruhe. G. Schröder encontró por casualidad la formación del bullvaleno durante el estudio de las reacciones fotoquímicas en los dímeros del ciclooctatetraeno.<sup>[2]</sup> Esta primera síntesis transcurre en tan solo dos pasos mediante una dimerización térmica del ciclooctatetraeno (**2**) a 100 °C para formar **3**, cuya irradiación con luz ultravioleta da lugar a una apertura retro-[2+2] fotoquímica para formar bullvaleno (**1**) en 6% (dos pasos) y benceno (Esquema 2). Esta primera



S. Ferrer<sup>1</sup>



A. M. Echavarren<sup>2</sup>

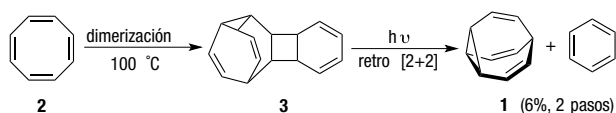
<sup>1</sup> Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ),  
Barcelona Institute of Science and Technology,  
Av. Paisos Catalans 16, 43007 Tarragona.

<sup>2</sup> Departament de Química Orgànica i Analítica,  
Universitat Rovira i Virgili, c/ Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona.

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

Recibido: 28/05/2018. Aceptado: 06/09/2018.





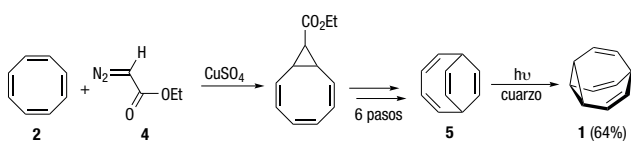
Esquema 2. Primera síntesis del bullvaleno por Schröder en 1963

síntesis de **1** le sirvió a Schröder para extender el estudio de la química de bullvalenos, preparando otros derivados sustituidos.<sup>[3]</sup>

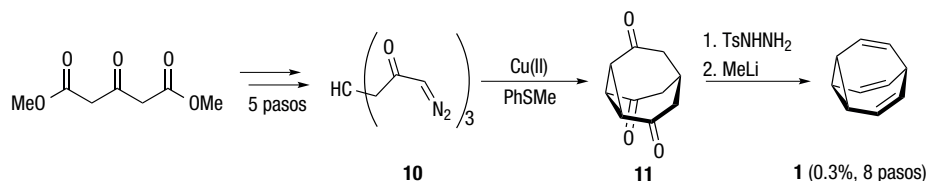
Un poco más tarde, en 1966, von Doering desarrolló su primera síntesis del bullvaleno,<sup>[4]</sup> en este caso irradiando con luz ultravioleta 9,10-dihidronaftaleno, obtenido por descomposición térmica parcial a 301 °C del conocido como hidrocarburo de Nenitzescu (triciclo[4.2.2.0<sub>2,5</sub>]-deca-3,7,9-trieno). No obstante, esta síntesis no resultó ser muy práctica ya que el bullvaleno se obtenía junto a naftaleno y otros dos productos no determinados, todos ellos de difícil separación.

Poco después, el propio Maitland Jones, en ese momento profesor en la Universidad de Princeton, obtuvo el bullvaleno (**1**) mediante tratamiento del biciclo[4.2.2]-deca-2,4,7,9-tetraeno (**5**) con luz ultravioleta (Esquema 3).<sup>[5]</sup> Aunque la transformación permitía obtener **1** de forma relativamente limpia en 64% de rendimiento, la preparación del producto de partida **5** transcurría en siete pasos con bajo rendimiento y requería tediosas purificaciones.<sup>[6,7]</sup>

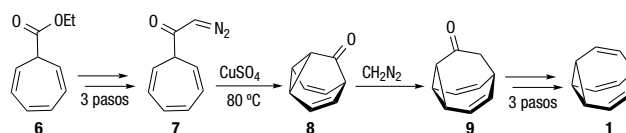
Insatisfecho con su primera síntesis del bullvaleno, von Doering diseñó otra ruta que transcurría a través de la barbaralona (**8**) y bullvalona (**9**), a su vez moléculas fluxionales (Esquema 4).<sup>[8]</sup> Esta nueva síntesis es más larga (nueve pasos) y transcurre con bajo rendimiento global, pero requiere precursores más simples y fácilmente disponibles. Esta síntesis comienza por la reacción de Buchner entre benceno y el diazoacetato de etilo para dar lugar al ciclohepta-2,4,6-trieno-1-carboxilato de etilo (**6**), que se convierte en tres pasos en la diazometilcetona **7**. La etapa clave es la transformación de **7** en la barbaralona (**8**) por reacción con Cu(II). Finalmente, la homologación de la barbaralona (**8**) con diazometano, reactivo explosivo y tóxico, da lugar a la bullvalona (**9**), que se transforma en



Esquema 3. Preparación del bullvaleno por Maitland Jones en 1967



Esquema 5. Primera contribución de Félix Serratosa a la síntesis del bullvaleno en 1972



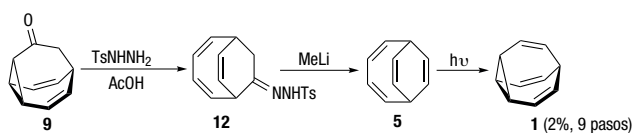
Esquema 4. Ruta sintética al bullvaleno desarrollada por von Doering en 1967

bullvaleno (**1**) en tres pasos, de los cuales el último es el más difícil ya que requiere una pirolisis a 345 °C. Aunque esta síntesis clásica es muy citada, resulta curioso que el rendimiento de última etapa no se mencione en la parte experimental de la publicación original.<sup>[8]</sup>

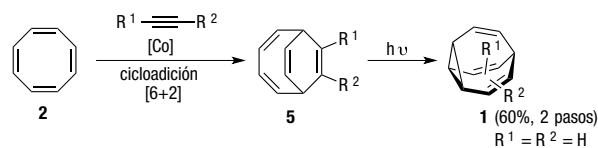
Una molécula tan interesante y difícil de preparar como el bullvaleno también llamó la atención del químico catalán Félix Serratosa, pionero de la síntesis orgánica española. Su primera síntesis del bullvaleno (**1**), publicada en 1972,<sup>[9]</sup> tenía lugar en tres pasos a partir de metano(tri- $\alpha$ -diazooacetona) (**10**), preparada a su vez en cinco etapas (Esquema 5). En esta síntesis, la etapa clave es la reacción de **10** con Cu(II) para dar lugar a la denominada bullvaleno-triona (**11**). Finalmente, la tris-tosil hidrazona de **11** se transformó en **1** mediante la reacción de Shapiro, que en aquel momento era un método recientemente descrito.<sup>[10]</sup> La síntesis **1** se completó de esta forma en un total de 8 pasos y con un rendimiento global aproximado del 0.3%.

En un segundo intento, inspirado por la última síntesis de von Doering (Esquema 4), Serratosa diseñó otra ruta más eficaz (Esquema 6).<sup>[11]</sup> Esta nueva síntesis se basó en una optimización de la síntesis original de bullvalona (**9**), cuya tosil hidrazona **12** se obtenía tras una sorprendente transposición. La tosil hidrazona **12** se sometió de nuevo a la reacción de Shapiro para dar lugar al hidrocarburo **5**, preparado anteriormente por Jones y Scott<sup>[5]</sup> y también por Löffler y Schröder.<sup>[5,12]</sup> Finalmente **5** se transformó en bullvaleno (**1**) mediante irradiación con luz ultravioleta. Esta segunda síntesis del grupo de Serratosa transcurría en 9 pasos con un rendimiento aproximado del 2%.

Los progresos realizados en la síntesis del bullvaleno (**1**) dieron lugar en los años setenta a la preparación de bullvalenos sustituidos y a numerosos estudios (principalmente de resonancia magnética nuclear) sobre su comportamiento fluxional.<sup>[13]</sup> Luego, tras un período sin progresos sintéticos notables, el grupo de Bode desarrolló nuevas síntesis de bullvalenos polisustituidos con posibles aplicaciones de sensores de compuestos polihidroxilados.<sup>[14]</sup>



Esquema 6. Segunda síntesis del bullvaleno por Serratosa en 1977

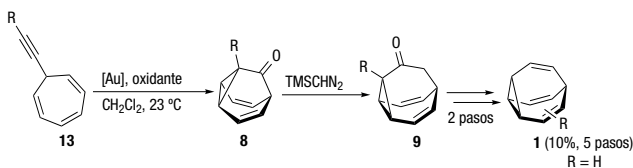


Esquema 8. Síntesis del bullvaleno más reciente (2018) y más eficiente hasta el momento

En la última década, la catálisis con oro, se ha desarrollado como una de las herramientas más útiles para la creación de complejidad molecular a partir de estructuras simples.<sup>[15]</sup> Utilizando esta química, los autores de este artículo desarrollaron en 2016 una nueva síntesis de la barbaralona (8), la bullvalona (9), el bullvaleno (1) y varios de sus derivados (Esquema 7).<sup>[16]</sup> El resultado más notable, que forma parte del trabajo de la Tesis Doctoral de la primera autora de este artículo, es la síntesis de la barbaralona (8) y de muchos de sus derivados en solo dos pasos mediante una ciclación oxidante catalizada por oro(I) a partir de 7-etinil-1,3,5-cicloheptatrienos (13), que transcurre con excelentes rendimientos y condiciones muy suaves. La homologación de la barbaralona (8) con trimetilsilildiazometano, como sustituto mucho más seguro del diazometano, condujo a la bullvalona (9), que se transformó en 1 y en otros bullvalenos mediante acoplamiento de Stille del correspondiente triflato de enol.<sup>[17]</sup>

Aunque esta síntesis constituía la preparación más eficiente del bullvaleno (1) hasta ese momento, a principios de enero de 2018 se publicó una nueva síntesis de 1 y de bullvalenos disustituídos en solamente dos pasos y con rendimientos todavía más altos.<sup>[18]</sup> Esta síntesis desarrollada por los grupos de Thomas Fallon y Lukáš F. Pašteka se basa en la cicloadición [6+2] del ciclooctatetraeno (2) con acetilenos catalizada por cobalto para dar lugar al biciclo[4.2.2]decatetraeno (5) (Esquema 8), un isómero del bullvaleno ya conocido anteriormente y que, de hecho, había sido utilizado como intermedio en las síntesis de Maitland Jones<sup>[5]</sup> y de Félix Serratosa.<sup>[11]</sup> Esta aportación constituye hasta el momento la síntesis más corta y eficiente del bullvaleno (1), que ahora puede prepararse en dos pasos con un rendimiento del 60%. Sin embargo, en contraste con nuestra síntesis,<sup>[16]</sup> este nuevo método no permite obtener bullvalenos sustituidos con grupos arilo. Curiosamente, la primera y la más reciente de las síntesis del bullvaleno son conceptualmente muy parecidas. Aunque separadas más de 50 años, el rendimiento global se ha multiplicado por diez y el nuevo procedimiento es mucho más versátil.

En esta historia de la síntesis del bullvaleno, ha sido un honor para nuestro grupo de investigación del ICIQ



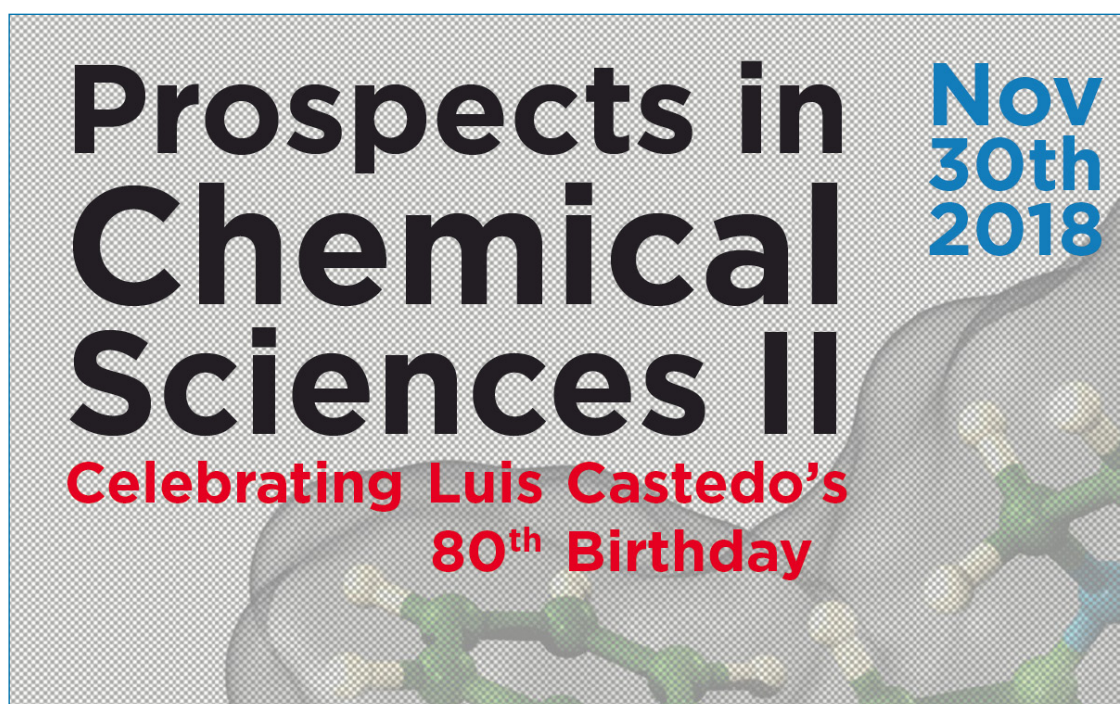
Esquema 7. Preparación de las moléculas fluxionales 8, 9 y 1 en 2016 mediante catálisis con oro

en Tarragona el poder unir nuestro nombre al de Félix Serratosa, uno de los pioneros en la síntesis de esta fascinante molécula fluxional. En un contexto más amplio, este relato, así como la historia de la síntesis de moléculas tan famosas como la estricnina o la testosterona, permite destacar el continuo progreso en metodología química. Aunque quizá para los no especialistas resulte difícil de percibir por qué este progreso transcurre “a la manera de un glaciar”,<sup>[19]</sup> con un frente amplio que combina multitud de pequeños descubrimientos, la realidad es que este glaciar no se detiene y consigue cambiar enteramente el paisaje químico cada pocos años. Finalmente, no resulta sorprendente que, en este caso como en tantos otros, los resultados más espectaculares hayan venido de la mano de la química organometálica de los metales de transición (oro, paladio y cobalto), el área que más ha contribuido a la síntesis orgánica moderna.

## REFERENCIAS Y NOTAS

- W. von E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 715-737.
- a) G. Schroder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 481-482; b) G. Schröder, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3140-3149; c) R. Merényi, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3150-3161.
- a) B. Volkmann, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2226-2232; b) K. Rebsamen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1419-1423; c) K. Rebsamen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1425-1427; d) K. Rebsamen, H. Röttele, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1429-1433.
- W. von E. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2078-2079.
- M. Jones Jr., L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 150-151.
- a) S. Akiyoshi, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2476-2476; b) D. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5179-5180; c) K. F. Bangert, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 905-908; d) K. F. Bangert, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1159-1160.
- M. Jones Jr., S. D. Reich, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3118-3126.
- W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr, G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron*, **1967**, *23*, 3943-3963.
- J. Font, F. López, F. Serratosa, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *25*, 2589-2590.
- R. H. Shapiro, M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5734-5735.
- J. Casas, F. Serratosa, *An. Quím.* **1977**, *73*, 300-302.
- a) H. P. Löffler, G. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 736-737; b) R. T. Seidner, N. Nakatsuka, S. Masamune, *Canad. J. Chem.* **1970**, *48*, 187.

- [13] J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1415-1433.
- [14] a) A. R. Lippert, J. Kaobamrung, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14738-14739; b) A. R. Lippert, V. L. Keleshian, J. W. Bode, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1529-1532; c) A. R. Lippert, A. Naganawa, V. L. Keleshian, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15790-15799; d) K. K. Larson, M. He, J. F. Teichert, A. Naganawa, J. W. Bode, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1825-1828; e) M. He, J. W. Bode, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1306-1317; f) J. F. Teichert, D. Mazunin, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11314-11321.
- [15] a) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350; b) R. Dorel, A. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028-9072; c) R. Dorel, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7321-7332.
- [16] S. Ferrer, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11178 - 11182.
- [17] a) W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033-3040; b) P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704-4734.
- [18] O. Yahiaoui, L. F. Pašteka, B. Judeel, T. Fallon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2570-2574.
- [19] "So it is not surprising that organic synthesis is far from the level that many people assume. Progress is continuing, but there will not be any dramatic developments. It is more like a glacier that gradually moves forward until it has been finally covered an entire region, but it will still be centuries before synthesis has acquire the status that many people already ascribe to it today." G. Stork en *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1987**, *35*, 349-353 citado por D. Seebach "Organic Synthesis - Where now? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320-1367.



Prospects in  
Chemical  
Sciences II

Nov  
30th  
2018

Celebrating Luis Castedo's  
80<sup>th</sup> Birthday

## Castells, Serratosa y Juan Sebastián Bach ¿Un triángulo imposible?

Javier de Mendoza

El reciente fallecimiento del profesor Josep Castells a la envidiable edad de 93 años, además del dolor por la pérdida del científico, el maestro y el amigo, ha traído a mi memoria un sinfín de recuerdos personales, íntimamente asociados a mi propia trayectoria universitaria y a la historia del desarrollo de la química orgánica en Cataluña, de la que él fue líder indiscutible, pero que de algún modo también me afectaron como protagonista de una serie de sucesos concatenados sobre los que nunca he escrito, pero que provocaron movimientos relevantes en nuestra comunidad química durante la década de los años 70. Como es bien sabido, pequeñas perturbaciones aparentemente insignificantes en un sistema complejo dan lugar con frecuencia a movimientos colosales e impredecibles. El sistema al que me refiero era, obviamente, el de las muy españolas oposiciones a cátedra, con sus traslados, accesos y daños colaterales, en una época en la que obtener cátedra directamente en el departamento de origen era bastante menos frecuente que hoy en día.

Entre los muchos colegas y científicos de renombre, algunos todavía presentes entre nosotros, emerge en mi relato una persona íntimamente asociada a Josep Castells, el doctor Félix Serratosa, su gran amigo de siempre y más tarde mío también, inspirador de generaciones de químicos que guardan de él un recuerdo imperecedero.

Todo comenzó a finales de los años 60, mientras progresaba a duras penas en mi tesis doctoral de forma bastante solitaria, como un anacoreta dedicado a la oración, en un laboratorio de la Facultad de Farmacia de Barcelona. Mi soledad y falta de medios me obligaban a acudir con frecuencia al cercano Instituto del CSIC situado al otro lado de la Diagonal en donde, bajo la batuta del Profesor Pascual Vila, padre indiscutible de la química orgánica catalana, florecían entre otros los grupos de Castells, Serratosa y Manuel Ballester, rodeados de científicos más jóvenes como Josep Font, Marcial Moreno, Paco Sánchez, Pelayo Camps, Francesc Camps o Joan Albaigés, por citar sólo algunos.<sup>[1]</sup> Cuando iba allí de visita,<sup>[2]</sup> en busca de espectros infrarrojos o de RMN para mis productos, les pedía ayuda para realizarlos e interpretarlos y debo decir que todos cuantos me atendieron, jefes, doctorandos y técnicos, me parecieron siempre asombrosamente cercanos y amables, a pesar de ser conscientes de mis lagunas teóricas y prácticas sobre temas de espectroscopía, que me parecían entonces, y siguen pareciéndome, mágicos y misteriosos. Lógicamente, pronto me hice amigo de Font, de Marcial, y de otros más jóvenes que destinaban todavía más tiempo a los laboratorios que a los despachos, pero a *los de arriba*, como Castells o Serratosa, los observaba y trataba siempre desde una cierta distancia, con reverencial respeto, consciente de su fama y de lo que representaban, y eso duró hasta que coincidimos años más tarde como colegas en la Facultad de Química de Barcelona.

Tras la tesis, cuando ya era Profesor Adjunto (equivalente al actual Profesor Titular) me presenté a unas oposiciones para plazas de Profesor Agregado<sup>[3]</sup> en las Facultades de Química de las universidades Complutense, Barcelona y Autónoma de Madrid, tres lugares de primera fila, para los que existían candidatos cualificados ya vinculados a esos lugares. Eran de esas oposiciones de la época que se hacían



J. de Mendoza  
(según su hermano Eduardo)

Catedrático jubilado de Química Orgánica,  
Universidad Autónoma de Madrid.  
Profesor Emérito, Instituto Catalán de Investigación Química,  
ICIQ, Tarragona.  
C-e: [jmendoza@iciq.es](mailto:jmendoza@iciq.es)

Recibido: 16/08/2018. Aceptado: 06/09/2018.

casi siempre en Madrid y duraban varias semanas, con seis ejercicios, muchos de ellos orales, otros prácticos, incluso a veces con experimentos en el laboratorio, con las famosas *trincas* y demás costumbres de nuestro folclórico sistema de acceso a la docencia, y que provocaban en los candidatos, especialmente en los favoritos, unas dosis de nervios y ansiedad que con frecuencia les jugaban malas pasadas. Y eso fue en realidad lo que ocurrió. Aunque nos presentamos diez aspirantes, entre ellos todos los favoritos, yo iba tan en plan deportivo que me olvidé de los nervios y resulté ser uno de los ganadores. Elegí lógicamente la plaza de Barcelona, y en consecuencia decidí no presentarme a la plaza de Farmacia que se convocó poco después, *mi plaza* en el lenguaje al uso de nuestra endogámica universidad. Esa oposición la ganó Joan Bosch, que formaba parte destacada del grupo del Profesor Ricardo Granados, catedrático en la Facultad de Química, a la que yo me acababa de incorporar. Se había producido por tanto un cruce de candidatos inesperado, el farmacéutico (yo) acabó en Química y el químico (Joan) en Farmacia. La situación se ajustó poco después, al menos desde la perspectiva de la coherencia científica, al trasladarse a la Facultad de Farmacia el propio doctor Granados para ocupar la Cátedra que había dejado vacante tras su jubilación mi antiguo profesor, el doctor García-Marquina. Esos movimientos académicos a varias bandas resolvieron aparentemente los problemas causados, pero la cosa siguió: Josep Castells, que era por entonces Catedrático en la Universidad Autónoma de Barcelona, se trasladó a la cátedra de la vecina Universidad de Barcelona que había liberado Granados, y la plaza que a su vez liberó Castells fue ocupada poco después, también por traslado, por Font, que estaba esperando su oportunidad desde una cátedra en Granada. De forma sorprendente todo el *Tetris* de la química orgánica catalana quedaba ajustado, gracias a una inesperada rueda de la fortuna de la que fui causante involuntario.

Otro día, si *Anales de Química* me concede la oportunidad, narraré las peripecias de cómo aterricé en la Cátedra de la Universidad Autónoma de Madrid en 1981, a la que permanecí vinculado hasta mi jubilación en 2014, pues mi incorporación provocó o mejor dicho fue el resultado de un cataclismo parecido, esta vez a escala madrileña. Ejemplos ambos de un sistema absurdo que, bajo la apariencia de rigor y objetividad, causaba en realidad rupturas de grupos y proyectos de investigación, así como estancias prolongadas de científicos notables en lugares en los que ni deseaban estar ni conseguían afincarse, por lo que se afanaban incansables en *volver a casa*, hasta que lo lograban. En no pocas ocasiones, tras ese esfuerzo titánico, la energía, creatividad e impulso de destacados o prometedores científicos se resentían para siempre. No pretendo defender el sistema actual, sin duda más simple, aunque bastante más endogámico, pero tal parece que no acabamos de encontrar el equilibrio adecuado en cuanto a cubrir las vacantes docentes de nuestra universidad. Pero, insisto, esa es otra historia, en la que algún día entraré si me dan la oportunidad. Sólo quería aclarar de qué manera

apareció Castells en mi vida académica y personal, aparte de esas efímeras *visitas al Consejo* de mi etapa juvenil que ya he narrado. El como Catedrático y yo como Agregado en un mismo departamento al que ambos habíamos llegado desde otro lugar. Una relación que marcó de forma profunda mi personalidad como científico y como persona y que duró varios años, hasta que abandoné Barcelona para siempre al trasladarme como catedrático, primero a Bilbao y luego a la Universidad Autónoma de Madrid.

El Castells que descubrí era un científico riguroso y sistemático, y ese rigor y exigencia los extendía a todos los aspectos de su vida, más allá de la química. Pero, además de riguroso y sistemático, era constante y tenaz hasta la extenuación. Para él una idea o proyecto eran irrelevantes si no iban acompañados de una acción. En los consejos de Departamento, el primer punto del orden del día era siempre *Ejecución de los acuerdos de la sesión anterior*. Jamás se llegaba a un acuerdo sin que acabara preguntando quién se encargaría de ejecutarlo. Odiaba los debates estériles, por lo que fijaba con antelación el tiempo destinado a debatir cada tema, y si se sobrepasaba, comenzaba a inquietarse. Un síntoma inequívoco de su inquietud creciente era que comenzaba a estirarse un calcetín con la mano, lo que solía acabar con un estallido de enfado que a menudo iba más allá de lo que el tema merecía. Ese modo de comportamiento es típico de los tímidos, y Castells, además de tenaz y decidido, era tímido. Muchos teníamos por tanto buen cuidado en fijarnos en su calcetín durante las reuniones.

A poco de llegar al Departamento me preguntó: *¿Dónde compráis el papel de filtro?* Le respondí con el nombre de una empresa que nos suministraba todo tipo de material de laboratorio, y me dijo simplemente: *Javier, acompáñame a un recado*. Subimos a su Seat cupé amarillo al que sus alumnos y colegas de la Autónoma denominaban el *plátano volador*, por cómo lo veían cuando bordeaba el Tibidabo camino de Barcelona por la sinuosa carretera de la Arrabassada, y en él nos trasladamos a un pequeño y ruinoso almacén en el casco antiguo de la ciudad. Allí, en su tienda *de toda la vida*, compró una cantidad exagerada de resmas de papel de filtro, que llenaron todo el coche. Tan sólo me dijo, a modo de explicación: *Mi maestro el doctor Pascual mantiene que de lo barato hay que tener mucho*. Fiel a esa máxima, el departamento quedó pronto sobresaturado de papel higiénico, bolígrafos o gomas de borrar. Con el paso del tiempo me he dado cuenta de que en épocas de escasez, como sufría entonces la ciencia (y desgraciadamente sigue sufriendo, aunque a otra escala), la máxima *de lo barato mucho* resulta sumamente eficaz, de eso sabemos algo los que vivimos los tiempos oscuros de pan, toros y fútbol.

En todas sus actividades era Castells una persona ordenada. Tanto jugando al tenis (ocasionalmente) como al bridge (una vez por semana, siempre el mismo día), como en su breve siesta cotidiana en su despacho, con los zapatos apoyados en *La Vanguardia* del día, cuidadosamente colocada sobre una silla frente a su butaca, y un cartel en la puerta con la frase *Mentalmente ausente*, o como cuando, ya en su madurez, descubrió Mallorca, se compró una casita



Los dos "Joseps" (Castells y Font) en el homenaje al primero con motivo de su 90 aniversario.  
Foto original del profesor Santiago Alvarez, cedida por el profesor Miquel Pericàs

© 2018 Real Sociedad Española de Química

en Andratx y quiso aprender a navegar a vela en una tabla de surf. Yo por entonces aún no vivía allí, pero me ha llegado por distintas vías que no era infrecuente verle en medio del Port, en bañador sobre su tabla, intentando guardar el equilibrio con las manos enfundadas en unos guantes negros para protegerlas de la fricción de la escota y hojeando un manual sobre el tema, que guardaba ocasionalmente en una bolsita de plástico asida al mástil, y que consultaba cada vez que le surgía una duda teórica sobre posición de la vela respecto del viento, punto de equilibrio del cuerpo o centro de gravedad de la tabla.

Una de las obsesiones recurrentes de Castells era la forma de almacenar y recuperar información. Las fichas, los archivos de ordenador, la localización física de los objetos, adolecían según él de falta de precisión, sobre todo en situaciones redundantes en los que algo podía tener cobijo en más de un lugar, como las separatas bibliográficas o los reactivos químicos. Ello obligaba a establecer reglas de prioridad difíciles de sistematizar y aplicar. En nuestro mundo informatizado actual, eso puede parecer trivial. Amazon coloca los productos en sus inmensos almacenes no por afinidad temática sino por un código de ordenador. No importa qué forma, marca o tamaño tenga cada cosa, lo único que cuenta es dónde encontrarla de forma rápida e inequívoca. Pero en aquellos tiempos nada de eso existía, y todos pasábamos buena parte de nuestro tiempo clasificando artículos y haciendo fichas que guardábamos en grandes armarios-archivadores, en cuyos cajones se introducían, no sólo las fichas, sino también bolsos, carteras y otros objetos que queríamos mantener fuera de la vista. Y no hace tanto de eso.

Castells, nada más llegar, decidió que había que hacer algo con respecto a los reactivos. Cada laboratorio tenía los suyos, nadie sabía lo que tenía el vecino, y además existía un almacén común lleno hasta los topes de productos que casi nunca encontrabas cuando más los necesitabas. Obviamente, resultaba fácil poner los ácidos y las bases en grupos separados, o clasificar los reactivos por su grupo funcional, pero la cosa se complicaba cuando en una molécula existían varias opciones simultáneas. La solución Castells: la fórmula molecular, escrita en una etiqueta pegada sobre cada botella, y todo colocado en las estanterías en estricto orden alfabético, con las lógicas excepciones de algunos productos de uso común, como ácidos, bases y sales inorgánicas de uso corriente, o productos que habían de conservarse en nevera o bajo condiciones especiales, para los que bastaría indicar su localización en el estante que por su fórmula les correspondiera. Sencillo y eficaz, pero había que hacerlo. Y allí apareció Castells en modo acción. Durante varios días, en mangas de camisa y al frente de todo el personal del departamento, cubrimos el suelo de una gran sala con todas las botellas como una inmensa alfombra de vidrio, las etiquetamos una a una con su fórmula molecular (que había que ir calculando), las agrupamos según orden alfabético estricto y las volvimos a almacenar. Si hubiéramos tenido entonces teléfonos móviles, o de haber existido las redes sociales, la imagen habría sin duda quedado inmortalizada. Una paliza, pero misión cumplida, nunca más se volvió a hablar del tema. Para mayor eficacia, colocó al frente del almacén a M<sup>ra</sup> Dolors Portabella (para todos, la Sra. Portabella), una mujer maravillosa que acabó siendo su esposa y le acompañó felizmente hasta el final de

sus días. Pero la señora Portabella no sólo se ocupaba del almacén, creo poder decir sin exageración que era el alma de todos los inquilinos del Departamento, sin excepción. Años más tarde, imité el modelo de almacén al incorporarme a la cátedra de la Universidad Autónoma de Madrid, ante la mirada en parte incrédula, en parte burlona y en buena parte enojada de mis colegas y colaboradores, que acumulaban y etiquetaban botellas en un vestíbulo mientras yo me reía para mis adentros recordando a Castells. Otro éxito.

Como profesor, Castells alcanzó una gran reputación. Discutía con nosotros los programas docentes con vehemencia, preguntándose por qué los hidrocarburos saturados, sin apenas reactividad, estaban siempre al principio, mientras que el grupo carbonilo, central en la reactividad de los compuestos orgánicos, no aparecía hasta la mitad de los libros de texto. Famosa fue la oposición en la que presentó como lección magistral la primera lección del programa, y comentó la estabilidad cinética de las moléculas frente a su intrínseca inestabilidad termodinámica en presencia del oxígeno atmosférico. El factor tiempo, decía, es el principal responsable de nuestra existencia. Si el equilibrio se alcanzara rápidamente, nos desintegraríamos, argumentaba ante el tribunal y también durante el curso académico ante sus sorprendidos alumnos. Me lo contaba emocionado Joaquín Plumet, Catedrático de la Universidad Complutense, que asistió a dicha clase. Su precisión en el lenguaje y su claridad conceptual eran proverbiales. Insistía por ejemplo en que los pequeños errores de los profesores, como poner *gr.* en vez de *g* (sin erre y sin punto!) al referirse a los gramos, se transmiten más allá de una generación a través de los propios alumnos, que los siguen reproduciendo a lo largo de sus vidas.

Pero yo tengo que expresar aquí una pequeña discrepancia personal. Castells era tan riguroso, tan inexorable, que consideraba como una debilidad explicar las cosas de forma redundante, demasiado simplificada o con excesivos ejemplos. En este sentido, alardeó de que acababa de escribir un libro de Química General con bastantes fórmulas pero sin (apenas) dibujos, sencillamente perfecto, pero... un perfecto ladrillo, como le decíamos Serratosa y yo cuando nos juntábamos a comer con él.<sup>[4]</sup> Ignoro cuántos ejemplares se han vendido de esa obra singular en un mercado tan competitivo como los libros de texto de Química General, y confieso que aunque siempre elogí en público la precisión conceptual del texto, nunca me atreví a recomendarlo. Otra costumbre que pretendió divulgar fue la lectura pública, comentada y debatida por los miembros del departamento de algunos libros de química que él juzgaba esenciales, a la manera de las tradicionales lecturas de los monjes durante las comidas en sus monasterios. Parecía una idea interesante y original, pero uno de los primeros fue *The PMO Theory of Organic Chemistry*, de Dewar y Dougherty.<sup>[5]</sup> Después de comer, a la hora de la siesta, no parecía el mejor momento para conocerlo todo sobre la perturbación de orbitales moleculares. Eso sí, la lectura se hacía sobre la traducción española de la obra, de 688 páginas. No sigo.

Y llega por fin el momento de decir algo sobre Félix Serratosa, aunque me resulta difícil aportar algo que no sea ya conocido. Castells consiguió enseñada que se incorporara



Félix Serratosa en acción. Foto cedida por el profesor Miquel Pericàs

al departamento en comisión de servicio desde su puesto en el CSIC. Su objetivo, la síntesis como actividad creativa. Su sueño, sintetizar dodecahedrano mediante una reacción aldólica múltiple en condiciones de equilibrio. Su ídolo, Robert Burns Woodward, que recibió el premio Nobel en 1965 por su contribución al *arte de la síntesis orgánica*. Serratosa era además un gran melómano, con una pasión predominante, Mozart, por encima de cualquier otro compositor. Como la música clásica ha sido siempre una de mis debilidades, fácil es entender que congeniaríamos desde el principio, y pasábamos largas horas hablando de música y de arte en general. Hasta llegué a impartir, en Barcelona y en Madrid, su asignatura de Diseño de Síntesis, que él había elaborado y enseñado durante largo tiempo. No soy en absoluto un especialista en síntesis, pero disfruté como un niño con esa docencia, que me hizo ver que la frase de Marcellin Berthelot, *La chimie crée son objet*,<sup>[6]</sup> adquiere en ella todo su sentido, pues la química es la única ciencia experimental que no descubre, sino que *diseña y fabrica*, como la arquitectura, pero a escala molecular, generando nuevas estructuras a partir de sus componentes, en una diversidad casi infinita de posibilidades. Las moléculas de la química son probablemente únicas en el universo, a poco que manejemos un número suficientemente grande de átomos. Me resultó especialmente gratificante leer que tanto Woodward como Serratosa<sup>[7]</sup> defendían que las moléculas a sintetizar habían de ser miradas atentamente desde todas sus caras y ángulos, para descubrir posibles vías de síntesis, que a menudo surgen de la propia experiencia y especialidad del observador. Eso resulta muy humano y creativo, pero poco sistemático, y por ello los grandes genios de la síntesis han dedicado también tiempo y esfuerzo al desarrollo de

conceptos sintéticos que puedan ser analizados y sugeridos por vías informáticas. También eso ocurre en el ajedrez, sin que el hecho de que las computadoras ganen ya a los grandes maestros quite un ápice de belleza a la práctica de ese juego maravilloso. Definitivamente, cuarenta años más tarde, tengo que reconocer la influencia decisiva de Serratosa en mi dedicación posterior a la química supramolecular.

Al principio me preguntaba cómo podían ser tan amigos dos seres aparentemente tan opuestos como Castells y Serratosa, el primero más bien un químico-físico de mentalidad matemática, y el segundo un químico sintético de mentalidad artística. El propio Castells solía distinguir esos dos tipos de personas, sostenía que empleaban lóbulos distintos del cerebro, el matemático y el artístico, y yo mismo comprobé que en efecto existen seres así, cuando enseñaba estereoquímica a mis alumnos. Mientras unos (los del tipo Serratosa) eran capaces de asignar la quiralidad de un centro estereogénico con tan sólo una breve mirada a la molécula, incluso sin necesidad de manejar un modelo molecular, otros (los del tipo Castells) necesitaban, tras asignar prioridades, colocar la molécula en una proyección de Fischer y seguir una serie de reglas para no equivocarse y deducir correctamente la configuración R/S de cada centro.

Sin embargo, con el paso de los años, y tras la definitiva ausencia de ambos de mi entorno vital, he llegado a ver las cosas de otra forma. No eran tan distintos. De hecho, el interés de Serratosa por la síntesis vía ordenador revela una importante componente matemática en su pensamiento. Incluso llegaron a publicar conjuntamente un par de artículos, un poco como un juego didáctico, pero muy técnicos y conceptuales. El primero trataba sobre la aplicación de las reglas de nomenclatura de la IUPAC a los fullerenos, en concreto al  $C_{60}$ , al que bautizaron de forma totalmente lógica como futbolano o soccerano, y el segundo discutía los diagramas de Schlegel aplicados al mismo tema.<sup>[8]</sup>

Y, tras evocar las diferencias, y algunas analogías, entre Castells y Serratosa, por fin llegamos a la figura de Juan Sebastián Bach, el músico genial, el músico total, que completa el título de esta historia. Aunque la relación entre la música y las matemáticas era ya mencionada por los filósofos griegos, Juan Sebastián Bach es reconocido como el mejor representante del binomio música-matemáticas.<sup>[9]</sup> Su música confirma la idea platónica del orden como belleza, y refleja un constante flujo de relaciones geométricas, especialmente en su dominio del contrapunto, esencialmente una concepción simétrica de la armonía. Baste considerar el ejemplo de las variaciones Goldberg, un monumento a la construcción musical, al orden, la estructura, la forma, la armonía, el contrapunto y la belleza.

Pero Castells no parecía muy interesado por la música, lo que atribuía sin dudar a su falta de oído y conocimientos musicales. Como no podía dominarla, simplemente la ignoraba. Por su parte, el ídolo de Serratosa era Mozart, el genial maestro del clasicismo, un género nacido de la mano de Haydn como una reacción a las complejidades contrapuntísticas del barroco, de las que su máximo

representante era precisamente Bach. Sin embargo, dichas complejidades (matemáticas) no fueron abandonadas en absoluto por Mozart sino moderadas y complementadas por nuevas formas, adaptándolas al nuevo entorno estético y social de la época. Está claro que Serratosa poseía una amplia cultura musical, y su inquietud estética y creatividad le hacían apreciar otros géneros, como el romanticismo, el modernismo o la ópera, pero sólo oyendo a Mozart era completamente feliz y se inspiraba en su concepción artística de la síntesis química. Curiosamente, ninguno de los dos, ni Castells ni Serratosa, por razones diferentes, habían colocado a Bach en el centro de sus inquietudes musicales. Pero yo creo que, aunque no lo supieran, Juan Sebastián Bach fue precisamente el vínculo de unión entre ambos, la razón última de su profunda amistad y su comprensión mutua, el motivo por el que también yo, que tanto aprendí de ellos, los añoro tanto.

## REFERENCIAS Y NOTAS

- [1] Como cuando íbamos de pequeños al colegio, nos tratábamos frecuentemente por el apellido, incluso tras haberse ya forjado entre nosotros estrechas amistades. Así, para mí fueron Castells, Serratosa y Font durante muchos años, si bien no recuerdo haber dicho nunca Moreno cuando me refería a Marcial ni Camps cuando hablaba de Pelayo, en este caso sin duda porque había otro Camps en el CSIC, Francesc Camps. Tampoco pronuncié nunca Paco ni Sánchez, sino Paco Sánchez. Cosas.
- [2] *Me voy al Consejo*, solía decir al salir, así llamábamos a ese histórico centro, hoy Instituto de Química Avanzada de Cataluña (IQAC-CSIC) pues, a diferencia de Madrid, en Barcelona no había apenas institutos del CSIC.
- [3] Figura que entonces constituía la antesala de las Cátedras universitarias, a las que se ascendía por concurso de traslado o por ascenso, pero ya no por oposición.
- [4] J. Castells, *Química General*, Alhambra, Madrid, **1981**.
- [5] M. J. S. Dewar y R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, Nueva York, **1975**.
- [6] M. Berthelot, *Introduction à l'Étude de la Chimie, des Anciens et du Moyen Age*, Georges Steinheil, París, **1889**.
- [7] F. Serratosa, *Heurisko, introducción a la síntesis orgánica*, Alhambra, Madrid, **1983**.
- [8] (a) J. Castells y F. Serratosa, «Goal! An Exercise in IUPAC Nomenclature», *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 941. (b) J. Castells y F. Serratosa, «Replaying the Ball: Soccerane Revisited», *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 630.
- [9] Son múltiples los libros, artículos, blogs y comentarios sobre la relación entre Bach y las matemáticas, basta ojear la web. Me han parecido interesantes y asequibles a los no especialistas como yo (a) V. Liern-Carrión, *Las Matemáticas de Juan Sebastián Bach*, *SUMA* **2009**, *61*, 113. (b) J. M. Sorante Muzás, *Música y matemáticas: Bach y Moebius. Matemáticas en tu mundo*, [http://matematicasentumundo.es/CURIOSIDADES/Bach\\_Moebius.htm](http://matematicasentumundo.es/CURIOSIDADES/Bach_Moebius.htm) (c) D. R. Hofstadter, *Gödel, Escher, Bach, un eterno y grácil bucle*, Booket, Madrid, **2015**. (Obra esencial, publicada originalmente en 1979 por Basic Books y ganadora del premio Pulitzer en 1980).



# Breve introducción a la fotocatalisis homogénea: modos de activación y aplicaciones sintéticas

Leyre Marzo y Rebeca Martínez-Haya

**Resumen:** La fotocatalisis es el área que se encarga del desarrollo de nuevos procesos sintéticos empleando la luz como fuente de energía. La mayoría de las moléculas no son capaces de absorber en la región del espectro de la luz visible. Por ello, el empleo de *fotocatalizadores* que actúen como antena y transmitan dicha energía mediante transferencia electrónica o transferencia de energía a otras moléculas abre la puerta al desarrollo de nuevas transformaciones químicas aprovechando la región del espectro solar que alcanza a la Tierra con mayor intensidad, optimizando así los recursos energéticos. Los diversos métodos de activación que ofrece la fotocatalisis dan acceso a una gran variedad de transformaciones químicas.

**Palabras clave:** Fotocatalisis homogénea, fotocatalizador, luz visible, radicales, síntesis orgánica.

**Abstract:** Photocatalysis is the area responsible for the development of new synthetic processes using light as a source of energy. Most molecules are not able to absorb in the visible light spectrum region. Therefore, the use of photocatalysts acting as an antenna and transmitting this energy through electron transfer or energy transfer to other molecules, opens the door to the development of new chemical transformations in the region of the solar spectrum that reaches the Earth with greater intensity, thus optimizing the energy resources. Several activation methods offered by photocatalysis give access to a wide variety of chemical transformations.

**Keywords:** Homogeneous Photocatalysis, Photocatalyst, Visible Light, Radicals, Organic Synthesis.

## INTRODUCCIÓN

El gran impacto medioambiental que supone el empleo de recursos fósiles como principal fuente de energía, hace indispensable el desarrollo y mejora de los sistemas y procesos que permitan obtener dicha energía a partir de fuentes renovables, como puede ser el viento, las mareas o el sol. La energía solar que alcanza la superficie terrestre por hora es equivalente a la demanda energética mundial actual de un año entero. Aunque a día de hoy ya se comercializan sistemas bastante eficientes que permiten transformar la energía solar en energía eléctrica, los métodos para

llevar a cabo transformaciones químicas usando luz visible como fuente de energía están mucho menos desarrollados.

La fotoquímica es la rama de la química que se ocupa del estudio de los efectos físicos y químicos de la luz sobre las moléculas, permitiendo usar dicha luz como fuente de energía para llevar a cabo reacciones químicas. Sin embargo, la mayor parte de las reacciones descritas hasta la fecha se centran en la excitación directa de las moléculas que deben reaccionar, y teniendo en cuenta que la mayoría no absorben en la región del espectro correspondiente a la luz visible, dicha excitación requiere la irradiación a longitudes de onda más cortas, comprendidas entre  $\lambda = 200 - 400$  nm (luz ultravioleta). Dado que la capa de ozono bloquea el paso de la mayor parte de la radiación solar ultravioleta C y B ( $\lambda = 200 - 320$  nm), el empleo de la luz solar como fuente de energía para llevar a cabo este tipo de transformaciones no resulta muy eficiente. La radiación del espectro solar que sí llega con mayor intensidad a la corteza terrestre corresponde a las regiones del azul, del verde y del rojo, correspondientes a la zona del espectro del visible ( $\lambda = 400 - 650$  nm).<sup>[2g]</sup> Puesto que la mayoría de las moléculas no son capaces de absorber en dicha región del espectro, para poder llevar a cabo reacciones químicas a estas longitudes de onda, se necesita un intermediario (un *fotocatalizador* o un *fotosensibilizador*) capaz de absorber la luz visible y transmitir esa energía al sustrato, ya sea mediante transferencia de energía o mediante transferencia electrónica. Esto provocará una variación en el estado electrónico fundamental del sustrato, que desencadenará la correspondiente reacción química, tras la cual, el catalizador se regenerará cerrando el ciclo



L. Marzo<sup>1</sup>



R. Martínez-Haya<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Alemania)  
Departamento de Química Orgánica, Módulo 1, Facultad de ciencias,  
Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid (España)  
C-e: [leyre.marzo@uam.es](mailto:leyre.marzo@uam.es), [marzo.leyre@ur.de](mailto:marzo.leyre@ur.de)

<sup>2</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

Recibido: 08/05/2018. Aceptado: 04/09/2018.

catalítico, siendo este el principio fundamental de la fotocatalisis. En 1962 Giacomo Ciamician ya especuló que el empleo de procesos altamente energéticos mediante el uso de transformaciones fotoquímicas limpias y eficientes tendrían un drástico impacto ecológico y beneficioso en la sociedad.<sup>[1]</sup> Aunque la energía de la luz visible es considerablemente menor que la de la luz ultravioleta, es suficiente para superar barreras de activación, romper enlaces relativamente débiles, y generar intermedios más reactivos que se puedan emplear en síntesis. La energía de la luz verde a  $\lambda = 530$  nm corresponde a 222 kJ/mol, mientras que la luz azul a  $\lambda = 400$  nm corresponde a 300 kJ/mol. Además, el área de la fotocatalisis ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años gracias a la aparición de LEDs de un rango de longitud de onda específico de gran intensidad, que junto con el empleo de microreactores o tecnologías de microflujo permiten el desarrollo de procesos más eficientes. Es importante destacar la importancia del área en el desarrollo de nuevas transformaciones, ya que los modos de activación a los que dan acceso los procesos fotocatalíticos han permitido promover transformaciones que eran impensables empleando la química tradicional. En esta revisión el lector va a encontrar una compilación de los modos de activación más comunes dentro de la fotocatalisis,<sup>[2]</sup> con objeto de dar una idea general de en qué consiste la fotocatalisis, cómo funciona y cuál puede ser el alcance sintético dentro de esta área. Para ello se dará una primera explicación de los posibles mecanismos de reacción, y a continuación, se ilustrarán distintos ejemplos que siguen dichos mecanismos, con el objeto de mejorar la comprensión del lector dentro del área. Sin embargo, en ningún momento se pretende hacer una revisión exhaustiva de los métodos fotocatalíticos descritos hasta el momento.

## MECANISMOS DE ACTIVACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

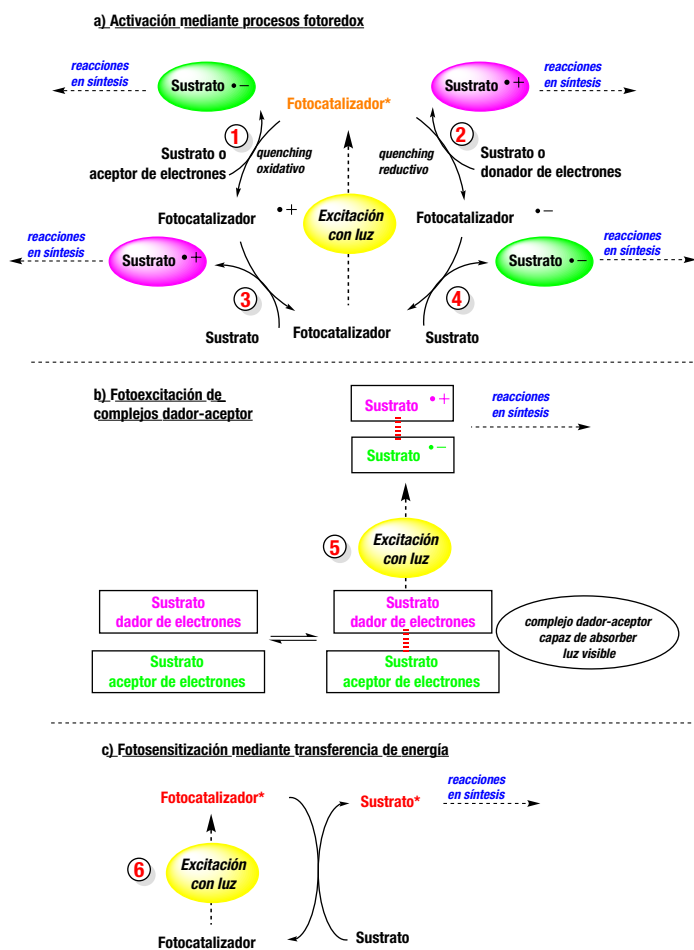
Uno de los principales modos de activación de la fotocatalisis es la transferencia de electrones a o desde un fotocatalizador en su estado excitado, dando lugar a aniones o cationes radicales (o radicales neutros cuando los materiales de partida son cationes o aniones), que en ciertos casos van seguidos de la extrusión de un grupo saliente para dar lugar a un radical que inicia la posterior reacción radicalica. Este tipo de procesos se describen como *catálisis fotoredox*. Estos radicales pueden ser generados también mediante el uso de iniciadores en procesos térmicos, por lo que, desde un punto de vista teórico, el fotocatalizador puede ser considerado formalmente como un iniciador de radicales.<sup>[3]</sup> Este tipo de procesos se inician siempre con la absorción de un fotón por el fotocatalizador al ser irradiado con luz visible, promocionando un electrón del HOMO al LUMO y alcanzando así su estado excitado, proporcionándole un potencial redox mayor que en su estado fundamental. Desde el estado excitado existen cuatro mecanismos posibles de transferencia electrónica (Esquema 1a): en dos de ellos, denominados redox-neutros, el sustrato objetivo reacciona directamente

con el fotocatalizador en su estado excitado; **1**) mecanismo oxidativo del fotocatalizador (el fotocatalizador transfiere el electrón al sustrato generando el correspondiente anión radical), **2**) mecanismo reductivo del fotocatalizador (el fotocatalizador toma el electrón del sustrato generando el correspondiente catión radical). En estos casos la reacción debe ser exergónica ( $\Delta G \leq 0$ ), es decir, el potencial redox del fotocatalizador que ahora incluye la energía absorbida por el estado excitado debe ser suficiente para oxidar/reducir al sustrato. En los dos mecanismos restantes el fotocatalizador en su estado excitado reacciona con un compuesto que será o bien un aceptor de electrones (ej: oxígeno o peroxodisulfato) generándose la correspondiente especie oxidada del fotocatalizador (catión radical), o con un donador de electrones (ej: aminas o ácido ascórbico) generándose la correspondiente especie reducida del fotocatalizador (anión radical). Finalmente, el fotocatalizador en su estado oxidado o reducido reaccionará oxidando (**3**) o reduciendo (**4**) al sustrato objetivo y generando un catión o anión radical respectivamente (Esquema 1a). Esta última transferencia electrónica tiene lugar en el estado fundamental de ambos compuestos y está seguida de una etapa irreversible. Por tanto, en este caso, las reacciones de transferencia electrónica endergónicas son factibles ( $\Delta G > 0$  hasta 500 mV). Cabe destacar que la reacción entre en fotocatalizador desde su estado excitado y el sustrato (bien sea la molécula objetivo o un compuesto de sacrificio) es la etapa fotoquímica del ciclo, en la que se aprovecha la energía absorbida por el fotocatalizador para oxidar o reducir. El siguiente paso, es decir la reacción mediada por los radicales, se basa en un proceso puramente térmico.

Es importante señalar que no sólo las cuestiones termodinámicas van a influir en el proceso fotoquímico. Dado el corto tiempo de vida del estado excitado de los fotocatalizadores, habrá que tener en cuenta también aspectos cinéticos. Esto es, dicho tiempo de vida va a actuar como temporizador para llevar a cabo la transferencia electrónica, es decir, si la reacción no tiene lugar en el corto espacio de tiempo en el que el fotocatalizador está en su estado excitado, la reacción no tendrá lugar a pesar de estar termodinámicamente favorecida.<sup>[4]</sup>

Un incipiente tipo de activación que, aunque se encuentra dentro del área de la fotocatalisis, no requiere de la presencia de un fotocatalizador es la formación de complejos dador-aceptor. Compuestos que absorben en el UV, son capaces de formar complejos dador-aceptor en disolución, que presentan absorciones a mayores longitudes de onda (dentro de la región del visible) dando lugar a una separación de cargas que evoluciona dando lugar a distintas reacciones (mecanismo **5**, Esquema 1b)

El último modo de activación recogido en este artículo es la transferencia de energía. En estos procesos el fotocatalizador transfiere la energía absorbida al sustrato llevándolo a su estado excitado. Finalmente, desde el estado excitado, el sustrato evolucionará para dar lugar a la reacción correspondiente (mecanismo **6**, Esquema 1c). Aunque el concepto de transferencia de energía desde una molécula en su estado excitado a otra en estado fundamental ha



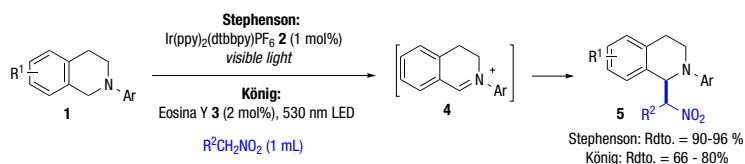
Esquema 1. Modos de activación en fotocatalisis homogénea

sido ampliamente estudiado en fotoquímica, son pocos los ejemplos existentes en fotocatalisis en comparación con las reacciones que transcurren a través de una transferencia electrónica. Para que una transferencia de energía pueda tener lugar es necesario que la energía del estado excitado del sensibilizador sea superior a la del estado excitado del sustrato a sensibilizar.<sup>[5]</sup>

## ACTIVACIÓN MEDIANTE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA

### a) Procesos oxidativos

El empleo de aminas terciarias con un bajo potencial de oxidación como materiales de partida ha dado lugar al desarrollo de un gran número de métodos catalíticos fotoredox para la formación de enlaces C-C en alfa a un grupo amino. Su oxidación directa por un fotocatalizador en estado excitado genera un radical catiónico centrado en el nitrógeno (mecanismo 2, Esquema 1), que evoluciona hacia la formación de un intermedio ión iminio (por abstracción

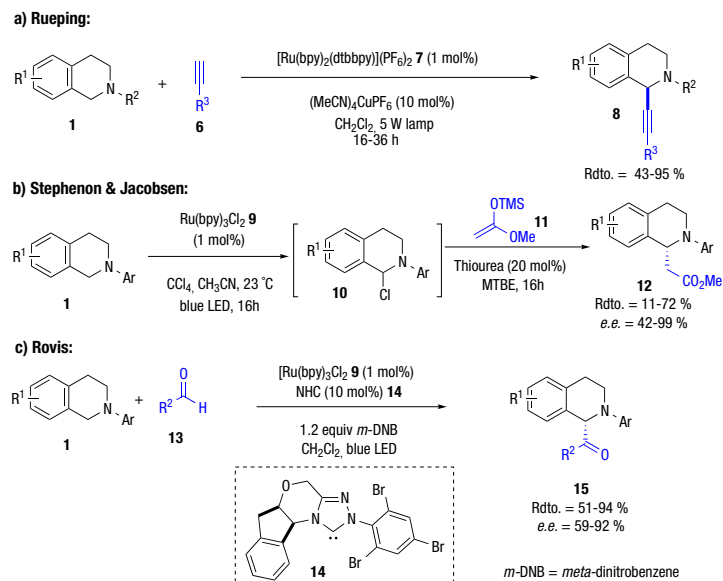


Esquema 2. Reacción fotocatalítica de aza-Henry mediada por luz visible

de hidrógeno en posición  $\alpha$ , ver 4, Esquema 2) que reaccionará con nucleófilos, o hacia la formación de un compuesto radicalario por pérdida de un proton (ver 17, Esquema 4) que reaccionará con compuestos electrófilos.

El primer ejemplo de la formación de ión iminio fue descrito por Stephenson en 2010, que empleando el catalizador de iridio 2 y distintos nitroalcanos como disolventes de la reacción, obtuvo isoquinolinas  $\alpha$ -funcionalizadas con un alto rendimiento (Esquema 2).<sup>[6]</sup> Posteriormente el grupo de König demostró que era posible llevar a cabo la reacción empleando fotocatalizadores orgánicos (eosina Y 3, Esquema 2), y expandió el alcance de la reacción a dialquilfosfonatos y malonatos.<sup>[7]</sup>

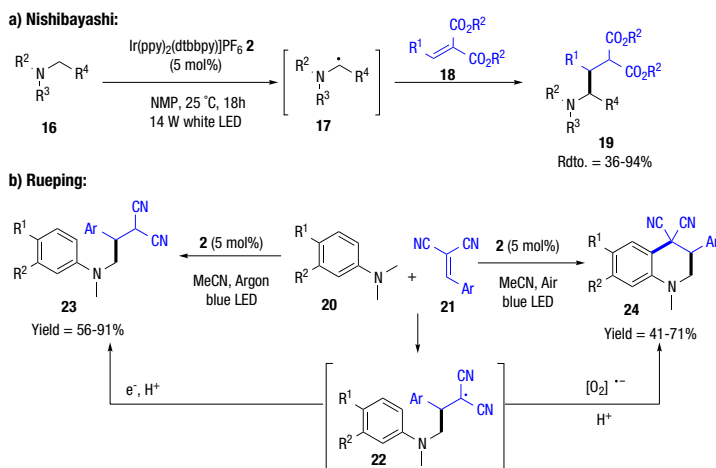
Asimismo, el empleo de dobles sistemas catalíticos (mediante la combinación de fotocatalisis y otro tipo de catalisis térmica) ha hecho posible la introducción de distintos nucleófilos, siendo incluso posible en muchos casos el control de la estereoselectividad del proceso. Rueping *et al.*, desarrollaron la  $\alpha$ -alquilación de isoquinolinas a partir de triples enlaces terminales 6, combinando catalisis metálica (capaz de activar el alquino) y fotocatalisis (que genera el ión iminio), obteniéndose una variedad de compuestos alquilados 8 con buen rendimiento (Esquema 3a).<sup>[8]</sup> Otro tipo de funcionalización es la desarrollada por Stephenson y Jacobsen en la que sintetizan  $\beta$ -amino ésteres 12 de forma enantioselectiva en un proceso "one-pot" (Esquema 3b).<sup>[9]</sup> Una primera etapa oxidativa empleando  $\text{CCl}_4$  como oxidante estequiométrico da lugar al intermedio clorado 10. A partir de dicho intermedio, se obtienen los  $\beta$ -amino ésteres por sustitución nucleófila enantioselectiva empleando la catalisis de "anion binding" con tioureas. Tanto la naturaleza del contraión como la fuente de haluro empleadas tienen gran influencia en la coordinación con la tiourea y por tanto en la enantioselectividad el proceso. Adicionalmente, el empleo de organocatalisis de carbenos *N*-heterocíclicos ha permitido llevar a cabo la síntesis enantioselectiva de  $\alpha$ -amino cetonas 15 (Esquema 3c).<sup>[10]</sup> La reacción transcurre a través de una primera etapa de oxidación fotocatalítica dando lugar al intermedio ión iminio, que es posteriormente atacado por el intermedio de Breslow generado *in situ* a partir del aldehído 13 y el catalizador carbénico 14, obteniéndose los productos finales con buen rendimiento y una elevada enantioselectividad (Esquema 3c). Si bien estos ejemplos ilustran procesos de catalisis cooperativa, recientemente se están diseñando sistemas bifuncionales en los cuales un fragmento de la molécula actúa como fotocatalizador, mientras que el segundo fragmento puede ser un organocatalizador.<sup>[11]</sup>



Esquema 3.  $\alpha$ -Funcionalización de tetrahidroisoquinolinas con dobles sistemas catalíticos mediados por luz visible

El segundo tipo de intermedios generados a partir de cationes radicalicos centrados en el nitrógeno son los radicales en posición alfa a un grupo amino (**17**, Esquema 4). Si bien los iones iminio **4** son electrófilos, estos radicales tienen un carácter nucleófilo, y han sido atrapados con una variedad de electrófilos, generando un nuevo abanico de estructuras. Un ejemplo interesante de este tipo de reactividad es el trabajo desarrollado por Nishibayashi en 2012, en el cual son capaces de atrapar dichos intermedios radicalicos con aceptores Michael para la obtención de 1,5-amino ésteres **19** (Esquema 4a).<sup>[12]</sup> El empleo de catalizadores de iridio y la elección del disolvente son críticos para la formación del radical intermedio **17**.

Rueping *et al.*, han desarrollado una variante muy picaz de este tipo de reacciones, que le permite obtener los compuestos ciclados o abiertos en función de la presencia o ausencia de oxígeno respectivamente en la reacción (Esquema 4b).<sup>[13]</sup> Las dos reacciones divergen en la reactividad del

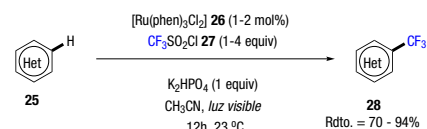


Esquema 4. Adición fotocatalítica de  $\alpha$ -amino radicales a aceptores de Michael

intermedio **22**. En ausencia de oxígeno, el intermedio **22** se reduce por reacción con el complejo de Ir(II) intermedio (generado tras la etapa oxidante inicial), dando lugar a un intermedio aniónico que inmediatamente se protona, generando **23** (Esquema 4b-izquierda). Sin embargo, en presencia de oxígeno, el complejo de Ir(II) se oxida a Ir(III), generando anión superóxido que oxidará al intermedio **22**, dando lugar a un carbocatión intermedio que cicla para producir los compuestos **24** (Esquema 4b-derecha).

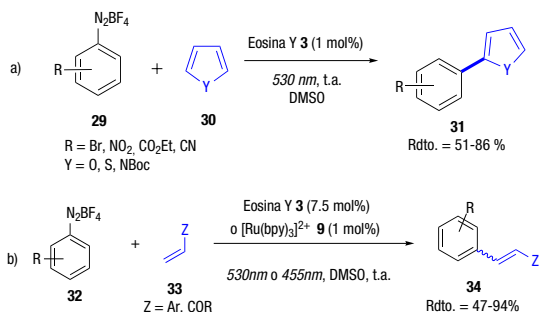
## b) Procesos reductivos

En 2012, MacMillan desarrolló un método muy elegante para la trifluorometilación de compuestos aromáticos empleando como fuente de trifluorometano el cloruro de sulfonilo **27** y el complejo de Ru(II) **26** como catalizador (Esquema 5).<sup>[14]</sup> La primera etapa de la reacción consiste en la reducción de **27** por parte del catalizador excitado, generando el correspondiente radical aniónico (véase mecanismo 1, Esquema 1), que evoluciona liberando Cl<sup>-</sup> y SO<sub>2</sub> y generando un radical trifluorometilo. Finalmente, este radical será atrapado por el compuesto aromático (rico en electrones) presente en el medio, dando lugar a los compuestos trifluorometilados con buenos o muy buenos rendimientos (Esquema 5). El desarrollo de dicha metodología resulta de gran importancia en el área farmacológica, ya que da acceso a compuestos con cierta estabilidad frente a la oxidación metabólica *in vivo*.<sup>[15]</sup>



Esquema 5. Trifluorometilación fotocatalítica de compuestos aromáticos y heteroaromáticos

Otra transformación ampliamente estudiada en fotocatalisis ha sido la formación de enlaces Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup>. Tradicionalmente estas transformaciones se llevan a cabo empleando catalizadores de paladio, níquel y cobre.<sup>[16]</sup> Sin embargo, la fotocatalisis ha desarrollado diversas metodologías alternativas empleando la luz visible como fuente de energía, y moléculas orgánicas como catalizadores de reacción. Un ejemplo de ello es la arilación de compuestos heteroaromáticos desarrollada por König *et al.*<sup>[17]</sup> El bajo potencial de reducción de la sales de diazonio **29** las convierte en los precursores ideales para la obtención de radicales arilo como intermedios clave en reacciones de arilación. Así, empleando 1 mol % de eosina Y **3** como fotocatalizador e irradiando con luz verde (530 nm), ha sido posible llevar a cabo la arilación de distintos heteroarilos ricos en electrones con buenos rendimientos (Esquema 6a). De manera similar, desarrollaron la versión fotocatalítica de la reacción de Meerwein para la arilación de alquenos, alquinos y enonas (Esquema 6b).<sup>[18]</sup> La reducción de la sal de diazonio por el fotocatalizador (véase mecanismo 2, Esquema 1) da lugar al radical arilo tras pérdida de nitrógeno. Dicho intermedio es consecutivamente atrapado por

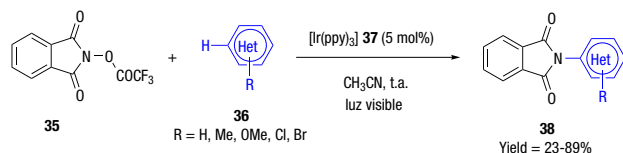


**Esquema 6.** a) Arilación C-H fotocatalítica de heteroareños a partir de sales de diazonio; b) Arilación de Meerwein mediada por luz visible

el alqueno presente en el medio, dando lugar a un nuevo intermedio radicalico. La oxidación de dicho intermedio regenera el fotocatalizador y da lugar a una especie carbocatiónica que evoluciona a los productos finales por pérdida de un protón. Estas reacciones también se llevaron a cabo exponiéndolas a la luz solar, con lo que se obtuvieron rendimientos muy similares a los obtenidos en el laboratorio, lo que demuestra la eficiencia y aplicabilidad del método.

Además de la formación de enlaces C-C, el desarrollo de nuevos métodos para la formación de enlaces C-heteroátomo ha sido otro de los objetivos clave de la fotocatalisis. Más concretamente, la síntesis de aminas aromáticas y heteroaromáticas ha acaparado gran atención, debido al gran número de fármacos, agroquímicos y materiales orgánicos que presentan este motivo en su estructura.

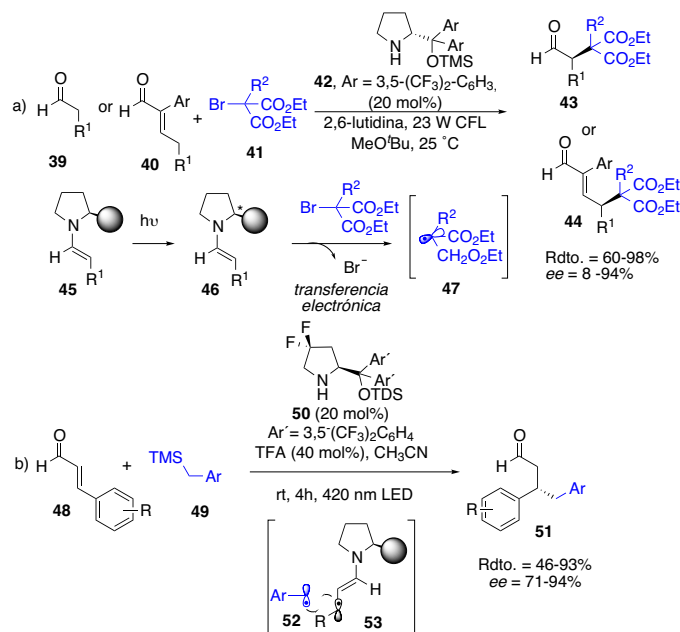
En los años 80, Skell demostró que el enlace N-Br de la *N*-bromoftalimida sufre una ruptura homolítica al ser irradiada con luz ultravioleta, generando un radical centrado en el nitrógeno, y un bromo radicalico.<sup>[19]</sup> Con estos precedentes, Sandford *et al.*, han desarrollado un método de aminación de arenos y heteroareños mediada por luz visible (Esquema 7).<sup>[20]</sup> Es conocido que la reducción de *N*-aciloxifalimidias alquil sustituidas dan lugar a un radical alquilo, CO<sub>2</sub> y ftalimida aniónica.<sup>[21]</sup> Sin embargo, incrementando el carácter electrón atractor del sustituyente de la *N*-aciloxifalimida, es posible revertir esta reactividad, a favor de la formación de un radical centrado en el nitrógeno. Así, partiendo de las *N*-trifluorometilaciloxifalimidias **35**, diversos arenos **36** y empleando un 5 mol% de Ir(ppy)<sub>3</sub> **37** como fotocatalizador de la reacción, los autores fueron capaces de obtener distintas ftalimidias *N*-ariladas con buenos rendimientos (**38**, Esquema 7). Además de este ejemplo pionero del grupo de Sandford, posteriormente se han desarrollado otros métodos de síntesis de aminas aromáticas empleando distintas fuentes



**Esquema 7.** Aminación fotocatalítica de compuestos aromáticos y heteroaromáticos mediada por luz visible a partir de *N*-aciloxifalimidias

de nitrógeno radicalico como derivados de hidroxilaminas<sup>[22]</sup> o sales de aminopiridinio.<sup>[23]</sup>

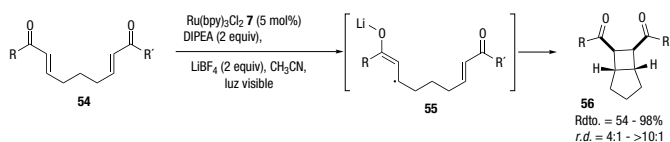
Melchiorre *et al.*, han demostrado que la presencia de un catalizador externo no siempre es necesaria para llevar a cabo reacciones fotoredox para la formación de nuevos enlaces C-C mediadas por luz visible. En 2015 demostraron que las enaminas **45** formadas por condensación de un aldehído **39/40** y una amina **42** secundaria pueden actuar como foto-iniciadores (absorción por encima de 400 nm)<sup>[24]</sup> en reacciones de  $\alpha$ -alquilación de aldehídos (Esquema 8a).<sup>[25]</sup> Inicialmente, la enamina en su estado excitado ( $E_{\text{ox}}$  (46<sup>+</sup>/46) = +2.50 V vs Ag/AgCl, NaCl sat.) es capaz de reducir al bromomalonato **41**, generando un radical alquilo **47** que reacciona con la enamina **45** en su estado fundamental de forma estereoselectiva. El intermedio  $\alpha$ -amino radicalico generado presenta un elevado carácter reductor, capaz de reducir una segunda molécula de bromo malonato, propagándose así la cadena radicalica. El empleo de un mecanismo radicalico permite resolver la limitación presente en las metodologías de  $\alpha$ -alquilación de enolatos y enaminas con haluros de alquilo mediante reacciones de sustitución nucleófila polares.<sup>[26]</sup> El método también permite la funcionalización de enales **40** en la posición  $\gamma$ , aunque con enantioselectividades más pobres (Esquema 8a). De manera similar, el mismo grupo ha demostrado que es posible llevar a cabo la  $\beta$ -alquilación enantioselectiva de enales **48** con alquilsilanos **49** (Esquema 8b).<sup>[27]</sup> El intermedio ión iminio generado por condensación del enal y el catalizador presenta absorción en el visible, y en el estado excitado es capaz de oxidar alquilo silanos ( $E_{\text{ox}}$  (im<sup>+</sup>/im) = +1.74 V vs Ag/AgCl, en CH<sub>3</sub>CN), generando un radical alquilo **52** que reaccionará con el radical  $\beta$ -enaminilo **53** dando lugar a los productos deseados (Esquema 8b)



**Esquema 8.** a)  $\alpha$ - y  $\gamma$ -alquilación enantioselectiva de aldehídos con aminas quirales y luz visible; b)  $\beta$ -alquilación enantioselectiva de enales mediada por luz visible

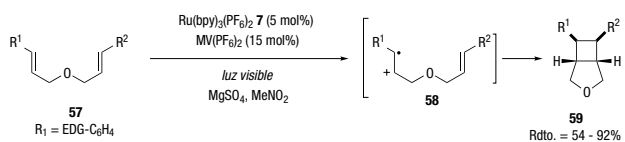
c) Reacciones que requieren donadores o aceptores de electrones estequiométricos

Además de las reacciones intermoleculares, los procesos fotoredox han sido ampliamente estudiados en reacciones intramoleculares. Un ejemplo de ello es la cicloadición [2+2] de aril enonas reportado por Yoon en 2008 (Esquema 9).<sup>[28]</sup> En primer lugar se produce una transferencia electrónica de la DIPEA (diisopropilamina) al Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>\*, dando lugar al complejo de Ru (I), que a continuación reduce a la cetona (mecanismo 4, Esquema 1), previamente activada por coordinación con LiCl (que actúa como ácido de Lewis). Así se genera el intermedio **55** que evoluciona hacia la formación del compuesto **56** (Esquema 9). La reacción transcurre con buenos rendimientos y diastereoselectividades con enonas aromáticas portadoras de grupos dadores o aceptores, pero no tiene lugar con sustituyentes alquílicos debido a que presentan un potencial de reducción más elevado. El método también es aplicable a la cicloadición [2+2] entre enonas y otros aceptores tipo Michael como ésteres o amidas α,β-insaturados.



Esquema 9. Cicloadición [2+2] de aril enonas mediada por luz visible

Sin embargo, este método está limitado a alquenos lo suficientemente electrón deficientes como para que el fotocatalizador sea capaz de llevar a cabo la reducción. De forma muy elegante, Yoon *et al.*,<sup>[29]</sup> han conseguido solventar esta limitación desarrollando un sistema oxidativo, que da acceso a las reacciones de cicloadición [2+2] de olefinas ricas en electrones (Esquema 10). En presencia de metil viológeno (MV<sup>2+</sup>) el Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>\* se oxida a [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (mecanismo 3, Esquema 1). Este complejo intermedio tiene un mayor poder oxidante, y por tanto es capaz de arrancar un electrón del doble enlace rico en electrones, generando el correspondiente catión radical **58**, que reacciona con el segundo doble enlace para dar lugar a los ciclobutanos **59** (Esquema 10).

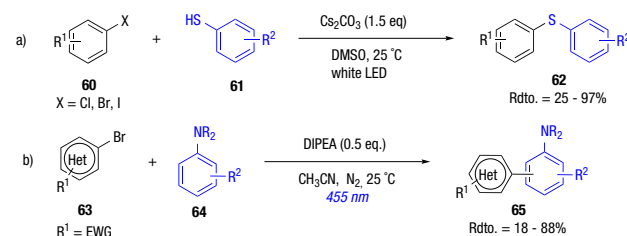


Esquema 10. Cicloadición [2+2] de estirenos mediada por luz visible

Estos dos trabajos de Yoon en conjunto reflejan muy bien la versatilidad y el amplio abanico de posibilidades que pueden ofrecer los procesos fotoredox, en función de la elección del fotocatalizador, y del mecanismo de activación.

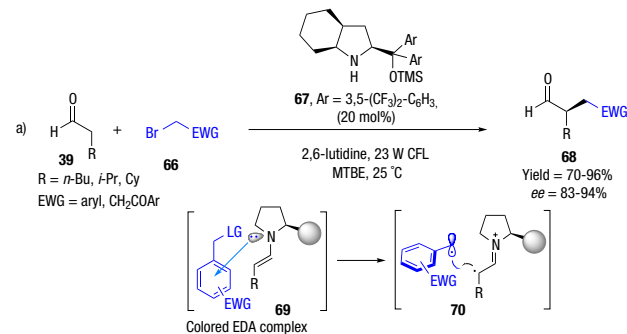
d) Formación de complejos dador-aceptor

Otro tipo de activación que no requiere el empleo de fotocatalizadores externos es la formación de complejos dador-aceptor capaces de absorber luz visible (mecanismo 5, Esquema 1). Un ejemplo de este tipo de reactividad es la síntesis de diaril tioéteres descrita por Miyake *et al.* (Esquema 11a).<sup>[30]</sup> Tiofenoles derivados **61**, y haluros de arilo **60**, en disolución en presencia de una base forman un complejo dador-aceptor coloreado, que al ser irradiado da lugar a una transferencia electrónica del tiofenol al haluro de arilo. La consecutiva pérdida de haluro genera un radical arilo que reacciona con el radical catión del tiofenol para dar lugar a los productos deseados **62** (Esquema 11a). La reacción se puede llevar a cabo con ioduros, con bromuros o cloruros de arilo, dando lugar a los productos deseados con mejor o peor rendimiento en función de la naturaleza electrónica de los sustituyentes presentes en el haluro de arilo, que favorecerán más o menos la formación de dicho complejo dador-aceptor. En el mismo año, König *et al.*, demostraron que la formación de dichos complejos no es exclusiva de tiofenoles, sino que también tiene lugar con anilinas **64**, pudiéndose llevar a cabo la (hetero)arilación de anilinas empleando luz azul (LED de 455 nm) como fuente de energía (Esquema 11b).<sup>[31]</sup>



Esquema 11. Formación de complejos dador-aceptor para la síntesis de diaril tioéteres (a) y la arilación de anilinas (b)

Adicionalmente, Melchiorre *et al.*, han demostrado que este tipo de activación mediante la formación de complejos dador-aceptor también puede aplicarse a procesos estereoselectivos (Esquema 12). Observaron que, en disolución, enaminas ricas en electrones forman con bromuros bencilícos complejos dador-aceptor coloreados **69**. Dichos complejos, al ser irradiados con luz visible, dan lugar a la



Esquema 12. α-Alquilación de aldehídos por formación de complejos dador-aceptor

formación de intermedios radicálicos muy próximos y en un espacio quiral geoméricamente restringido (**70** Esquema 12), favoreciendo la formación del enlace C-C de forma enantioselectiva, pudiéndose llevar a cabo la  $\alpha$ -alquilación con compuestos distintos de los bromomalonatos descritos previamente (Esquema 8).<sup>[32]</sup>

### ACTIVACIÓN MEDIANTE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

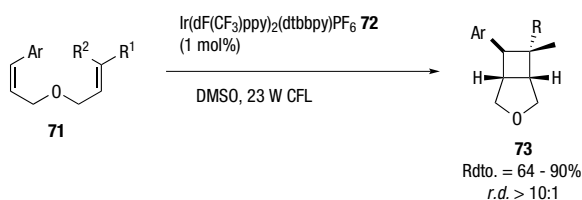
Aunque las reacciones fotoredox o de transferencia electrónica presentan un gran alcance sintético, están limitadas a compuestos con unas propiedades electroquímicas determinadas. En este sentido, Yoon *et al.*, se plantearon si sería posible desarrollar transformaciones similares a las descritas mediante transferencia electrónica, pero empleando un mecanismo de transferencia de energía (mecanismo **6**, Esquema 1), y de esta forma ampliar el alcance de dichas reacciones. En 2012 desarrollaron una reacción de cicloadición intramolecular [2+2] entre estirenos y dobles enlaces alquil-sustituídos empleando el catalizador de iridio **72** como fotosensibilizador de la reacción (Esquema 13).<sup>[33]</sup> La reacción da buenos resultados independientemente de la naturaleza electrónica de los sustituyentes presentes en el estireno, pero no tiene lugar con dos dobles enlaces alquil-sustituídos, debido a su elevada energía de triplete:

$$E_T(\text{derivados de estireno}) = 60 \text{ Kcal/mol};$$

$$E_T(\text{olefinas alquilicas}) = 76\text{-}84 \text{ Kcal/mol};$$

$$E_T(\text{Ir}) = 61 \text{ Kcal/mol}.$$

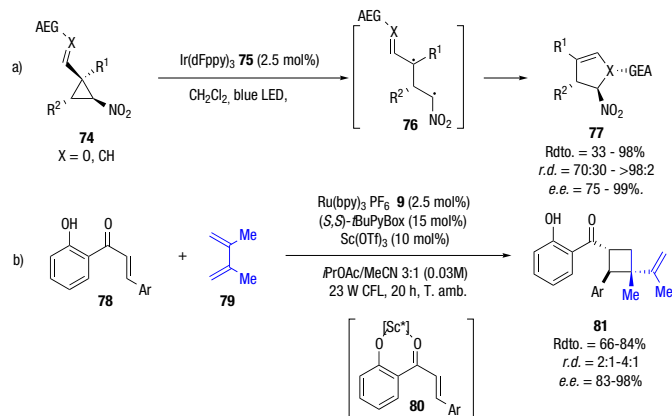
Tras este primer trabajo, Cibulka fue capaz de llevar a cabo la misma reacción empleando en este caso una aloxazina modificada como fotocatalizador, de la reacción,<sup>[34]</sup> Reiser *et al.*, diseñaron una foto-cicloadición regioselectiva de cinamatos y análogos,<sup>[35]</sup> mientras que Kwon ha descrito una [2+2] intramolecular cruzada que da acceso a biciclo-[3.3.1]-heptanonas puente.<sup>[36]</sup>



**Esquema 13.** Cicloadiciones [2+2] de estirenos y dobles enlaces activadas por transferencia de energía

Aunque estas transformaciones dan acceso a compuestos muy interesantes con varios centros quirales en la molécula, sería deseable poder llevarlas a cabo de forma estereoselectiva. Existen distintos modos de controlar la estereoselectividad en reacciones fotocatalíticas. Por un lado, partiendo de compuestos quirales, es posible obtener productos con una elevada riqueza enantiomérica mediante métodos que conserven y transmitan la quiralidad de los materiales de partida. Un ejemplo de ello, es el trabajo desarrollado por Alemán *et al.*, que partiendo de ciclopropanos quirales **74**, llevan a cabo una expansión de anillo

intramolecular para la obtención de dihidrofuranos y ciclopentenos **77** con dos o tres centros quirales (Esquema 14a).<sup>[37]</sup> Estudios por cálculos computacionales permiten determinar la transferencia de energía desde el catalizador de iridio excitado a los ciclopropanos **74** como el mecanismo de reacción más factible. Otro modo de llevar a cabo procesos estereoselectivos mediados por luz visible es mediante la combinación de ácidos de Lewis quirales y fotocatalisis. Empleando este modo de activación, Yoon ha desarrollado una reacción de cicloadición [2+2] enantioselectiva entre 2'-hidroxichalconas y 2,3-dimetil-1,3-butadieno (Esquema 14b).<sup>[38]</sup> El proceso está basado en una transferencia de energía del catalizador Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> excitado a la 2'-hidroxichalcona. Mientras que la transferencia de energía a **78** está prohibida ( $E_{T78} > E_{T[Ru]}$ ), la coordinación con un ácido de Lewis **80** produce una disminución de la energía de triplete de **78** suficiente para que la transferencia de energía pueda tener lugar ( $E_{T[Ru]} > E_{T80}$ ). Así se controla que únicamente las moléculas coordinadas al ácido de Lewis **80** den lugar a la reactividad deseada, y mediante el uso de ligandos quirales, se obtiene un proceso altamente estereoselectivo (Esquema 14b). Adicionalmente, existe otro modo de llevar a cabo procesos estereoselectivos, que consiste en el empleo de fotocatalizadores quirales. Meggers ha desarrollado una batería de fotocatalizadores quirales capaces de llevar a cabo tanto procesos fotoredox, como procesos de transferencia energética aplicando a su vez un entorno quiral muy restringido.<sup>[39]</sup>



**Esquema 14.** Reacciones estereoselectivas mediante activación por transferencia de energía

### CONCLUSIONES

El empleo de luz como fuente de energía en transformaciones químicas ha abierto la puerta al desarrollo de métodos sintéticos más "verdes" y tolerantes con el medio ambiente. No solo por el uso de luz visible como fuente de energía sino también por permitir el uso, cada vez más frecuente, de fotocatalizadores orgánicos libres de metales. Aunque a día de hoy, la fotocatalisis es un área relativamente joven, la variedad de métodos de activación que presenta da una

visión del amplio potencial sintético que ofrece. Es esta versatilidad una de las mejores ventajas que ofrece, ya que partiendo de una buena comprensión de los sistemas se puede encontrar el fotocatalizador adecuado para llevar a cabo la transformación química objetivo. Por tanto, cabe esperar que los estudios en este campo se incrementen considerablemente en los próximos años consolidándolo como una importante rama dentro del área de la fotoquímica con proyecciones hacia la búsqueda de posibles adaptaciones de interés a mayor escala.

## AGRADECIMIENTOS

L. M. agradece a la fundación Alexander von Humboldt por la beca post-doctoral y a la Comunidad de Madrid por un contrato de la modalidad 2 de Atracción al Talento. R. M.-H. agradece al DAAD una beca predoctoral de estancia corta y a la Asociación Apadrina la Ciencia y a Ford España/Ford Motor Company Fund la concesión de un contrato pre-doctoral.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Ciamician, *Science*, **1912**, *36*, 385.
- [2] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322; b) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 10075; c) C. Casadevall, A. Call, Z. Codolà, F. Acuña-Parés, J. Lloret-Fillol, *An. Quím.* **2016**, *112*, 133; d) M. A. Miranda, M. L. Marin, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2017**, *6*, 139; e) L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *ACIE*, **2018**, *57*, 10034; f) C. R. J. Stephenson, T. P. Yoon, D. W. C. MacMillan, *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & CO, Weinheim, **2018**; g) M. González-Béjar, *An. Quím.*, **2018**, *114*, 31.
- [3] A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58.
- [4] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1320.
- [5] (a) N. J. Turro, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 13; (b) W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 845; (c) N. J. Turro, En *Modern Molecular Photochemistry*, Eds. Benjamin/Cummings, California, **1978**, chap. 9, 296; (d) A. Albini, *Synthesis* **1981**, 249.
- [6] A. G. Condie, J. C. Gonzalez-Gomez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464.
- [7] D. P. Hari, B. König, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3852.
- [8] M. Rueping, R. M. Koenigs, K. Poschorny, D. C. Fabry, D. Leonori, C. Vila, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5170.
- [9] G. Bergonzini, C. S. Schindler, C.-J. Wallentin, E. N. Jacobsen, C. R. J. Stephenson, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 112.
- [10] D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094.
- [11] T. Rigotti, A. Casado-Sánchez, S. Cabrera, R. Pérez-Ruiz, M. Liras, V. A. de la Peña O'Shea, J. Alemán, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5928.
- [12] Y. Miyake, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3338.
- [13] S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823.
- [14] D.A. Nagib, D.W.C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224.
- [15] S. Purser, P.R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320.
- [16] Y. Yang, J. Lan, J. You, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8787.
- [17] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958.
- [18] P. Schroll, D. P. Hari, B. König, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 130.
- [19] a) J. C. Day, N. Govindaraj, D. S. McBain, P. S. Skell, J. M. Tanko, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4959; b) U. Lüning, P. S. Skell, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4289.
- [20] L. J. Allen, P. J. Cabrera, M. Lee, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5607.
- [21] a) K. Okada, K. Okamoto, N. Morita, K. Okubo, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9401; b) K. Okada, K. Okubo, N. Morita, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7377.
- [22] Q. Qin, S. Yu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3504.
- [23] T. W. Greulich, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 254.
- [24] A. Bahamonde, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8019.
- [25] M. Silvi, E. Arceo, I. D. Jurberg, C. Cassani, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6120.
- [26] A. G. Capacci, J. T. Malinowski, N. J. McAlpine, J. Kuhne, D. W. C. MacMillan, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1073.
- [27] M. Silvi, C. Verrier, Y. P. Reyl, L. Buzzetti, P. Melchiorre, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 868.
- [28] M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12886.
- [29] M. A. Ischay, Z. Lu, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8572.
- [30] B. Liu, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616.
- [31] L. Marzo, S. Wang, B. König, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 5976.
- [32] E. Arceo, I. D. Jurberg, A. Alvarez-Fernandez, P. Melchiorre, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 750.
- [33] Lu, Z.; Yoon, T. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10329.
- [34] V. Mojz, E. Svobodoá, K. Straková, T. Neveselý, J. Chudoba, H. Dvořáková, R. Cibulka, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12036.
- [35] S. K. Pagire, A. Hossain, L. Traub, S. Kerres, O. Reiser, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 12072.
- [36] J. Zhao, J. L. Brosmer, Q. Tang, Z. Yang, K. N. Houk, P. L. Diaconescu, O. Kwon, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9807.
- [37] J. Luis-Barrera, V. Laina-Martín, T. Rigotti, F. Peccati, X. Solans-Monfort, M. Sodupe, R. Mas-Ballesté, M. Liras, J. Alemán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7826.
- [38] T. R. Blum, Z. D. Miller, D. M. Bates, I. A. Guzei, T. P. Yoon, *Science*, **2016**, *354*, 1391.
- [39] L. Zhang, E. Meggers, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 320.



# Avances recientes en el diseño de catalizadores de naturaleza zeolítica para nuevas aplicaciones de interés industrial y medioambiental

Manuel Moliner

**Resumen:** Desde el último cuarto del siglo xx, las zeolitas han mostrado una extraordinaria aplicabilidad y adaptación como catalizadores comerciales en la industria química, preferentemente en la industria petroquímica y del refino. No obstante, la sociedad actual requiere, por un lado, de un modelo energético más eficiente con un cambio progresivo hacia el uso de fuentes renovables y, por otro lado, más conciencia medioambiental. Estamos, por tanto, en un momento clave para diseñar la siguiente generación de catalizadores que permita desarrollar, al menos en parte, la tecnología necesaria para enfrentarnos a estos retos energéticos y medioambientales. En el presente artículo, se pretende mostrar como gracias al conocimiento adquirido durante años en la síntesis de zeolitas, junto a la introducción de nuevos conceptos en el diseño molecular de las mismas, se abren excelentes posibilidades para su aplicación en nuevos procesos de interés industrial y medioambiental.

**Palabras clave:** Catálisis heterogénea, medio ambiente, procesos industriales, zeolitas, fuentes renovables, gases de efecto invernadero.

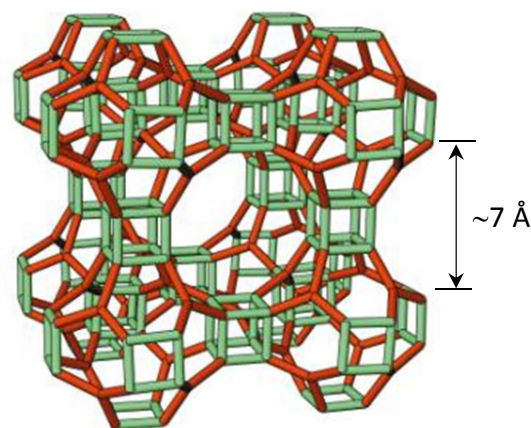
**Abstract:** Since the last quarter of the 20<sup>th</sup> century, zeolites have shown an extraordinary applicability as commercial catalysts in the chemical industry, mainly in petrochemistry and oil-refining. However, our present society requires the development of more efficient energy and environmental models with a progressive transition towards the use of renewable sources. We are right now in the precise moment to design the next generation of catalysts that will allow us to develop, at least in part, the required technology to face these energy and environmental challenges. In the present article, I attempt to highlight how the accumulated knowledge in the synthesis of zeolites for many years combined with the introduction of new molecular design concepts, open excellent possibilities for the application of zeolites in new environmental and industrial scenarios.

**Keywords:** Heterogeneous catalysis, environmental awareness, industrial processes, zeolites, renewable sources, greenhouse gases.

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son materiales porosos, principalmente aluminosilicatos, con estructuras cristalinas bien definidas formadas por poros y cavidades de dimensiones moleculares (entre los 3 y 10 Å, véase Figura 1).<sup>[1]</sup> A día de hoy se han descrito más de 220 distintas estructuras zeolíticas,<sup>[2]</sup> siendo posible controlar tanto su composición química como el tamaño y distribución de sus poros y cavidades. Esta amplia versatilidad en su preparación, ha permitido su utilización en aplicaciones de distinta índole, como adsorción, separación, sensores, biomedicina y, especialmente, catálisis.<sup>[3]</sup>

En los años 70-80, la zeolitas se empezaron a aplicar como catalizadores comerciales en distintos procesos petroquímicos como, por ejemplo, los procesos de isomerización, alquilación o craqueo,<sup>[4]</sup> llegándose a estimar que



**Figura 1.** Estructura cristalina de la zeolita ITQ-21 con sus dimensiones de poro. Reproducida de la referencia<sup>[17]</sup> con permiso de Springer Nature



M. Moliner

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, España  
C-e: mmoliner@itq.upv.es

Recibido: 16/05/2018. Aceptado: 30/07/2018.

cerca del 20% de la economía global vinculada a la preparación de catalizadores heterogéneos correspondía a catalizadores zeolíticos con aplicación en procesos petroquímicos.<sup>[4b]</sup> No obstante, los nuevos retos energéticos y medioambientales de la sociedad actual, como la búsqueda de nuevas fuentes energéticas renovables y respetuosas con

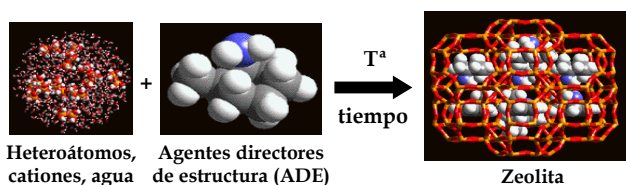


Figura 2. Proceso de síntesis hidrotérmica de zeolitas

el medioambiente, unida a la aparición en escena de nuevos materiales estructurados con excelentes propiedades físico-químicas, como los MOF,<sup>[5]</sup> derivados grafénicos,<sup>[6]</sup> o perovskitas híbridas,<sup>[7]</sup> entre otros, parecían desplazar el uso de las zeolitas a un segundo plano.

Sin embargo, en los últimos años las zeolitas han tenido un renacimiento gracias, principalmente, a su aplicación en nuevos procesos, incluyendo aquellos derivados de energías renovables y procesos medioambientales.<sup>[8]</sup> Como ejemplos de nuevos retos en los que las zeolitas presentan un enorme potencial, se encuentra la transformación de determinadas moléculas derivadas de la biomasa en moléculas plataforma de interés industrial,<sup>[8b, 9]</sup> o la eliminación selectiva de gases contaminantes atmosféricos, como el NOx, procesos en los que algunos catalizadores zeolíticos altamente activos y estables ya se han empezado a comercializar.<sup>[8a, 10]</sup> No obstante, además de la aplicabilidad de los materiales zeolíticos para nuevos procesos energéticos y medioambientales, otro gran reto actual es desarrollar nuevos catalizadores o mejorar aquellos ya conocidos para maximizar la producción de procesos clásicos bien establecidos, como puedan ser muchos procesos petroquímicos, mejorando la selectividad hacia los productos deseados a la vez que se minimiza la formación de subproductos no deseados.<sup>[3b]</sup>

La forma tradicional utilizada para el diseño de nuevos catalizadores zeolíticos se ha basado principalmente en una metodología de prueba-error, modificando distintas variables de síntesis (por ejemplo, relaciones Si/Al, con-

centración, temperatura, tiempo, etc.) y analizando los sólidos obtenidos. Esto es debido a que los mecanismos de nucleación y cristalización de zeolitas son extremadamente complejos, viéndose influenciados por un elevado número de variables y, por tanto, es difícil predecir “a priori” la formación de una determinada estructura zeolítica.<sup>[1]</sup> En cualquier caso, el conocimiento experimental adquirido a lo largo de los años, aunque no permite precisar con exactitud la formación de una determinada zeolita, sí se puede utilizar en cierta manera para favorecer la formación de estructuras cristalinas con propiedades estructurales similares o cercanas a las deseadas (tamaño de poros, cavidades, tamaño de cristal, etc.).<sup>[11]</sup>

En los últimos años, se está haciendo un esfuerzo importante en racionalizar la preparación de las zeolitas ayudados por técnicas computacionales, mediante las cuales, por un lado, se pretende acelerar y dirigir el descubrimiento de nuevos materiales basándose en algoritmos de optimización (redes neuronales, algoritmos genéticos, etc.),<sup>[12]</sup> y, por otro lado, utilizar cálculos teóricos que permitan predecir aquellas moléculas orgánicas, conocidas como agentes directores de estructura (ADE, véase Figura 2), que favorezcan energéticamente la formación de las zeolitas deseadas.<sup>[13]</sup> A pesar del indudable avance que supone el diseño “a priori” de una zeolita determinada, hasta el momento, la selección de los procesos químicos en los que dicha zeolita podría presentar buenos comportamientos catalíticos se plantea “a posteriori”, una vez conocidas las propiedades físico-químicas y basándose en el conocimiento previo. Como alternativa, y con el objetivo de mejorar la eficiencia de un catalizador zeolítico para un determinado proceso químico, recientemente hemos planteado un nuevo concepto basado en maximizar la interacción de la estructura cristalina con los estados de transición de las reacciones a estudiar.<sup>[14]</sup> Este concepto sencillo pero a la vez novedoso, busca hacer un mímico del estado de transición de la reacción objetivo, utilizando dicho mímico como ADE (véase Figura 3a y 3b) con el fin de generar la

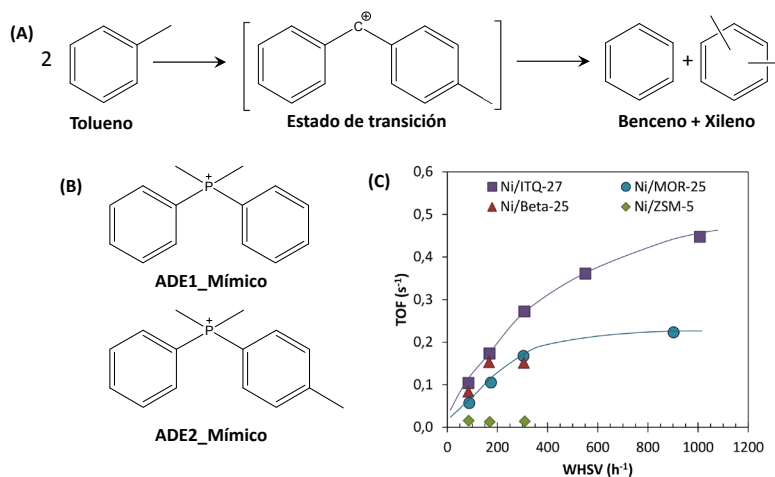


Figura 3. Mecanismo de reacción de la desproporción de tolueno (A), ADEs propuestos como mímicos del estado de transición de la reacción (B), y comparativa de la actividad catalítica de la zeolita ITQ-27 con otras zeolitas comerciales (C). Reproducida de la referencia <sup>[14]</sup> con permiso de AAAS

zeolita con la cavidad adecuada para maximizar el confinamiento del estado de transición de la reacción, y, por tanto, poder acelerar la reacción objetivo y, al mismo tiempo, incrementar las selectividades hacia los productos de interés (véase Figura 3c).

En el presente trabajo, pretendemos mostrar cómo las distintas estrategias seguidas recientemente en el diseño de catalizadores zeolíticos ha permitido no sólo mejorar la productividad de procesos catalíticos clásicos basados en fuentes no-renovables, maximizando el aprovechamiento de estas fuentes finitas, sino también su aplicación como catalizadores muy eficientes en el control de las emisiones de contaminantes atmosféricos, o en la transformación selectiva de fuentes renovables a productos de interés. Actualmente, nos encontramos en un momento clave para nuestra sociedad, en el que la generación de energía debe movilizarse gradualmente hacia el uso de fuentes renovables. Sin embargo, en el transcurso de este proceso sustitutivo, hay que ser altamente eficientes y generar menos residuos contaminantes para favorecer la sostenibilidad. En todo este proceso, la catálisis heterogénea es y será fundamental y, en particular, las zeolitas tienen y tendrán un papel protagonista.

#### SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y APLICACIONES CATALÍTICAS CLÁSICAS EN PROCESOS PETROQUÍMICOS Y DE QUÍMICA FINA QUE UTILIZAN CATALIZADORES DE NATURALEZA ZEOLÍTICA

La síntesis de zeolitas se lleva a cabo en condiciones hidrotermales, utilizando agua como disolvente a temperaturas comprendidas entre los 100 y los 200°C. El método tradicional de síntesis requiere de la preparación de un gel de reacción, en el que se introducen los precursores de los elementos que se quieren introducir en la red cristalina (principalmente silicio y aluminio), junto a cationes inorgánicos (en su mayoría alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, Na, K, etc.) y cationes orgánicos (normalmente amonios) en un medio alcalino (pHs~9-12).<sup>[1]</sup> Una vez conseguida la mezcla homogénea, ésta se introduce en un autoclave con funda de teflón a la temperatura deseada durante un tiempo determinado. El material cristalizado presenta en su interior los cationes orgánicos recluidos, que son los que actúan como plantilla para generar los poros y cavidades de las zeolitas.<sup>[11]</sup> Con el fin de dejar libres esos espacios para poder facilitar la difusión de los reactivos y productos en las reacciones de interés en los que la zeolita se utilizará como catalizador, habrá que realizar una etapa de calcinación en aire a temperaturas superiores a los 550°C, eliminando así esas especies orgánicas ocluidas.

De manera general, y gracias al conocimiento adquirido durante años, se puede afirmar que la forma y tamaño de los poros y cavidades de las zeolitas obtenidas, presenta una correlación directa con el tamaño, forma y rigidez de las moléculas orgánicas utilizadas como ADEs.<sup>[11, 15]</sup> De hecho, se ha observado que moléculas orgánicas grandes y rígidas favorecen la formación de zeolitas con poros grandes, mientras que moléculas orgánicas más flexibles y pequeñas favorecen la formación de zeolitas con poros más

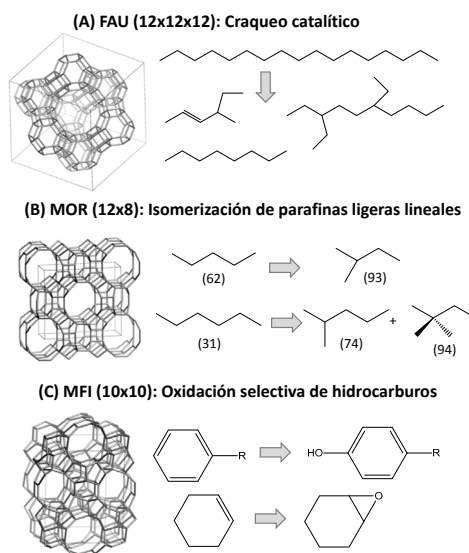
pequeños. Teniendo esto en cuenta, muchos grupos de investigación, tanto de la academia como de la industria, han estudiado sistemáticamente familias de moléculas orgánicas con distintos tamaños, con el objetivo de descubrir nuevas estructuras zeolíticas siguiendo, principalmente, la metodología de prueba-error.<sup>[16]</sup>

El tamaño de los poros y cavidades de las zeolitas permite definir en qué tipo de procesos químicos podrán ser utilizadas. De hecho, una de las principales propiedades de las zeolitas es su capacidad para actuar como tamiz molecular, de manera que la geometría y tamaño de los poros permitan discriminar la difusión de los reactivos y productos a lo largo de los cristales por su tamaño, permitiendo no sólo maximizar la actividad catalítica sino también la selectividad hacia los productos deseados. Por tanto, las zeolitas se pueden clasificar atendiendo al tamaño de sus poros (o lo que es lo mismo, al número de átomos que conforman su apertura) teniendo zeolitas de poro pequeño (8 átomos, 3.5-4.0 Å), de poro medio (10 átomos, 5.0-5.5 Å), de poro grande (12 átomos, 6.5-7.0 Å), o poro extra-grande (>12 átomos, > 7 Å).

Durante muchos años, el campo de la síntesis de zeolitas se ha centrado en la preparación de zeolitas con poros de tamaño medio y grande, puesto que dichos materiales presentan la porosidad adecuada para favorecer la transformación de un gran número de moléculas orgánicas con tamaños relativamente voluminosos, como son la mayoría de las que se pueden encontrar en los procesos petroquímicos y del refino.<sup>[4a, 17]</sup> De hecho, la práctica totalidad de catalizadores zeolíticos que se utilizan industrialmente en refinerías presentan topologías de red con estos tamaños de poros.

Una de las primeras zeolitas utilizadas como catalizador comercial fue la zeolita Y, con estructura FAU. Dicha estructura presenta un sistema de canales tridimensional de poro grande con grandes cavidades en su interior (véase Figura 4a). La zeolita Y es el catalizador utilizado industrialmente para la reacción de craqueo catalítico, en la que se pretende transformar hidrocarburos pesados con altos puntos de ebullición (>315°C) en hidrocarburos de cadena más corta (véase Figura 4a), principalmente dentro del rango de los productos que conforman la gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) y el diésel (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>).<sup>[18]</sup> El desarrollo de la tecnología para llevar a cabo la reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado, incluyendo tanto el reactor como el catalizador adecuado, se considera como uno de los grandes desarrollos de la ingeniería química en el siglo xx, y ha permitido adecuar la producción de la demanda variable a lo largo de los años y según localización geográfica.

Otra zeolita que presenta una gran relevancia en la industria del refino es la zeolita mordenita (MOR). Esta zeolita presenta un sistema de poros grandes interconectados con poros pequeños, formando unas cavidades pequeñas en dicha intersección (véase Figura 4b), que permite de manera selectiva la isomerización de parafinas ligeras lineales presentes, por ejemplo, en corrientes de nafta de destilación directa, en parafinas ramificadas (véase Figura 4b). Aumentar el grado de ramificación de estos hidrocarburos supone incrementar el octanaje de la corriente



**Figura 4.** Estructura de la zeolita FAU para la reacción de craqueo catalítico (A), estructura de la zeolita MOR para la reacción de isomerización de parafinas donde entre paréntesis se muestran los números de octano de cada molécula (B), y estructura de la TS-1 (MFI) para las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos (C)

© 2018 Real Sociedad Española de Química

tratada, lo cual es determinante para mejorar la eficiencia de los motores de combustión. Cabe destacar que en la actualidad un gran número de refinerías a escala global están utilizando un catalizador basado en mordenita desarrollado de manera conjunta por el ITQ y la empresa CEPSA.<sup>[19]</sup>

Además de la aplicación de distintas zeolitas en procesos petroquímicos, su aplicación industrial también se ha descrito en procesos de química fina.<sup>[20]</sup> Un claro ejemplo es el desarrollo por investigadores de la multinacional italiana ENI de la zeolita de poro medio ZSM-5 conteniendo átomos aislados de titanio en la red cristalina (TS-1, véase Figura 4c), para su aplicación como catalizador selectivo en la oxidación de distintos hidrocarburos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante.<sup>[20a, 20b]</sup> Entre los procesos de oxidación que utilizan la zeolita TS-1 como catalizador industrial, cabe destacar la hidroxilación de compuestos aromáticos,<sup>[21]</sup> epoxidación de alquenos,<sup>[22]</sup> oxigenación de alcanos y alcoholes,<sup>[23]</sup> o amoximación de cetonas,<sup>[24]</sup> entre otros. La síntesis de la zeolita TS-1 por los investigadores de ENI sirvió como punto de partida para el desarrollo de otros titanosilicatos con estructuras zeolíticas con poros más grandes, como por ejemplo la zeolita Beta (poros de ~6.5-7 Å), desarrollada en el ITQ, lo que permitió su uso para la oxidación selectiva de moléculas más voluminosas que las utilizadas con la TS-1 (poros de ~5-5.5 Å).<sup>[25]</sup>

#### NUEVOS DESARROLLOS Y APLICACIONES CATALÍTICAS DONDE LAS ZEOLITAS PRESENTAN PROPIEDADES ÚNICAS

Como se ha comentado anteriormente, en los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo en buscar alternativas energéticas al uso del petróleo, no sólo para obtener combustibles líquidos, sino también para desarrollar y obtener productos químicos de gran valor añadido. En

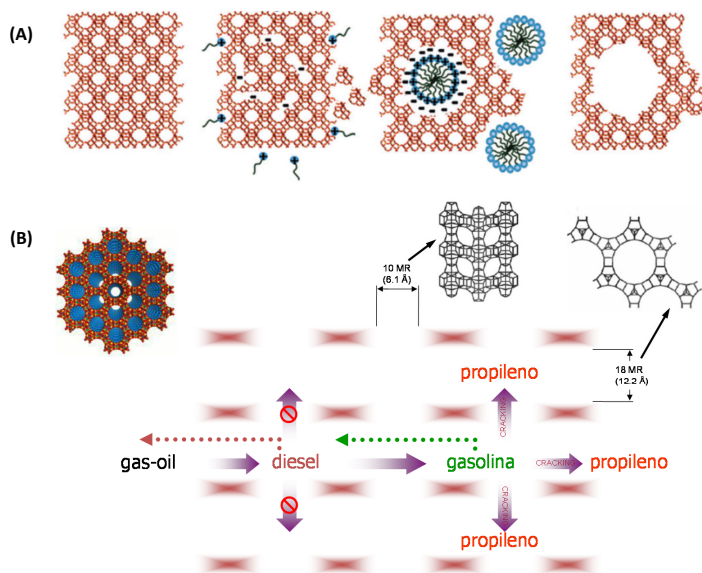
este sentido, la sustitución total o parcial de las fuentes no renovables por otras fuentes renovables no será inmediata, ya que todavía se necesita desarrollar a corto-medio plazo toda la tecnología necesaria para ello. No obstante, mientras esto sucede, será importante desarrollar nuevos catalizadores para procesos bien establecidos, que permitan mejorar la producción de los productos de interés minimizando la formación de residuos o subproductos no deseados.

Por otro lado, la legislación medioambiental es cada día más restrictiva, limitándose cada vez más la concentración de agentes contaminantes que pueden ser emitidos al medioambiente. Un claro ejemplo es la nueva normativa medioambiental de la Unión Europea relativa a la emisión de gases, principalmente de aquellos relacionados con el transporte (Euro 6), la cual limita las emisiones de algunos de los gases promotores del calentamiento global del planeta, tales como el CO<sub>2</sub> o los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>).<sup>[26]</sup> Por tanto, es prioritario a corto plazo el desarrollo de materiales que permitan convertir o atrapar selectivamente los contaminantes atmosféricos, con el fin de cumplir con la legislación medioambiental.

#### Procesos más eficientes basados en fuentes no-renovables

- *Catalizadores más selectivos para el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)*

Hasta el momento, el mercado automovilístico, principalmente en Europa, demanda una mayor cantidad de combustible de tipo diésel que gasolina,<sup>[27]</sup> siendo necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan maximizar la obtención de diésel frente a gasolina en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).



**Figura 5.** Método post-sintético para la preparación de la zeolita FAU mesoporosa (A), y estructura de la zeolita multiporo ITQ-33, la cual permite controlar el tráfico molecular de reactivos y productos (B). Adaptado de las referencias<sup>[30a, 31]</sup> con permiso de la Royal Society of Chemistry y Springer Nature, respectivamente

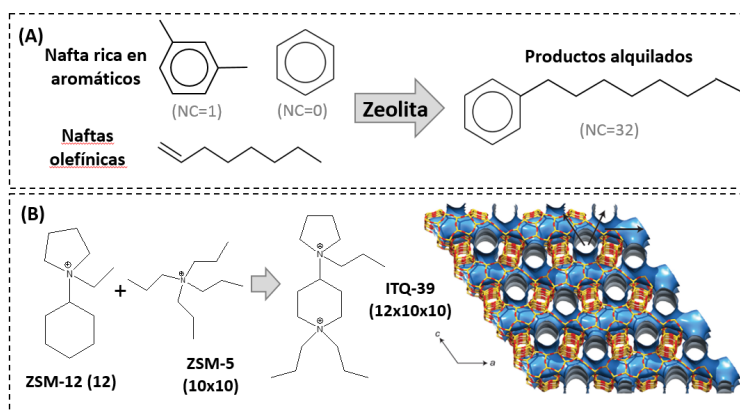
Una posible alternativa es la modificación post-sintética de la zeolita utilizada industrialmente la zeolita FAU, intentando proporcionar cierta mesoporosidad en sus cristales.<sup>[28]</sup> El objetivo final es generar poros más grandes en los cristales de FAU, de manera que los hidrocarburos pesados presentes en las corrientes que entran en el FCC, se fraccionen en moléculas grandes dentro del rango de productos del diésel. Para ello, se han propuesto distintas alternativas para la preparación de la zeolita FAU mesoporosa, tanto por disolución parcial de la estructura cristalina utilizando medios ácidos o básicos,<sup>[29]</sup> como por reorganización estructural utilizando moléculas orgánicas tipo surfactantes (véase Figura 5a).<sup>[30]</sup> Estos materiales tipo FAU mesoestructurados permiten incrementar el rendimiento a productos tanto en el rango de la gasolina como en el del diésel entre 1-2%.<sup>[29c, 30a]</sup>

Como alternativa a la zeolita comercial FAU, hace unos años, se propuso el diseño de zeolitas con poros de distinto tamaño, conocidas como zeolitas multiporosas, para maximizar la formación de algunos de los productos de mayor interés en la reacción de craqueo catalítico, como son el diésel y las olefinas ligeras, particularmente propileno.<sup>[3d, 31]</sup> Esto es un paradigma novedoso en el campo, ya que para maximizar la formación de productos tan distintos en tamaño, habitualmente se plantea la mezcla de dos materiales distintos. Sin embargo, las zeolitas multiporosas sacan provecho a la distinta velocidad de difusión de reactivos y productos a través de sus poros de diferente diámetro, de manera que se favorece el control del tráfico molecular a través de los mismos. Esto permite a las moléculas difundir preferentemente y transformarse selectivamente por algunos de los poros, mejorando, por tanto, la formación de los productos deseados (véase Figura 5b). Con este objetivo, se diseñó la zeolita ITQ-33, la primera zeolita descrita en la bibliografía con un sistema multiporoso que combina un ca-

nal de poros extra-grande (>10 Å) interconectado con dos canales independientes de poro medio (~5 Å) (véase Figura 5b). Se favorece así la formación de las moléculas voluminosas en el rango de diésel en los poros extra-grandes, y la formación de las moléculas ligeras, preferentemente propileno, en los poros más pequeños.<sup>[31]</sup>

– *Revalorización de corrientes de bajo valor en refinería: alquilación selectiva de aromáticos en diésel*

Los procesos de alquilación selectiva de aromáticos con olefinas ligeras para obtener productos químicos de interés industrial, como el cumeno o el etilbenceno, utilizando para ello distintas estructuras zeolíticas como catalizadores, se han estudiado ampliamente en la bibliografía y se encuentran en aplicación industrial.<sup>[32]</sup> Dada la necesidad de maximizar la obtención de productos químicos en el rango del diésel, y la excelente capacidad de las zeolitas ácidas para llevar a cabo la alquilación selectiva de productos aromáticos, se ha planteado la posibilidad de transformar corrientes reales de refinería de bajo valor añadido, pero ricas en aromáticos y olefinas ligeras, en productos pertenecientes al rango de los combustibles líquidos, principalmente diésel, utilizando zeolitas como catalizadores.<sup>[33]</sup> En este punto, hay que tener en cuenta que las corrientes de refinería de bajo valor van a presentar productos de distinto tamaño, encontrándose, por un lado, moléculas de tamaño relativamente grande, como los productos aromáticos, y por otro lado, moléculas de tamaño más pequeño, como las olefinas ligeras (véase Figura 6a). Parece lógico pensar que el uso de una zeolita con una topología multiporosa, que sea capaz de regular el tráfico molecular de las moléculas a través de los poros de distinto tamaño, favorecería la difusión de los reactivos y productos, maximizando la formación de los productos alquilados deseados.



**Figura 6.** Moléculas presentes en corrientes de nafta de refinería ricas en aromáticos y olefinas ligeras donde se muestra entre paréntesis el número de cetano de cada molécula (A); y racionalización del ADE bifuncional para la síntesis de la zeolita multiporosa ITQ-39 (B). Adaptado de la referencia<sup>[36a]</sup> con permiso de Springer Nature

Considerando este punto, se propuso el diseño racional de un agente director de estructura orgánico (ADE), que permitiese la cristalización de una nueva zeolita con poros de tamaño grande (~6.5-7 Å) interconectados con poros de tamaño medio (~5 Å), con el fin de maximizar la difusión de aromáticos voluminosos y olefinas ligeras, respectivamente. Para ello, se diseñó una molécula orgánica con un cuerpo rígido y voluminoso, mimetizando el empleado por otros autores en la bibliografía para dirigir la formación de estructuras monodireccionales con poros grandes, como la ZMS-12,<sup>[34]</sup> con grupos alquilo flexibles, que se han descrito como eficientes para la síntesis de zeolitas de poro medio, como la ZSM-5 (véase Figura 6b).<sup>[35]</sup> Esta fusión molecular racionalizada para el ADE, ha permitido la cristalización de la zeolita ITQ-39, la cual gracias a su naturaleza multiporosa, presenta mejores rendimientos hacia productos en el rango de diésel utilizando corrientes industriales de refinería que la mayoría de zeolitas comerciales.<sup>[36]</sup>

– *Desproporción de tolueno a xilenos: hacia un catalizador conceptualmente enzimático*

Otra reacción de gran interés en la industria petroquímica es la reacción de desproporción de tolueno a xilenos, dado que estos productos son muy demandados por sus aplicaciones como disolventes o precursores de polímeros.<sup>[32a]</sup> Esta reacción se lleva a cabo comercialmente utilizando tanto la zeolita ZSM-5 (poro medio, ~5 Å) como la zeolita mordenita (poro grande, ~6.5 Å), cuyas propiedades físico-químicas han sido optimizadas específicamente para este proceso catalítico a lo largo de los años mediante experimentos basados en metodologías de prueba-error.<sup>[32a]</sup> Todo el conocimiento adquirido durante años acerca de este proceso catalítico ha permitido comprender su mecanismo de reacción, basado en una reacción bimolecular de dos moléculas de tolueno, capaces de producir una molécula de benceno y otra de xileno a través de un estado de transición más grande que los productos formados (véase Figura 3a).<sup>[37]</sup>

Teniendo esto en cuenta, hemos introducido recientemente un nuevo paradigma en la síntesis de zeolitas, el cual

está basado en el diseño de ADEs que mimeticen el estado de transición de la reacción objetivo, como la reacción de desproporción de tolueno, con la intención de dirigir la formación de estructuras zeolíticas que presenten las cavidades adecuadas para estabilizar dicho estado de transición.<sup>[14]</sup> De esta manera, el catalizador zeolítico obtenido minimizaría la energía de activación del estado de transición de la reacción, favoreciendo la actividad catalítica y/o la selectividad del proceso. Siguiendo la nueva metodología propuesta, se han diseñado distintas moléculas orgánicas con forma y tamaño análogo al estado de transición de la reacción de desproporción de tolueno, siendo posible cristalizar la zeolita ITQ-27, la cual muestra una mayor actividad intrínseca para esta reacción comparada con otras zeolitas utilizadas comercialmente para este proceso (véase Figura 3c).<sup>[14]</sup>

Cabe destacar que esta metodología basada en el diseño de ADEs mímicos de estados de transición también se ha empleado recientemente en el diseño de catalizadores zeolíticos más eficientes para las reacciones de isomerización selectiva de etilbenceno a xilenos,<sup>[14]</sup> síntesis de adamantano<sup>[14]</sup> y metanol a olefinas,<sup>[38]</sup> todas ellas de gran interés en la industria petroquímica y de química fina. Estos resultados validan la nueva metodología de diseño de zeolitas “a la carta” para determinadas reacciones de interés industrial, abriendo nuevas oportunidades en la preparación de catalizadores zeolíticos con potencial aplicabilidad comercial.

### Procesos medioambientalmente eficientes para la transformación selectiva de gases contaminantes

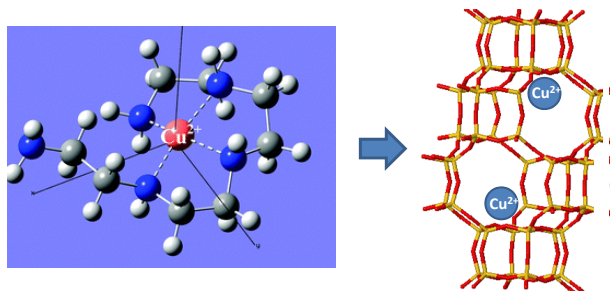
– *Eliminación selectiva de NOx de fuentes móviles*

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son algunos de los gases de efecto invernadero de origen antropogénico más contaminantes emitidos a la atmósfera, junto al CO<sub>2</sub> y al metano. La emisión de NOx se debe principalmente a la combustión de distintos combustibles líquidos en vehículos motorizados, principalmente en aquellos vehículos que utilizan diésel como combustible. Las nuevas normativas

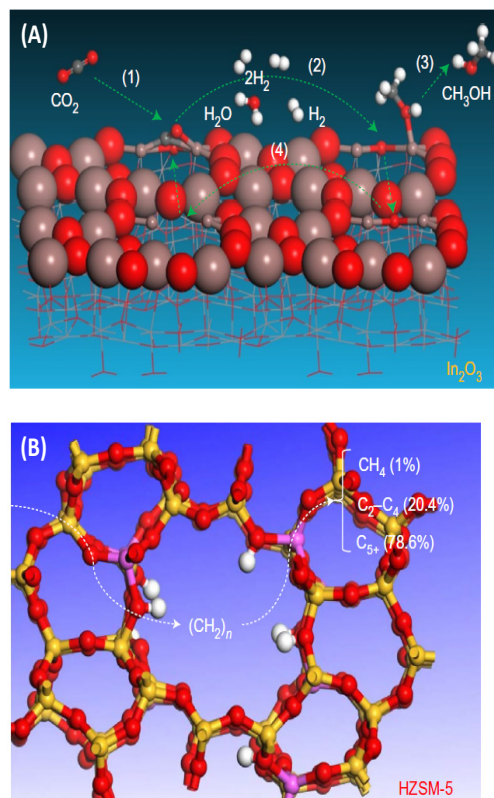
reguladoras de las emisiones de gases son cada vez más restrictivas, limitando considerablemente la concentración de NOx que puede ser emitida a la atmósfera. Por ello, en los últimos años se ha puesto de manifiesto la necesidad de racionalizar la preparación de catalizadores que sean capaces de transformar esos gases contaminantes en componentes inocuos para el medio ambiente.

De entre los distintos procesos descritos para controlar las emisiones de los óxidos de nitrógeno, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx a nitrógeno y agua, utilizando amoníaco como agente reductor, es posiblemente el método más eficiente.<sup>[39]</sup> Recientemente, se ha mostrado que los catalizadores basados en zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades, tales como la CHA o la AEI, presentando átomos de cobre aislados en sus cristales,<sup>[10b, 40]</sup> muestran una excelente actividad catalítica y una elevada estabilidad hidrotérmica. Este hecho es muy importante, ya que en los tubos de escape de los automóviles con motores de combustión interna, se van a generar altas temperaturas (incluso superiores a los 700 °C) en presencia de vapor de agua, condiciones muy severas que pueden favorecer la desactivación permanente de los catalizadores.

La incorporación de los átomos de cobre en las zeolitas de poro pequeño normalmente se lleva a cabo mediante etapas post-sintéticas de intercambio catiónico, en las que dependiendo de las propiedades físico-químicas de las zeolitas (por ejemplo, tamaño de cristal, relación Si/Al, distribución de aluminio, presencia de defectos estructurales, etc.), la distribución final y estabilidad de dichas especies metálicas pueden verse manifiestamente mermadas. Por tanto, con el objetivo de mejorar la incorporación y estabilización de las especies aisladas de cobre, distintos grupos de investigación han desarrollado recientemente nuevas metodologías de preparación de dichas zeolitas utilizando complejos organometálicos de cobre sencillos como ADEs (véase Figura 7).<sup>[41]</sup> Estos procesos permiten, además, reducir los costes de su preparación debido a que dichos materiales con cobre se sintetizan en una única etapa, evitando los procedimientos multietapa necesarios para la incorporación del cobre por tratamientos post-sintéticos.



**Figura 7.** Complejo organometálico, Cu-TEPA, utilizado para la síntesis directa de la zeolita Cu-CHA para su posterior uso en la RCS de NOx. Adaptado de la referencia<sup>[41d]</sup> con permiso de la Royal Society of Chemistry



**Figura 8.** Combinación de catalizadores, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) y ZSM-5 (B), para llevar a cabo las reacciones consecutivas de transformación selectiva de CO<sub>2</sub> en combustibles líquidos. Reproducido de la referencia<sup>[42a]</sup> con permiso de Springer Nature

#### – Transformación de CO<sub>2</sub> a productos químicos de interés

La combustión de fuentes no-renovables está generando un aumento continuado de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, lo cual se ha demostrado que guarda una relación directa con el incremento de la temperatura media del planeta. En este sentido, en los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo en intentar reciclar químicamente el CO<sub>2</sub> generado. En particular, algunos trabajos recientes han mostrado la posibilidad de transformar el CO<sub>2</sub> en productos de interés, tales como combustibles líquidos u olefinas ligeras, utilizando catalizadores bifuncionales que permiten llevar a cabo reacciones consecutivas (véase Figura 8).<sup>[42]</sup> Por ejemplo, la presencia de determinados óxidos metálicos, como In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, permite transformar, en determinadas condiciones, el CO<sub>2</sub> en metanol, y su combinación con determinadas estructuras zeolíticas, como la zeolita de poro medio ZSM-5 o de poro pequeño SAPO-34, cataliza la transformación selectiva de ese metanol en productos en el rango de las gasolinas<sup>[42b]</sup> o en olefinas ligeras,<sup>[42c]</sup> respectivamente.

Estos resultados pioneros ponen de manifiesto el importante papel que las zeolitas pueden jugar en la transformación selectiva de CO<sub>2</sub> a productos de interés, y permiten predecir que la capacidad de controlar tanto la estructura zeolítica, como su composición química y/o tamaño de cristal, entre otras propiedades, permitirá mejorar las prestaciones catalíticas para estos procesos reactivos consecutivos de gran relevancia industrial y medioambiental.

**Obtención de productos químicos de interés a partir de fuentes renovables**

– *Transformación selectiva de la biomasa a productos aromáticos de gran valor*

La transformación de derivados de la biomasa a productos químicos de interés industrial es un campo de investigación que en los últimos 15 años ha despertado un gran interés, ya que la biomasa es considerada una fuente renovable.<sup>[43]</sup> No obstante, es importante indicar que el uso de la biomasa para obtener energía o productos químicos presenta un debate importante, ya que la explotación de la misma para estos fines entra en clara confrontación con otros problemas de índole social, por ejemplo relacionados con la producción de alimentos. Así pues, no se puede considerar la biomasa como alternativa única a las actuales fuentes no-renovables, pero su contribución futura sí que puede ser importante, particularmente para complementar la obtención de determinados productos químicos de gran valor.

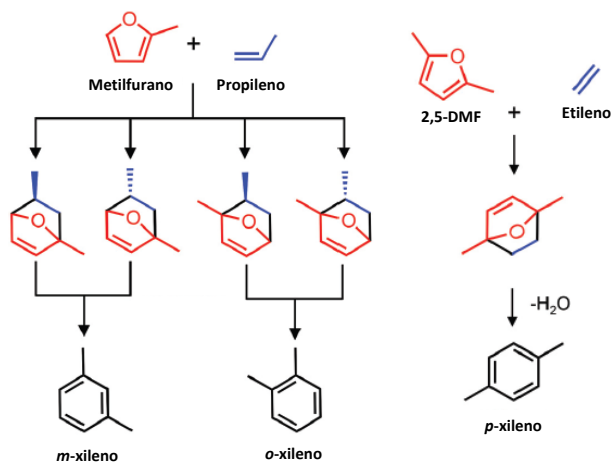
Un claro ejemplo es la obtención de productos aromáticos (benceno, tolueno o xilenos, entre otros), así como sus derivados oxigenados (ácido benzoico, anhídrido ftálico o el ácido tereftálico, entre otros), cuyo consumo supera las 140 millones de toneladas por año, y que en la actualidad se obtienen prácticamente de forma exclusiva de fuentes no-renovables, principalmente del petróleo.<sup>[44]</sup> Como alternativa al uso de las fuentes no renovables, se está empezando a trabajar con fuentes derivadas de la biomasa para producir esos compuestos aromáticos, a través de transformaciones consecutivas basadas en reacciones sencillas de cicloadición, como la Diels-Alder, seguidas de una etapa de deshidratación o deshidrogenación para dar el producto aromático requerido (véase

se Figura 9).<sup>[45]</sup> De esta manera, la elección de distintos dienos conjugados (por ejemplo, furanos y derivados) con distintos dienófilos (por ejemplo, olefinas ligeras) permite la formación de distintos derivados cíclicos aromáticos con eficiencias atómicas cercanas al 100%.<sup>[44]</sup> La enorme versatilidad de las zeolitas para controlar no sólo su estructura cristalina (poros y cavidades), sino también su composición química (acidez Brønsted/acidez Lewis, o hidrofobicidad/hidrofilicidad), permite maximizar la formación de un gran número de productos aromáticos a través de estas rutas de naturaleza renovable, incluso permitiendo la síntesis selectiva de los distintos xilenos (*o*-, *m*-, o *p*-xilenos).<sup>[44-45]</sup>

– *Materiales zeolíticos para su uso en dispositivos fotovoltaicos*

De las posibles fuentes renovables, la energía solar es de las más atractivas, siendo la tercera energía renovable más importante en términos de capacidad global instalada.<sup>[46]</sup> La fotovoltaica permite convertir energía solar en electricidad utilizando materiales semiconductores, mediante la excitación de algunos electrones que forman parte de los átomos del material semiconductor utilizando la luz solar. Los “quantum dots” (QD) son materiales semiconductores particularmente interesantes que pueden definirse como nanocristales de materiales semiconductores (por ejemplo, CdS, CdSe o CdTe, entre otros), con tamaños de cristal muy pequeños (< 10 nm), que les confieren propiedades electrónicas y cuánticas únicas.<sup>[47]</sup> No obstante, estos QDs presentan una baja estabilidad en contacto con el aire, y su estructura y actividad pueden verse seriamente dañadas por la presencia de humedad, produciéndose la agregación irreversible de las partículas de QDs.<sup>[48]</sup>

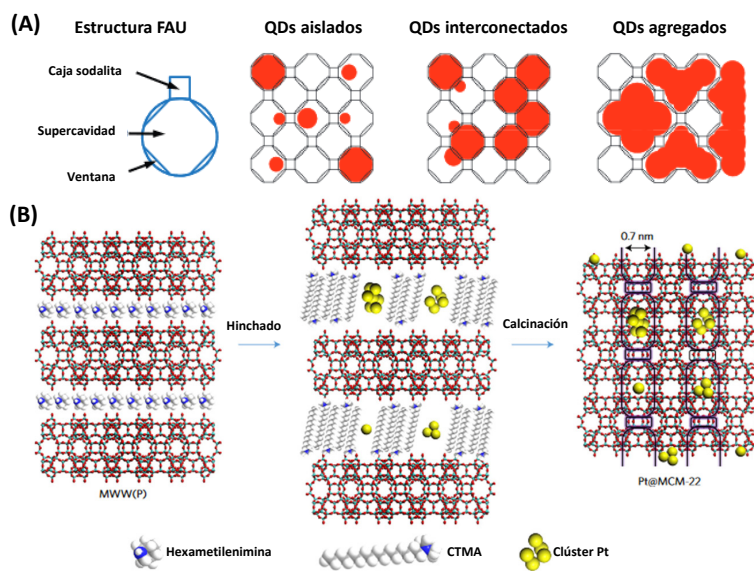
Con el objetivo de minimizar la desactivación de las celdas solares basadas en QDs, recientemente se han descrito distintos dispositivos zeolíticos que contienen QDs encapsulados (véase Figura 10a).<sup>[49]</sup> A pesar que la encapsulación de los QDs en una matriz zeolítica favorece su estabilidad, incluso en condiciones de humedad, estos materiales todavía presentan una estabilidad limitada cuando se exponen a la atmósfera, seguramente motivada por la alta hidrofiliicidad del soporte utilizado (preferentemente la zeolita FAU con bajas relaciones Si/Al y numerosos defectos estructurales).<sup>[49b]</sup> Por tanto, es necesario dirigir el diseño de la matriz zeolita-QD hacia un sistema mucho más robusto, en el que se pueda controlar tanto la encapsulación de determinadas especies metálicas como las propiedades fisico-químicas del soporte zeolítico (tamaño de cristal, ausencia de defectos, composición química, etc.). En este sentido, en los últimos años, se han diseñado distintas estrategias de síntesis directa, que han conseguido maximizar el confinamiento de las especies metálicas en el interior de los poros de las zeolitas gracias al uso de complejos organometálicos en el medio de síntesis,<sup>[50]</sup> o al uso de moléculas orgánicas de naturaleza surfactante capaces de estabilizar las especies metálicas (véase Figura 10b).<sup>[51]</sup>



**Figura 9.** Ejemplos de reacciones de cicloadición de Diels-Alder seguidas de una etapa de deshidratación para la síntesis selectiva de productos aromáticos a partir de productos derivados de la biomasa. Reproducido de la referencia <sup>[44]</sup> con permiso de la Royal Society of Chemistry

© 2018 Real Sociedad Española de Química





**Figura 10.** Dispositivos fotovoltaicos basados en QDs encapsulados en zeolitas (A) y metodología de síntesis directa para la preparación eficientes de zeolitas conteniendo metales encapsulados (B). Adaptado de las referencias [49b, 51] con permiso de la American Chemical Society y Springer Nature, respectivamente

## CONCLUSIONES

Durante muchos años las zeolitas han sido catalizadores clave en la industria química, principalmente en la industria petroquímica y del refino, permitiendo mejorar la producción de innumerables compuestos químicos que utilizamos cotidianamente. No obstante, ante el nuevo escenario energético y medioambiental, las zeolitas también se están posicionando como catalizadores altamente eficientes y estables en procesos pertenecientes a otros campos, como por ejemplo en la eliminación selectiva de NO<sub>x</sub>, en los que se está empezando a comercializar su uso.

La combinación del conocimiento adquirido en los últimos cuarenta años acerca de la síntesis y modificación de las zeolitas, junto al desarrollo de nuevos conceptos o paradigmas que permiten abrir nuevos horizontes en su preparación, hacen prever, sin ninguna duda, que estos materiales seguirán siendo claves en el desarrollo de nuevos procesos basados en fuentes no-renovables, renovables o medioambientales a lo largo del siglo XXI.

## AGRADECIMIENTOS

Manuel Moliner agradece la financiación del Ministerio Español de Economía y Competitividad (Programa “Severo Ochoa” SEV-2016-0683 y MAT2015-71261-R), de la Fundación Ramón Areces por un contrato de investigación en el programa “Ciencias de la Vida y Materiales” y de la Fundación Bancaria “la Caixa” (Programa “MISTI-La Caixa” LCF/PR/MIT17/11820002).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 1-78.
- [2] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [3] (a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813-821; (b) C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1558-1580; (c) J. Cejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth, *Catal. Today* **2012**, *179*, 2-15; (d) M. Moliner, C. Martinez, A. Corma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3560-3579.
- [4] (a) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2420; (b) B. Yilmaz, U. Müller, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 888-895.
- [5] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 361-378.
- [6] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *35*, 52-71.
- [7] (a) N. G. Park, *Mat. Today* **2015**, *18*, 65-72; (b) N. G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, K. Emery, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16152.
- [8] (a) Y. Xin, Q. Li, Z. Zhang, *ChemCatChem* **2017**, *10*, 29-41; (b) C. Perego, A. Bosetti, M. Ricci, R. Millini, *Energy Fuels* **2017**, *31*, 7721-7733; (c) S. Abate, K. Barbera, G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2485-2501.
- [9] (a) M. Moliner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4197-4208; (b) H. Y. Luo, J. D. Lewis, Y. Román-Leshkov, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2016**, *7*, 663-692.
- [10] (a) A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7371-7405; (b) I. Bull, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, W. M. Xue, P. Burk, J. C. Dettling, M. T. Caudle, *U.S. Patent 0226545* **2008**.
- [11] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13880-13889.

- [12] (a) O. Abdelkafi, L. Idoumghar, J. Lepagnet, J. L. Paillaud, *IEEE* **2017**, 233-240; (b) M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *78*, 73-81.
- [13] (a) T. M. Davis, A. T. Liu, C. M. Lew, D. Xie, A. I. Benin, S. Elomari, S. I. Zones, M. W. Deem, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 708-711; (b) M. Moliner, P. Serna, A. Cantin, G. Sastre, M. J. Díaz-Cabañas, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19547-19554.
- [14] E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. París, A. León-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* **2017**, *355*, 1051-1055.
- [15] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47-78.
- [16] A. W. Burton, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *168*, 137-179.
- [17] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514-517.
- [18] V. Komvokis, L. X. L. Tan, M. Clough, S. S. Pan, B. Yilmaz, *Xiao FS., Meng X. (eds) Zeolites in Sustainable Chemistry. Green Chemistry and Sustainable Technology. pp. 271-297. Springer, Berlin, Heidelberg* **2016**.
- [19] J. J. Lázaro, A. Corma, J. M. Frontela, *ES 2 014 811* **1989**.
- [20] (a) C. Perego, G. Bellussi, C. Como, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Exposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 129-136; (b) C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M. A. Mantegazza, G. Bellussi, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 63-71; (c) M. Moliner, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, *189*, 31-40.
- [21] U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M. G. Clerici, *Chim. Ind.* **1990**, *72*, 610-616.
- [22] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159-167.
- [23] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, *345*, 240-242.
- [24] M. A. Mantegazza, A. Cesana, M. Pastori, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 327-335.
- [25] (a) M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1997**, 795-796; (b) M. A. Camblor, A. Corma, J. Perez-Pariente, *Zeolites* **1993**, *13*, 82-87; (c) A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151-158; (d) A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, *J. Catal.* **1996**, *161*, 11-19.
- [26] [https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions\\_es](https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions_es).
- [27] *European Refining Markets: Adapting to overcapacity, remaining competitive. 4th Annual European Refining Markets, Brussels, Belgium, September 27-28 (2010)*.
- [28] (a) R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 67-81; (b) S. Mitchell, A. B. Pinar, J. Kevin, P. Crivelli, J. Kärger, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, Article number: 8633.
- [29] (a) D. Verboekend, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Func. Mater.* **2012**, *22*, 916-928; (b) K. P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10074-10078; (c) C. Martínez, D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, A. Corma, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 972-981.
- [30] (a) J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J. Y. Ying, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 987-994; (b) T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Wenga, J. Garcia-Martinez, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8900-8911.
- [31] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842-845.
- [32] (a) G. Bellussi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 53-65; (b) A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *38*, 301-309; (c) R. Martínez-Franco, C. París, M. E. Martínez-Armero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 102-108.
- [33] (a) N. A. Collins, M. E. Landis, H. K. C. Timken, J. C. Trewella, *WO 00/39253* **2000**; (b) D. Connor, *US20050027148A1* **2005**.
- [34] A. Burton, S. Elomari, R. C. Medrud, I. Y. Chan, C. Y. Chen, L. M. Bull, E. S. Vittoratos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1633-1642.
- [35] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. B. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437-438.
- [36] (a) T. Willhammar, J. Sun, W. Wan, P. Oleynikov, D. Zhang, X. Zou, M. Moliner, J. Gonzalez, C. Martínez, F. Rey, A. Corma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 188-194; (b) M. E. Martínez-Armero, M. Moliner, G. Sastre, F. Rey, C. Martínez, A. Corma, *J. Catal.* **2016**, *333*, 127-138.
- [37] C. Cejka, B. Wichterlova, *Catal. Rev.* **2002**, *44*, 375-421.
- [38] C. Li, C. París, J. Martínez-Triguero, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Nature Catal.* **2018**, *1*, 547-554.
- [39] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 493-531.
- [40] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8264-8266.
- [41] (a) R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepción, J. R. Thøgersen, A. Corma, *J. Catal.* **2014**, *314*, 73-82; (b) R. Martínez-Franco, M. Moliner, J. R. Thøgersen, A. Corma, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3316-3323; (c) N. Martin, C. R. Boruntea, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11030-11033; (d) L. Ren, L. Zhu, C. Yang, Y. Chen, Q. Sun, H. Zhang, C. Li, F. Nawaz, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9789-9791; (e) A. L. Picone, S. J. Warrender, A. M. Z. Slawin, D. D. M., S. E. Ashbrook, P. A. Wright, S. P. Thompson, L. Gaberova, P. L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M. B. Park, S. K. Sung, I. S. Nam, S. B. Hong, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *146*, 36-47.
- [42] (a) P. Gao, S. Li, X. Bu, S. Dang, Z. Liu, H. Wang, L. Zhong, M. Qiu, C. Yang, J. Cai, W. Wei, Y. Sun, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1019-1024; (b) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15174; (c) X. Liu, M. Wang, C. Zhou, W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 140-143.
- [43] A. Corma, S. Iborra, A. Veltý, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [44] A. E. Settle, L. Berstis, N. A. Rorrer, Y. Roman-Leshkov, G. T. Beckham, R. M. Richards, D. R. Vardon, *GreenChem.* **2017**, *19*, 3468-3492.
- [45] (a) J. J. Pacheco, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8363-8367; (b) J. J. Pacheco, J. A. Labinger, A. L. Sessions, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5904-5913.
- [46] "Solar Energy Perspectives: Executive Summary". *International Energy Agency (2011)*.
- [47] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873-6890.
- [48] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, E. H. Sargent, *Nature Nanotech.* **2012**, *7*, 577-582.
- [49] (a) H. S. Kim, K. B. Yoon, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *263-264*, 239-256; (b) H. S. Kim, N. C. Jeong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1642-1645.
- [50] M. Moliner, J. E. Gabay, C. E. Kliever, R. T. Carr, J. Guzman, G. L. Casty, P. Serna, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15743-15750.
- [51] L. Liu, U. Díaz, R. Arenal, G. Agostini, P. Concepción, A. Corma, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 132-138.

# La geometría de la reactividad química

F. Revuelta, R. M. Benito y F. Borondo

**Resumen:** La aplicación de sofisticadas técnicas matemáticas, que derivan de la Mecánica Celeste, a la Teoría del Estado de Transición ha permitido resolver recientemente de forma exacta el conocido como problema del recruzamiento, mediante una reformulación de la teoría en el entorno geométrico adecuado.

**Palabras clave:** Teoría del estado de transición, reactividad, constante de velocidad, variedades invariantes normalmente hiperbólicas.

**Abstract:** Sophisticated mathematical techniques, borrowed from Celestial Mechanics, have recently improved Transition State Theory, completely eliminating the so-called recrossing problem by recasting the theory in the right geometrical setting.

**Keywords:** Transition State Theory, Reactivity, Reaction Rate, Normally Hyperbolic Invariant Manifolds.

## INTRODUCCIÓN

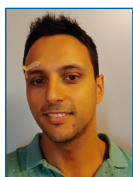
En la década de los años 30, Eyring y Wigner desarrollaron desde visiones muy diferentes la popular Teoría del Estado de Transición (TET),<sup>[1]</sup> que ha jugado un papel fundamental tanto en Cinética Química como en el estudio de multitud de otros procesos activados. Su éxito se debe a que proporciona simultáneamente una visión clara del mecanismo de reacción y una forma sencilla de calcular la constante de velocidad.

La hipótesis central de la TET es la existencia de una superficie divisoria (SD) situada en la vecindad del punto de silla de la superficie de energía potencial que separa el valle de los reactivos del de los productos. En los puntos de silla el potencial es máximo en una dirección, a lo

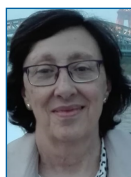
largo de la que se define la barrera de reacción, y mínimo en las restantes, por lo que dinámicamente son puntos de equilibrio o fijos: toda partícula colocada en uno de ellos permanece allí indefinidamente. Además, esta es la región del llamado *estado de transición (ET)* o *complejo activado* introducido por Arrhenius, una *supermolécula* que posee una configuración intermedia entre la de los reactivos y la de los productos, y que constituye un cuello de botella dinámico que es el factor limitante de la reactividad química. Una excelente descripción de estas ideas se encuentra en la referencia 2, donde el premio Nobel R. Marcus compara la reacción química con el esquí por las “laderas” de la superficie de potencial del sistema, de forma que al atravesar el estrecho cuello de botella que aparece entorno al punto de silla tiene lugar un reparto de energía entre los diferentes modos vibracionales del ET, que es determinante del estado final de los distintos productos. Además, esta visión enfatiza la importancia de la dinámica en esta región.

La TET supone que todas las trayectorias que cruzan la SD no vuelven para atrás y son, por tanto, reactivas. Esto no es, en general, cierto, de forma que este problema de “recruzamiento” hace que la TET estándar sobreestime la velocidad de reacción. En la Figura 1 se muestran dos ejemplos de estas trayectorias “problemáticas”. La primera (en verde) es reactiva, pero cruza tres veces la SD (en azul) antes de encaminarse definitivamente hacia los productos.

La segunda (en rojo) es inelástica, pero antes de volver hacia los reactivos cruza dos veces el ET, siendo por tanto clasificada erróneamente como reactiva en la TET tradicional.



F. Revuelta<sup>1</sup>



R. M. Benito<sup>1</sup>



F. Borondo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Sistemas Complejos  
Universidad Politécnica de Madrid, 28040 Madrid  
Instituto de Ciencias Matemáticas (ICMAT)  
Cantoblanco, 28049 Madrid

<sup>2</sup> Departamento de Química  
Universidad Autónoma de Madrid  
C-e: f.borondo@uam.es

Recibido: 23/10/2017. Aceptado: 31/05/2018.

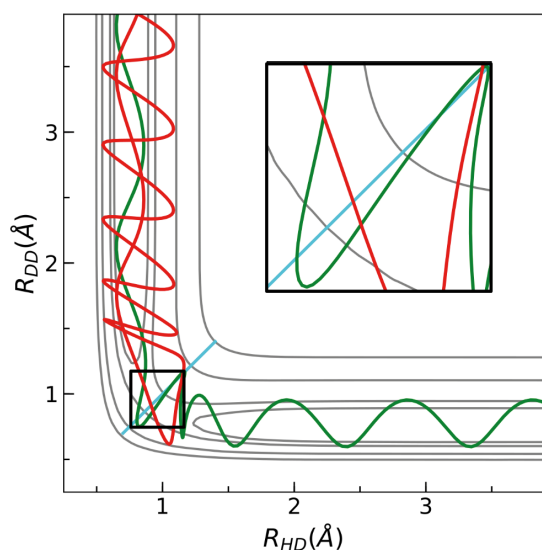


Figura 1. Dos ejemplos de trayectorias con cruzamiento en la reacción colineal  $H+D_2 \rightarrow HD+D$  para  $E=1.2$  eV. En el recuadro se presenta ampliada la zona de cruzamiento

Identificar la SD óptima es complicado, especialmente en sistemas con muchas dimensiones o cuando existen fuertes interacciones con el entorno. Existen aproximaciones como la TET variacional que consiguen paliar parcialmente el problema usando una SD que minimiza el número de cruzamientos. Sin embargo, se ha demostrado recientemente que el problema se puede resolver exactamente mediante un análisis geométrico adecuado del ET, que nos dé las variedades (dinámicamente) invariantes que definen la reactividad. Estas estructuras dividen de manera exacta el espacio de fases [espacio ampliado, introducido por Hamilton, que está compuesto por las coordenadas y los momentos,  $(\vec{q}, \vec{p})$ , del sistema] en las regiones de reactivos y productos. De esta forma, permiten visualizar claramente el mecanismo de la reacción, y calcular su velocidad *a priori*, sin necesidad de simulaciones numéricas, usualmente basadas en los cálculos de trayectorias clásicas, que son muy costosas computacionalmente. Además, al estar basado esta nueva teoría en un desarrollo perturbativo local alrededor del ET, los cálculos pueden hacerse tan precisos como se quiera aumentando el orden del desarrollo utilizado.

En las siguientes secciones presentaremos las ideas principales de esta nueva TET geométrica tanto para moléculas aisladas como en disolución, así como sus perspectivas futuras. Antes de concluir esta Introducción conviene señalar que nuestra teoría se basa por una parte en la aproximación de Born-Oppenheimer para describir la superficie de energía potencial que describe al sistema. Además se supondrá que la correspondiente dinámica puede ser descrita adecuadamente mediante trayectorias clásicas, sin tener en cuenta los efectos cuánticos como

el efecto túnel, cuantización de niveles (y por tanto la energía de punto cero en los modos vibracionales), etc.

## REACCIONES QUÍMICAS EN FASE GAS

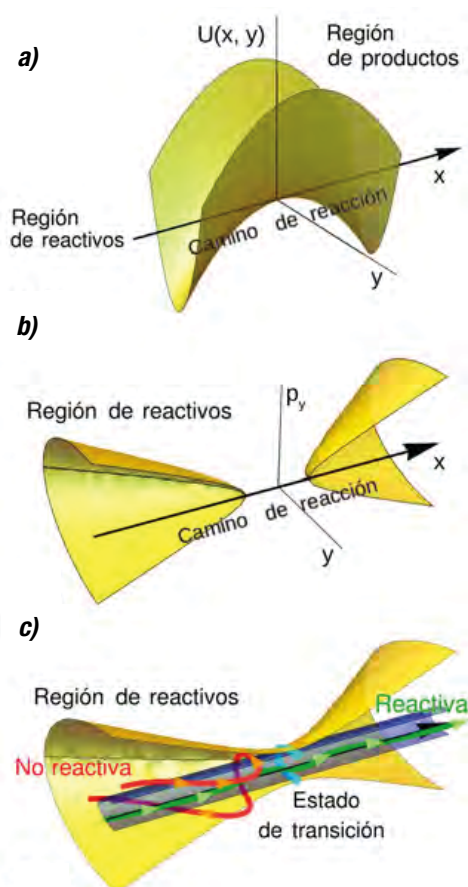
Supondremos en primer lugar un gas a muy baja presión, de forma que la energía,  $E$ , de cada molécula se conserva, es decir que estamos en las condiciones de un colectivo microcanónico. Obviamente, para que transcurra la reacción, la energía en la coordenada que define la misma debe estar en algún momento por encima del valor de la barrera. Geométricamente, esto se traduce en una condición inicial que debe encontrarse dentro de unas variedades invariantes que son *separatrices* y que emanan de otra estructura, el NHIM (del inglés *Normally Hyperbolic Invariant Manifold*), que describe matemáticamente al ET.<sup>[3]</sup> Esta propiedad de ser normalmente hiperbólica, en términos intuitivos puede traducirse diciendo que el NHIM o ET es inestable a lo largo de la dirección perpendicular (la de reacción, obviamente) y además estas variedades son robustas frente a perturbaciones,<sup>[4]</sup> como las anarmonicidades o acoplamientos entre modos moleculares de vibración que son omnipresentes en los sistemas químicos. Así, la discusión que vamos a presentar en la siguiente sección tiene una validez mucho más general que la que se deduce del modelo simple presentado. Finalmente indicaremos que las variedades invariantes *separatrices* consisten en “tubos” que dividen el espacio de fases en dos regiones completamente desconexas: la interior que contiene las trayectorias reactivas, y la exterior que abarca a las no reactivas.

## LA REACTIVIDAD EN EL ESPACIO DE FASES

Vamos a ilustrar estas ideas considerando el caso trivial de una partícula de masa unidad que se mueva sobre un potencial bidimensional (2D) con un punto de silla en el origen [véase Figura 2(a)], cuya función Hamiltoniana, suma de energía cinética más potencial, viene dada por

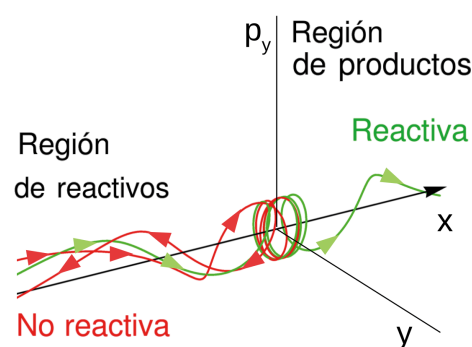
$$H = T(p_x, p_y) + U(x, y) \\ = \underbrace{\frac{1}{2}(p_x^2 - \lambda^2 x^2)}_{E_x} + \underbrace{\frac{1}{2}(p_y^2 + \omega^2 y^2)}_{E_y}. \quad (1)$$

El espacio de fases de nuestro sistema tiene cuatro dimensiones, aunque solo existirán en él objetos en la hipersuperficie (3D) de energía constante  $\Sigma_E = \{H = E\}$ . Además, en este caso se conservan las energías en cada grado de libertad:  $E_x = \frac{1}{2}(p_x^2 - \lambda^2 x^2)$  y  $E_y = \frac{1}{2}(p_y^2 + \omega^2 y^2)$ , de forma que si reescribimos la ecuación (1) como:  $p_x^2 + p_y^2 + \omega^2 y^2 = 2E + \lambda^2 x^2$ , se deduce que todas las trayectorias definen una estructura (aproximada en la medida que  $|x|$  sea pequeño) con estructura topológica de superficie esférica,  $S^2$ , en el espacio



**Figura 2.** Imágenes del espacio de fases de un sistema reactivo con dos grados de libertad: a) Superficie de potencial correspondiente al Hamiltoniano (1) con un punto de silla en el origen, e hipersuperficie de energía constante  $\Sigma_E = \{H = E\}$  para: b)  $E < 0$  y c)  $E > 0$ . También se muestran el NHIM (azul) y sus variedades (morado) y dos ejemplos de trayectorias, una reactiva (verde) y otra no reactiva (roja) (ver texto para más detalles)

$(p_x, p_y, y)$ . Ahora bien, existen dos casos bien diferenciados. Para  $E < 0$ ,  $\Sigma_E$  está formada por dos regiones no conectadas  $|x| > \sqrt{-2E/\lambda}$ , que corresponden a reactivos, R, si  $x < 0$ , y productos, P, si  $x > 0$ , respectivamente. En  $E = 0$  tiene lugar una bifurcación, de forma que para  $E > 0$  solo existe una componente conexa. Esto se ilustra en las Figuras 2(b)-(c), donde se representa la proyección de  $\Sigma_E$  en el subespacio  $(x, y, p_y)$ , que tiene dos copias iguales, una para cada signo de la variable eliminada  $p_x = \pm \sqrt{2E + \lambda^2 x^2 - p_y^2 - \omega^2 y^2}$ . De nuevo debemos distinguir dos casos posibles. Cuando  $E < 0$ , todas las trayectorias tienen  $E_x < 0$ , y, por tanto, son no-reativas. Por otra parte, si  $E > 0$  tendremos también trayectorias no-reativas (cuando  $E_x < 0$ ) que simplemente “rebotan” antes de llegar al punto de silla en  $x = 0$ , junto con otras reactivas (cuando  $E_x > 0$ ) [véase ejemplos en verde y rojo respectivamente en la Figura 2(c)]. En el segundo caso, las trayectorias pueden ir en el sentido  $R \rightarrow P$  si  $p_x > 0$ , o en el contrario,  $P \rightarrow R$ , si  $p_x < 0$ . Además,



**Figura 3.** Dos ejemplos de trayectorias, una reactiva (en verde) y otra no reactiva (en rojo) para el Hamiltoniano (1)

cuando  $E_x = E$  la reacción transcurre únicamente por el camino de reacción:  $y = p_y = 0$ .

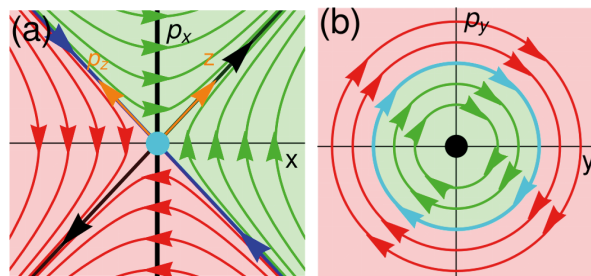
Finalmente, podemos obtener el NHIM y sus variedades simplemente a partir de la condición  $E_x = 0$ . El primero se reduce a la órbita periódica, es decir trayectoria que se retraza a sí misma, inestable representada en azul celeste en la Figura 2(c), y sus variedades, que son los cilindros en morado en las zonas de reactivos y productos que se conectan a través de ella. Debido al hecho de que dos trayectorias no pueden cruzarse en el espacio de fases, estas variedades constituyen una verdadera separatriz para la reactividad, y definen una parte interior que contiene a todas las trayectorias reactivas y una exterior con las no-reativas.

Las trayectorias son también muy sencillas en este modelo, ya que al conservarse  $E_{x,y}$  son simplemente espirales irregulares, con espiras que se juntan a medida que se acercan al ET, enrolladas en la superficie de cilindros 2D cuyo el radio viene determinado por el valor de  $E_y$ ; dos ejemplos, uno de trayectoria reactiva y otro de no reactiva se muestran en la Figura 3.

Estas ideas se pueden extender a sistemas de  $N$  dimensiones, y definir de forma análoga el NHIM (ET) y sus variedades (barreras impenetrables). Sin embargo, este proceso no es nada sencillo y requiere de sofisticadas técnicas matemáticas<sup>[3]</sup> de teoría de perturbaciones clásicas o formas normales, que no hacen sino acercar el Hamiltoniano a una forma lo más similar posible a (1) mediante transformaciones canónicas de coordenadas.

## LA VISIÓN DE POINCARÉ

Una forma muy útil de visualizar el espacio de fases de la Figura 2(c) en sistemas Hamiltonianos de dos dimensiones es mediante la técnica de *superficies de sección* debida a Poincaré, que consiste en representar los valores de dos variables conjugadas, por ejemplo  $(x, p_x)$  ó  $(y, p_y)$ , para un conjunto de trayectorias todas con la misma energía pero distintas condiciones iniciales, cada vez que estas cruzan un plano determinado,  $\{y = 0, p_y > 0\}$  para la



**Figura 4.** Superficies de sección compuestas de Poincaré para las trayectorias del Hamiltoniano (1). (a) Las trayectorias en el modo reactivo son hipérbolas separadas en su carácter reactivo (en verde) o no-reactivo (en rosa) por las variedades invariantes inestables (en negro) y estables (en azul) que parten o llegan al punto fijo (NHIM en azul celeste) en el origen. (b) En el grado de libertad transversal las trayectorias describen curvas topológicamente equivalentes a circunferencias concéntricas

primera elección y  $\{x = 0, p_x > 0\}$  para la segunda. En nuestro caso, como  $E_{xy}$  son constantes, el resultado son las series de hipérbolas y círculos que se muestran en las Figuras 4 (a) y (b), respectivamente. Dada la forma de las figuras resultantes se dice que el punto fijo inestable central tiene una estructura *silla × centro*. El sentido del flujo en esta figura se encuentra fácilmente haciendo el cambio a las variables [representadas en naranja en la Figura 4(a)]:

$$z = \frac{-\lambda x + p_x}{\sqrt{2\lambda}}, \quad p_z = \frac{\lambda x + p_x}{\sqrt{2\lambda}} \quad (2)$$

de forma que:  $H_x = \lambda z p_z$ , con lo que las correspondientes ecuaciones del movimiento de Hamilton se reducen a:  $\dot{z} = \lambda z$  y  $\dot{p}_z = -\lambda p_z$ , que tienen como solución en el tiempo simplemente:  $z(t) = z(0) e^{\lambda t}$  y  $p_z(t) = p_z(0) e^{-\lambda t}$ . Análogamente se deduce que el movimiento en la componente  $y$  viene dado por:  $y(t) = y(0) \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega}\right) p_y(0) \sin \omega t$  y  $p_y(t) = -\omega y(0) p_y(0) \sin \omega t + \cos \omega t$ .

Como se puede ver en la Figura 4, el origen es un punto que permanece fijo, y que el movimiento en la diagonal principal tiene lugar alejándose exponencialmente del centro, mientras que en la perpendicular se acerca a él, frenándose, de forma que solo alcanzaría el punto fijo del origen después de un tiempo infinito. Estos tres elementos son la imagen (definida a través de sus cortes con la superficie de sección) del NHIM y sus variedades. De hecho, se observa que todas las trayectorias en la Figura 4(a) situadas por encima de la diagonal principal (región en verde) avanzan hacia los productos, mientras que las que están por debajo (región en rojo) lo hacen hacia los reactivos. Más aún, las cuatro partes en que las dos diagonales dividen el plano corresponden a las reacciones  $R \rightarrow P$  (cuadrante superior),  $P \rightarrow R$  (cuadrante inferior), y a las colisiones inelásticas  $R \rightarrow R$  (cuadrante izquierdo) y  $P \rightarrow P$  (cuadrante derecho), representando estas diagonales separatrices exactas para estos cuatro procesos (recordar otra vez que dos trayectorias diferentes no se pueden cruzar en el espacio de fases). Debido a estas características se denomina también a estas diagonales *separatrices*, siendo estable la definida por  $z = 0$  e inestable la definida por  $p_z = 0$ , por su acercamiento o alejamiento respectivamente respecto del punto fijo donde se cruzan.

## REACCIONES EN DISOLUCIÓN

A pesar de la enorme literatura existente en el campo de la dinámica en fase gas, hay que tener en cuenta que la mayor parte de las reacciones se llevan a cabo en disolución. Existen dos estrategias para abordar teóricamente este último problema. Por una parte están los métodos directos de simulación por dinámica molecular, que son muy precisos a la vez que muy costosos computacionalmente. Estos métodos simulan la reacción incluyendo una molécula de cada reactivo rodeada de un gran número de partículas de disolvente. Otra alternativa interesante es el uso de modelos más simplificados en los que se describe la coordenada de interés (la reactiva en nuestro caso) mediante una ecuación dinámica efectiva.

En este caso de reacciones en disolución, la interacción con el disolvente hace que la energía de la supermolécula que constituye el ET no se conserve, y por tanto dejan de ser válidas las definiciones de NHIM y sus variedades tal como las enunciamos anteriormente. En concreto, hay dos fenómenos importantes que hay que tener en cuenta. Por una parte, el ET pierde energía por fricción al avanzar entre las partículas de disolvente, y por otra se activa debido a las colisiones con ellas.

### La ecuación de Langevin

Una ecuación sencilla muy utilizada que tiene en cuenta los dos efectos descritos anteriormente es la ecuación de Langevin,<sup>[1]</sup> cuya expresión para una partícula de masa unidad moviéndose en 1D viene dada, en su forma newtoniana, por

$$\ddot{x}(t) = -\frac{dU(x)}{dx} - \gamma \dot{x}(t) + \xi_\alpha(t). \quad (3)$$

Aquí, el primer término de la derecha representa la fuerza debida al potencial, el segundo corresponde a una fuerza disipativa originada por la fricción que es proporcional a la velocidad, y el último es una fuerza estocástica o “ruido” correspondiente a los choques aleatorios con las partículas del disolvente. En una primera aproximación, se puede tomar el coeficiente de fricción,  $\gamma$ , constante (fricción óhmica) y el ruido como una función gaussiana, es decir, sin correlación o memoria entre los distintos instantes de tiempo (ruido blanco). Los dos últimos términos están relacionados entre sí por el conocido Teorema de Fluctuación-Disipación de la Termodinámica Estadística<sup>[5]</sup>

$$\langle \xi_\alpha(t) \xi_\alpha(t') \rangle = 2k_B T \gamma \delta(t - t'), \quad (4)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del baño y  $\delta$  es la función delta de Dirac.

Kramers fue el primero en obtener en 1940 una expresión analítica para la velocidad de una reacción en disolución descrita por la ecuación de Fokker-Planck, que es equivalente a la de Langevin. Calculó sus límites a alta y

baja fricción, observando que su valor disminuía cuando  $\gamma \rightarrow \infty$ , mientras que aumentaba cuando  $\gamma \rightarrow 0$ , lo que implicaba la existencia de un valor de  $\gamma$  para el que la reactividad es máxima. Este famoso *Kramer's turnover* no fue correctamente descrito hasta los años 1980 por Pollak, Grabert y Hänggi,<sup>[1]</sup> y solo ha sido observado de forma inequívoca en el cálculo de dinámica molecular descrito en la referencia 6.

## LAS SEPARATRICES DE LA REACTIVIDAD EN DISOLUCIÓN

Vamos a ver ahora cómo se pueden generalizar las ideas anteriores al caso de las reacciones en disolución, examinando las estructuras relevantes que aparecen en el correspondiente espacio de fases.

Para el caso de una barrera armónica invertida 1D, como la considerada en la coordenada reactiva de la ecuación (1), habíamos visto que existe un punto de equilibrio inestable (que se convierte en punto de silla en más de 1D) situado en el máximo. En la superficie de sección de Poincaré este elemento es un punto fijo del que emanan cuatro líneas rectas que constituyen las SDs exactas para la TET [véase Figura 4(a)].

Cuando la reacción transcurre en disolución, el ruido que modeliza la interacción con el baño transforma este punto en la llamada *trayectoria del estado de transición*.<sup>[7,8]</sup> Mientras que una trayectoria iniciada en lo alto de la barrera caerá al pozo de los productos si es reactiva o al de los reactivos en caso contrario al cabo de un tiempo más o menos largo, la trayectoria del ET es la única que vive indefinidamente en la vecindad del punto de equilibrio. Ahora bien, al estar gobernada por un ruido aleatorio, la

trayectoria del ET describe, en este proceso, un movimiento estocástico guiado por la fuerza  $\xi_c(t)$ . Esto se ilustra en la Figura 5, donde se muestra la posición (punto azul celeste) de esta trayectoria, que será en general diferente del origen e irá variando con el tiempo.

Análogamente a lo que ocurre con el NHIM del caso aislado o de energía constante descrito anteriormente, la trayectoria del ET también tiene asociadas unas variedades invariantes que hacen de separatrices para la reactividad del sistema. Ahora, sin embargo, como estamos considerando en la ecuación (3) un potencial genérico, la anarmonicidad distorsiona estas variedades, apartándolas de la linealidad. Sin embargo, lo interesante es que la interpretación de esta figura sigue siendo la misma que antes. Una vez conocidas las variedades invariantes de la trayectoria del ET se puede saber si unas determinadas condiciones iniciales dan lugar a reacción o no ¡sin necesidad de propagar la trayectoria!, ya que las flechas marcan el sentido del flujo global en el espacio de fases.

De lo expuesto anteriormente, también es fácil ver cómo se calcula la velocidad de reacción en esta TET modificada. Puesto que estamos a la temperatura definida por el baño, deberemos utilizar las fórmulas correspondientes al colectivo canónico<sup>[5]</sup> en nuestro cálculo. Esto implica que un conjunto adecuado de condiciones iniciales es el constituido por una función gaussiana centrada en el punto de silla de la superficie de potencial y en el momento medio correspondiente a la temperatura  $T$ , como se muestra en marrón en la Figura 5. De acuerdo a lo discutido anteriormente, de este conjunto de condiciones iniciales solo irán hacia los productos de reacción aquellas situadas por encima de la correspondiente separatrix, es decir, las situadas dentro de la región verde de la figura. Así, la probabilidad de obtener los productos viene dada simplemente por la fracción de la distribución situada dentro de la zona verde.

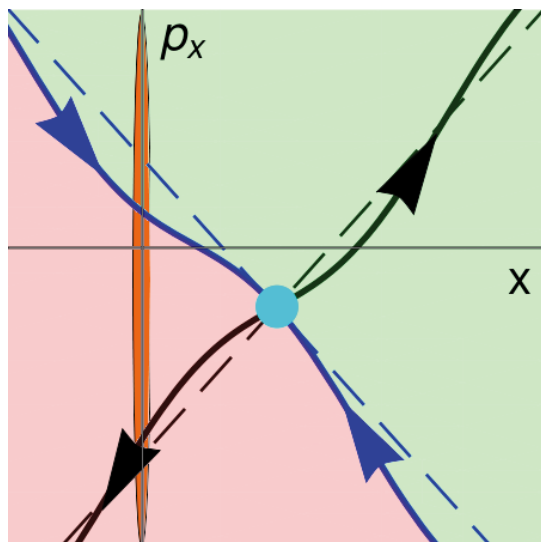
Aunque la construcción del espacio de fases para potenciales anarmónicos es complicada, como ya indicamos anteriormente, esta tarea es factible mediante técnicas perturbativas o de formas normales derivadas de la Mecánica Celeste.<sup>[3,7,8]</sup>

## MEJORANDO LA ECUACIÓN DE LANGEVIN

A menudo la ecuación de Langevin no describe adecuadamente el comportamiento del baño debido a que ignora las correlaciones entre las partículas del mismo. En el caso en que estas sean importantes, la dinámica del sistema se puede describir mediante una ecuación generalizada de Langevin

$$\ddot{x}(t) = -\frac{dU(x)}{dx} - \int_{-\infty}^t \gamma(\tau) \dot{x}(\tau) d\tau + R_\alpha(t), \quad (5)$$

donde  $\gamma(\tau)$  es el núcleo (*kernel*) de la fricción, que puede deducirse de cálculos de dinámica molecular,<sup>[6]</sup> y  $R_\alpha(t)$  corresponde a un ruido con color, es decir con memoria o correlación entre los diferentes instantes del tiempo. De



**Figura 5.** Espacio de fases para la ecuación de Langevin (3). Las variedades invariantes estable (azul) e inestable (negro), que se mueven y deforman estocásticamente junto con la trayectoria del estado de transición (azul celeste), separan las trayectorias que acaban en la zona de los productos (región verde) de las que terminan en la zona de reactivos (región en rojo). Para el cálculo del flujo reactivo, solo las trayectorias con condiciones iniciales (gaussiana centrada en  $x=p_x=0$ ) que están dentro de la región verde acaban en la región de los productos

nuevo estas dos magnitudes están relacionadas a través de un Teorema de Fluctuación-Disipación, dado en este caso por<sup>[5]</sup>

$$\langle R_{\alpha}(t)R_{\alpha}(t') \rangle = 2k_B T \gamma(t - t'), \quad (6)$$

La dinámica del sistema viene descrita ahora mediante un sistema de tres ecuaciones diferenciales acopladas, que resultan de añadir una nueva variable estocástica,  $\zeta$ , que da cuenta de la memoria, y los resultados se pueden visualizar, por tanto, en el espacio de fases extendido tridimensional  $(x, v, \zeta)$ , como se muestra en la Figura 6. Además, se puede calcular sin problema tanto la trayectoria del ET (punto azul celeste) como sus variedades. Ahora, una de ellas es estable y bidimensional (superficies y líneas en azul), y la otra que es inestable y monodimensional (en negro). La variedad estable nos separa de nuevo las trayectorias que fluyen hacia los productos (un ejemplo se muestra con la línea verde) de las que lo hacen hacia los reactivos (en rojo). Además, también se puede calcular la probabilidad de reacción de forma análoga a como hicimos anteriormente.<sup>[8]</sup>

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este artículo se ha mostrado cómo el uso de los adecuados métodos geométricos ha permitido recientemente eliminar de la TET el problema del recruzamiento que existía desde sus comienzos. Esto permite visualizar de una forma mucho más clara cuál es el mecanismo de una reacción química y calcular el flujo reactivo y la velocidad de reacción sin necesidad de llevar a cabo ninguna costosa simulación numérica basada en la propagación de trayectorias clásicas.

A pesar de este y otros éxitos de esta nueva TET quedan todavía muchas preguntas por responder. Entre ellas citaremos las siguientes: ¿cómo se pueden aplicar las ideas anteriores a sistemas con varias barreras entre las que se forman estados metaestables, como ocurre en el plegamiento de proteínas?, ¿cómo se modifica el espacio de fases a medida que aumentamos la energía y el movimiento se vuelve más caótico?, ¿qué sucede cuando el baño no está en equilibrio termodinámico?, ¿cómo hay que modificar la teoría para incluir campos electromagnéticos que permitan el control de la reacción?, o ¿cómo se pueden incluir los efectos cuánticos cuando estos no son despreciables? Estamos seguros de que veremos en los próximos años cómo se responden algunas de estas cuestiones, y cómo posiblemente al hacerlo se plantearán otros retos, aún si cabe, más interesantes.

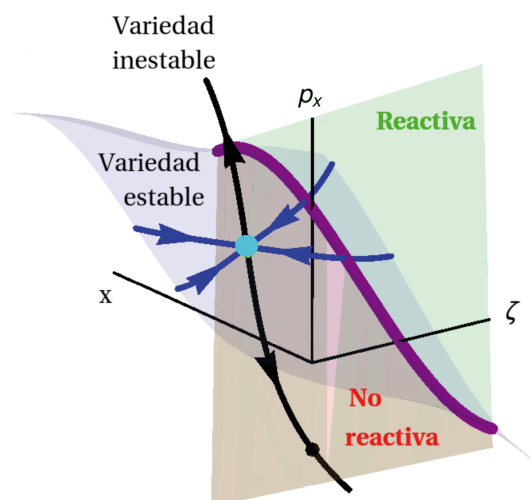


Figura 6. Espacio de fases para la ecuación generalizada de Langevin (5) extendido con la variable estocástica  $\zeta$ , que da cuenta de la memoria

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del MINECO [contratos MTM2015-63914-P y Severo Ochoa SEV-2015-0554 (ICMAT)] y la UE (TraX-H2020-MSCA-RISE-2016 Ref. 734557), al profesor A. Jorba por sus comentarios y al doctor P. G. Jambrina por proporcionar los datos de la Figura 1.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Hänggi, P. Talkner y M. Borkovec, Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers, *Rev. Mod. Phys.* 62, 251 (1990).
- [2] R. A. Marcus, Skiing the Reaction Slopes, *Science* 256, 1523 (1992).
- [3] T. Uzer, C. Jaffé, J. Palacián, P. Yanguas y S. Wiggins, The geometry of reaction dynamics, *Nonlinearity* 15, 957 (2002).
- [4] N. Fenichel, Persistence and smoothness of invariant manifolds for flows, *Indiana Univ. Math. J.* 21, 193 (1972).
- [5] R. K. Patria y P. D. Beale, *Statistical Mechanics* (Elsevier, Amsterdam, 2011).
- [6] P. L. García-Müller, F. Borondo, R. Hernandez y R. M. Benito, Solvent-Induced Acceleration of the Rate of Activation of a Molecular Reaction, *Phys. Rev. Lett.* 101, 178302 (2008).
- [7] T. Bartsch, R. Hernandez y T. Uzer, Transition State in a Noisy Environment, *Phys. Rev. Lett.* 95, 058301 (2005).
- [8] F. Revuelta, T. Bartsch, P. L. García-Müller, R. Hernandez, R. M. Benito y F. Borondo, Transition state theory for solvated reactions beyond recrossing-free dividing surfaces, *Phys. Rev. E* 93, 062304 (2016).



# SACs o nuevos catalizadores formados por átomos metálicos aislados sobre un soporte

Oriol Rossell y Miquel Seco

**Resumen:** Los SACs (single atom catalyst) es un nuevo tipo de catalizador que se forma por deposición de átomos individuales (fundamentalmente de metales nobles) sobre un soporte sólido insoluble. En este artículo se discute la síntesis y caracterización de los SACs y se describe su elevada actividad catalítica en reacciones de oxidación, hidrogenación y desplazamiento de gas de agua. Se presentan también dos raros ejemplos en los que los SACs son catalíticamente inactivos.

**Palabras clave:** SACs (átomos aislados catalíticos), metal noble, síntesis, caracterización, catálisis.

**Abstract:** SAC (single atom catalyst) are a new class of catalyst formed by deposition of isolated metal atoms on insoluble solid surfaces. This article describes the synthesis and characterization of SACs as well as their catalytic behaviour in some oxidation, hydrogenation and gas-water-shift reactions. Two rare examples where the SACs are not catalytically active are also shown.

**Keywords:** SACs, noble metal, synthesis, characterization, catalysis.

## INTRODUCCIÓN

La catálisis es fundamental en la industria química moderna. Se estima que alrededor de un 90% de los procesos químicos usan catalizadores.<sup>[1]</sup> Si bien se sabe que la catálisis homogénea muestra en general una mayor actividad que la heterogénea, el problema de la separación del catalizador de los productos de reacción limita enormemente su aplicación en procesos industriales. Por tanto, la “heterogeneización” de un catalizador homogéneo, mediante deposición del mismo sobre un soporte insoluble, es absolutamente necesaria si se pretende conjugar las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea.

La mayor parte de los procesos catalíticos metálicos en fase heterogénea hacen uso de metales nobles, tales como oro, paladio o platino, que se dispersan sobre un soporte insoluble. El problema es la escasez de estos metales en la naturaleza y, por tanto, su elevado precio. La posibilidad de sustituir los metales nobles por otros más abundantes y baratos ha dado resultados poco ilusionantes hasta el momento.<sup>[2]</sup> Otra estrategia trata de optimizar el uso del me-

tal noble de la manera más eficiente posible. Para ello se requiere una óptima dispersión del metal sobre el soporte para conseguir incrementar la fracción de átomos metálicos accesibles a los reactivos y, a la vez, reducir la fracción de los átomos internos e inaccesibles. La bibliografía muestra que una excelente dispersión se puede alcanzar mediante la deposición de nanopartículas del metal sobre el soporte.<sup>[3]</sup>

La Figura 1 muestra una nanopartícula icosaédrica de metal en orden creciente de tamaño. Se puede observar que el porcentaje de átomos externos aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula; además, se puede apreciar que la fracción de los que ocupan aristas o esquinas también aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula. Este último hecho es relevante ya que estos átomos son los más activos en tanto que presentan una baja coordinación y, por tanto, una mayor exposición a los reactivos.



Miquel Seco



O. Rossell

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1-11 08028 – Barcelona  
C-e: [roriol.rossell@qi.ub.es](mailto:roriol.rossell@qi.ub.es)

Recibido: 23/10/2017. Aceptado: 14/05/2018.

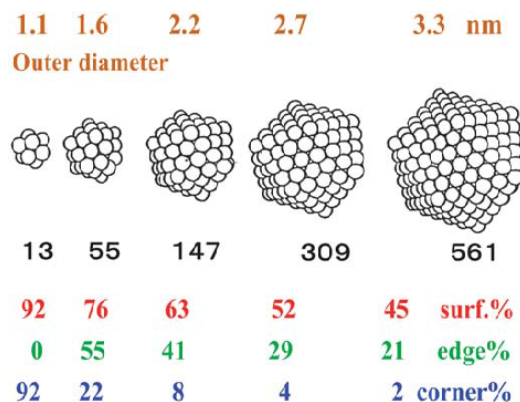
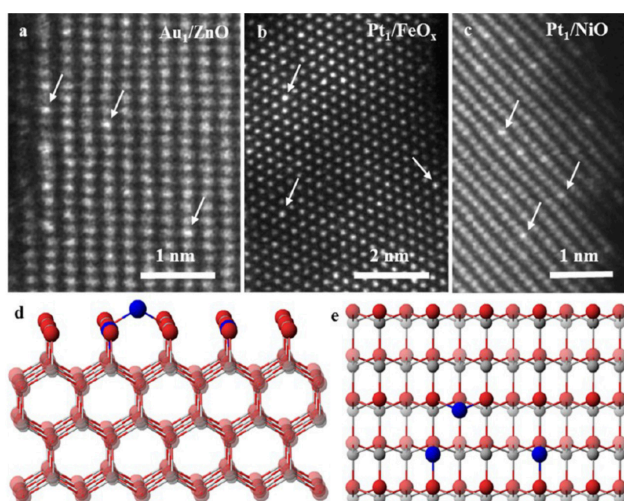


Figura 1. Porcentaje de átomos en superficie, aristas y esquinas sobre el total (adaptado de la referencia 3)

El límite más pequeño que se puede alcanzar en la dispersión de un metal sobre un soporte es el átomo aislado, SACs (single-atom catalyst). Los SACs permiten maximizar la eficiencia catalítica puesto que todos los átomos metálicos están disponibles para interactuar con los reactivos. Evidentemente, la posibilidad de obtener este tipo de catalizador reduce el consumo del metal noble y, por tanto, el coste del proceso. Sin embargo la fabricación de catalizadores estables basados en SACs no es fácil puesto que los átomos individuales son muy móviles sobre el soporte y tienden a aglomerarse, sea en el proceso de su formación o en el transcurso de la catálisis, dando lugar a mezclas de clústers o nanopartículas.<sup>[4]</sup> Por tanto, el “catalizador ideal” deberá mostrar átomos individuales estables a la agregación y a la difusión hacia las partes más internas del soporte.

### LOCALIZACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE SACS

Hay un buen número de materiales que se pueden emplear como soportes. Con el uso de óxidos metálicos cabe esperar que la inmovilización de los átomos de metal noble tenga lugar en los lugares del soporte que mejor maximizan la interacción con objeto de minimizar la energía total del sistema. Con muy bajos niveles de carga, experimentalmente, se ha demostrado que los átomos aislados ocupan (mediante dopaje) exactamente las posiciones catiónicas de los correspondientes óxidos metálicos. La Figura 2 muestra imágenes HAADF-STEM (microscopía electrónica de transmisión por barrido de campo oscuro anular de ángulo alto) de SACs Au<sub>1</sub>/ZnO (2a), Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> (2b) y Pt<sub>1</sub>/NiO (2c).<sup>[5]</sup> Este mecanismo no descarta, sin embargo, la ocupación por los átomos de metal noble de posiciones que supongan la extensión de la superficie del óxido metálico (2d y 2e).



**Figura 2.** Imágenes HAADF de SACs: a) Au<sub>1</sub>/ZnO, b) Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>, c) Pt<sub>1</sub>/NiO. En todas las imágenes se observa que los átomos aislados ocupan exactamente las posiciones del catión del óxido metálico. Impreso con permiso de la Ref 5. Copyright 2015 American Chemical Society

Otro mecanismo para obtener SACs estables soportados sobre óxidos metálicos es a través de vacantes catiónicas. Se ha determinado que con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la inmovilización del metal noble ocurre precisamente a través de estas vacantes que generan en su interior fuertes interacciones metal-O-Al, responsables de inducir carga positiva sobre el átomo metálico<sup>6</sup>

Recientemente, se ha puesto de manifiesto que la numerosa familia de compuestos de carbono (grafito, grafeno, nanotubos, etc) pueden actuar como valiosos soportes. En particular, con grafeno se ha descrito que los átomos de metal ocupan las vacantes de carbono y también aristas del cristal.<sup>[7]</sup>

La formación de catalizadores bimetalicos formados por deposición de un metal sobre la superficie de otro, es otra forma de estabilizar SACs. Se ha demostrado que en los SACs Pt<sub>1</sub>/Cu los átomos de platino dopan sustitucionalmente los de cobre.<sup>[8]</sup>

### SÍNTESIS

El método más común para preparar SACs requiere tres etapas: (1) deposición del metal sobre el soporte. (2) secado y calcinación y (3) en ocasiones, reducción o activación del metal. La inmovilización del metal sobre el soporte puede realizarse mediante diferentes estrategias, siendo la impregnación y la coprecipitación las más habituales. Un ejemplo del primer tipo es la formación de SACs de platino por impregnación de  $\Theta$ -alúmina con una solución acuosa de ácido tetracloroplatínico.<sup>[9]</sup> La coprecipitación consiste en precipitar simultáneamente el material soporte y el compuesto del metal noble. Por ejemplo, se puede obtener SACs de Pt en un soporte de FeO<sub>x</sub> tratando una solución acuosa de ácido cloroplatínico y nitrato férrico con carbonato de sodio. El sólido precipitado se reduce posteriormente con una corriente de hidrógeno. El inconveniente de la coprecipitación es que un buen número de átomos metálicos quedan enterrados en el interior del soporte sin poder contactar con los reactivos.

El método “metal leaching” se aplica principalmente para obtener SACs de oro.<sup>[10]</sup> Para ello, se deposita sobre un soporte convencional una limitada cantidad de oro, normalmente nanopartículas y, a continuación, se sumerge en una solución acuosa diluida de NaCN bajo una corriente de oxígeno a un pH básico. El proceso de leaching es rápido y selectivo. Este tratamiento solubiliza el metal, pero mantiene los iones de oro intactos y fuertemente unidos al soporte. Obviamente, la aplicación de este método a gran escala viene limitada por problemas medio ambientales.

### Caracterización

#### Microscopía

Por definición, los SACs sólo contienen átomos individuales aislados, por lo que es fundamental descartar la presencia de otras especies distintas en la muestra. La prueba

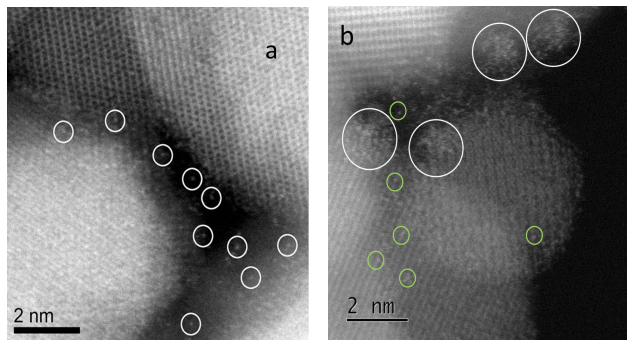


Figura 3. a) átomos de Pd aislados, b) átomos de Pd aislados y nanopartículas sobre una superficie de  $\text{FeO}_x$ .

más evidente de la dispersión atómica sobre soportes son imágenes que muestren que los átomos metálicos están separados unos de otros. Para ello, la obtención de imágenes HAADF-STEM es fundamental. La Figura 3a muestra algunos átomos individuales de paladio (puntos más brillantes) y la base de átomos de hierro de la magnetita. En la imagen 3b se puede observar mezcla de átomos individuales y pequeñas nanopartículas de paladio.

Con esta técnica la intensidad o brillo de los átomos metálicos en una imagen está relacionada con el cuadrado del número atómico del metal; cuanto más pesado es el metal, más brillante aparece en la imagen.

#### Técnicas espectroscópicas: EXAFS y XANES

Aunque antes se ha comentado que la presencia de SACs se puede evidenciar mediante observación microscópica, hay que tener en cuenta que a pesar de analizar varias zonas de la muestra queda una enorme superficie sin examinar y la seguridad de que sólo contenga SACs no es completa. En cambio, con las técnicas EXAFS (Extended X Ray Fine Structure) y XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) este riesgo se minimiza dado que se trabaja con muestras plenamente representativas.

Los experimentos en ambos casos se realizan en un sincrotrón. La espectroscopia EXAFS permite determinar los números de coordinación del metal o metales de una muestra y, por lo tanto, es perfectamente útil para evaluar si los SACs se han preparado correctamente; para ello los datos EXAFS no deben mostrar ninguna señal relativa a enlaces metal-metal. Un excelente ejemplo para su comprensión se encuentra en el artículo de H. Wei.<sup>11</sup> En este trabajo se prepararon mediante coprecipitación muestras con diferente contenido de Pt soportado sobre  $\text{FeO}_x$  y se redujeron con  $\text{H}_2$ . Se preparó también una muestra formada únicamente por SACs  $\text{Pt}_1/\text{FeO}_x$  cuya presencia se confirmó previamente mediante imágenes HAADF-STEM.

En la Tabla 1 se recogen los datos obtenidos de la esfera de coordinación del platino de las dos muestras. Pt y  $\text{PtO}_2$  se usan como referencia.

Tabla 1. Datos EXAFS de muestras  $\text{Pt}/\text{FeO}_x$  con diferentes cargas de Pt (adaptado refer. 11)

Muestra	Shell	N	R(Å)
Pt	Pt-Pt	12,0	2,76
$\text{PtO}_2$	Pt-O	6,0	2,0
	Pt-Pt	6,0	3,08
4.30% $\text{Pt}/\text{FeO}_x$	Pt-O	0,6	1,95
	Pt-Fe	1,5	2,52
	Pt-Pt	2,3	2,62
2.73% $\text{Pt}/\text{FeO}_x$	Pt-O	1,4	2,0
	Pt-Fe	0,8	2,54
	Pt-Pt	1,4	2,68
0,75% $\text{Pt}/\text{FeO}_x$	Pt-O	1,8	2,00
	Pt-Fe	0,9	2,52
	Pt-Pt	0,5	2,73
0.08% $\text{Pt}/\text{FeO}_x$	Pt-O	3,9	2,01
	$\text{Pt-Fe}_{\text{long}}$	3,3	3,05

N es el número de coordinación del platino en relación con el elemento indicado. En la muestra 0.08%  $\text{Pt}/\text{FeO}_x$  aparece una contribución Pt-O a 2.01 Å con un número de coordinación de 3.9 y otra contribución a larga distancia,  $\text{Pt-Fe}_{\text{long}}$  a 3.05 Å, con un número de coordinación de 3.3. Pero el hecho más relevante es que no aparece coordinación directa Pt-Pt, lo que refuerza la idea de que el platino existe únicamente como átomos aislados. El análisis del resto de datos de la Tabla 1 confirma, por ejemplo, que al disminuir la concentración de platino la contribución Pt-Pt disminuye en tanto que la coordinación con los átomos de oxígeno aumenta.

Los espectros XANES permiten determinar de forma aproximada el estado de oxidación de un metal. En el espectro XANES de una muestra aparece la señal debida a la absorción, llamada línea blanca, que es característica para cada metal. La Figura 4 recoge los espectros de las diferentes muestras

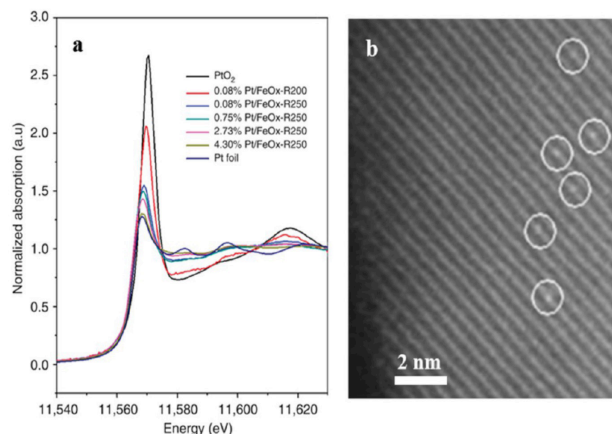


Figura 4. Espectros XANES de muestras de Pd sobre  $\text{FeO}_x$  con diferente contenido de metal adaptado de la referencia 11

Pt/FeO<sub>x</sub> antes mencionadas observándose que la intensidad de la línea blanca incrementa al disminuir la carga (contenido) de metal. Esta tendencia indica que la disminución del porcentaje de platino en las muestras hace que los átomos de platino estén más oxidados, es decir, más positivamente cargados que los correspondientes clústeres o nanopartículas.

*Espectroscopia infrarroja con molécula sonda*

Esta espectroscopia permite determinar las especies presentes de un metal depositado en un soporte. Un excelente ejemplo del potencial de esta técnica se debe al grupo de Christopher<sup>[12]</sup>. Estos autores prepararon un catalizador de rodio sobre un soporte de TiO<sub>2</sub>. A través de técnicas microscópicas establecieron previamente que el rodio estaba presente tanto en forma de átomos individuales como de nanopartículas. Para determinar la relación entre ambas especies, trataron la muestra con la molécula sonda CO. El espectro DRIFT (espectroscopia de infrarrojo de reflectancia difusa con transformada de Fourier) aparece en la Figura 5 y es el resultado de la interacción de la molécula de CO con i) átomos aislados de Rh y ii) con las nanopartículas.

Los picos a 2097 y 2028 cm<sup>-1</sup> se asignaron a los stretching simétrico y antisimétrico, respectivamente, de la especie *gem*-dicarbonilo Rh(CO)<sub>2</sub> que, de acuerdo con estudios previos, únicamente se puede formar con átomos aislados de Rh (Rh<sub>iso</sub>). Los picos a 2068 y 1860 cm<sup>-1</sup> se asocian con las moléculas de CO adsorbidas mediante enlace lineal (Rh<sub>linear</sub>) o puente (Rh<sub>bridge</sub>) a la superficie de las nanopartículas de rodio. Este estudio se llevó a cabo con cinco muestras de diferente contenido total de rodio. Teniendo en cuenta que las fracciones de cada tipo de interacción (Rh<sub>iso</sub> o Rh<sub>np</sub>) se pueden cuantificar es posible

establecer la ratio entre ambos tipos de especies catalíticas en función de la carga del catalizador (Fig. 5c). Como se evidencia en la figura, la disminución de la concentración del metal favorece claramente la formación de átomos aislados, en tanto que un aumento supone el incremento del número de nanopartículas.

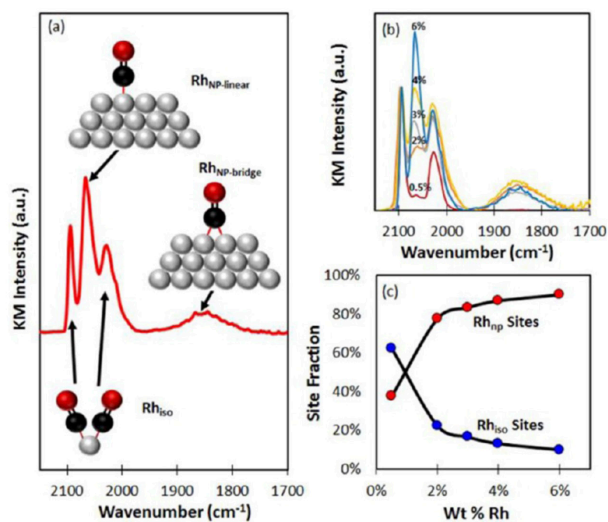
**Comportamiento catalítico de los SACs: aspectos generales**

Antes de proceder a comentar algunas de las reacciones catalizadas por SACs, hay que tener presente algunas consideraciones. En primer lugar, la región donde únicamente existen átomos individuales es, en términos de porcentaje en peso del catalizador, muy estrecha según se refleja en la Figura 6. Un ligero aumento de la carga del metal, supone pasar a la región en la que los átomos individuales coexisten con pequeños clústeres o nanopartículas. En la zona en la que se encuentran solo átomos individuales no debe extrañar que el aumento o disminución de la carga no afecte en absoluto la actividad específica: todos los átomos trabajan y, por tanto, la actividad específica por átomo no depende de si hay muchos o pocos.

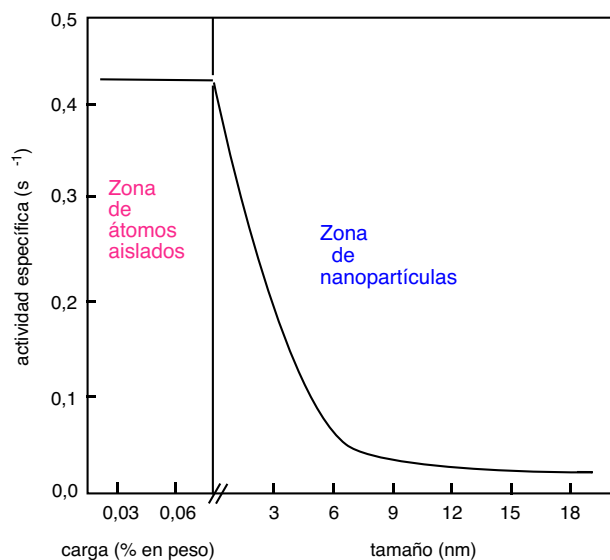
Es interesante destacar que los SACs, además de ofrecer un gran potencial catalítico, presentan una elevada selectividad ya que están constituidos por una sola especie, átomos aislados.

Otro punto a considerar es el papel del soporte en el comportamiento de los SACs. Algunos autores comparan la influencia del soporte con la que tienen los ligandos de un complejo metálico en catálisis homogénea<sup>[13]</sup>. Es decir, el soporte no solo permite inmovilizar el átomo sino que puede influir también en la reacción catalítica. Esta participación puede ocurrir, si se usan óxidos metálicos,

© 2018 Real Sociedad Española de Química



**Figura 5.** a) Espectro DRIFT registrado de una muestra de 4% de Rh/TiO<sub>2</sub> saturada con CO a 300 K. b) espectro DRIFT de CO de las cinco muestras Rh/TiO<sub>2</sub>. c) porcentaje de átomos de Rh aislados y nanopartículas en función del porcentaje de Rh. Impreso con permiso de la Ref 12. Copyright 2015 American Chemical Society



**Figura 6.** Modelo de comportamiento catalítico de un metal en función de la carga hasta la formación de SACs

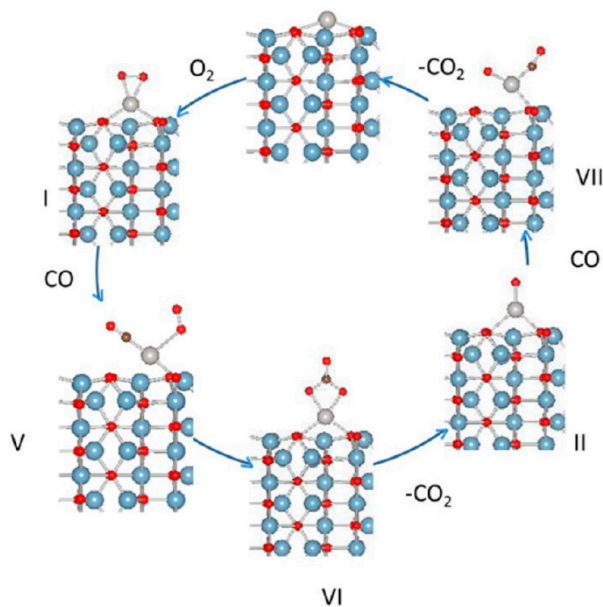
a través de la modificación de la estructura electrónica del átomo aislado ya que éste se estabiliza mediante la formación de uniones metal-oxígeno-sopORTE tales como Au-O-Ce, Pt-O-Al, Pd-O-Al o Ir-O-Fe. Estas interacciones determinan, por lo tanto, que los átomos metálicos presenten una carga positiva, responsable, en parte, de su capacidad catalítica. Otro mecanismo mediante el cual el soporte puede incidir en la reacción es mediante la activación directa de algún reactivo, por ejemplo, de moléculas de agua en la reacción de desplazamiento del gas de agua, que se describe más adelante. En los soportes que no son óxidos metálicos también se han detectado diferencias notables en la actividad de los átomos metálicos en función del tipo de soporte. Por ejemplo, los SACs de platino, preparados mediante un soporte de TiC, son mucho más activos, selectivos y estables en la producción electroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que los obtenidos con TiN. Cálculos DFT atribuyen este comportamiento a la diferente energía de adsorción de oxígeno sobre TiC y TiN.<sup>[13]</sup>

Recientemente, N. López ha publicado un estudio teórico en el que se compara el comportamiento catalítico de átomos aislados sobre diferentes plataformas y se demuestra que la estabilidad y actividad del átomo depende fuertemente de la matriz empleada.<sup>[14]</sup>

Los tres indicadores básicos que generalmente se consideran al evaluar un catalizador heterogéneo industrial son la actividad, selectividad y estabilidad. Los SACs, por tanto, deberían satisfacer también estos requerimientos. En efecto, se ha demostrado que en un buen número de procesos, los SACs no son sólo catalíticamente activos y selectivos sino que superan las mejores actividades descritas, a la vez que muestran una gran estabilidad durante la reacción. Las reacciones de oxidación e hidrogenación, así como la de desplazamiento del gas de agua frecuentemente se usan como tests para evaluar el poder catalítico de los SACs<sup>[15]</sup> de las cuales aquí se han seleccionado algunas de ellas.

#### Reacciones de oxidación

La oxidación de CO es uno de los procesos más estudiados. En el numeroso grupo de catalizadores analizados destacan los resultados obtenidos con los SACs  $\text{Au}_1/\text{FeO}_x$ <sup>[16]</sup> que, con una carga de únicamente 0.03% en peso, muestran una actividad extraordinaria. Adicionalmente, estos SACs son muy resistentes a la sinterización en un amplio margen de temperaturas debido al enlace covalente Au-O. El mecanismo propuesto a partir de cálculos DFT supone que las vacantes de oxígeno pueden disociativamente adsorber una molécula de oxígeno para dar dos átomos. Por otra parte, una molécula de CO se adsorbe sobre un átomo  $\text{Au}_1$  y, seguidamente, se combina con uno de los átomos de oxígeno disociativamente adsorbidos para desprender la primera molécula de  $\text{CO}_2$ . Cuando otra molécula de CO se adsorbe sobre el átomo de  $\text{Au}_1$  se combinará con el segundo átomo de oxígeno para dar una segunda molécula de  $\text{CO}_2$ , regenerando la vacante de oxígeno para completar el ciclo catalítico.



**Figura 7.** Mecanismo para la oxidación de CO por átomos aislados de platino soportados en  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Impreso con permiso de la Ref 12. Copyright 2015 American Chemical Society

El mecanismo de reacción que tiene lugar con óxidos no reducibles, por ejemplo, con el catalizador  $\text{Pt}_1/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es distinto.<sup>[10]</sup> Cálculos DFT sugieren que los átomos de platino optan por enlazarse al  $\text{O}_2$  antes que al CO. Así, realizada la adsorción de  $\text{O}_2$  por el átomo de  $\text{Pt}_1$ , la molécula de CO se enlaza con  $\text{O}_2$  para formar carbonato que se disocia posteriormente para formar  $\text{CO}_2$ . La subsiguiente reacción con otra molécula de CO produce la segunda molécula de  $\text{CO}_2$  y completa el ciclo catalítico (Figura 7). Esta propuesta de mecanismo viene avalada por espectroscopia DRIFTS *in situ* que confirmó la presencia de carbonato durante el proceso de oxidación a temperatura ambiente.

#### Reacciones de hidrogenación

Recientemente, se ha descrito que el SACs  $\text{Pt}_1/\text{FeO}_x$  es el mejor catalizador para la hidrogenación de 3-nitroestireno.<sup>[11]</sup> Este catalizador exhibe una actividad 20 veces superior al mejor de los catalizadores hoy en día empleados a la vez que muestra gran selectividad. El extraordinario poder del catalizador se atribuye nuevamente a la carga positiva de los átomos de platino anclados en la superficie de  $\text{FeO}_x$ , y a la ausencia de enlace Pt-Pt, factores que favorecen la adsorción preferencial de los grupos nitro.

En procesos de hidrogenación es frecuente el uso de SACs del tipo  $\text{Pd}_1$  (o  $\text{Pt}_1$ )/Cu, es decir, formados por átomos del metal anclados en un soporte de cobre. Con esta estrategia se consigue que los  $\text{Pd}_1$  rebajen la barrera de energía para la disociación de la molécula de hidrógeno en átomos a la vez que se facilita la desadsorción de la superficie de Cu de la nueva molécula formada. Uno de los ejemplos más estudiados es la hidrogenación selectiva de estireno y acetileno con los SACs  $\text{Pd}_1/\text{Cu}$ .<sup>[17]</sup> La fácil disociación

de hidrógeno sobre átomos de Pd y el débil enlace de los productos de reacción con el soporte metálico hacen que los Pd<sub>1</sub>/Cu ofrezcan unos resultados catalíticos muy superiores de los que se obtienen separadamente con Cu o Pd.

Otro ejemplo interesante son los SACs de Pt<sub>1</sub>/Cu que se han utilizado para hidrogenar 1-butadieno a 1-buteno. El mecanismo del proceso es similar al anteriormente descrito: los átomos aislados del platino sobre el cobre activan las moléculas de H<sub>2</sub> que reaccionan con las del reactivo para dar 1-buteno. Los autores afirman que con una relación inferior a 1 átomo de platino por 100 átomos de Cu se obtiene la máxima actividad.<sup>[8]</sup>

Átomos de paladio inmovilizados en las cavidades de un material mesoporoso grafitico de nitruro de carbono exhiben una muy elevada actividad y selectividad en los procesos de hidrogenación de alquenos y nitroarenos. Este comportamiento se atribuye a la fácil activación del hidrógeno y adsorción del sustrato sobre los átomos dispersos de paladio.<sup>[18]</sup>

#### Reacción de desplazamiento gas de agua

La reacción de desplazamiento del gas de agua (water-gas shift, WGS)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  es una reacción básica para producir hidrógeno y también para eliminar o reducir la contaminación debida al CO. Lin y T. Zhang prepararon mediante el método de coprecipitación varias muestras de Ir/FeO<sub>x</sub> con diferentes contenidos de metal, incluyendo SACs Ir<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub><sup>[19]</sup> y mostraron que ésta era con diferencia la más activa catalíticamente. El mecanismo de la reacción propuesto supone que el CO se adsorbe sobre el iridio en tanto que la molécula de H<sub>2</sub>O se disocia en las vacantes de oxígeno para dar H<sub>2</sub> y O; este último reacciona con el CO adsorbido en el átomo de Ir para producir CO<sub>2</sub>. El magnífico comportamiento del catalizador se atribuye al hecho de que la simple deposición de Ir sobre el soporte reducible de FeO<sub>x</sub> promueve la generación de una elevada cantidad de vacantes de oxígeno, factor clave en este mecanismo.

En esta área cabe destacar también el artículo de Flytzani-Stephanopoulos<sup>[20]</sup> en el que correlaciona la actividad de los átomos de oro depositados en un cristal de ceria con la forma del mismo (nanovarillas, nanocubos y nanopoliedros). Se encontró una fuerte dependencia geometría/actividad para el proceso WGS, demostrándose que las nanovarillas son el mejor soporte para anclar y activar los átomos de oro.

#### ¿Son todos los SACs catalíticamente activos?

Se conocen en la actualidad un buen número de SACs formados con metales nobles, que muestran una gran actividad en muchas reacciones y que superan catalíticamente a otras especies con un contenido de metal mucho mayor.

Sin embargo se han descrito muy pocos ejemplos en los que los SACs son inertes en determinados procesos. A continuación, se comentan dos de ellos.

Corma publicó un elegante artículo en donde se describe la preparación de un catalizador basado en oro con un contenido del 0,1% en peso, depositado sobre nanotubos de carbono funcionalizados. El objetivo era estudiar su comportamiento en la reacción de oxidación del tiofenol con O<sub>2</sub>.<sup>[21]</sup> Imágenes HAADF-STEM mostraron átomos aislados (monómeros) acompañados por algunos dímeros. En el proceso de catálisis de tiofenol a disulfuro en presencia de oxígeno se observó un tiempo inicial de inducción, transcurrido el cual, la reacción procedía a una elevada velocidad. El período de inducción sugería que la especie activa no era el átomo aislado de oro. El análisis mediante imágenes HAADF-STEM de las especies presentes en función del tiempo de reacción concluyó que las especies catalíticamente activas son clústers de 4-13 átomos de oro formados a partir de los átomos individuales.

Recientemente, nuestro grupo ha publicado un artículo en el que se describe que los SACs Pd<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> no catalizan la hidrogenación de alquenos, en tanto que nanopartículas de paladio de diferentes tamaños inmovilizadas en el mismo soporte se comportan como excelentes catalizadores.<sup>[22]</sup>

El experimento consistió en preparar 5 muestras de nanopartículas de magnetita como soporte con cargas de Pd de 0,018, 0,038, 0,63, 0,9 y 3,48 % en peso que se examinaron mediante HAADF-STEM. Las imágenes mostraron que la primera muestra contiene únicamente átomos de Pd aislados Figura 8(a), en tanto que en las restantes aparecen nanopartículas con tamaños crecientes al aumentar el porcentaje de Pd. El potencial catalítico de estas muestras se investigó en la reacción de hidrogenación de estireno.

De la Figura 8(b) se desprende que la actividad catalítica de las muestras preparadas disminuye al aumentar la carga. Sin embargo, la nula actividad de la muestra que contiene únicamente átomos aislados fue un hecho inesperado. Adicionalmente, se observó que después del proceso fallido de catálisis los átomos aislados seguían fuertemente unidos al soporte, sin mostrar indicios de agregación, incluso después de aumentar la temperatura y tiempo de reacción. En una primera aproximación, se ha propuesto que la inactividad catalítica de los SACs Pd/FeO<sub>x</sub> se puede atribuir a la carga positiva de los átomos de Pd, según se

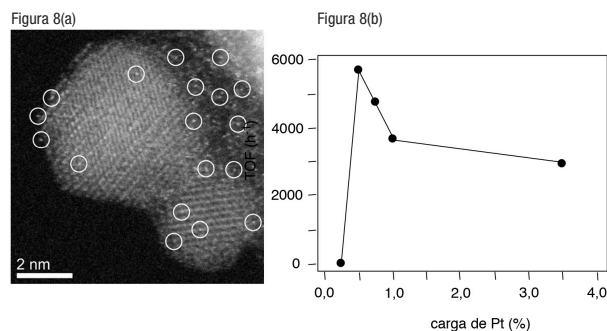


Figura 8. (a) imagen HAADF-STEM de los átomos de Pd sobre el soporte de FeO<sub>x</sub> (b) representación de la actividad catalítica de la muestra en función del contenido de la carga

desprende de los espectros XPS de las muestras preparadas. La elevada carga positiva sobre el paladio explica, por una parte, el fuerte anclaje de los átomos aislados al soporte y, por otra, la dificultad para formar especies di-hidruro que es la primera etapa para un proceso de hidrogenación.

## CONCLUSIONES

El uso combinado de cálculos DFT con las técnicas de caracterización más avanzadas permite profundizar en el conocimiento de los SACs, que en la mayoría de ejemplos muestran un potencial catalítico enorme. Quedan, sin embargo, muchos desafíos: i) disponibilidad de técnicas sencillas que faciliten obtener una elevada concentración de átomos individuales; ii) estabilización más intensa de los átomos sobre el soporte con objeto de impedir la movilidad y agregación; iii) mejor comprensión sobre las interacciones metal-soporte para poder mejorar la síntesis. Avanzar en estos aspectos debería abrir una ventana a la aplicación catalítica de los SACs a gran escala en el futuro.

## AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona por su constante apoyo y al Mineco por su ayuda financiera ininterrumpida desde el año 1984.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weikamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Vol 1, 2ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- [2] a) H. T. Chung, J. H. Won, P. Zelenay, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1922; b) W. Yang, T. P. Feller, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 206; c) A. Le Goff, V. Artero, B. Jusselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384.
- [3] M. Haruta, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 11.
- [4] a) B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634; b) Y. Wu, D. Wang, Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2112.
- [5] J. Liu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 34
- [6] a) J. H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C. W. Yi, D. H. Kim, C. H. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science*, **2009**, *325*, 1670; b) S. F. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, L. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Kee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8593.
- [7] H. Wang, Q. Feng, Y. Cheng, Y. Yao, Q. Wang, K. Li, U. Schwingenschlögl, X. X. Zhang, W. Yang, J. *Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4632.
- [8] F. R. Lucci, J. Liu, M. D. Marcinkowski, M. Yang, L. F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8550.
- [9] M. M. DeBusk, M. Yoon, L. H. Allard, D. R. Mullins, Z. Wu, Z. X. Yang, G. Veith, G. M. Stocks, C. K. Narula, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12634.
- [10] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, **2003**, *301*, 935.
- [11] H. Wei, X. Y. Liu, A. Wang, J. L. Zhang, B. T. Qiao, Y. Yang, Y. Q. Huang, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5634.
- [12] J. C. Matsubu, V. N. Yang, P. Christopher, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3076.
- [13] S. Yang, Y. J. Tak, J. Kim, A. Soon, H. Lee, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1301.
- [14] E. Fako, Z. Todziana N. López, *Catal. Sci. Technol. Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4285.
- [15] S. Liang, C. Hao, Y. Shi, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 2559.
- [16] B. Qiao, J. X. Liang, A. Wang, C. Xu, J. Li, T. Zhang, J. Liu, *J. Nano Res.* **2015**, *8*, 2913.
- [17] G. Kyriakou, M. W. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. Sykes, *Science*, **2012**, *335*, 1209.
- [18] G. Vilé, D. Albani, M. Nachtegal, Z. Chen, D. Dontsova, M. Antonietti, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11265.
- [19] J. Lin, A. Wang, B. Qiao, X. Liu, X. Yang, X. Wang, J. Liang, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15314.
- [20] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2884.
- [21] A. Corma, P. Concepción, M. Boronat, M. J. Sabater, J. Navas, M. J. Yacaman, E. Larios, A. Posadas, M. A. López-Quintela, D. Buceta, E. Mendoza, G. Guilera, A. Mayoral, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 775.
- [22] M. D. Rossell, F. J. Caparrós, I. Angurell, G. Muller, J. Llorca, M. Seco, O. Rossell, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4081.

# Las narrativas históricas en los libros de texto de ESO y Bachillerato. Análisis de dos mitos fundacionales de la química

Luis Moreno Martínez y M. Araceli Calvo Pascual

**Resumen:** En 2018 la célebre pintura de Jacques Louis David del matrimonio Lavoisier (1788), icono visual recurrente de la fundación de la química moderna, cumple 230 años. Asimismo, se cumplen 190 años del conocido experimento de la síntesis de la urea por Wöhler (1828), frecuentemente considerado uno de los momentos fundacionales de la química orgánica. Aprovechando estas efemérides, este artículo analiza su presencia en libros de texto de ESO y Bachillerato; señalando cómo la historia de la química recogida en dichos materiales se sitúa lejos de las perspectivas y los resultados de investigación proporcionados por los historiadores de la ciencia.

**Palabras clave:** Historia de la química, Libros de texto, Enseñanza Secundaria, Antoine Laurent Lavoisier, Friedrich Wöhler.

**Abstract:** In 2018 the famous portrait of Antoine Laurent Lavoisier and Marie Anne Paulze by Jacques Louis David (1788), which is an iconic picture of the foundation of modern chemistry, turns 230 years old. Also, it has been 190 years since the synthesis of urea by Wöhler in 1828, which is one of the most important foundational moments of organic chemistry. Starting from these anniversaries, this paper analyzes their presence in Secondary Education Chemistry textbooks; pointing out how these educational materials have neglected the perspectives and research results provided by historians of science.

**Keywords:** History of Chemistry, Textbooks, Secondary Education, Antoine Laurent Lavoisier, Friedrich Wöhler.

## INTRODUCCIÓN

El estudio del tratamiento de la historia de la ciencia en manuales y libros de texto constituye una línea de investigación plenamente consolidada en la investigación histórico-didáctica. En los últimos años, numerosos trabajos, muchos de los cuales aparecen en las próximas líneas, han contribuido a subrayar la importancia de cuestionar y repensar las narrativas históricas sobre ciencia imperantes en contextos educativos y divulgativos. Contextos en los que el resultado de las investigaciones académicas en historia de la ciencia no habrían permeado. En muchos casos, se trataría de cuestiones históricas que si bien ampliamente abordadas e incluso ya abandonadas por los historiadores de la ciencia, son presentadas en materiales educativos y

divulgativos sin atender al trabajo de aquellos. Así, las narrativas históricas procedentes de la investigación académica en historia de la ciencia y las recogidas en dichos materiales presentarían diferencias significativas, ofreciendo imágenes netamente diferenciadas e incluso antagónicas sobre la ciencia, su naturaleza y su desarrollo histórico.

Por todo ello, se hace fundamental avanzar en la creación de marcos renovados de encuentro y diálogo entre historia, enseñanza y divulgación de las ciencias. El presente artículo pretende contribuir en esta línea de aproximación, para el caso de la historia y la didáctica de la química. Aprovechando la conmemoración de dos importantes hitos en el desarrollo histórico de la química, como son el 230 aniversario de la célebre pintura de Jacques Louis David del matrimonio Lavoisier –imagen icónica de la revolución química– y el 190 aniversario de la síntesis de la urea de Wöhler –considerado un momento clave en la historia de la química orgánica–, se ofrece un análisis de la presencia de dichas cuestiones históricas en el marco educativo español en el período 2007-2016.

La revisión del currículo vigente en dicho período (regulado por la Ley Orgánica 2/2006, de 3 de mayo, de Educación, LOE) para los niveles de Educación Secundaria Obligatoria (ESO) y Bachillerato revela que el estudio de las leyes fundamentales de las combinaciones químicas (incluyendo a Lavoisier en el estudio de las leyes ponderales) y el estudio de los orígenes de la química orgánica (donde se incluye la síntesis de la urea de Wöhler) cuentan con presencia curricular entre los contenidos y criterios de evaluación.<sup>[1,2]</sup> Partiendo de dicha revisión curricular, se llevó a cabo el análisis de una veintena de libros de texto de Física y Química de ESO (tercer y cuarto curso) y Bachillerato



L. Moreno Martínez<sup>1,3</sup>



M. A. Calvo Pascual<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Historia de la Medicina y de la Ciencia "López Piñero", Universitat de València, Plaça Cisneros 4, 46003, Valencia.

<sup>2</sup> Facultad de Formación de Profesorado y Educación, Universidad Autónoma de Madrid, Francisco Tomás y Valiente 3, 28049, Madrid.

<sup>3</sup> Grupo Especializado de Didáctica e Historia de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química, 28040, Madrid.

C-e: [luisccq@hotmail.com](mailto:luisccq@hotmail.com)

Recibido: 20/04/2018. Aceptado: 29/05/2018.



(primer curso) y de Química de segundo curso de Bachillerato. Dichos libros de texto corresponden a cinco prestigiosas editoriales en el ámbito educativo, de acuerdo con el ranking SPI 2014.<sup>[3]</sup> Si bien, por motivos de confidencialidad y derecho editorial, no se hará alusión específica a libros concretos a lo largo de las próximas líneas, cabe destacar que la relación de libros de texto analizados se puede consultar en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Elementos identificativos de los libros de texto de ESO y Bachillerato del marco LOE (2007-2016) analizados

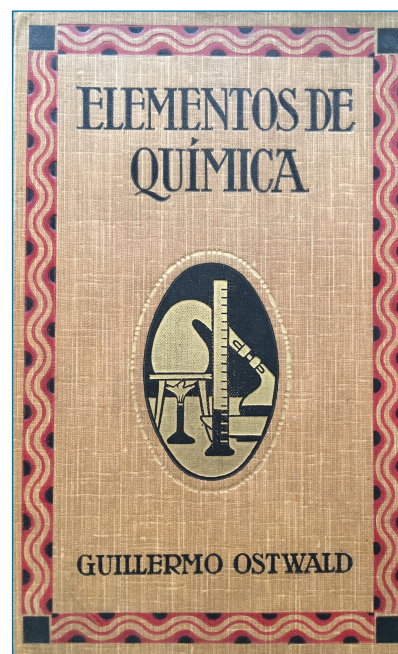
Editorial	Datos del libro		
	Curso	Año de publicación	Proyecto editorial
Anaya	3.º ESO	2011	-
	4.º ESO	2012	-
	1.º Bach.	2014	-
	2.º Bach.	2012	-
McGraw-Hill	3.º ESO	2007	-
	4.º ESO	2008	-
	1.º Bach.	2012	-
	2.º Bach.	2009	-
Oxford	3.º ESO	2011	Adarve
	4.º ESO	2012	Adarve
	1.º Bach.	2008	Tesela
	2.º Bach.	2009	Tesela
Santillana	3.º ESO	2011	Los Caminos del Saber
	4.º ESO	2011	Los Caminos del Saber
	1.º Bach.	2008	La Casa del Saber
	2.º Bach.	2011	La Casa del Saber
Vicens Vives	3.º ESO	2012	Nuevo Ergio
	4.º ESO	2012	Nuevo Ergio
	1.º Bach.	2012	-
	2.º Bach.	2014	-

El análisis desarrollado –el cual formó parte de una investigación más amplia sobre la historia de la química en el marco LOE– ha consistido en la comparación entre las narrativas históricas localizadas en los libros de texto y los estudios históricos académicos sobre las dos cuestiones anteriormente referidas. Cuestiones de gran interés para la enseñanza de la química que muestran cómo la historia de la química, lejos de un relato cerrado, constituye un ejercicio de reconstrucción dinámica, sujeto a nuevos enfoques y nuevas miradas, fundamental para el desarrollo del pensamiento crítico del alumnado de química y de gran valor didáctico para el profesorado.

## LA HISTORIA EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

La pertinencia de la historicidad a la hora de enseñar química ha estado presente incluso desde los primeros pasos de la denominada ciencia química. Así, para Antoine Laurent Lavoisier, ampliamente presentado como padre fundador de la química de forma recurrente, la enseñanza de su nueva química debía construirse sobre el olvido de tradiciones pasadas.<sup>[4]</sup> Pese a la ahistoricidad didáctica enarbolada por Lavoisier, durante el desarrollo y consolidación académica de la química como disciplina científica en los siglos XIX y XX, varias voces se pronunciaron en torno al papel de la aproximación histórica en la enseñanza de la química.

Muchos químicos del siglo XIX no compartieron la idea de una enseñanza ahistórica de la química, dando lugar a diversas narrativas históricas que se incorporaron en los manuales y libros de texto. No obstante, las historias de la química de estos químicos-historiadores estaban frecuentemente impregnadas de un enfoque netamente triunfalista, en el que la química era presentada como una ciencia victoriosa frente a la oscura alquimia. En las primeras décadas del siglo XX varios científicos y filósofos incidieron en la pertinencia de la historia y la filosofía de la ciencia para la enseñanza de las ciencias. Entre ellos, podemos destacar al químico alemán Wilhelm Ostwald.<sup>[5]</sup> Asimismo, varios educadores se preocuparon por la historia de la ciencia en la enseñanza. En el marco español, cabe subrayar la labor del profesor Modesto Bargalló, quien tradujo del alemán al castellano los célebres *Elementos de Química* de Ostwald (ver Figura 1) y fundamentó cuál debería ser la metodología didáctica más adecuada para la enseñanza de las ciencias amparándose en el desarrollo histórico de las ciencias y en la pedagogía de la época.<sup>[6]</sup>



**Figura 1.** *Elementos de Química* (1917), por Wilhelm Ostwald, obra traducida por Modesto Bargalló

En la segunda mitad del siglo xx tendrán un especial protagonismo los trabajos del químico norteamericano James Bryant Conant, impulsor de los *Harvard Case Histories in Experimental Science* (ver Figura 2). Originalmente dirigidos a estudiantes del ámbito de las humanidades y de las ciencias sociales, los trabajos de Conant fueron ampliamente difundidos al público general “con la convicción de que un conocimiento detallado de algunos de los avances de la ciencia en distintas épocas permite una mejor comprensión del mundo actual”.<sup>[7]</sup> Si bien muchos de los enfoques presentes en la obra de Conant fueron posteriormente matizados, su trabajo contribuyó a reforzar las relaciones entre historia y didáctica de las ciencias.

Una muestra de esta estrecha relación para el ámbito de la química la encontramos al considerar la publicación *Journal of Chemical Education*, que compartieron las divisiones de Historia de la Química y de Educación Química de la *American Chemical Society*. De hecho, editores y colaboradores frecuentes de esta publicación, fueron también reconocidos autores en el ámbito de la historia de la química, como Aaron J. Ihde.<sup>[8]</sup>

Las últimas décadas del pasado siglo fueron especialmente prolíficas en el terreno de la historia de la ciencia para la educación científica. Michael R. Matthews, una de las voces más destacadas sobre esta cuestión, señaló en 1988 la existencia de una crisis intelectual y social en la enseñanza de las ciencias, materializada en la escasez de profesores y estudiantes y en la deficitaria alfabetización científica de la ciudadanía.<sup>[9]</sup> En 1994, subrayó que si bien la historia de la ciencia no tiene la solución a esta crisis, podía arrojar respuestas de interés, en la medida en que la historia de la ciencia humanizaría las ciencias, acercándola a intereses sociales y culturales, ayudando a la enseñanza de los conceptos científicos y proporcionando un mejor

conocimiento de la estructura de la ciencia.<sup>[10]</sup> Este último punto se sitúa en la línea de un artículo publicado por el historiador de la ciencia Stephen G. Brush en la revista *Science* unos años antes. En 1974 y bajo el sugerente título *Should The History of Science be Rated X?*, Brush apuntó que la perspectiva histórica proporciona a los estudiantes de ciencias una visión crítica de la misma muy distinta a la adquirida cuando se prescinde de la dimensión histórica en su formación.<sup>[11]</sup>

Desde dicho trabajo, numerosos investigadores en didáctica de las ciencias han subrayado el enorme potencial pedagógico de la historia de la ciencia como herramienta didáctica que revelaría la ciencia como una actividad humana colectiva, dinámica, generadora de un conocimiento en construcción e inscrita en un determinado contexto histórico, social, político y económico del que se nutre y al que nutre. Todos estos aspectos aparecen recogidos en el *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* publicado en 2014 (ver Figura 3), lo que revela la consolidación académica actual de la historia y la filosofía de la ciencia para la enseñanza de las ciencias.<sup>[12]</sup>

Esta consolidación de la historia de la ciencia como herramienta educativa contrasta significativamente con la poca presencia académica de la historia de la química en las aulas preuniversitarias, pero también en la formación de los futuros historiadores o de los estudiantes de carreras universitarias científico-técnicas y, por ende, del futuro profesorado de ESO y Bachillerato. El físico y profesor de historia de la ciencia José Manuel Sánchez Ron señaló en 2008 que la historia de la ciencia presenta “una escasa acogida y papel en las Facultades de Historia”.<sup>[13]</sup> Para el caso de los estudiantes de ciencias, el químico e historiador de la ciencia Agustín Nieto Galán apuntó en 2010 la escasa

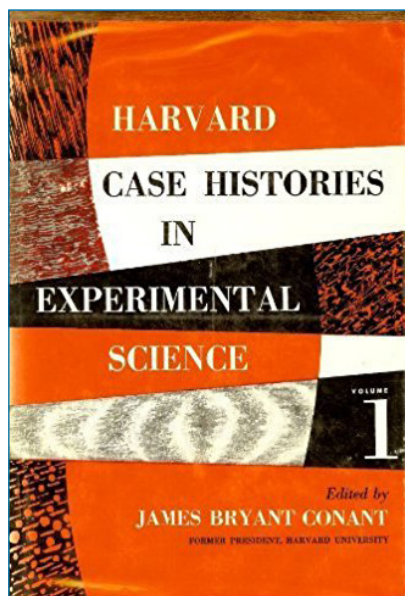


Figura 2. *Harvard Case Histories in Experimental Science* (1957), obra editada por James B. Conant

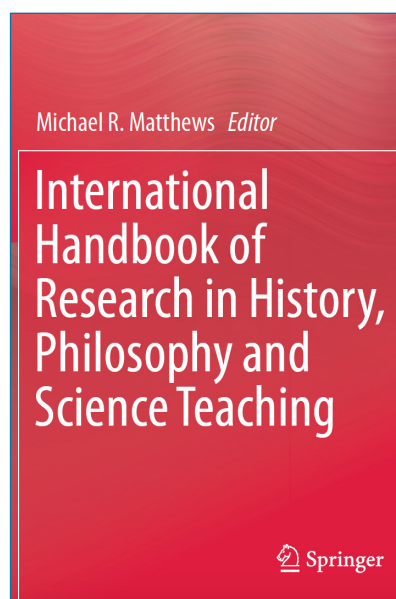


Figura 3. *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* (2014), editado por Michael R. Matthews, constituye el primer handbook internacional publicado sobre historia y filosofía de la ciencia para la enseñanza de las ciencias

formación en historia de la ciencia de los propios estudiantes de ciencias, afirmando que en su formación “se mencionan algunos detalles sobre la vida de Galileo, Newton o Einstein en clase de física, sobre Lavoisier, Dalton o Mendeleiev en clase de química, o sobre Lamarck, Darwin y Mendel en clase de biología”, tratándose de una “historia superficial, una historia ornamental pero vacía de instrumentos intelectuales útiles”. Para Nieto Galán, esta situación no sería exclusiva del ámbito escolar, sino que constituiría “un reflejo más del poco valor atribuido a la historia de la ciencia, y en particular, a la historia de las ciencias experimentales en las sociedades contemporáneas”. Así, afirmó que “si bien los economistas siguen leyendo a Adam Smith o a John M. Keynes, y los politólogos no han renunciado a encontrar inspiración en Nicolás Maquiavelo, Thomas Hobbes o en el mismo Platón, los científicos en general, y los químicos en particular, han abandonado a sus antepasados”.<sup>[14]</sup>

Este abandono de la historia de la química concuerda con los resultados del último mapeo sobre enseñanza de la historia de la química en Europa, publicado por los historiadores de la ciencia Ignacio Suay Matallana y José Ramón Bertomeu Sánchez en 2017.<sup>[15]</sup> Su investigación muestra la historia de la química como un área que ha renovado sus temas de investigación, ampliando el número de protagonistas (científicos, público general, educadores...), cuestiones (medio ambiente, esfera pública, ciencia y género...) y espacios (laboratorios, fábricas, aulas, hospitales...), entre otros aspectos. La historia de la química también se habría relacionado con otras áreas académicas, como la didáctica de las ciencias, los estudios sociales sobre ciencia o la comunicación científica. Asimismo, el trabajo de los historiadores de la química se habría distanciado de las clásicas narrativas hagiográficas basadas en el progreso científico a base de una sucesión lineal de descubrimientos.

En esta línea, en los últimos años, la comunidad académica de historiadores de la química han potenciado la creación de redes profesionales y proyectos de investigación encaminados a integrar la historia de la química en el marco académico más general de la historia de la ciencia, conectando su trabajo con los procedentes de otras áreas como la historia económica o medioambiental y potenciando la colaboración con otros profesionales interesados en la historia de la química, tales como químicos, divulgadores o docentes.

Teniendo en cuenta la poca visibilidad académica que presenta la historia de la química, tanto en ámbitos científicos como humanísticos, no sorprende que el trabajo de los historiadores de la química todavía hoy esté poco presente en contextos y materiales educativos. Investigaciones histórico-didácticas recientes han mostrado que los libros de texto de Física y Química actuales todavía seguirían anclados en las clásicas narrativas históricas sobre ciencia, ignorando el resultado de las investigaciones académicas en historia de la ciencia no ya de los últimos años, sino de las últimas décadas. De este modo, cuestiones ampliamente abordadas por los historiadores de la ciencia e incluso

ya abandonadas, no estarían presentes en estos materiales didácticos.<sup>[16]</sup>

Por todo ello, el análisis de las narrativas históricas recogidas en los libros de texto comparándolas con los estudios académicos en historia de la ciencia constituye todavía hoy una tarea necesaria al menos, por dos motivos. En primer lugar, porque desde la investigación educativa se ha subrayado que la historia de la ciencia que ha de estar presente en los materiales y contextos educativos ha de ser aquella que nace del trabajo de los historiadores de la ciencia, que lo hace en un marco avalado por la didáctica de las ciencias y que responde a los requerimientos del profesorado.<sup>[17]</sup> En segundo lugar, porque la imagen de la química como ciencia que se construye a partir de los enfoques proporcionados por la historia de la ciencia se sitúa más próxima a la imagen de la ciencia como actividad humana que el propio currículo establece.<sup>[18]</sup> Una imagen muy distinta a la que se construye a partir de las narrativas históricas mitificadas que perviven todavía hoy en nuestros libros de texto, tal y como se aborda con los dos casos descritos a continuación.

#### LAVOISIER Y LOS ORÍGENES DE LA QUÍMICA MODERNA

El lienzo de Marie Anne Paulze y Antoine Laurent Lavoisier elaborado por el pintor Jacques-Louis David en 1788 constituye un icono visual recurrente en las narrativas históricas sobre los orígenes de la química como ciencia (ver Figura 4). 230 años después, la imagen del matrimonio Lavoisier que nos legó David permanece profundamente arraigada en la memoria de la comunidad química, siendo fácil localizarla en manuales y libros de texto de esta ciencia. En el caso de los libros de texto de ESO y Bachillerato, es frecuente encontrar esta imagen, acompañada de algún apunte sobre el papel de Lavoisier en la fundación de la química. La denominada revolución química.

En lo que respecta a la presencia de esta cuestión histórica en los libros de texto del marco LOE que se han analizado, 2 de cada 5 libros de texto de tercer curso de ESO presentan directamente a Lavoisier como padre fundador de la química. El resto, bien lo mencionan como el artífice de la ley de conservación de la masa o como el químico que aceptó la definición de elemento propuesta por Boyle. Ninguno de los libros de texto de cuarto curso de ESO aborda significativamente el papel de Lavoisier en la conformación de la química.

En primer curso de Bachillerato, 4 de cada 5 libros de texto analizados presenta a Lavoisier como padre de la química, aunque en alguno de ellos dicha paternidad es compartida con otros célebres químicos como Berzelius o Dalton. En el caso de segundo curso de Bachillerato, 2 de cada 5 libros de texto aluden a Lavoisier como padre de la química; indicándose en uno de ellos que la paternidad de la química fue objeto de discrepancias entre franceses, que la otorgarían a Lavoisier, y británicos, que se la otorgarían a Boyle.



Figura 4. *Portrait d'Antoine Laurent Lavoisier et de sa femme* (1788), obra de Jacques-Louis David, expuesta en el Metropolitan Museum of Art de Nueva York

Tal y como se recoge en la Tabla 2, más de la mitad de los libros de texto analizados aluden a Lavoisier como artífice de la conformación de la química como ciencia (55%); bien de forma exclusiva (40%), bien con paternidad compartida (15%). Una buena parte de los mismos desatiende esta cuestión histórica (40%) y solo uno de los libros analizados hace referencia directa a que la conformación de la química como ciencia fue un proceso colectivo (5%). En dicho texto, correspondiente al primer curso de Bachillerato, se indica que en el siglo XVIII, después de que se produjesen grandes avances en la física, una serie de “hombres de ciencias” aplicaron el método científico a las investigaciones químicas.

Si bien estas líneas dejan patente la colectividad de dicho proceso, se introducen dos aspectos notablemente cuestionables y cuestionados por los estudios históricos y sociales sobre ciencia: el invisibilizado papel de las mujeres en la historia de la química y la imagen de la práctica química como mera aplicación del método científico al estudio de la composición, estructura y transformaciones de las sustancias químicas. Respecto al primer punto, los historiadores de la ciencia han subrayado el importante papel que desempeñó Marie Anne Paulze, el cual va mucho más allá del mero acompañamiento y apoyo a la labor de su esposo. Respecto al segundo, los historiadores de la ciencia han cuestionado la idea de un método científico universal, en aras de abordar la complejidad subyacente tras las prácticas científicas, aspecto notablemente desatendido en contextos y materiales educativos.

Tabla 2. La fundación de la química en los libros de texto de ESO y Bachillerato de Física y Química

Ítem	Libros de texto que hacen alusión al ítem (sobre 20)
Lavoisier es el padre de la química	8
La química tuvo una paternidad compartida	3
La conformación de la química moderna como ciencia fue un proceso colectivo	1
No se aborda esta cuestión	8

La imagen de la fundación de la química que encontramos en los libros de texto, anteriormente expuesta, contrasta con la procedente de la historia de ciencia como área académica de estudio e investigación. Así, los historiadores de la química han mostrado que la figura de Lavoisier como fundador de la química fue construida por los químico-historiadores del siglo XIX. Una imagen férreamente instaurada que ha perdurado hasta nuestros días a través de materiales educativos y divulgativos.<sup>[19]</sup> Dichos materiales, entre los que se incluyen nuestros libros de texto, tal y como ha revelado el análisis realizado, han desatendido el trabajo de los historiadores de la ciencia que ya hace décadas cuestionaron dicha imagen. Así, cabe destacar los trabajos de Aldo Mieli, quien en 1948 ya apuntó que la revolución química no fue obra de un único químico, sino de la comunidad química europea del siglo XVIII.<sup>[20]</sup>

Asimismo, los historiadores de la ciencia han mostrado que la química era ya una disciplina ampliamente desarrollada antes de la irrupción de Lavoisier.<sup>[21]</sup> En esta línea, el estudio de las afinidades químicas o la química de las sales sirvió para que médicos y farmacéuticos se dedicasen al estudio de la química con anterioridad a Lavoisier. Ignorando estos resultados procedentes de la investigación histórica, la fundación de la química por parte de Lavoisier suele esgrimirse sobre dos argumentos recurrentes: la introducción de la balanza en la práctica química y la derrota de la teoría del flogisto de Georg E. Stahl. Su papel en la renovación del lenguaje químico se ha revelado bien ausente o bien presente en forma de comentario anecdótico en los epígrafes sobre formulación y nomenclatura en los libros de texto analizados; en consonancia con las escasas alusiones a la historia de la terminología química en dichos materiales.

Respecto a Lavoisier y el uso de la balanza en la práctica química, una mirada al cuadro de David puede resultar profundamente fértil e incluso sorprendente a este respecto. La ausencia de la balanza en la imagen nos lleva, irremediablemente, a plantear una necesaria pregunta de gran valor didáctico: si la balanza es el emblema de Lavoisier en nuestros libros de texto, ¿por qué está ausente la

balanza en el lienzo de David en el que, por el contrario, sí aparecen otros instrumentos y materiales de laboratorio, tales como el gasómetro o el matraz de destilación, ampliamente utilizados por Lavoisier y Marie Anne en sus experimentos?

Una posible respuesta la encontramos al considerar el trabajo de los historiadores de la química, quienes han puesto de manifiesto que el uso de la balanza ya se puede encontrar de manera frecuente en la obra de diversos autores del siglo XVIII. Es más, la balanza ya era un instrumento incluso imprescindible en muchos laboratorios, mucho antes de Lavoisier. La introducción de la balanza en la práctica química como emblema de Lavoisier le habría sido adjudicada a posteriori, en aras de exaltar su papel en el mito fundacional de la química.<sup>[22]</sup>

En lo referente a la victoria de Lavoisier frente a la teoría del flogisto, suele considerarse a dicha teoría como la causante del escaso avance de la química antes de Lavoisier. En el análisis de libros realizado, cabe destacar que para la etapa de Bachillerato, se ha encontrado alusión a la teoría del flogisto solo en 3 de los 10 libros analizados. En 2 de ellos se hace alusión al flogisto como una teoría superada por los trabajos de Lavoisier, mientras que en el tercero se indica que fue una teoría útil para explicar diversos fenómenos químicos.

Ora ignorada (como ocurre en los libros de texto de ESO analizados), ora presentada solo para legitimar la paternidad de la química por parte de Lavoisier; los libros de texto han desatendido los resultados de investigación procedentes de los estudios históricos académicos sobre química a este respecto. En esta línea, dichos estudios han mostrado que la importancia de la teoría del flogisto fue exagerada a tenor de los trabajos de Lavoisier en su contra. Este aspecto ha sido ilustrado por los historiadores de la ciencia José Ramón Bertomeu Sánchez y Antonio García Belmar, quienes señalaron que si bien Stahl era presentado como “el más grande y sublime de los químicos” en manuales de química del siglo XVIII anteriores a Lavoisier, los libros de texto posteriores lo presentaban como “el causante de un retraso conceptual en el desarrollo de la química debido a su errónea teoría del flogisto”.<sup>[23]</sup>

No obstante, la imagen de Lavoisier acabando con la teoría del flogisto de forma contundente, frecuente en narrativas históricas con fines pedagógicos o divulgativos, tampoco se sostiene a la luz del estudio de los propios cuadernos de Lavoisier. El estudio riguroso de estas fuentes históricas ha revelado que Lavoisier no derrotó con contundencia y firmeza la teoría del flogisto, sino que entre sus notas aparecen incoherencias, experimentos inacabados y contradicciones; así como alusiones al flogisto a fin de explicar distintos fenómenos como la calcinación, la combustión o la respiración. Es más, muchos químicos de la época consideran el oxígeno de Lavoisier tan hipotético como el mismo flogisto de Stahl e incluso se conocen testimonios, como el de Pierre Macquer, que subrayan que el ataque demoledor de Lavoisier al flogisto

no fue tal, habiéndose limitado Lavoisier a sugerir que la *materia del fuego* no era parte constituyente del combustible sino que estaba presente como parte integrante del mismo aire.<sup>[23]</sup>

Si bien los discursos heroicos y mitificados vinculados a la fundación de la química por Lavoisier pueden constituir narrativas atractivas y aparentemente más fácilmente asimilables; introducen una imagen distorsionada no solo de la historia de la química, también de la naturaleza de la química como actividad humana. Una ciencia que en absoluto puede entenderse plenamente como el producto de genios aislados que introducen puntos de inflexión categóricos con sus trabajos. Por el contrario, la historia de la ciencia revela la química como una actividad humana colectiva, que si bien joven como disciplina científica, nació del encuentro de prácticas y tradiciones cuyo origen se pierde en la noche de los tiempos. Una empresa colectiva en la que participaron hombres y mujeres.

Sobre estas últimas, la obra de David nos ofrece una valiosa oportunidad para trabajar la necesaria cuestión ciencia y género en las aulas. Es Marie Anne y no Antoine, la auténtica protagonista del lienzo, en el que ella ocupa la posición central. Superada la visión de mera colaboradora de su esposo, que la observa contemplativo en la pintura; los estudios históricos sobre química han puesto de relieve su papel activo en la química de la época. Marie Anne fue traductora de trabajos científicos (por ejemplo, tradujo del inglés al francés la obra *Essay on Phlogiston* de Richard Kirwan, 1787). Marie Anne, que fue alumna de dibujo de David, ilustró los montajes experimentales e instrumentos empleados en las prácticas químicas, como los que pueden apreciarse en el tratado *Elementos de Química* que firma Lavoisier en 1789. Un reflejo de dicha actividad como dibujante e ilustradora se aprecia al observar la parte izquierda del lienzo de David, donde al fondo se puede encontrar representado su cuaderno de dibujo. Habiendo sido también detenida, aunque durante un corto período de tiempo, Marie Anne editó e imprimió en 1805 las memorias que el mismo Lavoisier había comenzado a redactar en 1792, dos años antes de su muerte en la guillotina. Marie Anne fallecerá en París en 1836.<sup>[24]</sup>

La labor de Marie Anne no puede valorarse de forma completa si no se le asigna un amplio conocimiento de la química de la época. Su papel organizando reuniones científicas o sus numerosas notas en el cuaderno de laboratorio de Lavoisier, junto con las tareas anteriormente mencionadas, dan buena cuenta de ello. Valoración que ha de hacerse no en términos de paternidad o maternidad de esta ciencia, sino en aras de una historia de la química que no ignore el nombre y el papel que desempeñaron las mujeres a lo largo de la historia de la ciencia. Tristemente, ninguno de los libros de texto analizados plantea estrategias didácticas para trabajar el papel de Marie Anne Paulze en la revolución química desde la perspectiva de los estudios históricos de la ciencia.

## WÖHLER Y LOS ORÍGENES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

Si de acuerdo con las narrativas históricas mitificadas de corte triunfalista, Lavoisier funda la química derribando la teoría del flogisto con paso firme introduciendo la balanza en la práctica química; los orígenes de la química orgánica moderna los encontramos en la figura de Friedrich Wöhler, que derribaría la teoría del vitalismo sintetizando la urea (ver Figura 5). Ambas historias, además de una estructura similar propia de los mitos heroicos que conforman en muchas ocasiones la memoria de las disciplinas científicas, comparten entre sí el estar presente de forma recurrente en contextos y materiales educativos y divulgativos.

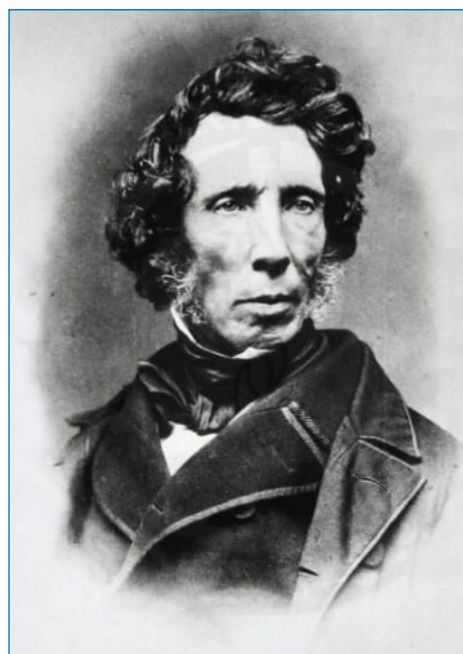
Para el caso de los libros de texto, la síntesis de la urea de Wöhler en 1828 constituye la introducción clásica al estudio de la química orgánica. Estudio que, en el marco LOE, se inicia en cuarto curso de ESO. El análisis de libros de texto realizado concluye que 3 de los 5 libros de texto de cuarto de ESO presentan la síntesis de la urea de Wöhler como el golpe definitivo al vitalismo.

En Bachillerato, 4 de los 5 libros de texto de primer curso analizados y 3 de 5 para segundo, consideran dicha síntesis como uno de los experimentos que contribuyó al fin del vitalismo, junto con otros, como la síntesis del ácido acético por Kolbe en 1845. Tal y como se pone de manifiesto en la Tabla 3, esta presentación es la más extendida en la muestra analizada (45%). Es más, también persiste en buena parte de los libros de texto analizados (25%), especialmente de cursos inferiores, la idea de que la síntesis de la urea de Wöhler fue suficiente para invalidar totalmente la teoría del vitalismo.

**Tabla 3.** La síntesis de la urea de Wöhler y el fin del vitalismo en los libros de texto de ESO y Bachillerato de Física y Química

Ítem	Libros de texto que hacen alusión al ítem (sobre 20)
La síntesis de la urea de Wöhler supuso el fin de la teoría del vitalismo	5
La síntesis de la urea de Wöhler fue uno de los experimentos que contribuyó al fin del vitalismo	9
No se aborda esta cuestión	6

Al igual que ocurría con el caso de Lavoisier y la fundación de la química moderna, la imagen de Wöhler como artífice de la fundación de la química orgánica al librarla del vitalismo no se sostiene desde los estudios históricos de la ciencia. Diversos autores, entre ellos el historiador de la ciencia Peter J. Ramber, han abordado la construcción del mito en torno a la síntesis de la urea de Wöhler como momento fundacional de la química orgánica. Los distintos argumentos que cuestionan dicho mito se pueden agrupar, al menos, en cuatro puntos fundamentales. En primer lugar,



**Figura 5.** Friedrich Wöhler (1800-1882). Se refirió a la química orgánica de su época como “un bosque espeso con pocas sendas, por no decir ninguna”

ni los propios protagonistas (como Wöhler y Berzelius), ni los manuales de química de la época articularon las implicaciones de este experimento en torno a su supuesto papel en el fin de vitalismo. La cuestión central tras la síntesis de la urea hace ya 190 años por Wöhler fue por qué la reacción entre un ácido (el ácido cianico) y una base (amoníaco) producía una sustancia (urea) que no tenía las mismas propiedades que la sal esperada (cianato de amonio).<sup>[25]</sup>

En segundo lugar, la construcción del mito tuvo lugar tras la muerte de Wöhler en 1882, cuando los químicos orgánicos alemanes juzgaron de interés erigir a Wöhler como una figura emblemática nacional, muy apropiada para construir el discurso histórico sobre los orígenes de la química orgánica.<sup>[26]</sup> El tercer argumento apuntado por la investigación histórica sería que en contra de la imagen de la síntesis de la urea como el primer paso hacia la unificación de la química orgánica e inorgánica, los químicos de la época ya habían asumido esta idea como supuesto práctico, algo promovido por el propio Berzelius.<sup>[27]</sup>

Finalmente, cabría destacar que lo que habitualmente se conoce como vitalismo no era en sí mismo una teoría, sino un conjunto más amplio de ideas sobre la naturaleza. Lo que frecuentemente se considera como teoría del vitalismo (la necesidad de una fuerza vital o *vis vitalis* para la síntesis de compuestos orgánicos) era realmente una concepción extrema del vitalismo. En el siglo XVIII encontramos autores que asumieron el *vis vitalis* como una fuerza análoga a la gravitación de Newton y no como un ente inmaterial que no pudiera ser objeto de estudio. En esta línea, Peter Ramber ha apuntado que la construcción del mito no implicó únicamente a la comunidad química. Fisiólogos de la época habrían tenido especial interés en

alimentar el mito de la síntesis de la urea de Wöhler como experimento fulminante del vitalismo en aras de otorgar a su disciplina de un mayor estatus científico, alejándose progresivamente de elementos inmateriales y aproximándose a una interpretación mecanicista de los fenómenos naturales, más propio de las ciencias fisicoquímicas.<sup>[28]</sup>

En contra de la imagen de la historia de la química como una sucesión de experimentos cruciales realizados en fechas clave que acaban categóricamente con saberes y prácticas pretéritas de forma definitiva y abrupta; la síntesis de la urea de Wöhler desde la perspectiva proporcionada por los estudios históricos de la ciencia permite valorar la historia de la química no como un relato cerrado, sino como una reconstrucción del pasado más compleja y crítica. El pensamiento crítico, leitmotiv de la ciencia y de la educación científica, no ha de estar ausente a la hora de abordar la historia de la ciencia. El análisis de los mitos fundacionales que todavía hoy persisten en química, en su enseñanza y en su divulgación constituyen, tal y como hemos visto a lo largo de estas líneas, una valiosa oportunidad para avanzar en este sentido.

## CONCLUSIONES

A tenor del análisis de los libros de texto realizado es posible colegir que:

1. Lavoisier sigue siendo presentado como el padre fundador de la química de forma frecuente en los libros de texto de ESO y Bachillerato. Dichos materiales seguirían ignorando el carácter colectivo de la conformación de la ciencia química o el papel que las mujeres (como Marie Anne Paulze) desempeñaron en dicho proceso. Ni la victoria de Lavoisier frente al flogisto, ni la introducción de la balanza como emblema contarían con el respaldo de la investigación histórica, pese a ser argumentos recurrentes en educación y divulgación.
2. Los libros de texto de ESO y Bachillerato presentan la síntesis de la urea de Wöhler como un importante momento fundacional de la química orgánica, ignorando los resultados de investigación proporcionados por los historiadores de la ciencia. Los intereses en la construcción de dicho discurso, así como aquellos elementos que cuestionan dicho mito (debate de los protagonistas, supuestos con los que se trabaja antes del experimento) se revelan ausentes en dichos materiales educativos.

La consolidación de la historia de la ciencia como disciplina académica en las últimas décadas ha supuesto la incorporación de nuevas aproximaciones metodológicas, objetos de estudio, preguntas y enfoques. Cuestiones como las comentadas en este artículo han sido ampliamente abordadas por los historiadores de la ciencia y muchas han sido ya parcial o totalmente abandonadas. Sin embargo, narrativas históricas como las que se han presentado a partir del análisis

de los libros de texto, imperan todavía hoy en manuales, libros de texto y obras de divulgación.

Dichas narrativas históricas continúan férreamente ancladas en la memoria de la comunidad química. Comunidad de la que una parte de sus miembros podrá dedicarse a la docencia. Docencia en la que se tendrá contacto o se hará uso de materiales educativos como los comentados a lo largo de este artículo. De este modo, dichas narrativas históricas, más próximas (por ser más conocidas) y más frecuentes (dada la todavía escasa visibilidad social y académica de los historiadores de la ciencia), se reafirmarán, acentuando todavía más la desconexión ya existente entre historia, didáctica y comunicación de la ciencia.

Por todo ello se hace fundamental crear puntos de encuentro y de diálogo entre historiadores de la ciencia, investigadores en didáctica de las ciencias, docentes, científicos, divulgadores y comunicadores, a fin de dar lugar a narrativas históricas adecuadas historiográficamente y a la vez útiles para fines didácticos o divulgativos. La visión de la química como la empresa personal de una serie de individuos que borran de forma contundente todo el conocimiento o las prácticas anteriores, además de constituir una falsedad histórica, contribuye a generar una imagen velada, individualista y totalmente descontextualizada de la química. Por el contrario, incorporar los resultados de investigación proporcionados por los historiadores de la ciencia nos ofrece una pléyade de nuevos personajes, problemáticas y cuestiones para aprender no solo química o historia de la química, también sobre química a través de su historia.

La historia de la química se revela así no como una maniquea narración heroica (Lavoisier vs flogisto, Wöhler vs vitalismo), sino como una poderosa herramienta para un aprendizaje crítico de la química de enorme interés para los estudiantes de ESO y Bachillerato (quizás, futuros químicos) y para los químicos en formación (quizás, futuros docentes). Herramienta crítica de gran interés también para la comunicación científica, que puede encontrar en el trabajo de los historiadores de la ciencia una oportunidad para conectar ciencia y sociedad.

## AGRADECIMIENTOS

La elaboración del presente artículo, así como la investigación más amplia en la que se inscribe, ha implicado una intensa labor de documentación desarrollada haciendo uso de los recursos y fuentes disponibles en la Biblioteca de Educación de la Universidad Autónoma de Madrid y la Biblioteca Historicomédica Vicent Peset del Instituto Interuniversitario López Piñero de la Universitat de València. Instituciones a las que se desea dar las gracias.

Asimismo, la mención al profesor Modesto Bargalló como una de las voces destacadas en el estudio de las relaciones entre historia y enseñanza de las ciencias se inscribe dentro del proyecto de investigación sobre su biografía financiado por la Fundación Juanelo Turriano a través de su Beca para Tesis Doctorales en Historia de la Ciencia y la Técnica (Convocatoria 2017).

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Real Decreto 1631/2006, de 29 de diciembre, por el que se establecen las enseñanzas mínimas correspondientes a la Educación Secundaria Obligatoria. *Boletín Oficial del Estado*, núm. 5, de 5 de enero de 2007, pp. 677-773. Recuperado de <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2007-238>
- [2] Real Decreto 1467/2007, de 2 de noviembre, por el que se establece la estructura del Bachillerato y se fijan sus enseñanzas mínimas. *Boletín Oficial del Estado*, núm. 266, de 6 de noviembre de 2007, pp. 45381-45477. Recuperado de <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2007-19184>
- [3] *Scholarly Publishers Indicators in Humanities and Social Sciences (2014)*. Recuperado de <http://ilia.cchs.csic.es/SPI/index.html>
- [4] Las "historias de la ciencia" y sus adaptaciones a la enseñanza: un debate abierto (A. Nieto Galán). En *Historia y Filosofía de la ciencia. Aportes para una "nueva aula de ciencias", promotora de ciudadanía y valores* (Eds: M. Quintanilla Gatica, S. Daza Rosales y H. G. Cabrera Castillo), Bellaterra, Santiago de Chile, 2014, pp. 66-75.
- [5] *Chemistry Education and Contributions from History and Philosophy of Science* (M. Niaz), Springer, Nueva York, 2016.
- [6] L. Moreno-Martínez, J. R. Bertomeu-Sánchez, *Ens. Cien.* 2017, N. Ext., 3785-3789.
- [7] *Harvard Case Histories in Experimental Science*, vol. 1-2 (Ed: J. B. Conant), Harvard Univ. Press, Cambridge, 1957.
- [8] J. R. Bertomeu-Sánchez, A. García-Belmar, *An. Quím.* 2008, 104(1), 56-63.
- [9] M. R. Matthews, *Edu. Phil. And Theo.* 1988, 20(2), 67-81.
- [10] *Science Teaching: The Role of History and Philosophy of Science* (M. R. Matthews), Routledge, New York, 1994.
- [11] S. T. Brush, *Science.* 1974. 183(4130), 1164-1172.
- [12] *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching*, vols. 1-3 (Ed: M. R. Matthews), Springer, Dordrecht, 2014.
- [13] *La Ciencia: otras miradas* (Ed: J. M. Sánchez Ron), Instituto de España, Madrid, 2008.
- [14] "¿Para qué sirve la historia de la química? Una reflexión sobre el pasado de una profesión" (A. Nieto-Galán). En *Historia y Filosofía de la Química. Apuntes para la enseñanza* (Ed: J. A. Chamizo), Siglo XXI, México, 2010.
- [15] I. Suay-Matallana, J. R. Bertomeu-Sánchez, *J. Chem. Educ.* 2017, 94(2), 133-136.
- [16] *La historia de la química en el currículo y los libros de texto de Educación Secundaria Obligatoria y Bachillerato (LOE). Un estudio desde la didáctica y la historia de la ciencia* (L. Moreno Martínez). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2017.
- [17] *Historia y Filosofía de la Ciencia. Aportes para una "nueva aula de ciencias", promotora de ciudadanía y valores* (Eds: M. Quintanilla Gatica, S. Daza Rosales, H. Cabrera Castillo), Bellaterra, Santiago de Chile, 2014.
- [18] L. Moreno-Martínez, M. A. Calvo-Pascual, *Ens. Cien.* 2017, 35(2), 147-160.
- [19] J. R. Bertomeu-Sánchez, *Dynamis. Acta Hisp. Med. Sci. Hist. Illus.* 2006, 26, 307-322.
- [20] *Lavoisier y la formación de la teoría química moderna* (A. Mieli), Austral, Argentina, 1948.
- [21] *Science as Public Culture: Chemistry and Enlightenment in Britain, 1760-1820* (J. Golinski), Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [22] *Lavoisier in European Context. Negotiating a New Language for Chemistry* (B. Bensaude-Vincent y F. Abbri), USA, Science History Publications, 1995.
- [23] *La revolución química. Entre la historia y la memoria* (J. R. Bertomeu-Sánchez y A. García-Belmar), Publicaciones de la Universitat de València, Valencia, 2006.
- [24] *The Biographical Dictionary of Women in Science* (Eds.: M. Ogilvie y J. Harvey), Nueva York, Routledge, 2000.
- [25] P. J. Ramberg, *Ambix.* 2000, 47, 170-195.
- [26] That Friedrich Wöhler's synthesis of urea in 1828 destroyed vitalism and gave rise to organic chemistry (P. J. Ramberg). En *Newton's Apple and Other Myths about Science* (Eds: R. L. Numbers, K. Kampourakis). Harvard University Press, Cambridge, 2015.
- [27] J. H. Brooke. *Br. J. Hist. Sci.* 1971, 5, 363-392.
- [28] T. Lipman. *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 452-458.



## Convenio entre la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA) y la Real Sociedad Española de Química (RSEQ)

El pasado 18 de julio, la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA) y la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) suscribieron un Convenio para la evaluación de enseñanzas en el ámbito de la Química, dirigido a conceder los Sellos Internacionales EUROBACHELOR® y EUROMASTER® a programas oficiales de nivel Grado y Máster. La concesión de estos sellos requiere el cumplimiento por las Universidades de los estándares de la European Chemistry Thematic Network Association (ECTN) y se enmarca en el programa de Sellos Internacionales de Calidad de ANECA.

La firma del mencionado convenio supone un compromiso de la RSEQ con la calidad de la enseñanza en Química. Los sellos EUROBACHELOR® y EUROMASTER® permitirán el reconocimiento de los Grados y Masters que posean estas distinciones por parte de las universidades de la Unión Europea, junto a un buen número de universidades

no europeas. La firma del convenio se efectuó en la sede de la ANECA en Madrid. Los firmantes fueron, por parte de la RSEQ, su presidente el profesor Antonio Echavarren Pablos y por parte de la ANECA su director el profesor José Arnáez Vadillo.

Por este convenio se constituye una Comisión Mixta ANECA-RSEQ integrada por hasta cuatro representantes de cada una de las dos instituciones, y una Comisión de Apelación. La RSEQ designará una parte de los miembros de ambas comisiones, proponiendo profesionales con los perfiles adecuados para colaborar en las distintas fases del proceso de acreditación.

El texto completo del convenio fue publicado en el BOE-A-2018-11128.

MIGUEL Á. SIERRA  
Universidad Complutense de Madrid



Los profesores Arnáez y Echavarren en el acto de la firma del convenio

Todas las noticias deberán enviarse a la Secretaría de Publicaciones [pyanezs@ucm.es](mailto:pyanezs@ucm.es)  
Su publicación es discrecional al Comité Editorial de *Anales*.

## Los doctores María Vallet y Ramón Martínez-Máñez reciben el premio Rey Jaime I

La doctora María Vallet Regí ha sido galardonada con el premio Jaime I en Investigación Básica y el doctor Ramón Martínez-Máñez con el premio Jaime I en Nuevas Tecnologías.

La doctora María Vallet Regí, catedrática de la Universidad Complutense de Madrid, es conocida internacionalmente por su labor en el campo de los materiales cerámicos mesoporosos de sílice, utilizados principalmente para la liberación de fármacos y para la regeneración del tejido óseo.

El doctor Ramón Martínez-Máñez, catedrático de la Universidad Politécnica de Valencia, ha centrado su trabajo en los últimos años en el desarrollo de sondas moleculares para detectar determinadas sustancias, con aplicaciones medioambientales o biomédicas, y en sistemas nanométricos para liberación controlada de fármacos, con aplicación en el campo de la nanomedicina.



María Vallet Regí



Ramón Martínez-Máñez

## La doctora Mónica Pérez-Temprano recibe la distinción "Talented 12" (C&EN)



Mónica Pérez-Temprano

La doctora Pérez-Temprano, investigadora del ICIQ, ha sido reconocida como una de las jóvenes químicas con más talento de 2018 por la revista *Chemical and Engineering News*, perteneciente a la ACS.

El grupo de la doctora Pérez-Temprano estudia procesos organometálicos relevantes para las transformaciones catalíticas, aportando información sobre los mecanismos de reacción y así desarrollar reacciones más sostenibles catalizadas por metales de transición.

## El doctor Javier Laserna recibe el premio Lester W. Strock

El doctor Javier Laserna ha sido galardonado con el premio Lester W. Strock de 2018 concedido por la Society for Applied Spectroscopy (Maryland, Estados Unidos) por sus contribuciones en el campo de la espectrometría atómica analítica.

El galardón se presentará oficialmente en octubre de este año, con motivo de la celebración del congreso SCIX2018, que se celebrará en Atlanta (Georgia, EE. UU.), coincidiendo con el 60 Aniversario de la Sociedad.

El doctor Laserna, catedrático de Química Analítica de la Universidad de Málaga, ha centrado su trabajo en las aplicaciones del láser en la caracterización química de materiales, con especial énfasis en los láseres ultrarápidos y los materiales nanoestructurados.



Javier Laserna

## XVI edición de los premios de investigación para alumnos de doctorado

Durante la XXVII Reunión Bienal del Grupo de Química Orgánica (Santiago de Compostela, 20-22 junio) se hizo entrega de los premios de investigación para alumnos de doctorado de Lilly.

Estos premios reconocen la excelencia, el esfuerzo y la dedicación demostrada en los campos de la Química Orgánica, Farmacéutica y Analítica.

Los tres doctorandos galardonados son: Beatriz María Fresco, de la Universidad de Córdoba; Michela Milán, del Instituto de Química Computacional y Catálisis de la Universidad de Girona; y Víctor Sebastián, del Centro de Investigaciones Biológicas perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CIB-CSIC).

Los galardonados impartieron una presentación oral sobre los resultados de su trabajo en el marco de dicha Reunión Bienal.



Antonio M. Echavarren (presidente de la RSEQ), Sonia Gutiérrez (Lilly), Víctor Sebastián, Michela Milán, Beatriz María Fresno y Manuel Martín Molina (Lilly)

## El doctor Rubén Martín recibe el II premio Fundación Banco Sabadell

**E**l doctor Martín ha sido premiado por su visión innovadora y creativa de la catálisis química y sus respuestas a las necesidades y demandas de la sociedad dentro de un contexto de desarrollo sostenible. Una de las líneas de su investigación más destacada se basa en diseñar “varitas mágicas” capaces de preparar ácidos grasos mediante la fijación de gases contaminantes como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en hidrocarburos saturados derivados del petróleo.

Dicha investigación tiene una gran relevancia dado que los ácidos grasos son de vital importancia en industria química, textil, cosmética y agroalimentaria, con un valor de mercado que alcanzará los 20.000 millones de dólares en 2023.

Rubén Martín (1976) es doctor en Bioquímica por la Universidad de Barcelona. Tras cinco años llevando a cabo estudios postdoctorales en el campo de la catálisis organometálica, en 2008 inició su carrera en el ICIQ, donde actualmente, dirige un grupo de investigación de 17 estudiantes de doctorado e investigadores postdoctorales.

Su investigación actual se centra en el descubrimiento y desarrollo de metodologías organometálicas sintéticamente útiles.



Rubén Martín

## Premio Nacional COSCE 2018 a la Difusión de la Ciencia, otorgado al doctor Menéndez Velázquez



Amador Menéndez Velázquez

**E**l doctor Amador Menéndez Velázquez ha sido galardonado con el Premio Nacional a la Difusión de la Ciencia 2018, otorgado por la Confederación Española de Sociedades Científicas (COSCE).

En la actualidad, el doctor Amador Menéndez investiga en el Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias. Sus líneas de investigación se dirigen hacia la nanofotónica o diseño de materiales y dispositivos para la captura, guía y manipulación, con aplicaciones en diferentes ámbitos como el energético o el de la sanidad.

El Jurado del premio ha resaltado su visión global de la ciencia, la tecnología y su capacidad de entrelazar diferentes disciplinas científicas, algo que la COSCE considera “muy útil en esta era en la que grandes retos, como los relativos a la salud humana o al cambio climático, requieren de una aproximación multidisciplinar”.

## XXVII Reunión del Grupo Especializado de Química Orgánica de la RSEQ

Entre los días 20 al 22 de junio de 2018 tuvo lugar la XXVII Reunión Bial del Grupo Especializado de Química Orgánica de la Real Sociedad Española de Química, cuya sede principal fue el Salón de Actos “Novoa Santos” de la Facultad de Medicina de la Universidad de Santiago de Compostela. La Bial ha sido organizada por investigadores del Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), actuando como presidente el profesor Carlos Saá Rodríguez y como Secretario el doctor Martín Fañanás Mastral. El número de participantes alcanzó los 345, siendo 141 de ellos doctorandos jóvenes socios de la RSEQ, procedentes de 34 universidades españolas y de distintos centros de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y otros centros de ámbito autonómico, así como algunos investigadores de centros de investigación extranjeros. En la Bial participaron como Conferenciantes Plenarios los profesores T. Aida (Universidad de Tokio & Riken Center), M. Amat (Universidad de Barcelona), J. Bode (ETH, Zurich), C. Burrows (Universidad de Utah), S. Miller (Universidad de Yale). La Bial se completó con diez Conferenciantes Invitados y cuarenta y ocho comunicaciones orales. Asimismo, se presentaron doscientos seis pósteres de los que ciento doce se presentaron también como comunicaciones flash.

Se entregaron los premios Lilly a los alumnos de doctorado: doña Beatriz Fresco Cala, premio del área de Química Analítica, doña Michela Milan, premio del área de Química Orgánica y don Víctor Sebastián-Pérez, premio del área de Química Farmacéutica. La sesión Lilly finalizó con la conferencia del doctor Martín Fañanás-Mastral, premio Lilly al Investigador Joven 2018. A continuación se entregaron las Medallas del GEQOR de 2018 a los profesores Albert Moyano (medalla Félix Serratosa) y Diego Peña (Medalla Ignacio Ribas).

Quisiera destacar el patrocinio de diversas entidades públicas y empresas privadas, sin cuya ayuda no hubiera sido posible la celebración del evento: Lilly, ABCR Chemie, Scharlab, Acros Organics, Mestrelab Research, AMSlab y Galchimia patrocinaron parte de los gastos derivados de la presencia de los conferenciantes. De forma muy destacada, resaltar el apoyo de diversas revistas que contribuyeron significativamente al evento, como es el caso de *Journal of American Chemical Society*, *ACS Omega*, *Organic Letters* y *Journal of Organic Chemistry*, que ofrecieron premios a los mejores pósteres. También contribuyeron a financiar diversos aspectos organizativos del evento las revistas *Accounts of Chemical Research*, *Elsevier* y *Thieme*. También en este apartado, agradecemos la generosa aportación de la Xunta de Galicia, la

Universidad de Santiago de Compostela y del CIQUS para la celebración de la Bial en nuestra ciudad. Por último, mencionar la gran aportación del propio GEQOR al sufragar el 50% de los gastos de inscripción de los socios jóvenes del Grupo, que en un total de 141 acudieron a la Bial.

Como presidente del Comité Organizador, me gustaría mostrar el agradecimiento al Comité Científico por el apoyo dado y contribución al éxito de la Bial.

Para finalizar, el más importante de todos, agradecer al excelente grupo de voluntarios, todos ellos doctorandos y jóvenes investigadores del CIQUS, que hicieron posible que esta Reunión Bial se desarrollase con gran brillantez en todos sus actos.

CARLOS SAÁ  
Universidad de Santiago de Compostela



Participantes de la XXVII Reunión Bial del Grupo Especializado de Química Orgánica

## Jornadas sobre “Retos en didáctica de la física y la química: Homenaje al Prof. Dr. Julio Casado”

Los días 4 y 5 del pasado mes de julio se celebraron las jornadas sobre “Retos en didáctica de la física y la química: Homenaje al Prof. Dr. Julio Casado”, organizadas por el Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química, común a las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química. Colaboraron también en la organización la Universidad Politécnica de Madrid (a través del Grupo de Innovación Educativa de Didáctica de la Química, del Instituto de Ciencias de la Educación y de la ETS de Ingenieros Industriales), la Fundación Obra Social “La Caixa” y la Sección Territorial de Madrid de la RSEQ.

El objetivo principal fue contribuir a la mejora de la enseñanza de las ciencias en general, y la física y la química en particular, en las distintas etapas educativas. Se abordaron aspectos como la gamificación y el uso de juegos e ingenios científicos en la enseñanza, empleo de simulaciones y realidad aumentada en el aula, la educación STEM y STEAM, las pruebas para el acceso a la universidad, aspectos diversos de la divulgación científica, el papel de la mujer en el desarrollo de la ciencia, y el aprendizaje científico en entornos como un parque de atracciones o una colección de pinturas, entre otros temas.

Las jornadas llevaron el nombre del Prof. Dr. Julio Casado, fallecido este año y que, entre otras responsabilidades, fue presidente del grupo especializado entre 1994 y 2002. Aparte de su relevante labor investigadora y docente

en Química Física, destacó por sus reflexiones sobre la enseñanza universitaria. La conferencia inicial de las jornadas, impartida por el profesor José María Hernández Hernández, consistió, precisamente, en un relato emocionado, apoyado en imágenes y vídeos, sobre la vida académica del Prof. Casado, donde se destacaron sus valores humanos.

Con una asistencia de cerca de un centenar de participantes de toda España, se impartió una conferencia plenaria sobre “El trabajo experimental en niveles no universitarios” por parte de la profesora Manuela Martín Sánchez, y 15 presentaciones orales más, de profesores universitarios y de educación secundaria.

En la sesión final, titulada “Debate sobre didáctica de la física y la química”, se realizó especial énfasis sobre la preparación para la celebración, en 2019, del Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos. Además, durante el debate, se sugirió intentar repetir jornadas de este tipo cada dos años.

Los títulos y presentaciones de las conferencias, así como fotografías del desarrollo del evento y más información al respecto se puede encontrar en la dirección: <https://bit.ly/2jUzkBd>

GABRIEL PINTO CAÑÓN

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



Asistentes a las jornadas sobre “Retos en didáctica de la física y la química: Homenaje al Prof. Dr. Julio Casado”

## VII Premio Xavier Solans del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino

El VII premio Xavier Solans ha sido concedido “ex aequo” a las investigadoras Celia Castillo Blás y Ana Eva Platero Prats. Las pequeñas diferencias en los extraordinarios méritos de ambas candidatas ha hecho que hayan sido dos las investigadoras premiadas. El jurado ha querido destacar asimismo la gran calidad observada en todos los candidatos evaluados.

El premio Xavier Solans, constituido por el Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino (GE3C-RSEQ y RSEF) y la empresa de equipamiento científico Bruker Española, premia la mejor contribución científica realizada durante el año anterior (en este caso durante 2017) en el campo de la Cristalografía y del Crecimiento Cristalino por un investigador joven.

El trabajo premiado de Celia Castillo Blás, ha sido un artículo publicado en la prestigiosa revista *Science Advances* titulado “Addressed Realization of Multication Complex Arrangements in Metal-Organic Frameworks” (*Sci. Adv.* 2017, 3, e1700773). El jurado ha querido destacar la calidad, meticulosidad y amplitud del trabajo experimental realizado, así como su dificultad tanto preparativa como a nivel de resolución estructural. Para este estudio se han utilizado muy acertadamente distintas técnicas, tanto de difracción como de microscopía y análisis, lo que ha permitido a los autores controlar a demanda la presencia de distintos cationes en estructuras complejas MOF’s, modificando consecuentemente las propiedades de estas especies.

Celia Castillo Blás está actualmente realizando su Tesis Doctoral en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, bajo la dirección de la doctora Ángeles Monge y el doctor Felipe Gándara.

La distinción en el caso de la doctora Ana Eva Platero Prats ha sido por su trabajo publicado en la revista *Journal of the American Chemical Society* titulado “Bridging Zirconia Nodes within a Metal-Organic Framework via Catalytic Ni-Hydroxo Clusters to Form Heterobimetallic Nanowires” (*J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139 (30), 10410-10418). El jurado



Celia Castillo Blás



Ana Eva Platero Prats

ha acordado significar la utilización de una amplia variedad de técnicas estructurales para estudiar la estructura, tanto local como a largo alcance, de materiales MOFs post-funcionalizados mediante (ALD) (Atomic layer deposition) que forman nanoclusters. Entre estas técnicas destacan técnicas de difracción de polvo, espectroscopia de absorción y dispersión de rayos X, así como el empleo de la Pair Distribution Function (PDF) y los análisis Difference Envelope Density (DED) de datos de difracción de rayos X en polvo para determinar la localización de clusters en los poros del MOFs.

La doctora Ana Eva Platero Prats actualmente tiene un Contrato de Atracción de Talento Investigador de la Comunidad de Madrid en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid.

La concesión del premio, dotado con 1000 € y el correspondiente diploma, fue en el Congreso Europeo de Cristalografía, ECM31, que tuvo lugar entre los días 22 y 27 de agosto en Oviedo.

FERNANDO J. LAHOZ  
Presidente del GE3C

## Premios Grupo Especializado de Electroquímica

**D**urante la XXXIX Reunión del Grupo de Electroquímica y III Simposio E3 del Mediterráneo que tuvo lugar del 2 al 5 de julio en la Facultad de Medicina de la Universidad Complutense, se entregaron los premios del Grupo de Electroquímica.

El premio "Investigación Científica" a la mejor investigación (básica y/o aplicada) en Electroquímica desarrollada en los últimos cuatro años fue concedido a José Manuel Pingarrón.

El profesor Pingarrón, actualmente secretario general de universidades y vicepresidente de la Real Sociedad Española de Química es, desde 1994, catedrático de Química Analítica en la Universidad Complutense de Madrid. Fue premio de investigación en Química Analítica de esta sociedad en 2012 y entre otros cargos y funciones, a lo largo de su carrera ha sido vicepresidente de la División I (Electroquímica Analítica) de la Sociedad Internacional de Electroquímica (2015-2017), presidente de la Sociedad Española de Química Analítica (1998-2001), miembro de

la Junta Directiva de la Confederación de Sociedades Científicas de España (tesorero), miembro del equipo de gestión del subprograma de Química Básica (BQU) del Plan Nacional de Investigación del Ministerio de Economía e Innovación (2008-2015), presidente del Consejo Asesor de Ciencia, Tecnología e Innovación (MINEICO) desde 2017, vicerrector de Transferencia de Conocimiento y Emprendimiento (UCM), miembro fundador del Foro de Empresas Innovadoras (FEI) y co-fundador de la empresa de base tecnológica Inbea Biosensores, S. L.

Asimismo, en dicho acto, se entregó el premio Jóvenes Investigadores a Sergi García Segura, de la Arizona State University (EE. UU.), por sus trabajos de tratamiento de aguas. Doctorado en Electroquímica por la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, el doctor García Segura ha recibido, entre otros premios el premio Green Talents (2015), el premio ISE de Electroquímica medioambiental en 2014. y el premio Antonio Aldaz a la mejor tesis doctoral en 2016.



De izquierda a derecha, José Sollá (secretario del G. E. Electroquímica), Aránzazu Heras (vicepresidenta del G. E. Electroquímica), Sergi García Segura, José Manuel Pingarrón, Iluminada Gallardo (presidenta del G. E. Electroquímica) e Ignacio Sirés (tesorero del G. E. Electroquímica)



## VII Escuela de Verano sobre Historia de la Química (Logroño y Briones, 11-13 de julio de 2018)

La séptima Escuela de Verano sobre Historia de la Química (VII-EVHQ) se ha celebrado en La Rioja del 11 al 13 de julio de 2018, dentro de la programación de los Cursos de Verano de la Universidad de La Rioja (UR). Esta Escuela ha contado con el patrocinio la Universidad de La Rioja (Cursos de Verano-Banco Santander), el Grupo Especializado de Historia de la Ciencia (HCI-RSEQ), la Sección Territorial de La Rioja de la RSEQ y la Fundación Vivanco de Briones (La Rioja). A la Escuela asistieron 42 alumnos procedentes principalmente de Alicante, La Rioja, Madrid, y País Vasco principalmente. Los ponentes han sido profesores e investigadores de varias Universidades españolas, Alicante, Cambridge (UK), Complutense de Madrid, La Rioja, País Vasco y Vigo, del CSIC, y profesores de bachillerato. En la foto se aprecia el acto de inauguración de la Escuela con la presencia de la Vicerrectora de Investigación de la UR, los presidentes del Grupo de Historia de la Ciencia y de la Sección de La Rioja y el director del curso.

En esta edición se han tratado preferentemente dos temas: las sociedades químicas y el Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos. Así el curso se ha subtitulado “Las sociedades químicas en el centenario de la fundación de la IUPAC y el Año Internacional de la Tabla Periódica”.

El primer día se dedicó a las sociedades científicas y químicas, su historia y su realidad actual. El comienzo de las sociedades científicas en España y Europa (Inés Pellón, Univ. País Vasco y Joaquín Pérez Pariente, CSIC, Madrid), la historia de la RSEQ (Antonio Moreno, Universidad Complutense) y la realidad actual de las sociedades científicas españolas agrupadas en COSCE (Nazarío Martín, Univ. Complutense y presidente de COSCE). También revisó la situación de las sociedades químicas a escala europea (Pilar Goya, CSIC, Madrid y presidenta de *EuCheMS*) y la IUPAC, que celebrará el año próximo su centenario (Javier García Martínez, Universidad de Alicante y Comité Ejecutivo de IUPAC).



Asistentes a la VII Escuela de Verano sobre Historia de la Química en la plaza de España de Briones (La Rioja)

En el segundo día, y en el magnífico marco del Museo Vivanco de la Cultura del Vino (Briones, La Rioja), se trataron algunas efemérides de la química en los años 2018-2019 (Bernado Herradón, CSIC, Madrid) y la preparación de 2019 como Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, proclamado por la ONU en diciembre pasado (Pascual Román, Univ. País Vasco). Por la tarde, se realizaron visitas al municipio de Briones, al Museo Vivanco de la Cultura del Vino y a las Bodegas Vivanco. El día concluyó degustando sus magníficos vinos y con una cena en sus instalaciones.

El tercer día se continuaron con varias temáticas recurrentes en las últimas ediciones de estas Escuelas. Por la mañana, se examinó la reciente historia de la química española contada por sus protagonistas. Este año, el Dr. Ulises Acuña, profesor de investigación jubilado del CSIC, departió de los comienzos de la fotoquímica y la fotofísica en España. Otro tema, ya clásico, analizó la presencia de las mujeres en la química y en su historia (María Álvarez Lires, Univ. Vigo). Por la tarde, se abordó la divulgación y popularización de la química, tanto en la enseñanza no

universitaria (Benigno Palacios, Colegio Santo Domingo Savio, Madrid) como en las publicaciones no científicas y las nuevas tecnologías (Fernando Gomollón, Univ. Cambridge, UK). La última actividad fue una interesante mesa redonda con científicos, divulgadores y periodistas que trató la situación de la química en los medios de comunicación.

En el acto de clausura los participantes manifestaron el interés por este tipo de cursos y escuelas y se animó a los organizadores y al Grupo Especializado de Historia de la Ciencia de la Real Sociedad Española de Química a seguir programando actividades relacionadas con la historia y la divulgación de la química.

Los organizadores de la VII Escuela de Verano sobre Historia de la Química quieren agradecer el apoyo recibido a esta Escuela por la Universidad de La Rioja, y la RSEQ, así como a los ponentes y alumnos que de forma entusiasta participaron en las sesiones.

PEDRO J. CAMPOS GARCÍA

Director de la VII Escuela de Verano sobre Historia de la Química

## Otras noticias

### EuCheMS: nuevo nombre, acrónimo y logotipo

**E**uCheMS, la Asociación Europea de Ciencias Químicas y Moleculares ha sido rebautizada como Sociedad Química Europea, con el acrónimo EuChemS.

Su nuevo nombre, acrónimo y logotipo fueron presentados oficialmente durante el 7.º Congreso de Química EuChemS que tuvo lugar del 26 al 30 de agosto en Liverpool.

**EuCheMS**  
European Chemical Sciences

**EuChemS**  
European Chemical Society



## XI International School on Organometallic Chemistry Marcial Moreno Mañas

Del 6 al 8 de junio de 2018 se celebró la “XI International School on Organometallic Chemistry Marcial Moreno Mañas” en el Palacio de Exposiciones y Congresos de Oviedo. Este evento anual, abierto a la participación de jóvenes investigadores de todo el mundo, se desarrolla en el marco del convenio de la red científica ORFEO-CINQA ([www.orfeocinqa.es](http://www.orfeocinqa.es)) que agrupa varios grupos de investigación españoles y uno británico. Esta decimoprimer edición de la Escuela ha sido organizada por los grupos “Compuestos Organometálicos y Catálisis” y “Clusters Organometálicos” del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, y ha contado con la participación de más de 170 investigadores procedentes de 10 países.

La reunión se inició con la ceremonia de apertura presidida por Santiago García Granda, rector de la Universidad de Oviedo, Miguel Ángel Esteruelas, director de la Escuela, y Victorio Cadierno, presidente del comité organizador. Rubén Martín del Institut Català de Investigació Química de Tarragona impartió la conferencia “Turning simplicity into complexity via Ni-catalyzed C-O bond cleavage: from comprehension to prediction”, premiada como “Rafael Usón Lecture”. El evento contó también con las conferen-

cias plenarias de Didier Bourissou (Université de Toulouse, Francia), Clémence Corminboeuf (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza), Matthias Driess (Technische Universität Berlin, Alemania), Noël Lugan (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Francia), Jonathan R. Nitschke (University of Cambridge, Reino Unido), Laurel L. Schafer (University of British Columbia, Canada) y Vivian Wing-Wah Yam (University of Hong Kong, China). La programación científica se completó con 20 comunicaciones orales, 50 presentaciones flash y 107 pósteres. El conjunto de contribuciones abarcó diferentes áreas dentro del marco de la química organometálica experimental y teórica, desde la síntesis y reactividad de especies organometálicas hasta sus aplicaciones en los campos de la catálisis, la biología o la química de materiales.

El comité organizador agradece a los patrocinadores de la Escuela, que han contribuido en gran medida al éxito del evento (*EuCheMS*, Ayuntamiento de Oviedo, Universidad de Oviedo, Molecules, Catalysts, VWR, Dismed, RSEQ- Sección Territorial de Asturias, GEQO, GEQOR) y os invita a participar en la próxima edición de la misma que tendrá lugar del 12 al 14 de junio de 2019 en Castellón de la Plana.

EL COMITÉ ORGANIZADOR



Fotografía de los participantes en la “XI International School on Organometallic Chemistry Marcial Moreno Mañas”

¿Quieres ser socio de una de las sociedades científicas más importantes de España?



**Si tienes menos de 25 años, hazte socio de la RSEQ por 5 EUR**

 **RSEQ**  
Real Sociedad Española de Química

[www.rseq.org](http://www.rseq.org)

## Josep Castells (1925-2018)

### *In memoriam*

El profesor Josep Castells Guardiola falleció la noche del lunes 30 de julio de 2018 como consecuencia de un extenso derrame cerebral ocurrido el jueves 26. El entierro tuvo lugar el miércoles 1 de agosto. El obituario que se reproduce a continuación, aparecido en el diario *La Vanguardia* del 4 de agosto fue escrito no sólo con premura sino que también sometido a las restricciones de espacio habituales en estos casos. Muchas cosas me quedaron en el teclado. Una de ellas, y muy importante, fue el no haber podido citar que Castells siempre estuvo abierto a compartir sus investigaciones y sus pensamientos científicos y docentes con todos los químicos españoles, especialmente con los componentes y miembros del Grupo Especializado de Química Orgánica de la RSEQ (del que fue fundador y más tarde presidente). No voy a citar nombres –innumerables– sólo ciudades (grupos) con los que mantuvo una muy buena relación: Madrid (Consejo y universidades), La Laguna, Sevilla, Granada, Santiago, Zaragoza, Oviedo, Murcia, Valencia, Salamanca, Valladolid. País Vasco. Mallorca..., la diseminación de nuevas universidades le cogió ya jubilado...



El profesor Josep Castells

Recuerdo que a finales de los años cincuenta del siglo pasado en las clases de Química Orgánica el profesor Josep Pascual Vila nos decía que “se habla de que existen unos electrones sigma y otros pi...”. Se refería, sin demasiada convicción, al cambio de paradigma que se estaba produciendo en la concepción de las rayitas que representaban las valencias covalentes que unían los átomos de las moléculas orgánicas. En los oscuros laboratorios de la planta baja de la facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona (UB), cuando solo había una estructura de catedrático y bedel, el insigne profesor Pascual (1895-1979) mantenía vinculado al CSIC a un tridente de investigadores (formados todos ellos en universidades extranjeras – como él mismo se había formado muchos años antes en Alemania– después de obtener un doctorado bajo su dirección). Los tres investigadores eran Manuel Ballester Boix, Josep Castells Guardiola y Félix Serratosa Palet. El pasado 30 de julio falleció, a los 93 años, el último que quedaba del tridente, el doctor Castells. Este conjunto de cuatro personajes, que han enaltecido la ciencia catalana y de rebote la española, han sido los pilares de la llamada Escuela de Química Orgánica de Barcelona.

El doctor Castells era de los tres el más decidido a simultanear la investigación con la docencia. Seguía el lema

Recuerdo que a finals dels anys cinquanta del segle passat en les classes de Química Orgànica el Prof. Josep Pascual Vila ens deia “es parla de que existeixen uns electrons sigma i uns altres pi...”. Es referia, sense massa convicció, al canvi de paradigma que s’estava produint en la concepció de les ratlletes que representaven les valències covalents que unien els àtoms de les molècules orgàniques. En els obscurs laboratoris de la planta baixa de la Facultat de Ciències de la Universitat de Barcelona (UB), quan només hi havia una estructura de catedràtic i bidell, l’insigne professor Pascual (1895-1979) mantenia vinculat al CSIC un trident d’investigadors (formats tots ells en universitats estrangeres –com ell mateix s’havia format molts anys abans a Alemanya– després d’obtenir un doctorat sota la seva direcció). Els tres investigadors eren Manuel Ballester Boix, Josep Castells Guardiola i Félix Serratosa Palet. El proppassat 30 de juliol va traspasar, als 93 anys, l’últim que quedava del trident, el doctor Castells. Aquest conjunt de quatre personatges, que han enaltit la ciència catalana i de retruc l’espanyola, han estat els pilars de l’anomenada Escola de Química Orgànica de Barcelona.

El doctor Castells era dels tres el més decidit a simultanejar la recerca amb la docència. Seguía el lema que no

que no se puede enseñar bien si no se hace investigación y a la vez no se puede hacer buena investigación si no tienes la oportunidad de enseñarla y transmitirla. Y eso, creía, sólo se puede hacer en la universidad, institución que él quería reformar desde dentro. Licenciado en Ciencias Químicas por la UB en 1945, defendió en el año 1950 una tesis doctoral dirigida por el doctor Pascual en la Universidad de Madrid (único lugar donde se podían presentar trabajos de tesis) sobre la asignación estereoquímica de unos estereoisómeros *cis-trans* cuando no existían todavía los medios espectroscópicos para hacerlo. Posteriormente obtuvo un título de PhD en la Universidad de Manchester con una investigación sobre la química de esteroides dirigida por el profesor E.R.H Jones. De vuelta a Barcelona, ingresó en 1956 en el Instituto Alonso Barba del CSIC realizando importantes investigaciones sobre los ácidos fenilpropargiliden carboxílicos, los alcoholes terpénicos monocíclicos y otras investigaciones relacionadas con la química del carbono. Después como profesor de investigación del Centro de Investigación y Desarrollo fue pionero, internacionalmente reconocido, en la aplicación de la química en fase sólida, desarrollando polímeros funcionalizados con anclajes diversos a partir de los cuales se podían hacer síntesis químicas precisas o catalizadores insolubles.

Pero del enorme trabajo realizado por el doctor Castells destaca sobre todo su tarea docente. A través de un periplo de concursos-oposiciones, imposible de reflejar en estas cortas líneas, pudo dar el salto del CSIC a profesor universitario. Primero (1969) como profesor agregado de la recién creada Universidad Autónoma de Barcelona (UAB, vía Universidad de Zaragoza), después Catedrático de la UAB y finalmente (1975) Catedrático de Química Orgánica en la UB. Atento y abierto a todas las innovaciones científicas que tuvieron lugar a partir de 1950, dos temas sobresalen: a) la interpretación con orbitales moleculares del enlace covalente con la derivada de un conocimiento más preciso de los mecanismos de las reacciones químicas, de ahí los electrones sigma y pi de los que nos hablaba el doctor Pascual, y b) la determinación estructural de los compuestos orgánicos haciendo uso de técnicas espectroscópicas: el infrarrojo (IR), la resonancia nuclear magnética (RMN), la espectrometría de masas (EM) fueron técnicas pedidas a la administración hasta la extenuación y adquiridas finalmente entre 1961 y 1965 –la EM bien entrado el año 1969–.

La huella docente del doctor Castells ha quedado permanentemente ligada a la introducción de estas técnicas en Cataluña (y en España y Chile). Pero fueron sus clases de interpretación de los espectros, acompañadas siempre por unos apuntes generados a golpe de ciclostil, las que revolucionaron en nuestro entorno el análisis químico orgánico que hasta entonces se hacía lentamente vía análisis por combustión, determinación de la fórmula empírica y generación de derivados cristalinos. Por toda su tarea fue galardonado por la Generalitat de Catalunya con la Medalla Narcís Monturiol y con la Medalla de Oro al Mérito Científico. También fue premio Solvay, miembro del Institut d'Estudis Catalans, y Académico de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona.

es pot ensenyar bé si no es fa recerca i a la vegada no es pot fer bona recerca si no tens la oportunitat d'ensenyar-la i transmetre-la. I això, creia, només es pot fer a la universitat, institució que ell volia reformar des de dins. Llicenciat en Ciències Químiques per la UB el 1945, va defensar l'any 1950 una tesi doctoral dirigida pel doctor Pascual a la Universitat de Madrid (únic lloc a on es podien presentar treballs de tesi) sobre la assignació estereoquímica d'uns estereoisòmers *cis-trans* quan no existien encara els medis espectroscòpics per fer-ho. Posteriorment va obtenir un títol de PhD a la Universitat de Manchester amb una recerca sobre la química d'esteroides dirigida pel Prof. E.R.H Jones. Retornat a Barcelona ingressà el 1956 a l'Institut Alonso Barba del CSIC realitzant importants investigacions sobre els àcids fenilpropargiliden carboxílics, els alcohols terpènics monocíclics i altres recerques relacionades amb la química del carboni. Després com a Professor d'Investigació del Centre d'Investigació i Desenvolupament va ser pioner, internacionalment reconegut, en l'aplicació de la química en fase sòlida, desenvolupant polímers funcionalitzats amb ancoratges diversos a partir dels quals es podien fer síntesis químiques precises o catalitzadors insolubles.

Però del enorme treball realitzat pel doctor Castells destaca sobretot la seva tasca docent. A través d'un periple de concursos-oposicions, impossible de reflectir en aquestes curtes línies, va poder fer el salt del CSIC a professor universitari. Primer (1969) com Professor Agregat de la recent creada Universitat Autònoma de Barcelona (via Universitat de Saragossa), després Catedràtic de la UAB i finalment (1975) Catedràtic de Química Orgànica a la UB. Atent i obert a totes les innovacions científiques que van tenir lloc a partir del 1950, dos temes en sobresurten: a) la interpretació amb orbitals moleculares de l'enllaç covalent (bàsic dels compostos orgànics) amb la derivada d'un coneixement més precís dels mecanismes de les reaccions químiques, d'aquí els electrons sigma i pi, de que ens parlava el doctor Pascual, i b) la determinació estructural dels compostos orgànics fent ús de tècniques espectroscòpiques: l'infraroig (IR), la ressonància nuclear magnètica (RMN) d'hidrogen i de carboni-13, la espectrometria de masses (EM) van ser tècniques demanades a l'administració fins a l'extenuació i adquirides finalment entre 1961 i 1965 –la EM ben entrat l'any 1969–.

La empremta docent del doctor Castells ha quedat permanentment lligada a la introducció d'aquestes tècniques a Catalunya (i a Espanya i a Xile). Però van ser les seves classes d'interpretació dels espectres, acompanyades sempre per uns apuntes generats a cop de ciclostil, les que van revolucionar en el nostre entorn l'anàlisi químic orgànic que fins aleshores es feia lentament via anàlisi per combustió, determinació de la fórmula empírica i generació de derivats cristal·lins. Per tota la seva tasca va ser guardonat per la Generalitat de Catalunya amb la Medalla Narcís Monturiol i amb la Medalla d'Or al Mèrit Científic. Premi Solvay. Membre de l'Institut d'Estudis Catalans, Acadèmic de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona.

No obstante Castells estuvo abierto a todas las innovaciones de la ciencia y su magisterio divulgativo fue excepcional: uso del hidrogeno como vector energético, nuevos materiales orgánicos como el fullereno y el grafeno, conceptos termodinámicos puestos al alcance de los alumnos de primero, nucleosíntesis estelar, cosmogonía evolutiva especialmente de la química del carbono como elemento central y singular de la tabla periódica que *bottom-up* entronca necesariamente con la biología molecular y por lo tanto con la vida. Y allí por donde pasó siempre cuidó de las bibliotecas y de su modernización.

Como nos decía su esposa, Maria Dolors, fue un hombre sabio, pero sobre todo un hombre bueno. Jefe, descansa en paz, todos tus alumnos, que somos muchos, te recordaremos.

Nogensmenys Castells va estar obert a totes les innovacions de la ciència i el seu mestratge divulgatiu va ser excepcional: ús de l'hidrogen com a vector energètic, nous materials orgànics com el ful·lerè i el grafè, conceptes termodinàmics posats a l'abast dels alumnes de primer, nucleosíntesi estel·lar, cosmogonia evolutiva especialment de la química del carboni com element central i singular de la taula periòdica que *bottom-up* entronca necessàriament amb la biologia molecular i per tant amb la vida. I per allà on va passar sempre va tenir cura de les biblioteques i de la seva modernització.

Com ens deia la seva esposa Maria Dolors va ser un home savi però sobre tot un home bo. "Jefe" descansa en pau, tots els teus alumnes, que som molts, et recordarem sempre.

JOSEP FONT I CIERCO  
Catedràtic jubilat de Química Orgànica  
Universitat de Barcelona

# Pascual Royo (1938-2018)

*In memoriam*

**E**l 18 de julio de 2018 falleció Pascual Royo Gracia en Madrid, a los 80 años de edad. Ésta fue una noticia tristemente inesperada para todos nosotros. El profesor Royo fue Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, un excelente Maestro, Profesor, entrañable Amigo y un líder de referencia muy querido y respetado para más de una generación de investigadores. Se ha ido un hombre de bien, gran amigo, excelente científico y magnífico docente. Se ha perdido un gran universitario.

El profesor Royo nació en Zaragoza el 12 de enero de 1938 bajo la conmoción de la Guerra Civil española.

Obtuvo la Licenciatura de Química en la Universidad de Zaragoza en el año 1961. Recién licenciado ejerció como químico en Industrias Químicas del Ebro. Sin embargo, ya vislumbrándose en él su verdadera vocación, regresó a la universidad donde inició el ejercicio de su talento natural investigador y docente.

Comenzó su Tesis Doctoral en la Universidad de Oviedo, obteniendo el Grado de Doctor en la Universidad de Zaragoza en 1967 bajo la dirección del Profesor Rafael Usón. El trabajo de su Tesis trató el estudio de nuevas contribuciones a la Química de  $TiCl_4$  y  $TiOCl_2$ . Conseguido el Grado de Doctor, se incorporó al grupo de investigación del Profesor Ronald S. Nyholm en el William Ramsay and Ralph Forster Laboratory en el University College de Londres. Allí durante dos años estudió el comportamiento químico de complejos pentafluorofenilo de metales de transición. Rafael Usón, el más productivo y uno de los más importantes químicos inorgánicos en España durante la segunda parte del siglo xx y Ronald Nyholm quien tuvo un papel destacado en el renacimiento de la química actual, fueron dos influencias determinantes en la incipiente pero prometedora carrera científica del profesor Royo.

De regreso a España practicó un particular e inusual proceso de movilidad por algunas Universidades españolas. En 1969 obtuvo, por oposición, una plaza de Profesor Adjunto en la Universidad de Zaragoza. En 1972, a la edad de 34 años, consiguió la Catedra de Química Inorgánica en la Universidad de Extremadura. Dos años después, en 1974, se desplazó a la Universidad de Murcia para ejercer allí durante cuatro años. En el año 1978 accedió a la Catedra de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, una universidad que, en esos momentos, se encontraba en fase inicial de su refundación. La incorporación del profesor Royo significó un auténtico impulso para este proceso de refundación. Con él llegaron a Alcalá de Henares un equipo de jóvenes investigadores excelentes, adheridos de su estancia en Badajoz y Murcia, eficientemente liderados y con una eficaz capacidad de generar resultados científicos.



El profesor Pascual Royo

cos. Una aportación determinante del profesor Royo fue conseguir para esta incipiente universidad un equipamiento científico (RMN, IR, Visible-UV, equipo de análisis elemental, balanza magnética...), que en esa época suponía una aportación potente y novedosa. A partir de aquí, este grupo de investigación experimentó un vertiginoso crecimiento incorporando nuevos estudiantes que llegamos de otras universidades españolas y extranjeras. Como consecuencia de ello, los primeros doctores y el primer Premio Extraordinario de Doctorado en Química y los primeros estudiantes graduados que en la Universidad de Alcalá accedieron a estudios de doctorado fueron estudiantes del equipo liderado por el profesor Royo.

El período inicial de la carrera científico-investigadora del profesor Royo se caracterizó por su fascinación por la síntesis, caracterización y estudio estructural de derivados pentafluorofenilo. Sintetizó un excelente reactivo [bromo pentafluorofenil talio(III)] como agente de transmetalación oxidante que permitía la preparación de nuevos complejos organometálicos de elementos de transición. El ligando pentafluorofenilo se convirtió en el emblema logotipo de la química que comenzó a desarrollarse en Zaragoza, constituyendo el germen para el despliegue de la Química Organometálica en España. Destacar la labor de los Profesores Juan Forniés, Antonio Laguna y José Gimeno, primeros alumnos del profesor Royo y continuadores de esta línea de investigación.

Con la incorporación a la Universidad de Extremadura experimentó un cambio de línea de investigación. Abandonó el tema previamente iniciado en Zaragoza, que dejó en



forma de herencia para su aplicación en dicha Universidad, y desplazó su interés científico desde la derecha a la parte izquierda de sistema periódico, emprendiendo estudios centrados en derivados ciclopentadienilo de metales de los grupos 4-6. El reto, estudiar la Química Organometálica de los primeros grupos de transición. El interés por este tema de investigación continuó en Murcia y Alcalá y perdura todavía hoy en grupos de investigación, de varias universidades y centros de investigación, liderados por discípulos suyos. Los resultados obtenidos en este campo de investigación han sido muchos y de alto valor científico, abarcando aspectos relacionados con la síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de un abanico amplio de tipos de complejos, a través de la aplicación de nuevos métodos y tecnologías. El conjunto de logros es innumerable, los cuales, además han fomentado colaboraciones muy fructíferas universidad/empresa.

Paralelamente, el profesor Royo mantuvo una trayectoria académica a la que también se entregó de manera muy comprometida, con una envidiable devoción por esta tarea universitaria. La aplicación de un método didáctico y personal, tan formal como cercano, consiguió que sus alumnos nos sintiéramos fuertemente atraídos por su dimensión pedagógica. Ha sido un modelo de referencia a la hora de transmitir los conceptos de la Química Inorgánica, basado en la utilización del razonamiento, el sentido lógico y crítico, el manejo de fundamentos básicos y el fomento de una forma de estudiar sustentada en la relación de ideas huyendo al máximo del método memorístico. El profesor Royo consiguió despertar y generar vocaciones en un elevado número de sus alumnos, de los que muchos orientaron el futuro incorporándose a su grupo de investigación.

Es muy dilatado el número de publicaciones, trabajos de investigación dirigidos, patentes, libros o capítulos de libros, aportaciones científicas y honores nacionales e internacionales que encontramos detallados en su CV. Con motivo del cumplimiento de sus 65 años de edad la revista *Journal of Organometallic Chemistry* dedicó el número 663 del año 2002 a reconocer su labor científica desarrollada hasta entonces. Mencionar, de forma especial, el Premio RSEQ en el año 1999 y el Premio Humboldt en 1991 (el primer químico inorgánico español que recibe esta distinción). Me permito citar aquí la reflexión que uno de los Presidentes de la Asociación Alexander von Humboldt de España ha hecho de la trayectoria del profesor Royo:

Siento profundamente la pérdida de un gran profesor universitario, una persona que desde los principios de la Universidad de Alcalá supo entregarse a una tarea compleja y, sobre todo, esa entrega universitaria de tipo Humboldtiano en el que no se mira si existen o no recursos, sino se trata de resolver los problemas de las personas y contribuir a su desarrollo.

Desde nuestra área y desde otras especialidades científicas ajenas a la química, se han realizado multitud de manifestaciones sobre diferentes vertientes de la figura del profesor

Royo y su huella. Se ha señalado, su humanidad y honradez, su decisiva capacidad para aportar retos continuos y permanentes, su dedicación e integridad, su eminencia científica y académica y una decidida vocación universitaria para afrontar, incluso en los momentos más complicados, proyectos universitarios, además de su perfil como trabajador exigente e infatigable y como universitario modelo.

El conjunto de rasgos que definen al profesor Royo, desglosados en las líneas anteriores, permiten catalogarlo como uno de los científicos recientes más importantes en nuestro campo, cuya trayectoria no fue en modo alguno fácil, quien en gran medida ha establecido las bases de lo que es hoy la Química Organometálica en España. Pascual Royo fue el fundador en 1980 y primer Presidente (hasta 1988) del Grupo Especializado de Química Organometálica (GEQO) dentro de la RSEQ.

La labor docente e investigadora del profesor Royo se ha desarrollado en las Universidades de Zaragoza, Oviedo, Extremadura, Murcia y Alcalá de Henares. En todas ellas, su legado ha sido extenso y abundante, siempre asumiendo sus responsabilidades y prestigiando nacional e internacional a todas ellas. Es en la Universidad de Alcalá donde, desde el año 1978, su aportación es primordial, tanto en los primeros y complejos tiempos del renacimiento de esta Universidad, donde llegó a ser Vicerrector, como gestando y fomentando una escuela en la que nos hemos formado varias generaciones de alumnos y discípulos que posteriormente hemos continuado nuestra carrera profesional en universidades, centros de investigación y empresas públicas y privadas. Con su desaparición, la Universidad de Alcalá pierde uno de los miembros más insignes de su historia reciente y queda sumamente en deuda con él.

Pascual Royo, aragonés, estaba casado con Pilar Cantabrana, maestra riojana. De esta mezcla de caracteres nacieron Ana, Beatriz, Eva y María que se encargaron de aumentar la familia con la incorporación de siete nietos y un biznieto. Pascual y Pilar formaban un matrimonio muy unido y basado en un apoyo mutuo tanto en los momentos alegres como en los difíciles de la vida. Este ambiente familiar más cercano se ampliaba, frecuentemente, con la integración de su segunda familia, de modo que muchas veces sus alumnos y colaboradores hemos disfrutado de su hospitalidad en los hogares de Badajoz, Murcia o Alcalá de Henares.

En nombre de todos los que tuvimos la oportunidad a lo largo de muchos años de trabajar, aprender, convivir y disfrutar de él, deseo rendir este póstumo testimonio de respeto y admiración y transmitir a su esposa, hijas, nietos y biznieto un sentido de dolor profundo por la pérdida de una persona tan cercana, apreciada y querida.

Maestro, Profesor, Amigo, te has ido, la muerte no es el final del camino, quedarás permanentemente entre nosotros, entre nuestros mejores recuerdos y pensamientos.

TOMÁS CUENCA  
Catedrático Química Inorgánica  
Universidad de Alcalá

# Estatutos de la Real Sociedad Española de Química

## CAPÍTULO I: DISPOSICIONES GENERALES

### Artículo 1

La Real Sociedad Española de Química (abreviadamente RSEQ, en inglés *Spanish Royal Society of Chemistry*) es una asociación científica sin carácter lucrativo que se rige, en desarrollo de lo dispuesto en el artículo 22 de la Constitución, por la Ley reguladora del derecho de asociación y por lo dispuesto en estos Estatutos. La RSEQ es, desde 1980, la continuadora en la rama de Ciencias Químicas de la Real Sociedad Española de Física y Química, fundada en el año 1903, y tiene por objeto promover, desarrollar y difundir en España la disciplina de la Química, tanto en su aspecto de ciencia pura como en el de sus aplicaciones.

En estos Estatutos, de acuerdo con el uso estándar de la lengua española, las formas gramaticales se consideran inclusivas, siendo así aplicables a personas de cualquier sexo.

### Artículo 2

Para alcanzar los objetivos citados en el artículo 1, la RSEQ realizará actividades y tomará iniciativas orientadas al progreso del conocimiento, la enseñanza y la investigación en Química en España y servirá a los profesionales de esta disciplina en el perfeccionamiento tanto de sus conocimientos como de los principios éticos que le son propios. Asimismo, se ocupará de difundir con la mayor amplitud posible todos los aspectos de la Química y su contribución al bienestar de la sociedad, establecerá relaciones y convenios con otras sociedades científicas nacionales y extranjeras que compartan intereses similares, promoverá la edición de publicaciones y la organización de reuniones, congresos, cursos, conferencias o cualquier otra acción que conduzca a la consecución de sus objetivos.

### Artículo 3

El domicilio social de la RSEQ se ubica en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en locales cedidos por esta universidad.

### Artículo 4

- Para el desarrollo de sus actividades, la RSEQ contará con Grupos Especializados cuya misión consistirá en promover los fines y objetivos de la RSEQ en todo el ámbito nacional con una orientación especializada. Todos los miembros de estos Grupos Especializados habrán de ser socios de la RSEQ en alguna de las formas descritas en el artículo 7. Los miembros de la RSEQ podrán pertenecer a cuantos Grupos Especializados deseen.

- En áreas científicas afines se podrán constituir Grupos Especializados mixtos entre la RSEQ y la Real Sociedad Española de Física (RSEF) o con otras sociedades científicas.
- La RSEQ también podrá contar con Grupos organizados con criterios distintos de la especialidad, cuyos miembros deberán formar también parte de, al menos, un Grupo Especializado.

### Artículo 5

- La RSEQ podrá contar con Secciones Territoriales para realizar los fines de la Real Sociedad. Las Secciones podrán crear Secciones Locales dentro de su ámbito territorial. Las Secciones Territoriales pueden estar definidas a nivel de Comunidades Autónomas, Provincias o asociaciones de ambos tipos de circunscripciones.
- Todos los miembros de las Secciones Territoriales habrán de ser socios de la RSEQ en alguna de las formas descritas en el artículo 7 y, por defecto, incluirán como miembros a quienes desarrollen su actividad en la demarcación que define la Sección Territorial. Excepcionalmente, los socios podrán adscribirse a otra Sección Territorial mediante escrito dirigido al Secretario General. En cualquier caso, un socio sólo podrá estar adscrito a una Sección Territorial.
- Los socios que se trasladen al extranjero o a otra demarcación dentro de España seguirán manteniendo su adscripción a la Sección Territorial de origen salvo que comuniquen al Secretario General su adscripción a otra Sección Territorial.

## CAPÍTULO II: DE LOS SOCIOS

### Artículo 6

Los socios de la RSEQ pueden ser individuales o corporativos, en número ilimitado y de cualquier nacionalidad.

### Artículo 7

Podrán ser admitidos como socios todas aquellas personas que se interesen y compartan los fines y objetivos de la RSEQ.

- Todo socio individual tendrá derecho al voto en los procesos electorales promovidos por la Junta de Gobierno y podrá ser candidato a cualquier

cargo directivo dentro de la RSEQ. Podrá recibir las publicaciones que edite o promueva la RSEQ y asistir a las reuniones científicas que se celebren bajo sus auspicios, en las condiciones económicas favorables que se fijen por las correspondientes comisiones organizadoras. Los socios individuales abonarán la cuota anual fijada por la Junta de Gobierno.

- b) Los socios mayores de 70 años estarán exentos del pago de las cuotas.
- c) Los socios individuales menores de 35 años abonarán una cuota anual reducida fijada por la Junta de Gobierno. Dentro de este grupo de edad, se podrán establecer cuotas más reducidas para los socios individuales más jóvenes.
- d) La Junta de Gobierno podrá establecer también cuotas reducidas para determinados colectivos o en virtud de convenios específicos con otras sociedades científicas.

#### Artículo 8

La Junta de Gobierno nombrará Socios de Honor a personas que hayan contribuido de forma destacada en cualquier área de conocimiento, de acuerdo con el procedimiento establecido en el artículo 10b. Los Socios de Honor estarán exentos del pago de cuotas y gozarán de todos los derechos de los socios individuales.

#### Artículo 9

Serán socios corporativos cualquier centro de investigación público o privado, universidad, asociación, entidad o sociedad industrial que desee ayudar a los fines de la RSEQ y contribuya con una cuota al sostenimiento de la misma.

#### Artículo 10

La admisión de los distintos tipos de socios se realizará de acuerdo con el siguiente protocolo:

- a) Para la admisión de socios individuales será necesario enviar a la Secretaría de la RSEQ una solicitud avalada por dos socios. El Secretario General examinará e informará de las nuevas solicitudes en la reunión de la Junta de Gobierno más próxima a la fecha de la solicitud para someterlas a aprobación.
- b) La propuesta de Socio de Honor deberá ser apoyada como mínimo por 25 socios individuales y se comunicará, con antelación suficiente, a todos los miembros de la Junta de Gobierno, necesitando para su aprobación la mayoría simple de la Junta de Gobierno.
- c) El Equipo de Gobierno propondrá la consideración de Socio Corporativo a entidades que patrocinen las actividades de la RSEQ. La admisión de Socios Corporativos deberá ser aprobada en Junta de Gobierno.

### CAPÍTULO III: DE LOS ÓRGANOS DE GOBIERNO

#### Artículo 11

Los órganos de gobierno de la RSEQ son: La Junta General

- El Equipo de Gobierno La Junta de Gobierno
- Las Juntas de Gobierno de los Grupos
- Las Juntas de Gobierno de las Secciones Territoriales

#### Artículo 12

- a) El órgano supremo de la RSEQ es la Junta General, a la que tendrán acceso todos los socios y a la que la Junta de Gobierno deberá dar cuenta de su actuación. La Junta General podrá celebrarse en sesión ordinaria o extraordinaria.
- b) La Junta General ordinaria se convocará, al menos, una vez al año y se notificará con una antelación mínima de veinte días naturales a cada uno de los socios, con indicación expresa del orden del día.
- c) En la Junta General se realizará la intervención de las cuentas de la sociedad. En su caso, se verificará el escrutinio de voto de las elecciones estatutarias para la renovación de cargos de la Junta de Gobierno prevista en el artículo 14, proclamándose, a continuación, los elegidos. Los acuerdos se tomarán por mayoría simple de los votos emitidos por los socios presentes.

#### Artículo 13

- a) La Junta de Gobierno de la RSEQ es el órgano rector de la sociedad por delegación y en representación de la Junta General. Estará constituida por:

El presidente.

Dos vicepresidentes, el secretario general, el tesorero.

El editor general ocho vocales.

Los presidentes de los grupos que cuenten con al menos el 3 % de los socios.

Los presidentes de los grupos mixtos que cuenten con al menos el 1,5 % de los socios. Los Presidentes de Secciones Territoriales que cuenten con al menos el 2 % de los socios.

Los mínimos porcentuales para alcanzar la representación se redondearán a la decena más cercana. La situación de los Grupos Especializados y Secciones Territoriales se revisará en la primera Junta General de cada año.

- b) El Presidente, vicepresidentes, secretario general, tesorero y el editor constituyen el Equipo de Gobierno. Estos cargos son incompatibles con la Presidencia de Juntas de Gobierno de Grupos o Secciones Territoriales. Asimismo, las Presidencias de Grupos son incompatibles con las Presidencias de Secciones Territoriales.

- c) Los Presidentes de Grupos y Secciones Territoriales pueden delegar su representación en otros cargos de sus correspondientes agrupaciones, si bien en lo que respecta a votaciones en la Junta de Gobierno, a cada miembro le corresponderá únicamente un voto, con independencia de las representaciones que ostente en ese momento.

#### Artículo 14

Los miembros del Equipo de Gobierno (artículo 13b) y los Vocales ejercerán su función durante tres años, contados desde la preceptiva reunión anual de la Junta General. Cada miembro puede ser reelegido una vez para el mismo cargo de manera consecutiva. La renovación del Equipo de Gobierno se hará alternativamente en dos mitades: el Presidente, un Vicepresidente, el Secretario General y cuatro vocales se renovarán en un turno, mientras que un Vicepresidente, el Tesorero, el Editor y cuatro vocales se renovarán en el otro turno.

#### Artículo 15

Los miembros del Equipo de Gobierno y los Vocales se elegirán por votación según el siguiente procedimiento:

- a) Son elegibles todos los socios individuales.
- b) La Junta de Gobierno aprobará la puesta en marcha del proceso electoral, y se abrirá un plazo para la presentación de candidaturas, de acuerdo con el reglamento electoral aprobado por la Junta de Gobierno. Cada candidatura precisará del aval de 50 o más socios individuales.
- c) La Junta de Gobierno enviará a todos los miembros de la sociedad, con un mes de anticipación a la celebración de la Junta General, las listas de las candidaturas presentadas junto a las instrucciones precisas para ejercer el derecho de voto, que podrá ser anticipado por correo (ordinario o electrónico) o presencial.
- d) El escrutinio se efectuará en la reunión preceptiva de la Junta General, quedando a continuación constituido el nuevo Equipo de Gobierno.

#### Artículo 16

- a) Corresponde al Presidente representar a la Sociedad en todas sus relaciones con las autoridades, corporaciones, tribunales y particulares, y asegurará el contacto de la RSEQ con todas las demás entidades científicas y culturales de España y del extranjero, sin perjuicio de que, en casos concretos, la Junta de Gobierno pueda encomendar dichas funciones a comisiones constituidas al efecto. Asimismo, presidirá la Junta General y de Gobierno, y fijará el orden del día y dirigirá las deliberaciones de ambas, autorizará con su firma la ejecución y cumplimiento de sus acuerdos y ordenará los pagos.
- b) En caso de votaciones en las que se produzca empate, el Presidente ejercerá el voto de calidad.
- c) Junto con el resto del Equipo de Gobierno y los Vocales, el Presidente garantizará el funcionamiento de

la RSEQ bajo el principio de unidad económica, operando con un único número de identificación fiscal.

- d) El Presidente podrá delegar cualquiera de sus tareas en los miembros del Equipo de Gobierno o los Vocales.
- e) El Presidente nombrará anualmente a los miembros de la Comisión de Premios de acuerdo con lo especificado en el correspondiente Reglamento de Premios aprobado por la Junta de Gobierno.
- f) En caso de cese o renuncia de alguno de los cargos del Equipo de Gobierno, estos serán provisionalmente ejercidos, a propuesta del Presidente, por otro miembro de dicho Equipo o por una vocalía hasta que tenga lugar la elección del cargo según se indica en los artículos 14 y 15.

#### Artículo 17

Corresponde al Secretario General levantar actas de las reuniones de la Junta de Gobierno y de la Junta General, cumplimentar los acuerdos de la Junta de Gobierno y de la Junta General, dirigir la oficina administrativa de la Sociedad, certificar las altas de nuevos miembros, expedir certificaciones, custodiar los documentos de la Sociedad y supervisar la actividad científica y de difusión de los Grupos y Secciones Territoriales.

Las comunicaciones oficiales de socios, Secciones Territoriales y Grupos dirigidas al Equipo de Gobierno se realizarán por correo electrónico incluyendo, al menos, la dirección de Secretario General, quién será responsable de tramitarlas, informando, en su caso, a la Junta de Gobierno.

#### Artículo 18

Corresponde al Tesorero la recaudación y custodia de los fondos de la Sociedad. El Tesorero formulará periódicamente la cuenta de ingresos y gastos. Efectuará los pagos, conjuntamente con el Presidente o Secretario General, acordados por la Junta de Gobierno y presentará el balance económico anual a la Junta General. También supervisará, junto con el Presidente, las cuentas de los Grupos y Secciones Territoriales.

#### Artículo 19

Corresponde al Editor General presidir la Comisión de Publicaciones, que propondrá a la Junta de Gobierno para su ratificación en un plazo no superior al de dos meses tras su toma de posesión. La Comisión de Publicaciones tendrá a su cargo la edición de *Anales de Química* de la RSEQ.

#### Artículo 20

- a) El Presidente propondrá a la Junta de Gobierno para su ratificación, durante el primer año de su mandato trienal, los nombres de cinco miembros de la sociedad que formarán el Comité Asesor, elegidos de entre los socios que hayan ostentado la Presidencia o la Secretaría General o que hayan sido galardonados con la Medalla de Oro o el Premio a la Trayectoria Distinguida de la RSEQ. Los miembros del Comité Asesor no podrán formar parte de la Junta de Gobierno en ejercicio.

- b) Los miembros del Comité Asesor podrán asistir a las reuniones de la Junta de Gobierno con voz, pero sin voto, y asesorarán al Presidente en cualquier asunto, con especial énfasis en lo que se refieran a aspectos relacionados con la integridad ética profesional.

#### Artículo 21

El número mínimo de reuniones anuales de la Junta de Gobierno será de tres. Asimismo, podrá convocarse por petición expresa del Presidente o de una quinta parte de los miembros de la Junta de Gobierno.

### CAPÍTULO IV: DE LAS SESIONES CIENTÍFICAS

#### Artículo 22

Se considerarán reuniones científicas de la RSEQ las que se organicen bajo los auspicios de la Junta de Gobierno, o de los Grupos o las Secciones Territoriales. La naturaleza, fecha y lugar de celebración serán decididos por los respectivos organizadores, aunque los Presidentes de Grupos o Secciones Territoriales deberán comunicar a la Junta de Gobierno con antelación suficiente las fechas de sus reuniones para garantizar su mejor coordinación.

#### Artículo 23

La RSEQ celebrará reuniones científicas de carácter general e interdisciplinar. En el año en el que se realice la reunión, esta se hará coincidir con la convocatoria de la Junta General. Estas reuniones tendrán lugar en cualquier punto de España. Su contenido concreto y duración serán determinados por la Junta de Gobierno y contará con la colaboración de todos los Grupos y de la Sección Territorial en la que se desarrolle la reunión.

### CAPÍTULO V: DE LAS PUBLICACIONES

#### Artículo 24

La RSEQ editará la revista de información de la Sociedad y de divulgación de temas de Química, con el nombre de *Anales de Química* de la RSEQ. La Comisión de Publicaciones redactará las normas de publicación correspondientes.

### CAPÍTULO VI: RECURSOS ECONÓMICOS Y PRESUPUESTOS

#### Artículo 25

Los recursos económicos de la RSEQ procederán de las cuotas de sus socios, ingresos por participación en publicaciones y las donaciones y subvenciones oficiales o privadas que para su sostenimiento le sean otorgadas.

#### Artículo 26

La Junta de Gobierno redactará y aprobará el presupuesto de ingresos y gastos con una periodicidad anual. El límite presupuestario vendrá fijado por los ingresos especificados en el artículo 25. Durante el primer trimestre del año, la Junta de Gobierno aprobará el balance de in-

gresos y gastos del año anterior. Este balance será presentado para su intervención y aprobación en la Junta General subsiguiente.

#### Artículo 27

La Junta de Gobierno fijará, a propuesta del Equipo de Gobierno, las cuotas anuales de los miembros de la sociedad.

#### Artículo 28

Las cuotas anuales se harán efectivas durante el primer trimestre de cada año. El impago de la misma antes de finalizar el año determinará la baja del socio, previo aviso al interesado.

### CAPÍTULO VII: DE LOS GRUPOS Y SECCIONES TERRITORIALES

#### Artículo 29

- Los Grupos definidos en el artículo 4 tendrán una Junta de Gobierno formada, al menos, por un Presidente, un Secretario y un Tesorero cuyos cargos serán ocupados mediante un proceso electoral entre los socios de la RSEQ que pertenezcan al Grupo. La solicitud de constitución de un Grupo se dirigirá al Secretario General, debiendo contar con cien o más socios que lo avalen y se comprometan a formar parte del mismo. Los Grupos podrán tener un Reglamento propio en consonancia con estos Estatutos y que, en cualquier caso, será remitido para su aprobación a la Junta de Gobierno de la RSEQ.
- Los Grupos podrán incluir una cuota adicional a la cuota general de la RSEQ. Dicha cuota propia será administrada por su Junta de Gobierno, una vez le sea transferida por la Tesorería de la RSEQ. Asimismo, recibirán una subvención anual en función del número de sus miembros y de las actividades que desarrollen. Para ello, sus Presidentes comunicarán en el último trimestre del año al Secretario General y al Tesorero, para su posterior información en Junta de Gobierno, un proyecto de las actividades programadas, así como una memoria de las actividades realizadas en ese año, su balance contable y la justificación de los gastos realizados.
- En el caso de los Grupos especializados mixtos de la RSEQ y otra sociedad científica (artículo 4b), se contabilizará el número total de sus socios sumando los de ambas sociedades (excepto aquellos que pertenezcan a ambas, que solo contabilizarán una vez) para el cálculo de los mínimos que se requieran para su constitución.

#### Artículo 30

- Las Secciones Territoriales definidas en el Art. 5 tendrán una Junta de Gobierno formada, al menos, por un Presidente, un Secretario y un Tesorero cuyos cargos serán ocupados mediante un proceso electoral entre los socios de la RSEQ que pertenezcan a la Sección. La solicitud de constitución de una nueva Sección Territorial se dirigirá al Secretario General y vendrá avalada por ochenta o más socios

procedentes del entorno geográfico que definirá a dicha Sección (salvo en el caso de las Islas Canarias y las Islas Baleares, que no requerirán un mínimo de socios). Las Secciones Territoriales podrán tener un Reglamento propio en consonancia con estos Estatutos y que, en cualquier caso, será remitido para su aprobación a la Junta de Gobierno de la RSEQ.

- b) Las Secciones Territoriales podrán constituir Secciones Locales dentro de su ámbito geográfico con una estructura similar a la de las Secciones Territoriales. Los Presidentes de las Secciones Locales formarán parte de la Junta de Gobierno de la correspondiente Sección Territorial.
- c) Las Secciones Territoriales se financiarán en función del número de socios y de las actividades que desarrollen. Para ello, sus Presidentes comunicarán en el último trimestre del año al Secretario General y al Tesorero, para su posterior información en Junta de Gobierno, un proyecto de las actividades programadas, así como una memoria de las actividades realizadas en dicho año, su balance contable y la justificación de los gastos realizados.

#### Artículo 31

Las modificaciones en los reglamentos de Grupos y Secciones Territoriales que impliquen cambios en su denominación, ámbito científico o demarcación territorial deberán ser aprobadas por la Junta de Gobierno de la RSEQ. Las modificaciones en la composición de las Juntas de Gobierno resultantes de sus procesos electorales o por cese de alguno de sus miembros deberán ser comunicadas al Secretario General.

#### Artículo 32

- a) Los Grupos y Secciones Territoriales que al comienzo de un año natural no alcancen los mínimos establecidos en el artículo 13 para su representación en la Junta de Gobierno, dispondrán de dicho año para alcanzarlos. En caso contrario podrán continuar con su actividad si bien no contarán con representación en la Junta de Gobierno.
- b) Los Grupos o Secciones Territoriales que al comienzo de un año natural no alcancen los mínimos establecidos en los artículos 29a o 30a, respectivamente, dispondrán de dicho año para alcanzarlos. En caso contrario, la Junta de Gobierno decidirá sobre su continuidad o unión con otros Grupos o Secciones Territoriales.
- c) Los Grupos o Secciones Territoriales podrán unirse a otros homólogos para alcanzar el número de socios mínimo establecido en el artículo 13 para disponer de representación en la Junta de Gobierno. Dicha asociación puede realizarse a efectos de creación de un nuevo Grupo o Sección Territorial común o exclusivamente a efectos de representación sindicada. En cualquier caso, estas agrupaciones deberán ser aprobadas por la Junta de Gobierno.

### CAPÍTULO VIII: MODIFICACIÓN DE LOS ESTATUTOS Y DISOLUCIÓN DE LA SOCIEDAD

#### Artículo 33

Para modificar estos Estatutos será necesario presentar una petición razonada y suscrita por al menos 100 socios individuales. La Junta de Gobierno someterá esta propuesta a discusión y aprobación por mayoría de una Junta General extraordinaria convocada a este fin, remitiendo previamente a los socios las propuestas de modificación.

#### Artículo 34

Para disolver la Sociedad será necesario contar con una mayoría de dos tercios de los socios en una Junta General Extraordinaria convocada a este fin a propuesta de la Junta de Gobierno o previa petición razonada y suscrita por la mitad de los socios, como mínimo.

Disuelta la Sociedad, todos los bienes, tanto muebles como inmuebles, que resultasen después de satisfechas las deudas, si las hubiere, pasarían a ser propiedad de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

#### DISPOSICIONES ADICIONALES

**Primera.** Quedan derogados los anteriores Estatutos de la RSEQ.

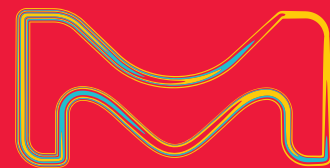
**Segunda.** Para todo lo no especificado en los presentes Estatutos, la actuación de la RSEQ se remite a la Ley Orgánica 1/2002, de 22 de marzo, reguladora del derecho de asociación y las demás disposiciones generales que le afecten.

#### DISPOSICIONES TRANSITORIAS

**Primera.** Se proroga en el desempeño de sus funciones a los cargos electos de la Junta de Gobierno de la RSEQ hasta completar el período de tres años, de acuerdo con lo estipulado en el artículo 14. Asimismo, se prorrogan en el desempeño de sus funciones a los cargos electos de las Juntas de Gobierno de los Grupos Especializados y de las Secciones Territoriales hasta completar sus actuales mandatos.

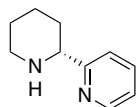
**Segunda.** El período de transitoriedad para el cumplimiento de los mínimos establecidos en los artículos 13a, 29 y 30 para la representación en Junta de Gobierno y Constitución de Grupos y Secciones Territoriales será de un año a partir de la fecha de aprobación de estos Estatutos.

*Estatutos aprobados en la Junta General Ordinaria de la Real Sociedad Española de Química de fecha 20 de junio de 2018.*



## New Building Blocks for Chemical Synthesis

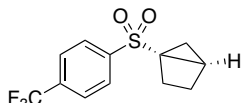
To complement the myriad building blocks we offer synthetic chemists, we have collaborated with academic and industrial innovators to bring you the newest building blocks to explore new chemical and synthetic space. New scaffolds, reactivities, and dimensional orientations open the possibilities for synthesis.



**900589**

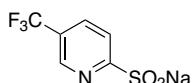
### Explore 3D Chemical Space

Interrogate 3D chemical space with our offering of new chiral building blocks from Liverpool ChiroChem. These enantioenriched heterocycles contain a variety of interesting substituents and chemical handles to allow for easy synthetic manipulation and elaboration during hit identification (**900589**).



**ALD00574**

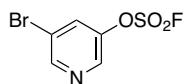
Incorporate the privileged propellane 3D motif to your hits and leads with propellamine (**ALD00504**), popularized for synthetic use by Prof. Phil Baran. Strain-release chemistry developed in the same lab also allows for incorporation of cyclobutyl- and enantioenriched cyclopentyl motifs (**ALD00574**).



**900760**

### Cross-Couple 2-Pyridyl Nucleophiles with Ease

Prone to protodeboronation, 2-pyridyl boronic acid derivatives have always required special consideration in Suzuki-Miyaura type cross-coupling. Working with Prof. Michael Willis, we introduced a collection of 2-pyridyl sulfonates (**900760**) that undergo cross-coupling at high yield under moderate reaction conditions.



**ALD00580**

### SuFEx: Building Blocks for the 'Next Click Reaction'

In collaboration with Prof. Barry Sharpless and Lyn Jones, we have introduced over 100 sulfonyl fluoride-containing building blocks (**ALD00580**) for the SuFEx reaction. These stable reagents react chemoselectively with nucleophiles, and their context-selective reactivity make them ideal warheads for chemical probes.

To view these and other new products, visit [SigmaAldrich.com/newchemistry](http://SigmaAldrich.com/newchemistry).

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

© 2017 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Merck, the vibrant M, and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

2017 - 08567 12/2017

**MERCK**